

ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 6

Июнь 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 6 2006 Июнь

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2006 г.
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2006 г.

Вниманию авторов и читателей

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 6, 2006

Термодинамические и структурные закономерности сольубилизации антрацена в водных растворах полиэтиленоксида

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Е. Я. Давыдов, Ю. А. Ершов

967

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Аддитивная оценка термодинамических свойств триеновых углеводородов в широком интервале температур

*И. В. Гарист, С. В. Петрова-Куминская, Э. А. Филиппенко,
В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов*

979

Термодинамические свойства соединения Ba_2SrUO_6

Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, Ю. С. Сажина, М. Н. Марочкина

985

Термодинамические свойства звездообразного фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона

А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, И. Е. Боронина, О. В. Назарова

989

Условия образования и стабильность квазикристаллических фаз в сплавах алюминия с марганцем

А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Е. Х. Шахпазов, Н. А. Арутюнян, С. Ф. Дунаев

997

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Низкотемпературное окислительное модифицирование бурых углей и коксов на их основе

Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, А. Н. Харланов, А. Янковска, В. В. Лунин

1007

Влияние плазмохимических обработок на активность катализатора $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ в превращениях бутанола-2

А. И. Пылингина, И. И. Михаленко, А. К. Иванов-Шиц, Т. В. Ягодовская, В. В. Лунин

1011

Исследование химических свойств поверхности нановолокнистых углеродных материалов, получаемых каталитическим разложением метана

М. А. Ермакова, Д. Ю. Ермаков, В. В. Каичев, Г. Г. Кувшинов

1015

Механизм метилирования фенола на цеолитных катализаторах кислотного и основного типа

*И. Б. Бородина, Е. Б. Помахина, Ц. М. Рамишвили, О. А. Пономарева,
А. И. Ребров, И. И. Иванова*

1022

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Стандартная энтальпия образования лимонной и винной кислот и продуктов их диссоциации в водном растворе

Л. А. Кочергина, А. В. Волков, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

1029

Устойчивость и растворимость комплексов кадмий(II)-8-оксихинолин в воде и мицеллярном растворе додецилсульфата натрия

Л. М. Раменская, Т. В. Владимирова

1034

Закономерности ассоциации полиметакриловой кислоты с бензетоний хлоридом в водных растворах
А. В. Тугай, В. П. Загордонский 1039

Структура и реология смешанных мицеллярных растворов додецилсульфата натрия и додецилдиметиламинооксида
Е. А. Сафонова, М. В. Алексеева, С. К. Филиппов, Т. Дюрримидт, Л. В. Мокрушина, Х. Хоффманн, Н. А. Смирнова 1046

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Рекомбинация заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах
А. И. Иванов, В. А. Михайлова 1053

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Особенности взаимодействия ϵ -капролактама с поверхностью активных углей
Т. В. Астракова, В. П. Юстратов, Ю. В. Соловьева 1060

Диффузия ионов H^+ и Ni^{2+} в неорганической катионообменной матрице
Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественская, В. Н. Беляков 1067

Влияние соотношения $Si(OC_2H_5)_4/(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$ на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое
Г. И. Добрянская, И. В. Мельник, Ю. Л. Зуб, А. А. Чуйко, М. Барчак, А. Дабровский 1071

Исследование адсорбционных и поверхностных свойств силикагеля КСКГ газохроматографическим методом
Н. В. Ковалева, С. Н. Ланин, Н. Самадани Лангеруди 1078

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод относительного анализа удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Определение, применение и роль параметра $lg P$ системы *n*-октанол-вода
В. И. Дейнека 1083

Планарная хроматография с создаваемым электроосмотическим насосом принудительным потоком подвижной фазы на пластинке с закрытым сорбционным слоем
В. Г. Березкин, Г. А. Нехорошев 1089

Эффекты неидеальной адсорбции на поверхности жидкой фазы в газовой хроматографии. Сорбционный потенциал и емкость поверхности
А. М. Долгонос 1094

Эффекты неидеальной адсорбции на поверхности жидкой фазы в газовой хроматографии. Показатель "несвободы" и стерический фактор молекул адсорбата
А. М. Долгонос, А. Г. Прудковский 1098

Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию двухзарядных анионов
В. В. Егоров, Е. М. Рахманько, Е. В. Помеленок, Е. Б. Окаев 1104

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Фазовый состав нанокристаллических алюмоциркониевых оксидов, полученных электрохимическим соосаждением
Р. Г. Романова, Е. В. Петрова 1110

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Получение и фотоэлектрические свойства органико-неорганических полимерных нанокомпозитов на основе ультрадисперсных частиц дисульфида молибдена
Б. М. Румянцев, Т. С. Журавлева, С. Б. Бибииков, А. С. Голубь, Н. Д. Лененко, Ю. Н. Новиков 1117

О химических реакциях, возникающих при лазерном пробое жидкости <i>М. А. Маргулис, О. Б. Овчинников, И. М. Маргулис</i>	1123
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние колебаний межфазной поверхности среднечастотной области звукового диапазона на интенсивность резэкстракции кислоты <i>Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина</i>	1129
Приближение “контактов” для расчета скоростей теплового движения стержнеобразных молекул в узких щелевидных порах <i>Ю. К. Товбин</i>	1134

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Моделирование адсорбции в пространственно-неоднородной пористой системе модифицированным методом Монте-Карло <i>В. В. Сизов</i>	1142
Взаимодействие наночастиц металлического железа с молекулярным водородом <i>А. А. Маерле, И. Ф. Московская, В. В. Ющенко, Б. В. Романовский</i>	1145
Потенциальный барьер CCl_3 -реориентаций в соединениях $\text{CCl}_3\text{CXClN}=\text{CClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n$ ($X = \text{H}$ и Cl) <i>В. П. Фешин, Г. Б. Сойфер</i>	1147
Химически индуцированный магнитный изотопный эффект на ядрах олова при фотолизе (1-флуоренил)триметиллолова <i>А. Л. Бучаченко, В. А. Рознятовский, В. Л. Иванов, Ю. А. Устьянюк</i>	1150

**Starting from the Russian Journal of Physical Chemistry
opens a new heading called
“Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials”
which will be devoted to physico-chemical aspects of the explosively
developing branch of modern chemistry, nanochemistry.**

Contents

Vol. 80, No. 6, 2006

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

The Thermodynamic and Structural Rules Governing the Solubilization
of Anthracene in Aqueous Solutions of Polyethylene Oxide
Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, E. Ya. Davydov, and Yu. A. Ershov 967

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Additive Estimates of the Thermodynamic Properties of Triene Hydrocarbons
over a Wide Temperature Range
*I. V. Garist, S. V. Petrova-Kuminskaya, Z. A. Filippenko,
V. N. Emel'yanenko, and G. N. Roganov* 979

The Thermodynamic Properties of Ba₂SrUO₆
N. G. Chernorukov, N. N. Smirnova, A. V. Knyazev, Yu. S. Sazhina, and M. N. Marochkina 985

The Thermodynamic Properties of Star-Shaped Fullerene-Containing Poly-N-Vinylpyrrolidone
A. V. Markin, N. N. Smirnova, I. E. Boronina, and O. V. Nazarova 989

The Conditions of Formation and Stability of Quasi-Crystalline Phases in Aluminum–Manganese Alloys
A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, E. Kh. Shakhpazov, N. A. Arutyunyan, and S. F. Dunaev 997

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Low-Temperature Oxidative Modification of Lignites and Lignite-Based Cokes
L. E. Gorlenko, G. I. Emel'yanova, A. N. Kharlanov, A. Jankowska, and V. V. Lunin 1007

The Influence of Plasma Chemical Treatments on the Activity
of the Li₃Fe₂(PO₄)₃ Catalyst in Butanol-2 Transformations
A. I. Pylinina, I. I. Mikhaleiko, A. K. Ivanov-Shits, T. V. Yagodovskaya, and V. V. Lunin 1011

Simulation of the Surface of Nanofibrous Carbonaceous Materials
M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, V. V. Kaichev, and G. G. Kuvshinov 1015

The Mechanism of Phenol Methylation on Acid and Basic Zeolite Catalysts
*I. B. Borodina, E. B. Pomakhina, Ts. M. Ramishvili,
O. A. Ponomareva, A. I. Rebrov, and I. I. Ivanova* 1022

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Standard Enthalpies of Formation of Citric and Tartaric Acids
and Their Dissociation Products in Aqueous Solution
L. A. Kochergina, A. V. Volkov, D. V. Krutov, and O. N. Krutova 1029

The Stability and Solubility of Cadmium(II)–8-Oxyquinoline Complexes
in Water and Micellar Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate
L. M. Ramenskaya and T. V. Vladimirova 1034

Rules Governing the Association of Polymethacrylic Acid
with Benzethonium Chloride in Aqueous Solutions
A. V. Tugai and V. P. Zakordonskii 1039

The Structure and Rheology of Mixed Micellar Solutions
of Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyldimethylamine Oxide
*E. A. Safonova, M. V. Alekseeva, S. K. Filippov, T. Durrschmidt,
L. V. Mokrushina, H. Hoffmann, and N. A. Smirnova* 1046

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Charge Recombination in Excited Donor-Acceptor Complexes
A. I. Ivanov and V. A. Mikhailova 1053

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Specifics of the Interaction of ϵ -Caprolactam with the Surface of Active Carbons
T. V. Astrakova, V. P. Yustratov, and Yu. V. Solov'eva 1060

The Diffusion of H^+ and Ni^{2+} Ions in an Inorganic Cation-Exchange Matrix
Yu. S. Dzyaz'ko, L. M. Rozhdestvenskaya, and V. N. Belyakov 1067

The Influence of the $Si(OC_2H_5)_4/(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$ Ratio on the Structure-Adsorption
Characteristics of Xerogels Formed and Accessibility of Functional Groups in Their Surface Layers
G. I. Dobryanskaya, I. V. Mel'nik, Yu. L. Zub, A. A. Chuiko, M. Barchak, and A. Dabrowski 1071

A Study of the Adsorption and Surface Properties of KSKG Silica Gel by Gas Chromatography
N. V. Kovaleva, S. N. Lanin, and N. Samadani Langerudi 1078

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Relative Retention Analysis in Reversed-Phase HPLC:
The Determination, Use, and Role of the Parameter $\log P$ in the *n*-Octanol–Water System
V. I. Deineka 1083

Planar Chromatography with a Forced Flow of the Mobile Phase Produced
by an Electroosmotic Pump on a Plate with a Closed Sorption Layer
V. G. Berezkin and G. A. Nekhoroshev 1089

Effects of Nonideal Adsorption on the Surface of a Liquid Stationary Phase in Gas Chromatography.
The Sorption Potential and Capacity of the Surface
A. M. Dolgonosov 1094

Effects of Nonideal Adsorption on the Surface of a Liquid Stationary Phase in Gas Chromatography.
The Degree of Freedom Restriction
A. M. Dolgonosov and A. G. Prudkovskii 1098

Effect of the Steric Accessibility of the Exchange Site in Long-Chain Quaternary
Ammonium Salts on the Anion-Exchange Extraction of Divalent Ions
V. V. Egorov, E. M. Rakhman'ko, E. V. Pomelenok, and E. B. Okaev 1104

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Phase Composition of Aluminum–Zirconium Oxide Nanocrystals Prepared
by Electrochemical Coprecipitation
R. G. Romanova and E. V. Petrova 1110

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Preparation and Photoelectric Properties of Organoinorganic Polymer Nanocomposites
on the Basis of Superdispersed Molybdenum Disulfide Particles
*B. M. Rumyantsev, T. S. Zhuravleva, S. B. Bibikov, A. S. Golub',
N. D. Lenenko, and Yu. N. Novikov* 1117

On Chemical Reactions in the Laser-Induced Breakdown of a Liquid
M. A. Margulis, O. B. Ovchinnikov, and I. M. Margulis 1123

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

- Effect of Mechanical Vibrations on the Re-extraction Kinetics in the Toluene-HNO₃-H₂O System
N. F. Kizim and E. N. Golubina 1129
- Approximation of Contacts for Calculating the Velocity of the Thermal Motion
of Rodlike Molecules in Narrow Slitlike Pores
Yu. K. Tovbin 1134
-

SHORT COMMUNICATIONS

- Modified Monte Carlo Simulation of Adsorption in a Spatially Inhomogeneous, Porous System
V. V. Sizov 1142
- Interaction of Metallic Iron Particles with Molecular Hydrogen
A. A. Maerle, I. F. Moskovskaya, V. V. Yushchenko, and B. V. Romanovskii 1145
- Potential Barrier to CCl₃ Reorientations in the CCl₃CXCIN=CClC₆H₄NO_{2-n}
Compounds (X = H and Cl)
V. P. Feshin and G. B. Soifer 1147
- Chemically Induced Magnetic Isotope Effect on the Tin Nuclei
during the Photolysis of (1-Fluorenyl)Trimethyltin
A. L. Buchachenko, V. A. Roznyatovskii, V. L. Ivanov, and Yu. A. Ustynyuk 1150
-
-

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ АНТРАЦЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

© 2006 г. Ю. А. Михеев*, Л. Н. Гусева*, Е. Я. Давыдов*, Ю. А. Ершов**

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: ershman@hotmail.ru

Поступила в редакцию 29.08.2005 г.

Изучено влияние температуры водных растворов полиэтиленоксида (ПЭО) и содержания этого полимера на УФ-спектр поглощения молекул антрацена (Ant-молекулы). Определены энтальпийный и энтропийный факторы динамического равновесия Ant-молекул между водной фазой (в которой Ant-молекулы формируют вокруг себя гидратные капсулы) и полимерно-цепными капсульными структурами, обеспечивающими взаимосвязь Ant-молекул с макромолекулами. Методом молекулярной механики показано, что солюбилизация молекул антрацена растворенным ПЭО осуществляется путем образования вокруг Ant-молекул капсул из цепных звеньев полимера. Получено феноменологическое уравнение равновесной солюбилизации и дано его теоретическое обоснование. Показано, что это уравнение трансформируется при низких концентрациях ПЭО в закон растворимости Сеченова, описывающий равновесную солюбилизацию Ant-молекул с тем же успехом, что и известное из литературы уравнение солюбилизации таких гидрофобных углеводородов, как нафталин и дифенил.

Физическое взаимодействие гидрофобных соединений с растворенными в воде полимерами впервые рассмотрено в заметке о солюбилизирующей активности белковых веществ [1]. 28 лет спустя предложено количественно изучать солюбилизацию различных углеводородов, отличающихся размерами и строением молекул, для выяснения морфологической картины локализации гидрофобных областей внутри белковых глобул [2]. На основании полученных результатов авторы [2] предположили, что гидрофобные центры у белковых молекул существуют либо в виде ячеек из плотно упакованных ассоциатов неполярных боковых цепей, способных набухать при связывании углеводородов, либо в виде микропустот (полостей-капсул), внутренняя поверхность которых выстлана неполярными боковыми цепями.

В настоящее время общеизвестно, что солюбилизирующая способность характерна и для других растворимых в воде природных полимеров, в частности, полисахарида – крахмала. Установлено, что такие мало растворимые в воде вещества, как октанол, октилацетат, нонанон, деканон, солюбилизируются путем взаимодействия их молекул с амилозными сегментами молекулярных цепей крахмала, которые не имеют боковых ответвлений [3–5].

Сходным образом ведут себя и растворимые в воде синтетические полимеры, чьи макромолекулы не имеют неполярных боковых цепей, а имен-

но, полиэтиленоксид, поливинилпирролидон, полиэтиленимин [6, 7]. Авторы [6, 7] трактуют эффект солюбилизации в рамках модели айсберга. Считается, что растворенные в водной фазе макромолекулы существуют в окружении водных слоев, организованных за счет водородных связей по типу ледяных айсбергов. При этом молекулы гидрофобных соединений имеют возможность концентрироваться в гидрофобной начинке “айсбергов”.

Для количественной оценки солюбилизирующей активности различных полимеров авторы [6, 7] применяли уравнение Сеченова, используемое в литературе для описания эффекта снижения растворимости неполярного вещества под влиянием электролита (высаливания) [8, 9]. Уравнение Сеченова применимо в области небольших концентраций n электролита и имеет вид $\ln(c_0/c_s) = kn$ или $c_s = c_0 \exp(-kn)$, где c_0 и c_s – соответственно растворимость гидрофобного вещества в воде в отсутствие и при наличии электролита, k – параметр, характеризующий данную систему.

Растворенные в воде полимеры увеличивают концентрацию гидрофобных соединений. Эффект увеличения растворимости (солюбилизация) характеризуется изменением знака константы k в уравнении Сеченова на отрицательный [6, 7]. Солюбилизацию полимерами удобно представить уравнением Сеченова в другой форме:

$$\ln(c_s/c_0) = km \quad \text{или} \quad c_s = c_0 \exp(km), \quad (1)$$

здесь m – концентрация мономерных звеньев полимера (мономоль/л) в водной фазе.

Вопрос о механизме сольубилизации углеводов заново поднят в работе [10], в которой изучено влияние полиэтиленоксида (фракции ПЭО с M от 400 до 35000) на содержание в воде и спектр поглощения УФ-света антрацена. Обладая свойством оптического индикатора, Ant-молекулы изменяют свой оптический сигнал в зависимости от характера супрамолекулярной организации их ближайшего окружения. В [10] сделан вывод о преобладании гидрофобного типа взаимодействия между сегментами цепей ПЭО и водой (гидрофобная гидратация).

Механизм гидрофобной гидратации заключается в том, что каждый сегмент цепи ПЭО организует из молекул воды супрамолекулярный агрегат в виде гидратной оболочки (капсулы) аналогично тому, как это происходит в случае гидратно капсулируемой Ant-молекулы [11]. В том и другом случаях гидратная капсула эквивалентна структурной полости с индуцированной внутренней поверхностью, окружающей гидрофобную частицу. Причиной такой индукции являются близкодистанционные дисперсионные силы, создающие давление отталкивания в состоянии баланса сил системы, организованной в результате дисперсионного взаимодействия. Появление индуцированных внутренних поверхностей, в свою очередь, обеспечивает термодинамическую движущую силу для кластеризации гидрофобных частиц, присутствующих в воде [10, 11].

Данная работа базируется на новом понимании специфики гидрофобных взаимодействий. Проведен анализ влияния концентрации ПЭО на растворимость антрацена в водной фазе, детализируется механизм связывания гидрофобных молекул полимерными молекулами и раскрывается физическая сущность уравнения Сеченова. При этом выводы, полученные на основе данных оптической спектроскопии, проверяются на моделях супрамолекулярных агрегатов с применением метода молекулярной механики [12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали химически чистый антрацен (кристаллы в виде мелких лепестков, $t_{пл} = 217^\circ\text{C}$) и полиэтиленоксид ($M = 20000$ г/моль, фирма "Fegak", Германия). Навески антрацена (3.5–4.0 мг) вносили в спектроскопическую кювету, заполненную раствором ПЭО в дистиллированной воде (объем раствора 3 см^3 , концентрация полимера от 3.5 до 31.4 мас. %). Сольубилизацию осуществляли в условиях термостатирования в интервале $41\text{--}83^\circ\text{C}$ с регистрацией спектров поглощения через определенные интервалы времени на приборе "Specord UV-VIS". Непосредственно перед

каждой записью спектра раствор перемешивали путем встряхивания кюветы в целях выравнивания концентрации сольубилизата по объему раствора.

Регистрацию спектров вели в течение времени (4–5 ч), необходимого для достижения стационарной оптической плотности раствора в спектральной области низкочастотных полос поглощения Ant-молекул ($\nu_{\max} = 26500, 27900, 29300\text{ см}^{-1}$). Гидрофобное поведение ПЭО анализировали с помощью расчетной (компьютерной) оптимизации геометрии и энергетики наноразмерных супрамолекулярных моделей. Модели строили из молекул воды и гомолога ПЭО (олигомера с 10 цепными звеньями), а также углеводорода тритриаконтана, взятого в качестве эталонного гидрофобного соединения. Стартовые модельные агрегаты конструировали, распределяя молекулы воды вокруг молекул органических соединений по типу гидратных оболочек, используя при этом компьютерную программу Chem 3D (Cambridge Soft Corporation). Расчеты по оптимизации геометрии (и минимизации энергии) проводили для температуры 0 K по программе молекулярной механики MM2, сопряженной с Chem 3D [13]. Расчетные значения энергий испытываемых моделей представляют собой относительные величины, достаточные для сопоставления свойств звеньев ПЭО со свойствами углеводов

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптические свойства растворов ПЭО, насыщенных Ant-молекулами

На рис. 1 представлены УФ-спектры водных растворов полиэтиленоксида (концентрации 3.6, 8.0, 15.8, 22.6, 31.4 мас. %) с антраценом, наблюдавшиеся при 73°C . Регистрацию спектров осуществляли после достижения практически постоянной оптической плотности полос УФ-поглощения, принадлежащих Ant-молекулам, с $\nu_{\max} = 26500, 27900, 29300\text{ см}^{-1}$. После достижения стационарной концентрации Ant-молекул в системах процессы сольубилизации продолжают, выражаясь в объединении отдельных сольубилизованных Ant-молекул в кластеры, что фиксируется по полосе УФ-поглощения с $\nu_{\max} = 36000\text{ см}^{-1}$ (278 нм) [10, 11]. Ранее эти кластеры обозначались как димерные, однако будет более корректно их назвать дуплексами по причине отсутствия ковалентных связей между обеими Ant-молекулами.

Кластеризация сольубилизованных Ant-молекул приводит также к более крупным коллоидным частицам, увеличивающим оптическую плотность раствора за счет рассеяния света. Обусловленный светорассеянием спектр мутности проявляется интенсивнее всего в диапазоне высоких волновых чисел ($\nu > 30000\text{ см}^{-1}$) при длительном нагревании

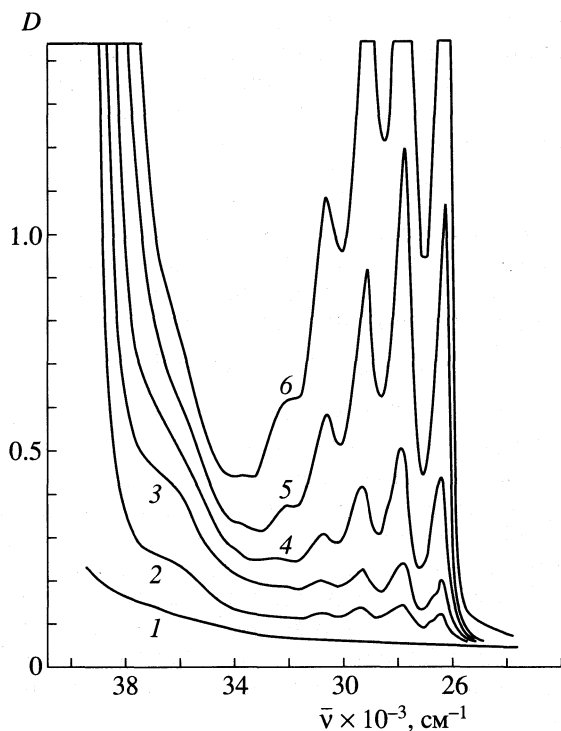


Рис. 1. Спектры УФ-поглощения водных растворов полиэтиленоксида в отсутствие (1) и при наличии солюбилизованных при 73°C молекул антрацена; концентрация ПЭО: 1 – 5.2, 2 – 3.5, 3 – 8.0, 4 – 15.8, 5 – 22.6, 6 – 31.4 мас. %.

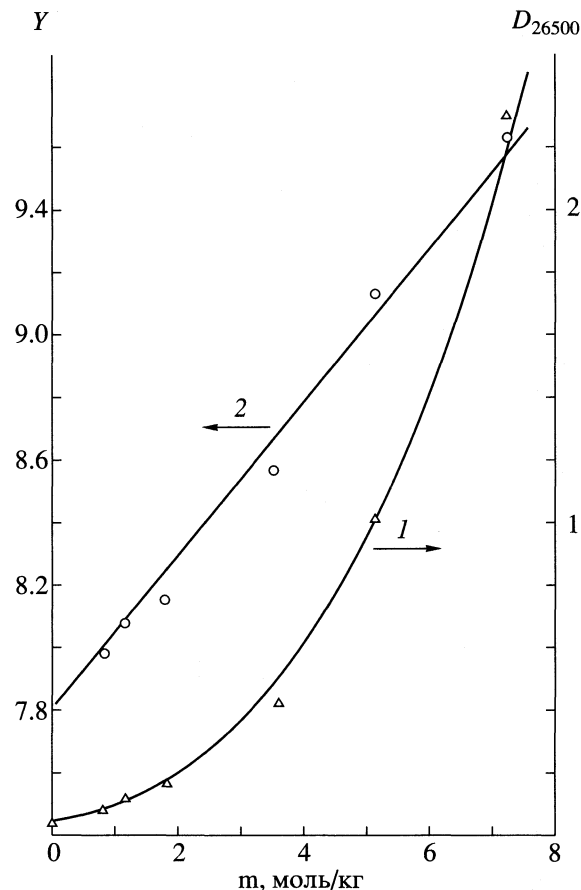


Рис. 2. Влияние концентрации полиэтиленоксида на оптическую плотность D_{26500} (1) и на расчетный показатель Y (2) (см. (6')) при 73°C.

[10]. Экспериментально установлено, что вклад мутности в оптическую плотность низкочастотных УФ-полос с $\nu_{\max} = 26500, 27900, 29300 \text{ см}^{-1}$ в ходе достижения равновесной концентрации Ant-молекул (4–5 ч) незначителен.

Зависимость оптической плотности D_{26500} в максимуме низкочастотной полосы 26500 см^{-1} ($\lambda = 377 \text{ нм}$, коэффициент экстинкции $\epsilon_{26500} = 8600 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) (рис. 1) от концентрации мономерных звеньев ПЭО (m , моль/кг смеси) представлена на рис. 2.

Влияние температуры на равновесную концентрацию солюбилизованных молекул антрацена [Ant] изучено для раствора ПЭО с концентрацией 5.2% ($m = 1.18 \text{ моль/кг}$). С помощью закона Ламберта–Бера ($[\text{Ant}] = D/\epsilon_{26500}l$, где $l = 1 \text{ см}$) установлено, что для температур 41, 46, 58.5, 62, 73, 82, 83°C значения $[\text{Ant}] \times 10^5, \text{ M} = 0.17, 0.27, 0.58, 0.76, 1.16, 1.97, 2.2$ соответственно.

Согласно [10], Ant-молекулы в объеме раствора равномерно распределяются на два типа. Один тип – “связанные” молекулы, взаимодействующие со звеньями полимерных цепей и организующие из звеньев капсулы, не содержащие внутри себя молекул воды. Эти капсулы исполняют роль межцепных сшивок и способствуют трансформации размытой по объему цепной сетки в более плот-

ную молекулярно-цепную губку. Ant-молекулы другого типа остаются в водной фазе, сохраняя сложившиеся при них гидратные капсулы и не взаимодействуя с ПЭО.

Таким образом, общая концентрация Ant-молекул в растворе равна сумме концентрации связанных $[\text{Ant}(\text{sol})]$, т.е. непосредственно солюбилизованных (находящихся в полимерных капсулах) молекул, и концентрации $[\text{Ant}(\text{aq})]$ не связанных с полимером молекул (находящихся внутри гидратных капсул):

$$[\text{Ant}] = [\text{Ant}(\text{sol})] + [\text{Ant}(\text{aq})]. \quad (2)$$

При расчете концентрации $[\text{Ant}(\text{sol})]$ учитывали, что одно взаимодействующее с водой звено ПЭО связывает три молекулы воды независимо от температуры раствора [14], формируя вокруг себя капсулу за счет гидрофобного взаимодействия [10]. Молекулы $[\text{Ant}(\text{aq})]$ тоже окружены гидратными капсулами [10, 11], однако в силу их крайне низкой концентрации можно пренебречь количеством затрачиваемой на них воды. Таким образом, можно считать, что рассматриваемая смесь массой 1000 г (и объемом 1000 мл, так как плотности

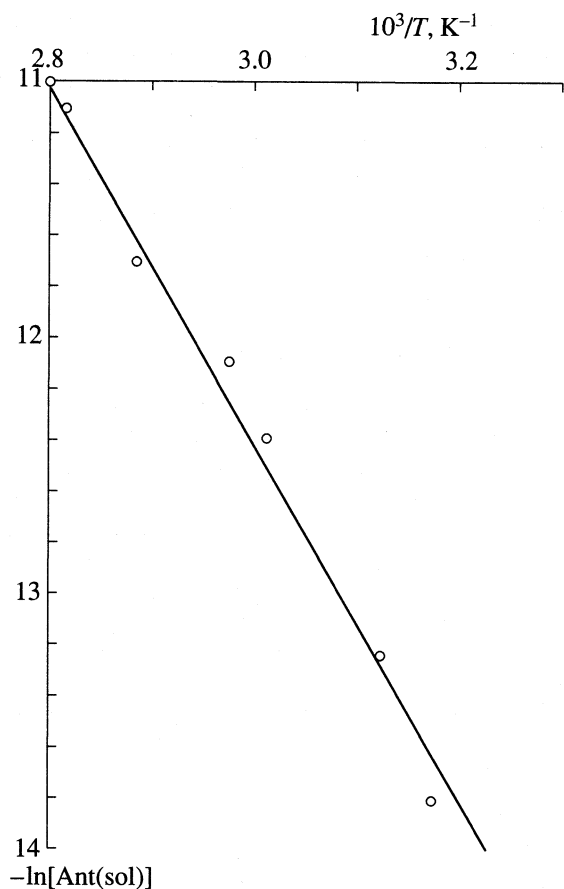


Рис. 3. Зависимость логарифма равновесной концентрации солюбилизованных молекул антрацена от обратной температуры для раствора полиэтиленоксида 5.2 мас. % при навеске Ant-кристаллов 3.5 мг.

ПЭО и воды одинаковы) содержит в себе $10w = 52$ г ПЭО (где w – масса ПЭО в 100 г смеси) и $3m \times 18 = 63.72$ г связанной воды, капсулирующей цепные звенья ПЭО при $m = 1.18$ моль/л. При этом масса воды, остающейся несвязанной, равна 884.3 г, что соответствует доле свободной воды

$$a_m = (1000 - 10w - 54m)/1000, \quad (3)$$

Равновесные концентрации (моль/л) свободных и солюбилизованных Ant-молекул в растворах ПЭО при 73°C

$m, \%$	$m, \text{ моль/кг}$	D_{26500}	a_m	$[Ant(aq)] \times 10^6$	$[Ant(sol)] \times 10^6$
0	0	0.033*	1	3.8*	0
3.6	0.82	0.08	0.920	3.5	5.8
5.2	1.18	0.11	0.884	3.4	9.4
8.0	1.80	0.16	0.824	3.2	15.4
15.8	3.60	0.42	0.647	2.5	46.0
22.6	5.13	1.02	0.500	1.9	117.0
31.4	7.13	2.30	0.300	1.2	266.0

* Расчет с использованием уравнения (5).

равной 0.884. Полученная величина a_m служит коэффициентом для вычисления концентрации $[Ant(aq)]$, исходя из равновесных концентраций $[Ant]_0$ растворимого антрацена в воде, не содержащей ПЭО:

$$[Ant(aq)] = a_m [Ant]_0. \quad (4)$$

Температурная зависимость равновесных концентраций $[Ant]_0$ в отсутствие ПЭО характеризуется эмпирическим уравнением [10], соответствующим уравнению Шредера [15, 16]

$$\ln[Ant]_0 = 3.15 - \Delta H_1/RT, \quad (5)$$

где $[Ant]_0$ – концентрация (моль/л), $\Delta H_1 = 44900$ Дж/моль, $R = 8.31$ Дж/(моль К).

С учетом изложенного вычислены концентрации $[Ant(aq)]$ для каждого из указанных выше значений температуры и путем вычитания их из экспериментально найденных концентраций $[Ant]$ в соответствии с уравнением (2) получены значения $[Ant(sol)]$. Эти значения отложены на рис. 3 в координатах $\ln[Ant(sol)] - 1/T$, и, как видно, по ним можно провести прямую линию, согласующуюся с уравнением

$$\ln[Ant(sol)] = 8.2 - \Delta H_2/RT, \quad (6)$$

где $[Ant(sol)]$ – концентрация (моль/л), $\Delta H_2 = 57000$ Дж/моль.

Согласно уравнению (2), представленные на рис. 2 экспериментальные точки кривой 1, характеризующие зависимость оптической плотности от величины m , отвечают сумме оптических плотностей D_{sol} и D_{aq} . Соответствующие им значения концентраций $[Ant(sol)]$ и $[Ant(aq)]$ рассчитывали, используя уравнения (3)–(5). Полученные результаты приведены в таблице.

Приступая к анализу представленной в таблице зависимости $[Ant(sol)]$ от концентрации мономерных звеньев полимера m , примем во внимание данные [10]. На основании этих данных можно предположить, что солюбилизация отдельной гидрофобно гидратированной Ant-молекулы начинается с ее взаимодействия с гидрофобно гидратированным сегментом цепи ПЭО. В результате

образуется структура, состоящая из двух гидрофобных компонентов – Ant-молекулы и одного сегмента цепи. Сердцевина возникшего супрамолекулярного агрегата (агглютинат) стабилизируется на некоторое время за счет давления сжатия со стороны гидратной оболочки, сформированной из гидратных оболочек, первоначально существовавших при Ant-молекуле и сегменте цепи. (Модель такого первичного процесса согласуется с результатами расчетов по методу ММ2.)

Вслед за актом агглютинации должно осуществиться присоединение сегмента второй цепи ПЭО, сопровождающееся необходимой для этого реструктуризацией гидратных оболочек. В дальнейшем присоединение новых сегментов цепей должно повторяться до тех пор, когда Ant-молекула окажется полностью закапсулированной цепными сегментами. При этом следует ожидать, что конечный результат будет во многом определяться наличием структурного соответствия между капсулируемой молекулой и формирующейся капсулой. Геометрия капсулы зависит от строения и гибкости полимерных цепей.

Образующиеся в водной фазе итоговые полимерные капсулы должны с определенной вероятностью распадаться с высвобождением Ant-молекул, обеспечивая тем самым состояние равновесия. В целях математического описания данного динамического равновесия (его конкретные структурно-физические стадии описаны далее) рассмотрим пробное выражение с безразмерной константой

$$[\text{Ant}(\text{sol})]/m = K_{\text{sol}} = \exp(\Delta S_2/R)\exp(-\Delta H_2/RT),$$

учитывая при этом, что в соответствии с уравнением (6) параметры ΔS_2 и ΔH_2 имеют постоянные значения в изученном интервале температур. Следует также принять во внимание экспоненциальный характер экспериментальной кривой *l* на рис. 2.

В связи с изложенным примем, что энтропийный фактор в константе K_{sol} и уравнении (6) зависит линейно от концентрации *m* мономерных звеньев:

$$\Delta S_2 = \Delta S_0 + bm,$$

где ΔS_0 и *b* – константы. При данном условии уравнение (6) можно трансформировать к выражению

$$\ln[\text{Ant}(\text{sol})] = \ln m + \Delta S_0/R + bm/R - \Delta H_2/RT,$$

которое преобразуется к виду, удобному для графического определения констант ΔS_0 и *b*:

$$Y = \ln[\text{Ant}(\text{sol})] - \ln m + \Delta H_2/RT = \Delta S_0/R + bm/R. \quad (6')$$

Здесь функция $Y = \ln[\text{Ant}(\text{sol})] - \ln m + (\Delta H_2/RT)$ вычисляется из экспериментальных данных. Она

должна зависеть линейно от *m* в случае справедливости сделанного выше предположения. Действительно, расчеты с использованием указанных в таблице данных привели к прямой 2 (рис. 2), которая описывается уравнением $Y = 7.8 + 0.25m$. В результате этого уравнение (6) принимает вид

$$\ln[\text{Ant}(\text{sol})] = \ln m + 7.8 + 0.25m - (\Delta H_2/RT).$$

Отсюда следует

$$[\text{Ant}(\text{sol})] = mK_{\text{sol}} = m \exp([\Delta S_0 + bm]/R) \exp(-\Delta H_2/RT), \quad (7)$$

где $\Delta S_0 = 7.8R = 64.82$ Дж/(моль К), $b = 0.25R = 2.08$ Дж кг/(моль К), $\Delta H_2 = 57000$ Дж/моль.

Подставляя значения $[\text{Ant}(\text{sol})]$, вычисленные по формуле (7), в уравнение $D_{26500} = \epsilon_{26500}([\text{Ant}(\text{sol})] + [\text{Ant}(\text{aq})])$ совместно со значениями $[\text{Ant}(\text{aq})]$, указанными в таблице, получаем расчетную кривую оптической плотности (кривая *l* на рис. 2). В пределах погрешности результаты расчета согласуются с экспериментальными точками. При этом существенно, что величина *Y*, найденная из концентрационной зависимости (рис. 2, прямая 2) для $m = 1.18$ моль/кг и равная 8.1, практически совпадает с коэффициентом 8.2 в уравнении (6), найденным из температурной зависимости (рис. 3). Такое совпадение свидетельствует о правильности данной математической зависимости эффекта сольубилизации Ant-молекул от концентрации *m* мономерных звеньев ПЭО.

Компьютерное моделирование гидратации гомологов полиэтиленоксида и полиэтилена

В литературе трактовка механизма физического взаимодействия ПЭО с водой противоречива. Так, в работах [17–19] утверждается наличие водородных связей между протонами молекул воды и атомами кислорода в макромолекулах ПЭО. Ассоциаты с такими водородными связями, по мнению авторов [17–19], обеспечивают растворимость ПЭО в воде. Этому мнению противоречит представление о гидрофобной гидратации сегментов цепей ПЭО [10]. Согласно указанному представлению, каждый сегмент линейной макромолекулы должен быть окружен гидратной капсулой, в которой молекулы H₂O образуют водородные связи только между собой (не с атомами кислорода цепных звеньев) и упакованы плотнее по сравнению с кристаллами льда [11]. Снижение энтропии при такой супрамолекулярной организации компенсируется увеличением плотности энергии когезии и обеспечивается балансом дисперсионных сил притяжения и отталкивания.

В данной работе гидрофобные механизмы гидратации цепных звеньев ПЭО и сольубилизации Ant-молекул подтверждаются компьютерными расчетами по программе молекулярной механики

ММ2 [12, 13]. Программа использует силовые характеристики химических связей и учитывает ван-дер-ваальсовские взаимодействия между всеми атомами, составляющими ансамбль молекул, оперируя потенциалом Леннарда–Джонса.

Ранее [11] при апробировании программы ММ2 на модельных нанокляпях воды (50–200 молекул), содержащих молекулы антрацена и тетрацена, обнаружен определенный недостаток этой программы. Так, качественное согласие расчетов с экспериментом наблюдали только при оптимизации геометрии модельных агрегатов, находящихся при 0 К, т.е. в отсутствие молекулярной динамики. Введение молекулярной динамики в расчет вызывает появление комбинаториального обмена молекул своими местоположениями. Такой обмен ограничен в реальных супрамолекулярных ансамблях “углеводород – гидратная капсула” [11]. По этой причине в настоящей работе осуществлялись главным образом расчеты с оптимизацией геометрии при 0 К.

Расчеты проводили, предварительно конструируя на экране монитора агрегаты, состоящие из низкомолекулярного гомолога ПЭО – олигомерного этиленоксида $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_3$ (О1). Вокруг молекул О1 размещали слои из переменного числа молекул воды на расстоянии от С-атомов, равном примерно сумме ван-дер-ваальсовских радиусов. Исходные агрегаты подвергали компьютерной обработке с целью получения оптимизированной геометрии и минимизированной полной энергии. Кроме того, конструировали и оптимизировали агрегаты, состоящие из О1, Алт-молекул и 50 молекул H_2O , отличающиеся геометрией в исходном состоянии. Аналогичные построения и расчеты проводили с гомологом полиэтилена – тритриаконтаном $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{CH}_3$ (Тк), взятым в качестве эталонного гидрофобного соединения.

Агрегаты $\text{O1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tk} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В оптимизированном при 0 К состоянии звенья цепочки (О1) находятся в *транс*-конформации, длина цепочки 3.78 нм, $H = 54.07$ ккал/моль. В этом же состоянии зигзагообразная цепочка углеводорода $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{CH}_3$ (Тк) имеет длину 4.05 нм. Полученное для нее значение $H = 20.90$ ккал/моль свидетельствует о ее относительно более низкой напряженности. (Отметим, что программа ММ2 оперирует во всех случаях полной энергией в единицах ккал/моль; в дальнейшем символ H приводится, как правило, без единиц измерения.)

Модели с $n = 11$. Ситуация с напряженностью изменяется при добавлении к цепочкам 11 молекул H_2O (5 и 6 молекул по разные стороны цепочки). Конструируя агрегат $\text{O1} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (температура 0 К), молекулы воды на стартовой позиции размещали таким образом, что их О-атомы находились на расстоянии 0.754 нм друг от друга и на рассто-

янии 0.305 нм от С-атомов О1, атомы водорода О1 ориентировали в направлении к О-атомам воды.

Уже на старте полная энергия $H = 41.24$ агрегата $\text{O1} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ меньше, чем отдельной молекулы О1. После оптимизации геометрии величина H понизилась на 2.6 ккал/моль за счет изменения позиций молекул воды и ориентации их Н-атомов к О-атомам О1. Сложившаяся структура обнаруживает тенденцию к образованию водородных связей: в ней наименьшее расстояние $\text{H}_{\text{aq}}-\text{O}_{\text{O1}}$ равно 0.195 нм (0.175 нм у льда) и наименьшее расстояние $\text{O}_{\text{aq}}-\text{O}_{\text{O1}}$ равно 0.28 нм (0.275 у льда [20]).

В противоположность рассмотренной ситуации, оптимизация аналогичного по стартовой геометрии агрегата $\text{Tk} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ выразилась в значительном росте структурной напряженности, до $H = 230.85$.

Модели с $n = 30$ и 31. Стартовый агрегат с О1 содержал 15 и 16 молекул воды по обе стороны олигомерной цепочки, агрегат с Тк – по 15. Оптимизация геометрии в обоих случаях сопровождалась образованием вдоль цепочек олигомеров коротких цепочек из нескольких молекул H_2O , соединенных друг с другом водородными связями. При этом в случае О1 исчезли регулярность расположения молекул H_2O при О-атомах олигомера и какая-либо тенденция к образованию водородных связей $\text{O}_{\text{O1}}-\text{H}_{\text{aq}}$. Полные энергии приняли значения $H = -158.14$ ($\text{O1} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) и -163.56 ($\text{Tk} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$), т.е. энергетическая напряженность Тк-агрегата резко снизилась при увеличении n от 11 до 30 и практически сравнялась с таковой для О1-агрегата.

Модели с $n = 50$. Стартовые агрегаты конструировали, расставляя по 12 молекул H_2O с четырех сторон олигомерных цепочек и размещая на концах цепочек еще по молекуле H_2O . Оптимизация агрегата $\text{O1} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ вызывала его распад с отслоением О1 и объединением всех молекул воды в один слой, параллельный цепочке О1, $H = -346.6$. (Такое же расслоение имело место и для агрегата $\text{O1} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, сформированного с двумя слоями воды по $20\text{H}_2\text{O}$.) Оптимизация агрегата $\text{Tk} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ вызвала реструктуризацию слоев воды с выраженной тенденцией организовать молекулы H_2O вдоль олигомерной цепочки в виде разрезанной пополам трубки ($H = -326.55$).

Таким образом, согласно данным ММ2, обе олигомерные молекулы проявляют гидрофобные свойства, причем в случае О1 гидрофобность выступает более явно в системах с 40 и 50 молекулами H_2O . (Агрегат $\text{O1} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ отличается, как указано выше, более высокой структурной устойчивостью. Это согласуется с образованием комплекса из трех молекул H_2O при одном звене цепи в водных растворах ПЭО [14].)

В состоянии молекулярной динамики (300 К) обе системы ведут себя тоже качественно одинаково, претерпевая полное расслоение с образова-

нием наноклапель воды со средним диаметром 1.0–1.2 нм. В обоих случаях выделившиеся из наноклапель олигомерные цепочки складываются пополам, контактируя с наноклапьями таким образом, что зоны складок и концы цепочек находятся в состоянии отталкивания от поверхностей наноклапель. Это, а также близкие значения полных энергий расслоившихся систем (+105.00 ккал/моль с ОI и +96.5 ккал/моль с Тк) позволяет заключить, что при взаимодействии с достаточно большим числом молекул воды молекула ОI проявляет гидрофобность, не отличаясь качественно от молекулы эталонного гидрофобного углеводорода Тк.

Модели агрегатов Ant · ОI · 50H₂O и Ant · Тк · 50H₂O. Рассматривали взаимодействие отдельной Ant-молекулы со стартовыми агрегатами ОI · 50H₂O и Тк · 50H₂O (см. выше), а также взаимодействие агрегата Ant · 50H₂O с отдельными молекулами ОI и Тк. Отдельную Ant-молекулу пристраивали контактно к гидратному слою, ориентируя ее длинной осью либо поперек (способ +), либо вдоль (способ ||) агрегата ОI · 50H₂O (Тк · 50H₂O). В обоих случаях оптимизация геометрии (0 К) приводила к усилению устойчивости гидратных прослоек между гидрофобной Ant-молекулой и олигомером. При этом прослойки не позволяли осуществиться агглютинации органических молекул, и в целом сохранялась стартовая организация. Полная энергия стабилизировалась на значениях $H_{\perp} = -407.65$ (ОI), -366.25 (Тк), $H_{||} = -396.00$ (ОI), -354.22 (Тк).

В другом случае моделировали первичный акт агглютинации, вставляя Ant-молекулу внутрь стартового агрегата на его срединном участке. При этом отодвигали слой из молекул воды и ориентировали Ant-молекулу длинной осью поперек или вдоль олигомерной цепочки. В результате такой реструктуризации вблизи Ant-молекулы звенья цепочки и слои воды изгибались по типу капсулы. Оптимизация геометрии не отражалась на строении капсулы и приводила к значениям полной энергии: $H_{\perp} = -421.74$ (ОI), -424.62 (Тк), $H_{||} = -400.00$ (ОI), -395.27 (Тк).

Картина капсулирования наиболее наглядна в том случае, когда цепочка ОI (Тк) встраивается в наноклапю из 50 молекул H₂O, окружающих Ant-молекулу, образуя агглютинат с Ant-молекулой по способу ||. (Наноклапья, содержащая внутри себя Ant-молекулу, имеет в оптимизированном состоянии $H = -630.85$.) В результате оптимизации геометрии исходное обрамление из молекул H₂O реструктурируется, однако при этом четко сохраняется строение гидратной капсулы (рис. 4а, б). (Отметим, что на рис. 4 для наглядности опущены атомы водорода при всех молекулах агрегата.) Сходная картина наблюдается и для Тк. Полные энергии оптимизированных агрегатов близки: $H = -560.26$ (с ОI) и -567.96 (с Тк), что свидетельствует

не только о качественно одинаковой гидрофобности олигомеров (в расчетах ММ2), но и о качественно сходном способе их гидрофобного взаимодействия с Ant-молекулой.

Модели агрегатов Ant · 2ОI · 50H₂O и Ant · 2Тк · 50H₂O. Следующий этап моделирования представлен на рис. 4в, г. В данном случае в исходную наноклапю Ant · 50H₂O были вставлены две цепочки ОI при их ориентации приблизительно вдоль длинной оси Ant-молекулы. Подобное состояние агглютинации с двумя молекулами олигомера соответствует второй промежуточной стадии в процессе образования полимерной капсулы вокруг Ant-молекулы. Оптимизация геометрии данного модельного агрегата дает $H = -483.44$. При этом гидратная капсула стабилизируется, окружая агглютинированные органические молекулы.

Если из оптимизированного агрегата удалить все молекулы H₂O, то взаимное расположение обеих цепочек и Ant-молекулы практически не изменится, но возникающая структура, не будучи оптимизированной, приобретает положительную энергию $H = +145.22$. Предполагая условие аддитивного суммирования энергий и учитывая, что Ant-молекула имеет при 0 К энергию $H = -17$, можно определить парциальную энергию гидратной оболочки в объединенном агрегате $H_{\text{aq}} = -628.66$.

Сходная ситуация реализуется с наноклапью Ant · 50H₂O и при наличии двух вставленных в нее цепочек Тк. Объединенный агрегат получает в результате оптимизации полную энергию $H = -515.24$. После удаления всех молекул воды оставшаяся неоптимизированная система характеризуется значением $H = -6.52$. В соответствии с этим, парциальная энергия гидратной оболочки составляет $H_{\text{aq}} = -508.72$, что превышает парциальную энергию гидратной оболочки при ОI.

Из полученных методом ММ2 результатов следует вывод, что и гидратный агрегат Ant · 2ОI · 50H₂O, и лишенный гидратной оболочки агрегат Ant · 2ОI обладают повышенным энергетическим напряжением по сравнению с агрегатами Ant · 2Тк · 50H₂O и Ant · 2Тк. При этом парциальная энергия гидратной капсулы у агрегата Ant · 2ОI · 50H₂O значительно ниже, вероятно, вследствие диполь-дипольного взаимодействия.

Завершая качественный ММ2-анализ свойств модельных супрамолекулярных агрегатов, можно сделать вывод, что в рамках данного метода анализа звенья полиэтиленоксида выступают как гидрофобные частицы, в определенной мере сходные с гидрофобными углеводородами. Между тем, реальная растворимость ПЭО в воде кардинально превосходит растворимость углеводородов. Этот не учитываемый программой ММ2 факт обусловлен тем [10], что в водной фазе вокруг каждого цепного звена ПЭО, несмотря на высокую моле-

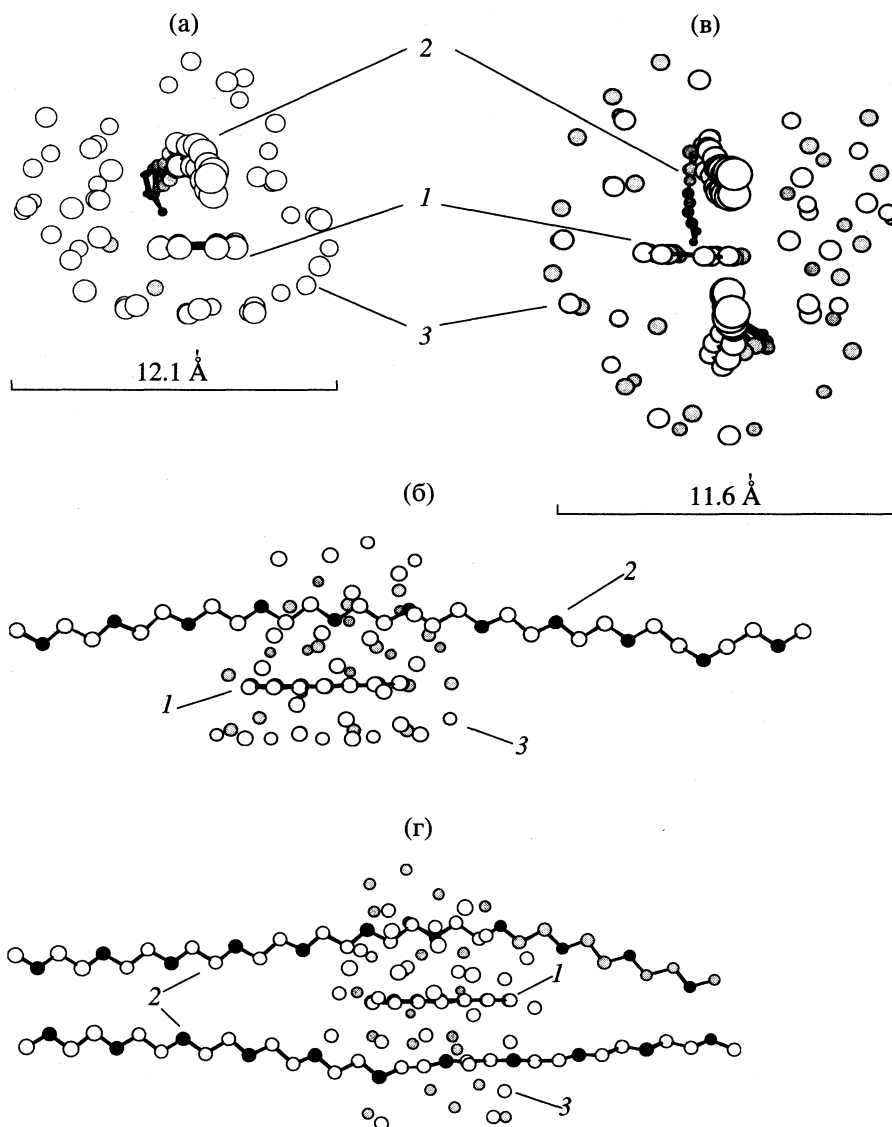


Рис. 4. Компьютерные модели агрегатов $\text{Ant} \cdot \text{Ol} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ (а, б) и $\text{Ant} \cdot 2\text{Ol} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ (в, г); 1 – Ant, 2 – Ol, 3 – гидратный слой.

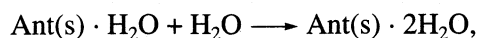
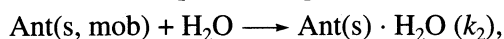
кулярную динамику, сохраняются гидратные капсулы, сформированные по гидрофобному механизму. Обладая более высокой прочностью, чем капсулы при углеводородах, они придают макромолекулам ПЭО повышенную способность смешиваться с водой.

Механизм солюбилизации

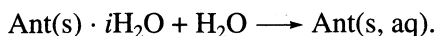
Солюбилизация антрацена начинается с перехода отдельных его молекул из кристаллов в водную фазу, где они взаимодействуют с находящимися в растворе гидрофобно гидратированными сегментами цепей ПЭО. В отсутствие полимера в нагрываемой замкнутой системе наступает равновесие, включающее в себя обратимые стадии,

протекающие на поверхности кристаллов и в ближайших к кристаллам слоях воды. В первую очередь, в результате тепловой активации на поверхности кристаллов появляются подвижные молекулы антрацена $\text{Ant}(s, \text{mob})$: $\text{Ant}(\text{cryst}) \longleftrightarrow \text{Ant}(s, \text{mob})$ (при этом константа скорости в прямом направлении – k_1s , где s – поверхность кристаллов; константа скорости в обратном направлении – k_{-1}). Появляющиеся мобильные молекулы преимущественно возвращаются в кристаллическую решетку, поэтому их локальная концентрация может быть представлена выражением $[\text{Ant}(s, \text{mob})] = k_1s/k_{-1}$ в силу того, что лишь очень небольшая их часть успевает взаимодействовать с водой, создавая вокруг себя гидратные капсулы. Такое капсулирование можно описать последовательными

стадиями присоединения молекул воды, находящихся вблизи поверхности кристаллов:



... ..



Скорость данного процесса лимитируется первой стадией с константой k_2 , следующие за ней стадии протекают практически необратимо.

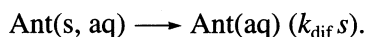
Образующиеся таким путем гидрофобно гидратированные Ant-молекулы преимущественно обратимо сбрасывают гидратную оболочку, взаимодействуя с поверхностью Ant-кристаллов:



Локальная концентрация гидрофобно гидратированных молекул вблизи поверхности кристаллов может быть представлена формулой

$$[\text{Ant}(s, \text{aq})] = k_2[\text{Ant}(s, \text{mob})][\text{H}_2\text{O}] / k_{-2}s = k_2k_1[\text{H}_2\text{O}] / k_{-2}k_{-1}.$$

Эта формула отражает преимущественное взаимодействие частиц Ant(s, aq) с кристаллической поверхностью по сравнению с менее вероятным процессом их диффузии в объем водной фазы [11]. Между тем, такая диффузия все же протекает с небольшой скоростью:



Диффундируя в объеме раствора, молекулы Ant(aq) достигают стенок кварцевой кюветы с общей поверхностью s_{tot} , где адсорбируются и кластеризуются, образуя в конечном итоге слой кристаллического осадка:



Ant(ads) + Ant(ads) \longrightarrow ... кристаллический слой.

Равновесная концентрация [Ant(aq)] гидратно капсулированных молекул антрацена, находящихся в объемной фазе, определяется из условия равновесий:

$$d[\text{Ant}(\text{aq})]/dt = k_{\text{dif}}s[\text{Ant}(s, \text{aq})] - k_{\text{dif}}[\text{Ant}(\text{aq})]s_{\text{tot}} = 0,$$

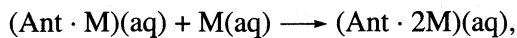
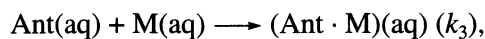
откуда

$$[\text{Ant}(\text{aq})] = [\text{Ant}(s, \text{aq})]s / s_{\text{tot}} = sk_2k_1[\text{H}_2\text{O}] / s_{\text{tot}}k_{-2}k_{-1} = K_h[\text{H}_2\text{O}],$$

где $K_h = \exp(\Delta S_h/R)\exp(-\Delta H_h/RT)$. Отметим, что полученное выражение описывает данное равновесие также и в отсутствие ПЭО в водной фазе, и его логарифмическая форма эквивалентна формуле (5) [10].

При наличии полиэтиленоксида в водной фазе рассмотренную схему следует дополнить практически необратимыми стадиями взаимодействия частиц Ant(aq) с сегментами цепей (M(aq)), кото-

рые тоже находятся внутри гидратных капсул (см. модели рис. 4):

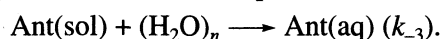


... ..



Здесь первичный акт с константой k_3 лимитирует скорость последующих стадий. Записанные последовательные стадии показывают, каким образом исходная гидратная капсула при Ant-молекуле заменяется капсулой из полимерных звеньев или, другими словами, как реализуется механизм образования солюбилизиата Ant(sol).

Частица Ant(sol) может распадаться с некоторой вероятностью при одновременном столкновении с несколькими (n) молекулами воды (так осуществляется броуновское движение коллоидных частиц). При этом происходит выброс молекулы антрацена с образованием гидратно капсулированной частицы Ant(aq):



Применяя к данной схеме условие равновесной концентрации частиц Ant(sol)

$$d[\text{Ant}(\text{sol})]/dt =$$

$$= k_3[\text{Ant}(\text{aq})]m - k_{-3}[\text{Ant}(\text{sol})][(\text{H}_2\text{O})_n] = 0,$$

где m – концентрация мономерных звеньев ПЭО в растворе, получаем

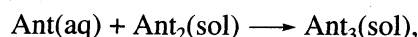
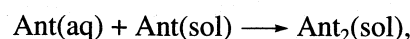
$$[\text{Ant}(\text{sol})] = k_3[\text{Ant}(\text{aq})]m / k_{-3}[(\text{H}_2\text{O})_n] = (k_3/k_{-3})K_h m [H_2O] / [(H_2O)_n].$$

В условиях солюбилизации основная масса макромолекул ПЭО образует в объеме раствора трехмерную сетку с более или менее крупными ячейками, заполненными водой [10]. С поверхностью Ant-кристаллов агглютинирует лишь незначительная часть цепных звеньев. Очевидно, что концентрация воды в ячейках полимерной трехмерной сетки практически не отличается от концентрации воды в системе без ПЭО. Поэтому полученную формулу можно переписать в виде

$$[\text{Ant}(\text{sol})] = K_{\text{ef}}(k_3/k_{-3})m, \quad (8)$$

где $K_{\text{ef}} = K_h[\text{H}_2\text{O}] / [(\text{H}_2\text{O})_n]$ – эффективная константа.

Солюбилизированные молекулы Ant(sol) не только распадаются обратимо с образованием частиц Ant(aq), но, кроме того, коалесцируют в кластеры – дуплексы, триплексы и более крупные коллоидные частицы:



... ..

Эти процессы в изотермических условиях нагревания порошка антрацена в воде имеют относи-

тельно низкую скорость по сравнению со скоростью образования и распада частиц Ant(sol) [10].

Следует отметить, что в условиях смешения водных растворов ПЭО с жидкими углеводородами аналогичный процесс кластеризации приведет к образованию мицелл с жидкими углеводородными ядрами. Мицеллы с гидрофобными твердыми и жидкими ядрами стабилизируются в водной фазе благодаря окружающим их бахромчатым слоям из цепей ПЭО (структурная стабилизация). Аналогичный механизм имеет место в случае поверхностноактивных соединений, молекулы которых включают в себя углеводородные цепочки и участки из нескольких этиленоксидных звеньев [21–23].

Согласно проведенным экспериментам, увеличение концентрации m звеньев ПЭО в растворе снижает скорость роста Ant-кластеров и коллоидных Ant-кристаллов в гидратированной сетке ПЭО. Этот результат можно объяснить формированием в более концентрированном растворе более плотных гелевых частиц, обладающих и более высокой вязкостью. Увеличение вязкости в матрице формирующегося геля препятствует не только кластеризации Ant-молекул, но и затрудняет распад полимерных капсул, фиксирующих сольбулизированные Ant-молекулы (т.е. акты с константой скорости k_{-3}).

Необходимо учесть, что гелевые частицы ПЭО формируются из высокоэластических цепей, упругость которых, как известно, имеет энтропийную природу [24]. В этой связи для описания энтропийного фактора в константе k_{-3} можно предложить зависимость

$$\Delta S_{-3}(m) = \Delta S_{-3,0} - bm,$$

согласно которой энтропия активации актов распада полимерных капсул уменьшается линейно с увеличением концентрации m цепных звеньев ПЭО. При этом получают

$$k_{-3} = k_{-3,0} \exp([\Delta S_{-3,0} + bm]/R) \exp(-E_3/RT),$$

и уравнение (8) трансформируется к виду

$$[\text{Ant(sol)}] = K_{\text{ef}} m (k_3/k_{-3,0}) \times \exp(-\Delta S_{-3,0} + bm)/R \exp(E_3/RT). \quad (9)$$

В уравнение (9) входят множители $K_{\text{ef}} \exp(\Delta S_1/R) \times \exp(-\Delta H_1/RT)$, где $\Delta H_1 = 44900$ Дж/моль [10], и $k_3 = k_{3,0} \exp(-E_3/RT)$, E_3 и E_{-3} – энергии активации соответствующих стадий.

Представляя безразмерное отношение $k_{3,0}/k_{-3,0}$ формулой $\exp(\Delta S'_3/RT)$ и подставляя ее в уравнение (9), получаем

$$[\text{Ant(sol)}] = m \exp([\Delta S_0 + bm]/R) \exp(-\Delta H_2/RT), \quad (10)$$

где $\Delta S_0 = \Delta S_{\text{ef}} + \Delta S'_3 - \Delta S_{-3,0}$, $\Delta H_2 = \Delta H_1 + E_3 - E_{-3}$.

Как видно, теоретическое уравнение (10) тождественно феноменологическому уравнению (7). Это позволяет считать, что рассмотренная схема динамически равновесной сольбулизации Ant-молекул адекватно отражает физическую сущность данного равновесия.

В работе [6] для количественной характеристики сольбулизации использовали отношение c_s/c_0 . Это отношение (фактор сольбулизации) включает в себя сумму концентраций $c_s = (c_{\text{sol}} + c_{\text{aq}})$ ароматического углеводорода, связанного с молекулами полимера (c_{sol}) и несвязанного с ними (c_{aq}), а также концентрацию углеводорода c_0 , равновесно растворенного в воде в отсутствие полимера.

Формулы (7), (10) позволяют сопоставить фактор сольбулизации антрацена с факторами сольбулизации нафталина и дифенила, установленными в работе [6] для водных растворов ПЭО, крахмала, полиакриловой кислоты и поливинилпирролидона при 25°C в интервале концентраций $m \leq 0.5$ моль/л. При расчете c_s для антрацена при 25°C ($c_s = [\text{Ant(sol)}] + [\text{Ant(aq)}]$) использовали вместе с (7), (10) также формулы (3), (4) и значение $c_0 = 3.12 \times 10^{-7}$ М. Вычисленная таким образом зависимость c_s/c_0 для Ant-молекул представлена на рис. 5 (кривая 1). Здесь же нанесены кривые 2 (нафталин с ПЭО), 3 (нафталин с крахмалом), 4 (нафталин с полиакриловой кислотой), 6 (дифенил с ПЭО), которые были вычислены исходя из использованного в [6] закона Сеченова $\ln(c_s/c_0) = km$ и полученных там значений констант k . На том же рис. 5 графики 5 (нафталин с поливинилпирролидоном), 7 (дифенил с полиакриловой кислотой), 8 (дифенил с поливинилпирролидоном) представлены экспериментальными точками работы [6].

Из рис. 5 видно, что фактор сольбулизации Ant-молекул в растворах ПЭО имеет качественно такую же зависимость от концентрации m , как в случае нафталина и дифенила, вместе с тем, он несколько выше, чем для нафталина и дифенила.

Интересно, что в работе [6] получено количественное совпадение зависимостей c_s/c_0 от m для нафталина, сольбулизированного полиэтиленоксидом (рис. 5, кривая 2) и водорастворимым крахмалом (рис. 5, кривая 3). Это совпадение свидетельствует о таком же гидрофобном взаимодействии, что и в случае с ПЭО, независимо от наличия НО-групп на звеньях цепи крахмала.

Молекулы полиакриловой кислоты, включающие карбоксильные группы, тоже способные образовать водородные связи, обладают более сильным эффектом сольбулизации углеводов (рис. 5, кривые 4, 7). Наиболее эффективным сольбулизующим агентом является поливинилпирролидон, гибкая молекулярная цепь которого представляет собой замещенный углеводород (рис. 5, кривые 5, 8). Вероятно, сочетание значительной гидрофобности с высокой гибкостью

цепей в данном случае обеспечивает удачные стерические возможности для формирования полимерных капсул, иммобилизирующих нафталин и дифенил.

Следует отметить также, что гидрофобность и гибкость цепей способны увеличить вероятность агглютинации самих звеньев цепи друг с другом. Такая агглютинация звеньев при достаточно большой их концентрации вызывает рост локальной вязкости у структурирующегося геля. Не исключено, что по этой причине процессы сольубилизации (рис. 5, кривые 5, 8) не подчиняются уравнениям (7), (10).

Следует отметить, что отношение

$$c_s/c_0 = (c_{\text{sol}} + c_{\text{aq}})/c_0 = m\omega \exp(bm/R)/c_0 + c_{\text{aq}}/c_0, \quad (11)$$

где $\omega = \exp(\Delta S_0/R) \exp(-\Delta H_2/RT)$ имеет более общее значение по сравнению с уравнением Сеченова (1), которое получается из (11) как предельное при достаточно малых значениях b , m и ω/c_0 , когда $c_{\text{aq}}/c_0 \approx 1$, $(bm/R) < 1$, $m\omega \exp(bm/R)/c_0 < 1$. При этих условиях логарифм уравнения (11) трансформируется к виду $\ln(c_s/c_0) \approx \ln(1 + m\omega/c_0) \approx m\omega/c_0 = km$, совпадающему с уравнением (1).

Указанные соотношения выполняются в случае с Ant-молекулами достаточно хорошо в области значений $m \leq 0.08$ моль/кг, при этом $m\omega \exp(bm/R)/c_0 = 0.064$ и, как видно на рис. 5 (начало кривой 1), сумма $(1 + 0.064)$ практически совпадает с величиной, рассчитанной без указанных упрощений.

Что касается энергетики динамического равновесия сольубилизации Ant-молекул, то разность $E_3 - E_{-3} = \Delta H_2 - H_1 = 12100$ Дж/моль свидетельствует о наличии более высоких препятствий у актов распада гидратных капсул при Ant-молекулах и звеньях ПЭО (стадия с k_3) относительно актов высвобождения Ant-молекул из полимерных капсул в водную фазу (стадия с k_{-3}). Необходимые энергетические затраты должны покрываться за счет приращения энтропии. Действительно, экспериментальная величина ΔS_0 , соответствующая бесконечному разбавлению раствора ПЭО, полностью их компенсирует. Так, при 25 и 73°C значения $T\Delta S_0$ равны соответственно 19316 и 22427 Дж/моль и больше разности $E_3 - E_{-3}$.

В заключение следует отметить, что термоактивационный распад полимерной капсулы с выходом Ant-молекулы в водную фазу может идти не только путем одновременной атаки на капсулу нескольких молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$ с передачей необходимого энергетического импульса. Возможен и другой путь, связанный с возбуждением движений цепных сегментов при соударениях с молекулами H_2O . Можно предположить, что сегменты, выходящие из капсулы в виде бахромы, играют роль антенн, улавливающих энергию из окружающего теплового резервуара. Тепловая энергия, транс-

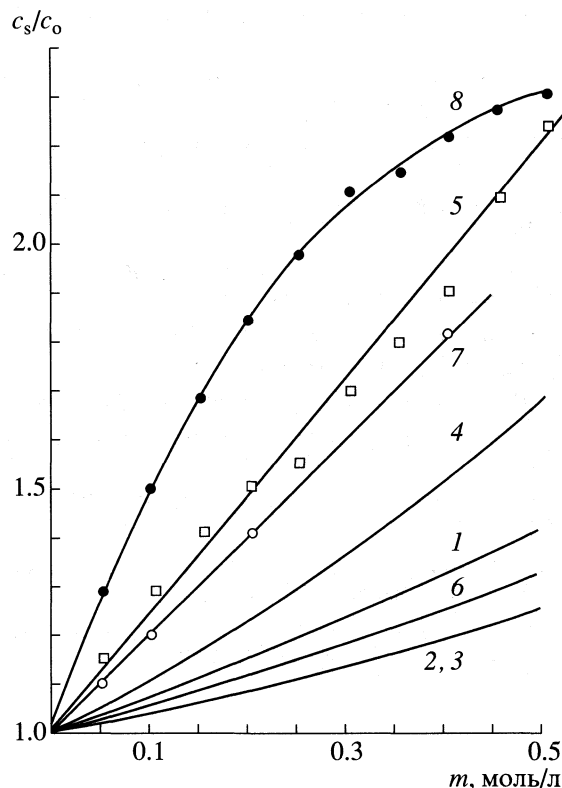


Рис. 5. Факторы сольубилизации молекул антрацена (1), нафталина (2–5) и дифенила (6–8) в водных растворах полиэтиленоксида (1, 2, 6), крахмала (3), полиакриловой кислоты (4, 7) и поливинилпирролидона (5, 8). Кривая 1 рассчитана с использованием уравнений (3)–(5), (7); кривые 2–4, 6 – с использованием уравнения Сеченова по данным [6].

формируясь в энергию собственных колебаний цепных сегментов, направляется по цепным отрезкам на капсулу и заставляет капсулу пульсировать с изменением размера [25]. При условии синхронного прихода на капсулу достаточного количества энергии, захваченной сегментами бахромчатого слоя от n молекул H_2O , капсула получает возможность раскрыться и освободить Ant-молекулу для выхода в водную фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Талмуд Д.А. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 4. С. 532.
2. Вольнская А.В., Измайлова В.Н., Пчелин В.А., Ямпольская Г.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1969. Т. 11А. № 11. С. 2509.
3. Головня Р.В., Юрьев В.П., Калистратова Е.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 288.
4. Теренина М.Б., Мишарина Т.А., Крикунова Н.И., Головня Р.В. // Там же. 2001. № 6. С. 988.
5. Теренина М.Б., Крикунова Н.И., Мишарина Т.А. // Там же. 2002. № 9. С. 1552.

6. Okubo T., Ise N. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 5. P. 1488.
7. Okubo T., Chen Sh.-X., Ise N. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 2. P. 397.
8. Long F.A., McDevit W.F. // Chem. Rev. 1952. V. 51. № 1. P. 119.
9. Намиот А.Ю. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 2. С. 225.
10. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 583.
11. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А. // Там же. В печати.
12. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
13. HyperChem. Computational Chemistry. Hypercube, Inc. 1996.
14. Liu K.J., Parsons J.L. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 5. P. 529.
15. Курс физической химии. Т. 1 / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1964. С. 229.
16. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
17. Баран А.А., Соломенцева И.М., Манк В.В., Куриленко О.Д. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 2. С. 363.
18. Топчиева И.Н. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 494.
19. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987.
20. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998.
21. Миттел К.Л., Мукерджи П. // Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. С. 22.
22. Калианасундарам К., Томас Дж.К. // Там же. С. 306.
23. Ненпер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986.
24. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
25. Mikheev Yu.A., Zaikov G.E. The Concept of Micellar-Sponge Nanophases in Chemical Physics of Polymers. Utrecht (The Netherlands); Boston: Brill Academic Publishers/VSP, 2004.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.665.666.24

АДДИТИВНАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТРИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

© 2006 г. И. В. Гарист, С. В. Петрова-Куминская, З. А. Филиппенко,
В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов

Могилевский государственный университет продовольствия

E-mail: ROGANOV@TUT.BY

Поступила в редакцию 01.04.2005 г.

Предложена инкрементная методика расчета термодинамических свойств алифатических триеновых углеводородов, основанная на заместительных процедурах и аддитивном учете 1,4- и 1,5-углерод-углеродных внутримолекулярных взаимодействий. Найдены численные значения параметров для оценки энтальпий образования газообразных алкатриенов при 298.15 К. Разработана методика определения величин термодинамических свойств сопряженных алкатриенов при произвольных температурах, основанная на аддитивном определении коэффициентов полиномов, описывающих температурные изменения свойств. Получены численные значения параметров для определения изобарных теплоемкостей, энтропий, приведенных энтальпий и энергий Гиббса сопряженных триеновых углеводородов в газовой фазе с точностью воспроизведения данных на уровне погрешностей измерительных методик. Выполнен термодинамический анализ перегруппировок 2,6-диметиллоктатриенов (изомеров аллооцимена). Определены составы равновесных газофазных смесей 14 алифатических терпенов при пяти температурах в интервале 298.15–1000 К.

В нашей работе [1] описаны результаты изучения термодинамики взаимной изомеризации 2,6-диметиллоктатриенов и определения термодинамических функций пяти метилзамещенных гексатриенов-1,3,5 по молекулярным и спектральным данным при 298.15–1000 К. В настоящей работе предложены аддитивные методики оценки термодинамических свойств алкатриенов при фиксированных и произвольных температурах в широких интервалах.

Аддитивные расчеты термодинамических свойств сопряженных алкатриенов при фиксированных температурах

Для оценки свойств сопряженных алкатриенов использована инкрементная методика, основанная на заместительных процедурах и прямом аддитивном учете 1,4-внутримолекулярных взаимодействий, предложенная и опробованная нами ранее [2–4] в расчетах свойств алифатических углеводородов различных классов.

При определении свойства P алканов методика включает в себя три инкремента замены водородных атомов в исходном n -алкане у первичного, вторичного и третичного углеродов на группу CH_3 (P_1 , P_2 и P_3) и аддитивный параметр P_{1-4} , учитывающий 1,4-взаимодействия внедряемого углерода с атомами углеродного скелета [2]. В качестве исходных соединений, на основе которых

“строится” углеродный скелет углеводорода, используются только n -алканы, из которых разветвленные углеводороды получают последовательной заменой водородных атомов на метильные группы [2]. В схему для алкенов [3], где исходным является соответствующий алкен-1, введены еще пять параметров: на замещение у первичного и вторичного sp^2 -гибридного углерода (P'_1 и P'_2), на 1,4-взаимодействие углеродов через двойную связь (P'_{1-4}) и параметры, учитывающие *цис-транс*-взаимодействия заместителей у двойной связи в случае, когда углероды с двойной связью имеют по одному заместителю ($P'_{\text{цис}}$ и $P'_{\text{транс}}$).

Структуры сопряженных алкадиенов “строятся” на основе бутадиена-1,3. При этом расчет свойств выполняется с использованием известных параметров для алканов и алкенов, а также параметров на замещение у внутренних атомов сопряженного фрагмента дивинила (P'') и учета 1,5-углерод-углеродных дестабилизирующих взаимодействий в диенах определенных структур (P'_{1-5}) [4], когда они присутствуют в обеих плоских конформациях рассматриваемого соединения. Для расчета свойств сопряженных триеновых углеводородов используются все указанные выше параметры (взаимодействия P'_{1-4} , $P'_{\text{цис}}$ и

ке расчета свойств алкатриенов при произвольных температурах в широких интервалах.

Аддитивные расчеты термодинамических свойств сопряженных алкатриенов при произвольных температурах в широких интервалах

При изучении термодинамических свойств алифатических диеновых углеводородов [4] нами предложена методика, в которой величины свойств в широких температурных интервалах при произвольных температурах находятся из температурных полиномов этих свойств, численные значения коэффициентов которых определяются аддитивными методами. Для определения значений коэффициентов полиномов типа

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_jx^j \quad (1)$$

была использована простая инкрементная схема, основанная на заместительных процедурах и прямом аддитивном учете 1,4-внутримолекулярных взаимодействий. Сформирована совокупность параметров и найдены их численные значения для определения коэффициентов a_0, a_1, a_2 и a_3 полиномов, описывающих зависимость теплоемкости, абсолютной энтропии и приведенных энтальпий и энергий Гиббса алкадиенов от температуры в интервале 298.15–1000 К [4].

Для оценки величин термодинамических свойств сопряженных алкатриенов при произвольных температурах может быть использована аналогичная аддитивная методика с заменой параметров соединения-основы (дивинила) [4] на параметры для *цис*- и *транс*-гексатриенов-1,3,5. Тогда уравнение зависимости свойства P алкатриена от температуры, выражаемое полиномом (1), имеет вид:

$$P(T) = \sum_{a=0}^j \left[(P_{ГТ})_a + \sum_{i=1}^3 n_i(P_i)_a + m(P_{1-4})_a + k(P_{1-5})_a \right] T^a,$$

где $(P_{ГТ})_a$ – парциальный вклад гексатриена-1,3,5 (*цис*- или *транс*-) в соответствующий коэффициент полинома; $(P_i)_a$ – парциальный вклад в соответствующий коэффициент полинома внедряемой СН_3 -группы в алканных, алкениных и диеновых фрагментах молекул алкатриенов; $i = 1, 2, 3$ – первичность, вторичность, третичность атома углерода, у которого происходит замещение; $(P_{1-4})_a$ и $(P_{1-5})_a$ – парциальные вклады 1,4-углерод-углеродных взаимодействий в алканных фрагментах молекул, *цис*- и *транс*- и через двойную связь в алкениных и триеновых фрагментах молекул и 1,5-взаимодействий в триенах; n_i, m, k – соответственно числа инкрементов и параметров 1,4- и 1,5-

Таблица 3. Величины парциальных вкладов $(P_{ГТ})_a$ *цис*- и *транс*-гексатриенов-1,3,5 для расчета коэффициентов температурных полиномов (1) свойств алкатриенов в интервале 298.15–1000 К, идеальный газ

Изомер	a_0	$a_1 \times 10^2$	$-a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10^8$
теплоемкость C_p°				
<i>транс</i> -	-10.03	60.72	5.66	21.18
<i>цис</i> -	-15.98	51.98	3.57	9.95
“существенная энтропия” S_m^*				
<i>транс</i> -	189.84	56.18	2.63	6.91
<i>цис</i> -	215.23	43.10	1.02	0.57
приведенная энтальпия $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$				
<i>транс</i> -	31.21	18.81	0.53	-0.39
<i>цис</i> -	21.65	15.83	0.05	-2.03
приведенная энергия Гиббса Φ_m°				
<i>транс</i> -	158.63	37.37	2.10	7.30
<i>цис</i> -	193.58	27.27	0.97	2.60

взаимодействий каждого вида; $a = 0, 1, 2, 3, \dots, j$ для полинома степени j .

Численные значения всех параметров за исключением $(P_{ГТ})_a$ известны, они найдены ранее в расчетах свойств алканов, алкенов и алкадиенов [4, 8]. Парциальные вклады *цис*- и *транс*-гексатриенов-1,3,5, $(P_{ГТ})_a$ определены методом наименьших квадратов по полученным нами ранее на основе молекулярных и спектральных данных величинам термодинамических функций *транс*-2-метилгексатриена-1,3,5, *транс*-3-метилгексатриена-1,3,5, *транс, транс*-гептатриена-1,3,5, *транс, транс, транс*-октатриена-2,4,6 и 2,5-диметилгексатриена-1,3,5 в интервале 298.15–1000К и энтропиям реакций изомеризации 2,6-диметилгексатриенов при 560 К из экспериментальных исследований [1]. В случае энтропии полиномы отражали температурные изменения так называемой “существенной” энтропии

$$S_m^* = S_m - \Delta S_{см} + R \ln \sigma,$$

где $\Delta S_{см} = R \ln 2^n$ – энтропия смешения энантиомеров (n – число элементов хиральности), σ – полное вращательное число симметрии молекулы. Численные значения парциальных вкладов в коэффициенты полиномов для *цис*- и *транс*-гексатриенов-1,3,5 (параметры $(P_{ГТ})_a$) по различным свойствам приведены в табл. 3. Средняя точность воспроизведения величин свойств алкатриенов в широких температурных интервалах находится

Таблица 4. Величины энтальпий образования (кДж/моль), энтропий (Дж/моль К) при 298.15 К и составы равновесных смесей изомеров аллооцимена в интервале 298.15 – 700 К газовой фазы

№ п/п	Соединение	$\Delta_f H_m^\circ$	S_m°	Составы равновесных смесей				
				298.15 К	400 К	500 К	600 К	700 К
1	2,6-Диметиллоктатриен-2, <i>транс</i> -4, <i>транс</i> -6, (<i>транс</i> -аллооцимен)	37.18	470.90	60.1	51.0	43.2	36.5	31.6
2	2,6-Диметиллоктатриен-2, <i>цис</i> -4, <i>цис</i> -6	59.54	474.13	1.1×10^{-2}	0.1	0.2	0.4	0.6
3	2,6-Диметиллоктатриен-2, <i>цис</i> -4, <i>транс</i> -6	55.44	469.93	3.4×10^{-2}	0.2	0.4	0.7	1.0
4	2,6-Диметиллоктатриен-2 <i>транс</i> -4, <i>цис</i> -6 (<i>цис</i> -аллооцимен)	38.25	475.11	33.1	31.4	28.2	25.0	22.3
5	2,6-Диметиллоктатриен-1, <i>цис</i> -3, <i>цис</i> -5	69.84	474.42	1.7×10^{-4}	4.0×10^{-3}	2.1×10^{-2}	0.1	0.1
6	2,6-Диметиллоктатриен-1, <i>транс</i> -3, <i>транс</i> -5	46.52	475.39	3.1	7.0	10.6	13.2	15.2
7	2,6-Диметиллоктатриен-1, <i>цис</i> -3, <i>транс</i> -5	69.84	474.42	1.7×10^{-4}	4.0×10^{-3}	2.1×10^{-2}	0.1	0.1
8	2,6-Диметиллоктатриен-1, <i>транс</i> -3, <i>цис</i> -5	48.50	475.39	1.5	4.1	6.9	9.4	11.4
9	2,6-Диметиллоктатриен-7, <i>цис</i> -3, <i>цис</i> -5	60.74	472.97	5.7×10^{-3}	4.3×10^{-2}	0.1	0.2	0.3
10	3,7-Диметиллоктатриен-1, <i>транс</i> -3, <i>транс</i> -5	52.04	469.74	0.1	0.5	0.9	1.3	1.4
11	3,7-Диметиллоктатриен-1, <i>транс</i> -3, <i>цис</i> -5	56.14	473.95	4.1×10^{-2}	0.2	0.4	0.7	0.9
12	3,7-Диметиллоктатриен-1, <i>цис</i> -3, <i>транс</i> -5	56.64	468.77	1.8×10^{-2}	0.1	0.2	0.4	0.5
13	6-Метил-2-этилгептатриен-1, <i>цис</i> -3,5	69.84	474.42	1.7×10^{-4}	4.0×10^{-3}	2.1×10^{-2}	0.1	0.1
14	6-Метил-2-этилгептатриен-1, <i>транс</i> -3,5	48.28	475.39	2.0	5.3	8.8	11.9	14.5

на уровне: $C_p^\circ - \pm 2.5$; $S_p^\circ - \pm 1.8$; $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T - \pm 1.7$;
 $\Phi_m^\circ = [G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T - \pm 1.6$ Дж моль⁻¹ К⁻¹.

Термодинамический анализ перегруппировок алифатических терпенов

Процессы изомеризации терпенов лежат в основе многих технологий их получения и переработки. Например, при термической изомеризации пиненов, используемой для получения терпеновых углеводородов, образуются три группы изомеров ментанового, пироненового и аллооцименного рядов. В работе [9] нами был выполнен термодинамический анализ изомеризационных превращений 32 монотерпенов, перерабатываемых лесохимической, фармацевтической и парфюмерной промышленностью, с определением состава их равновесных смесей и проведением его температурного мониторинга.

Результаты термодинамического анализа определили ориентиры для выбора условий осуществления конкретных реакций. Для расчета констант равновесия перегруппировок алифатических терпенов необходимые термодинамические данные по энтальпиям образования, энтропиям и

теплоемкостям веществ были найдены [9] методом групповых вкладов с аддитивными параметрами 1969 г. [10], которые позднее частично, например, для энтальпий образования, подверглись корректировке [5]. Разработка методики аддитивных расчетов термодинамических свойств алкатриенов при различных температурах в их широких интервалах дает возможность более корректной оценки термодинамических характеристик алифатических терпенов.

Составы равновесных смесей 14 полностью сопряженных 2,6-диметиллоктатриенов (изомеров аллооцимена) определены при пяти температурах в интервале 298.15–700 К для газовой фазы (табл. 4). В качестве ключевого соединения принят 2,6-диметиллоктатриен-2, *транс*-4, *транс*-6, (*транс*-аллооцимен); температурные полиномы свойств, коэффициенты которых найдены по параметрам из [4] и табл. 3, имеют для него следующий вид:

$$C_p^\circ(T) = -12.26 + 99.19 \times 10^{-2}T - 7.77 \times 10^{-4}T^2 + 25.91 \times 10^{-8}T^3,$$

$$S_m^*(T) = 261.57 + 90.66 \times 10^{-2}T - 2.87 \times 10^{-4}T^2 + 4.07 \times 10^{-8}T^3,$$

$$\begin{aligned} (H_T^\circ - H_0^\circ)/T &= 27.52 + 40.85 \times 10^{-2}T - \\ &- 1.80 \times 10^{-4}T^2 + 4.02 \times 10^{-8}T^3, \\ \Phi_m^\circ(T) &= 197.51 + 49.81 \times 10^{-2}T - \\ &- 1.07 \times 10^{-4}T^2 + 0.05 \times 10^{-8}T^3, \\ \Delta_f H_m^\circ(T) &= 70.54 - 13.56 \times 10^{-2}T + \\ &+ 0.81 \times 10^{-4}T^2 - 0.63 \times 10^{-8}T^3, \\ \Delta_f G_m^\circ(T) &= 38.34 + 57.13 \times 10^{-2}T + \\ &+ 0.68 \times 10^{-4}T^2 - 1.60 \times 10^{-8}T^3. \end{aligned}$$

С использованием описанных выше методик определения термодинамических свойств сопряженных триеновых углеводородов при фиксированных и произвольных температурах в широких интервалах для пяти температур в интервале 298.15–700 К найдены энтальпии образования, абсолютные энтропии, изобарные теплоемкости и на этой основе – составы равновесных смесей терпеновых углеводородов, полностью сопряженных изомеров аллооцимена (2,6-диметиллоктатриенов).

Энтальпии образования соединений № 1, 2, 3, 5, 7, 9–13 (табл. 4) при различных температурах оценены с участием вычисленных по инкрементной методике для фиксированных температур значений $\Delta_f H_m^\circ$ (г, 298.15) и величин приведенных функций $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$, полученных из температурных полиномов, коэффициенты которых определены по данным [4] и табл. 3 для этих углеводородов и известным [11] их значениям для элементов. Абсолютные энтропии этих веществ $S_m^\circ(T)$ при пяти температурах получены по описанной выше полуэмпирической методике из температурных полиномов для значений “существенных” энтропий. Для соединений № 4, 6, 8, 14 энтальпии образования и абсолютные энтропии при 560 К найдены комбинированием величин $\Delta_f H_m^\circ$ и S_m° вещества № 1 при 560 К и энтальпий и энтропий изомеризации его в эти соединения из выполненных нами ранее [1] экспериментальных исследований равновесий их взаимных изомерных переходов. Значения теплоемкостей указанных соединений, необходимые для экстраполяции $\Delta_f H_m^\circ$ и S_m° соединений на другие температуры, получены из температурных полиномов по данным [4] и табл. 3.

С использованием полученной термодинамической информации по энтальпиям образования и абсолютным энтропиям веществ вычислены константы равновесия K_p для 13 параллельных реакций изомеризации 2,6-диметиллоктатриена-2, *транс*-4, *транс*-6 (*транс*-аллооцимена – № 1 в табл. 4) в другие сопряженные алкатриены при

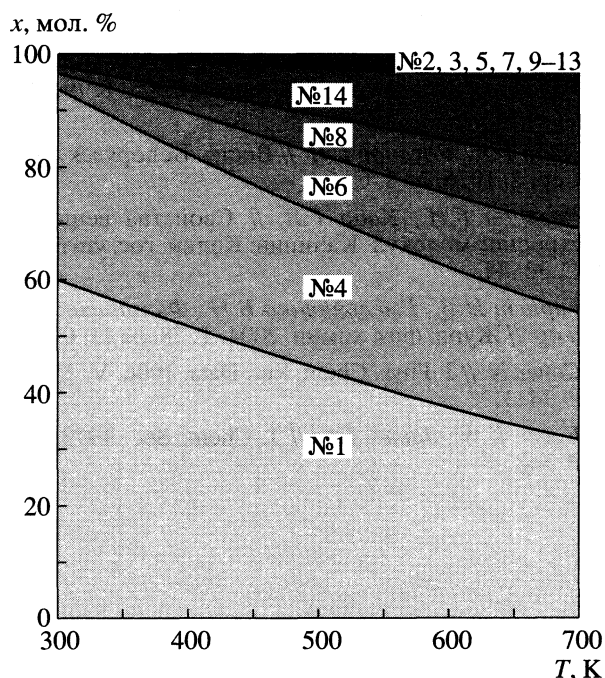


Диаграмма составов равновесных смесей (x) сопряженных изомерных 2,6-диметиллоктатриенов в интервале 300–700 К; нумерация соединений соответствует табл. 4.

пяти температурах, и по методике [12] найдены составы равновесных смесей 14 алифатических монотерпенов в интервале 298.15–700 К. Величины энтальпий образования и абсолютных энтропий веществ при 298.15 К, а также составы равновесных смесей изомеров при различных температурах приведены в табл. 4. Диаграмма равновесного распределения сопряженных изомерных 2,6-диметиллоктатриенов представлена на рисунке.

Анализ данных табл. 4 и рисунка показывает, что среди полностью сопряженных изомеров аллооцимена в рассматриваемом интервале температур наиболее стабильны пять изомеров: № 1, 4, 6, 8 и 14; их суммарное содержание в равновесной смеси изменяется от 99.8 при 298.15 К до ≈95% при 700 К с преобладанием *транс*- и *цис*-аллооцименов (№ 1 и 4): 93.3 и 56.8% (в пересчете на смесь этих пяти соединений) при 298.15 и 700 К соответственно.

Термодинамическая дестабилизация изомеров № 2, 3, 5, 7, 13 происходит в основном из-за наличия в их молекулах сильного внутримолекулярного 1,5-углерод-углеродного взаимодействия [13]. Малое содержание в смеси изомеров № 10 и 12 обусловлено относительно низкой степенью алкильного замещения углеродов с двойной связью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарист И.В., Столярова Л.Г., Емельяненко В.Н., Роганов Г.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1764.
2. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н. // Вестн. Белорусск. ун-та. Сер. 2. 1976. № 3. С. 6.
3. Роганов Г.Н., Кабо Г.Я. // Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Калин. гос. ун-т, 1982. С. 32–34.
4. Гарист И.В., Емельяненко В.Н., Филиппенко З.А. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1931.
5. Cohen N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.
6. Egger K.W., James T.L. // J. Chem. Soc. 1973. № 2. P. 348.
7. Roth W.R., Adamczak O., Breuckmann R. et al. // Chem. Ber. 1991. B. 124. S. 2499.
8. Емельяненко В.Н., Роганов Г.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1543.
9. Гарист И.В., Петрова-Куминская С.В., Филиппенко З.А. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 397.
10. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
11. Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. V. 1. Thermodynamics Research Center. College Station: Texas, USA (TRC Data Series), 1994.
12. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М.: Высш. школа, 1974. 288 с.
13. Петрова-Куминская С.В., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 485.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ Ba_2SrUO_6

© 2006 г. Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев,
Ю. С. Сажина, М. Н. Марочкина

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 25.05.2005 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К кристаллического Ba_2SrUO_6 (-2940.0 ± 8.5 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 8–330 К для данного соединения изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции. Вычислены его стандартные энтропия (-558.6 ± 2.1 Дж/(моль К)) и функция Гиббса (-2773.5 ± 9.0 кДж/моль) образования при 298.15 К.

Структурная информация о дибарийстронций-уран(VI) оксиде представлена в работе [1], в то время как результаты прямых калориметрических исследований данного соединения в литературе отсутствуют. По данным порошковой нейтронографии [1], соединение Ba_2SrUO_6 имеет каркасное строение и относится к структурному семейству перовскита. Каркас построен из полиэдров урана и стронция в виде октаэдров, сочлененных по общим вершинам, и кубооктаэдров BaO_{12} , формирующихся в полостях структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемого соединения осуществляли путем реакции в твердой фазе соответствующих оксидов щелочно-земельных элементов, полученных путем разложения нитратов, с оксидом урана(VI). Все используемые реактивы квалификации не ниже "х. ч." охарактеризованы дифракционным методом. Механическую смесь оксидов в стехиометрическом соотношении постадийно прокаливали при 800°C (3 ч), 1100°C (3 ч) и 1280°C (20 ч). После каждой стадии проводили диспергирование образующейся шихты в агатовой ступке.

Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, FeK_{α} -излучение. Индексирование рентгенограммы соединения выполняли в моноклинных осях. Вычисленные параметры элементарной ячейки Ba_2SrUO_6 согласуются с литературными [1] и равны: $a = 6.263(2)$, $b = 6.288(5)$, $c = 8.573(6)$ Å, $\beta = 89.1(1)^\circ$.

Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [2]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тefлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5$ см³), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40$ см³) с раствором хлороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали термометром Бекмана. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос. ч." в бидистиллированной воде. Энтальпия растворения KCl (0.2 М) составила $\Delta_r H^\circ(298) = 17.53 \pm 0.04$ кДж/моль. Суммарная по-

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения Ba_2SrUO_6 в 1 М растворе хлороводородной кислоты, $T = 298.15$ К

m , г	$\Delta t_{оп}$, К	Δt_n , К	q , Дж	C , Дж/К	$-\Delta_r h^\circ(298 \text{ К})$, Дж	$-\Delta_r H^\circ(298 \text{ К})$, кДж/моль
0.05100	0.145	0.107	29.19	272.8	39.56	540.1
0.05220	0.148	0.110	29.19	265.4	39.28	523.9
0.05245	0.148	0.108	29.19	270.3	40.00	531.0

Обозначения: m – масса вещества; $\Delta t_{оп}$ – подъем температуры в результате химической реакции; Δt_n – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель; q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель; C – энергетический эквивалент калориметрической системы; $\Delta_r h^\circ(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества.

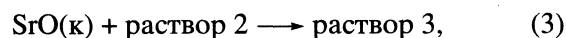
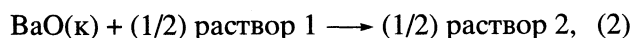
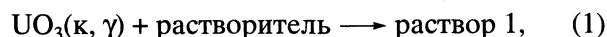
Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 1 М хлороводородной кислоты при 298.15 К (кДж/моль)

Реакция	$-\Delta_f H^\circ(298)$	$-\Delta_f H^\circ_{cp}$
(1)	63.0; 61.9; 60.2	61.7 ± 0.8
(2)	199.2; 189.8; 192.4	193.8 ± 2.8
(3)	111.5; 115.0; 109.6	112.0 ± 1.4
(4)	540.1; 523.9; 531.0	531.7 ± 4.7

грешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты определения энтальпии растворения Ba_2SrUO_6 в 1 М водном растворе хлороводородной кислоты при 298.15 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета стандартной энтальпии образования Ba_2SrUO_6 была выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 К определяли энтальпии реакций следующих соединений с 1 М хлороводородной кислотой (табл. 2):



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

Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости кристаллического Ba_2SrUO_6 (Дж/(моль К))

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 1		Серия 1		Серия 3		Серия 5	
7.62	0.8963	63.60	80.08	153.82	165.8	217.09	198.5
8.21	0.5982	66.29	83.43	157.38	169.1	221.21	200.0
9.00	1.127	70.01	89.06	160.93	170.9	225.33	201.6
9.69	1.354	75.99	95.81	164.49	173.2	229.44	203.3
10.37	1.568	78.22	98.66	169.10	175.9	233.55	204.5
11.04	2.342	Серия 2		175.21	179.4	237.65	206.0
11.76	2.624	81.01	102.8	178.76	180.7	252.30	210.7
12.65	2.775	83.38	104.9	182.32	182.5	256.36	212.1
13.67	3.352	85.77	107.4	185.87	184.4	260.43	213.2
14.67	4.233	88.15	110.1	189.43	186.0	264.50	214.4
15.69	5.233	90.54	112.7	192.99	187.7	268.55	215.4
16.76	6.222	92.92	115.2	196.55	189.7	272.60	216.2
17.80	7.678	95.30	117.7	200.11	191.4	276.64	217.3
18.85	9.134	97.68	120.0	203.96	192.9	280.67	218.5
19.93	10.44	100.06	122.7	208.10	194.7	Серия 6	
22.98	13.70	103.02	125.4	212.22	196.4	285.75	220.7
26.60	20.29	106.56	129.1	216.35	198.3	289.73	221.6
30.19	27.05	110.12	132.3	220.48	199.8	293.70	222.5
33.81	33.50	113.68	134.9	230.65	204.3	297.65	223.6
37.45	39.65	117.23	138.2	234.74	205.5	301.59	224.6
41.10	45.59	124.34	144.4	238.85	207.0	305.51	225.6
44.13	50.48	127.90	147.3	242.95	208.2	Серия 7	
46.49	54.05	131.45	149.7	247.04	209.9	312.04	225.5
49.03	57.88	135.02	152.9	Серия 4		315.93	226.9
51.57	62.39	138.55	155.8	204.70	193.2	319.84	227.9
54.10	67.40	142.12	158.1	208.83	195.0	323.72	229.3
57.58	71.25	145.69	160.8	212.96	196.7	327.61	230.3
60.47	76.75	146.67	161.7			331.47	231.1

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического Ba₂SrUO₆

T, K	$C_p^\circ,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.203	0.0003	0.0677	0.000085
10	1.573	0.0040	0.5359	0.001349
15	4.950	0.01960	1.752	0.006694
20	10.37	0.0562	3.823	0.02025
25	17.91	0.1178	6.526	0.04537
30	26.46	0.2282	10.53	0.08773
35	35.50	0.383	15.28	0.1518
40	43.94	0.5821	20.59	0.2417
45	51.69	0.8214	26.23	0.3588
50	59.62	1.099	32.08	0.5045
60	76.12	1.782	44.48	0.8867
70	90.55	2.615	57.29	1.395
80	103.9	3.586	70.24	2.033
90	111.6	4.665	82.94	2.800
100	122.6	5.837	95.28	3.691
110	132.0	7.112	107.4	4.705
120	140.5	8.475	119.3	5.838
130	148.9	9.922	130.9	7.089
140	156.8	11.45	142.2	8.455
150	163.4	13.05	153.2	9.932
160	169.9	14.72	164.0	11.52
170	176.1	16.45	174.5	13.21
180	181.5	18.24	184.7	15.01
190	186.4	20.08	194.6	16.90
200	191.0	21.97	204.3	18.90
210	195.5	23.90	213.7	20.99
220	199.7	25.87	222.9	23.17
230	203.6	27.89	231.9	25.45
240	207.1	29.94	240.6	27.81
250	210.2	32.03	249.2	30.26
260	213.1	34.15	257.5	32.79
270	215.9	36.29	265.6	35.41
273.15	216.8	36.97	268.1	36.25
280	218.7	38.47	273.5	38.10
290	221.5	40.67	281.2	40.88
298.15	223.7	42.48	287.4	43.19
300	224.2	42.90	288.7	43.73
310	226.3	45.15	296.1	46.65
320	228.1	47.42	303.3	49.65
330	230.7	49.71	310.4	52.72
332	231.5	50.18	311.8	53.34



энтальпия которой по закону Гесса равна:

$$\Delta_r H_5^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K}) + 2\Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ(298 \text{ K}) - \\ - \Delta_r H_4^\circ(298 \text{ K}) = -29.6 \pm 7.5 \text{ кДж/моль.}$$

По величине $\Delta_r H_5^\circ(298 \text{ K})$ и известным энтальпиям образования кристаллических BaO (-548.1 ± 2.1 кДж/моль) [3], SrO (-590.5 ± 1.0 кДж/моль) [3], $\text{UO}_3(\gamma)$ (-1223.8 ± 1.2 кДж/моль) [4] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 К кристаллического Ba_2SrUO_6 : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, \text{Ba}_2\text{SrUO}_6, \kappa) = -2940.0 \pm 8.5$ кДж/моль.

Теплоемкость и термодинамические функции Ba_2SrUO_6 . Для изучения температурной зависимости теплоемкости в области 8–330 К использовали полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр [5]. По результатам калибровок и проверок калориметра выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах находится в пределах 2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и становится равной 0.2% при $T > 40$ К. Разброс экспериментальных значений теплоемкости исследуемого вещества относительно усредняющей кривой в соответствующих областях температур не превышал погрешности измерений. В семи сериях получено 107 экспериментальных значений теплоемкости для дибарийстронцийуран(VI) оксида (табл. 3), которая возрастает в интервале 8–330 К, не проявляя видимых аномалий. Теплоемкость в интервале 0–8 К получена экстраполяцией экспериментальных данных по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

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

где D – символ функции Дебая, $n = 3$ и $\Theta_D = 106.18$ К – специально подобранные параметры. Коэффициенты в этом уравнении подбирали таким образом, чтобы оно описывало теплоемкость вещества в интервале 8–12 К с погрешностью, не превышающей 2%. В табл. 4 приведены термодинамические функции Ba_2SrUO_6 в изученной области температур. Энтальпии нагревания и абсолютные энтропии вычислены численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ =$

$= f(\ln T)$, функция Гиббса нагревания – по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

По полученной величине $S^\circ(298.15 \text{ K})$ и соответствующим абсолютным энтропиям простых веществ (62.47 ± 0.42 Ba [3], 55.69 ± 0.21 Sr [3], 50.21 ± 0.17 U [4], 205.037 ± 0.033 Дж/(моль К) O_2 [4]) вычисляли стандартную энтропию образования изученного соединения при 298.15 К: $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}, \text{Ba}_2\text{SrUO}_6, \kappa) = -558.6 \pm 2.1$ Дж/(моль К), которую вместе со стандартной энтальпией образования использовали для расчета стандартной функции Гиббса образования Ba_2SrUO_6 : $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}, \text{Ba}_2\text{SrUO}_6, \kappa) = -2773.5 \pm 9.0$ кДж/моль.

Полученные и литературные данные [3, 4] позволили вычислить стандартные термодинамические функции ($\Delta_r S_5^\circ(298 \text{ K})$ и $\Delta_r G_5^\circ(298 \text{ K})$) реакции (5) образования из оксидов кристаллического Ba_2SrUO_6 , соответственно равные -10.4 ± 2.2 Дж/(моль К) и -26.5 ± 9.5 кДж/моль.

Результаты показывают, что реакция синтеза дибарийстронцийуран(VI) оксида протекает экзотермически и идет в основном за счет энтальпийного вклада в функции Гиббса реакции.

Таким образом, нами впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и синтеза Ba_2SrUO_6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groen W.A., Ijdo D.J.W. // Acta Crystallographica C. 1987. V. 43. P. 1033.
2. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184–197.
3. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1979. Вып. IX. 574 с.
4. Codata Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 7. № 1. P. 1–3.
5. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31.031:678.746.523

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2006 г. А. В. Маркин*, Н. Н. Смирнова*, И. Е. Боронина*, О. В. Назарова**

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

**Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 12.07.2005 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и динамической сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости звездообразного фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона в области 6–390 К. Выявлены и определены температурные интервалы и термодинамические характеристики превращений. Проанализирована низкотемпературная зависимость теплоемкости изученного образца на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. По полученным данным вычислены стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона для области от $T \rightarrow 0$ до 390 К. Рассчитаны при 298.15 К стандартные энтропия образования изученного полимера из простых веществ и энтропия его синтеза из поли-N-винилпирролидона и фуллерита C_{60} . Проведено сравнение термодинамических характеристик фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона и полимера-аналога, не содержащего C_{60} .

Фуллерены занимают устойчивую позицию в современной науке благодаря их уникальной структуре и широкому спектру разнообразных свойств. Весьма перспективным и актуальным является изучение синтеза и физико-химических свойств фуллеренсодержащих полимеров (ФП) [1–3], среди которых отдельно выделяют звездообразные макромолекулы с фуллереновым ядром [3–5]. Они представляют интерес как вещества супрамолекулярной структуры, обладающие потенциально ценными физико-химическими и биологическими свойствами [6].

Несмотря на интенсивное развитие работ по синтезу и исследованию физико-химических свойств [5, 7, 8] соединений поли-N-винилпирролидона (ПВП) с фуллереном C_{60} – ПВП- C_{60} , в литературе отсутствуют какие-либо сведения об изучении их термодинамических свойств. Однако они необходимы для расчетов термодинамических характеристик процессов с их участием, а также с целью выявления степени и характера влияния фуллерена C_{60} при введении его в состав полимера.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости образца ПВП- C_{60} в области 6–390 К, выявление возможных физических превращений при его нагревании и охлаждении и оценка их термодинамических характеристик, расчет по полученным данным стандартных термодинамических функций в интервале от $T \rightarrow 0$ до 390 К, а также стан-

дартной энтропии его образования из простых веществ при 298.15 К и энтропии гипотетической реакции синтеза ПВП- C_{60} из ПВП и C_{60} при тех же условиях; сравнение термодинамических свойств ПВП- C_{60} и исходного ПВП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. Исходный полимер поли-N-винилпирролидон, макромолекулы которого содержат одну концевую аминогруппу (ПВП- NH_2), получали методом радикальной полимеризации N-винилпирролидона в присутствии аминоксодержащего меркаптана (цистеамин гидрохлорида) [9]. Исследованный образец фуллеренсодержащего полимера ПВП- C_{60} синтезировали в растворе при комнатной температуре путем взаимодействия ПВП- NH_2 с фуллеритом C_{60} (содержание основного вещества 99.98 мас. %) [7, 8]. По данным тонкослойной хроматографии, УФ-спектроскопии [7, 8] и калориметрии (результаты настоящей работы) установлено, что в образце отсутствовал свободный (ковалентно не связанный) фуллерен C_{60} . Синтезированный образец ПВП- C_{60} предварительно подвергали лиофильной сушке [8].

Молекулярную массу образца ПВП- C_{60} $M = 35700$ определяли вискозиметрически в 0.1 М CH_3COONa при 298.15 К. По данным диффузионно-седиментационного анализа [7, 8], изученный образец ПВП- C_{60} содержал 60 мас. % непрореа-

гировавшего ПВП и 40 мас. % его фуллеренсодержащего производного. В дальнейшем обозначим образец 100% фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона как ПВП-С₆₀*. Он представлял собой звездообразную полимерную структуру с фуллереновым ядром и десятью “ПВП-нитями”, ковалентно связанными с одной молекулой С₆₀. Число связанных полимерных “нитей”, приходящихся на одну фуллереновую молекулу, определяли методами диффузионной седиментации [7, 8]. Диффузионно-седиментационные исследования образца проводили на диффузомере Цветкова [10] и аналитических ультрацентрифугах MOM 3180 (I) и Beckman XLI (II) [10].

Калориметрическим методом нами установлено, что изученный образец ПВП-С₆₀ содержал 1.28 мас.% адсорбированной воды и был аморфным во всей изученной области температур. Для дальнейших расчетов полагали, что свойства изученного образца ПВП-С₆₀ аддитивны относительно свойств его составляющих – ПВП и ПВП-С₆₀*. В этом предположении вычисляли стандартные термодинамические функции ПВП-С₆₀*. Молярную массу изученного образца M (ПВП-С₆₀) = 111.48 г/моль определяли по уравнению:

$$M(\text{ПВП-С}_{60}) = x_1 M(\text{ПВП}) + x_2 M(\text{ПВП-С}_{60}^*), \quad (1)$$

где $x_1 = 0.6018$ и $x_2 = 0.3982$ – мольные доли поли-N-винилпирролидона и его фуллеренсодержащего производного соответственно. Молярная масса ПВП-С₆₀* (111.99 г/моль) оценивалась по уравнению:

$$M(\text{ПВП-С}_{60}^*) = x'_1 M(\text{ПВП}) + x'_2 M(\text{С}_{60}), \quad (2)$$

где $x'_1 = 0.9986$ и $x'_2 = 0.0014$ – мольные доли поли-N-винилпирролидона и фуллерена С₆₀ в фуллеренсодержащей части образца, они определены в работе [8].

Брутто-формула условного мономерного звена ПВП-С₆₀* с $M = 111.99$ г/моль С_{6.08}Н_{8.99}О_{1.00}Н_{1.00}, для него сделаны все последующие расчеты.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости и температур физических превращений образца ПВП-С₆₀ в области 6–340 К применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (п. Менделеево Московской области). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [11, 12]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли измерениями C_p° эталонных образцов особо чистой меди, корунда и бензойной кислоты марки

К-2. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать значения C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–340 К; измерять температуры физических превращений с погрешностью около ± 0.01 К.

В области 320–390 К для изучения $C_p^\circ = f(T)$, температур и энтальпий превращений использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр (АДКТТМ) [13, 14]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ во всем интервале температур, температур превращений – с погрешностью не более ± 0.5 К и энтальпий переходов $\pm 1\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Теплоемкость образца ПВП-С₆₀ изучали в интервале от 6 до 388 К. Массы его, помещенные в калориметрические ампулы адиабатического вакуумного и динамического калориметров, составляли 0.3296×10^{-3} и 0.3031×10^{-3} кг соответственно. В двух сериях, отражающих последовательность измерений C_p° в области 6–340 К в адиабатическом вакуумном калориметре, получено 155 экспериментальных значений C_p° для исходного содержащего адсорбированную воду образца ПВП-С₆₀; измерения C_p° в области 320–388 К осуществляли в динамическом калориметре при средней скорости нагрева ампулы с веществом 0.025 К/с. Все экспериментальные значения C_p° представлены в табл. 1. При изучении C_p° в области 320–350 К условия измерений подбирали так, чтобы в указанном интервале температур значения C_p° , полученные в адиабатическом и динамическом калориметрах, совпадали с погрешностью около $\pm 0.5\%$. Теплоемкость исследуемого образца всюду составляла от 25 до 50% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов с помощью специальных компьютерных программ так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) образца фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона ($M = 111.48$ г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		47.69	31.13	113.65	67.56	187.95	101.4	260.96	140.0	327.24	187.7	358.8	401.2	342.0	223.7
6.02	0.435	50.23	33.12	116.14	68.25	190.39	102.2	263.30	141.1	329.32	189.1	360.1	360.6	343.7	232.0
6.78	0.612	52.77	35.10	118.64	69.82	192.83	103.5	265.62	142.7	331.40	191.7	360.8	346.2	345.7	239.8
7.50	0.948	55.31	36.93	121.12	70.87	195.26	104.9	267.95	144.0	333.48	193.5	361.1	339.9	347.6	245.7
8.16	1.47	57.84	38.25	123.98	72.07	197.69	106.2	270.27	145.6	335.70	196.2	362.4	319.1	349.6	250.4
8.76	1.77	60.38	40.02	126.64	73.74	200.11	107.3	272.57	147.6	337.60	199.2	363.0	308.6	351.3	253.2
9.34	2.08	62.99	41.36	129.12	74.40	202.58	108.5	274.87	148.3	339.64	201.3	363.9	293.0	353.2	254.8
9.90	2.40	65.52	43.03	131.59	75.74	205.00	109.7	277.17	149.5	Серия 3		366.3	264.0	355.1	255.9
10.47	2.70	68.02	44.15	134.06	77.14	207.42	110.9	279.46	151.0	331.3	191.3	369.7	369.0	357.0	257.8
11.03	3.01	70.53	45.82	136.53	77.92	209.84	112.2	281.71	151.8	333.4	193.7	371.5	445.4	358.9	259.6
11.61	3.37	73.07	46.93	138.99	79.11	212.26	112.9	283.96	154.5	335.6	196.3	373.2	534.8	360.7	260.5
12.22	3.65	75.60	48.27	141.45	80.29	214.67	114.4	286.24	155.8	337.6	198.8	374.9	456.1	362.5	261.3
12.98	3.99	78.11	49.72	143.90	81.32	217.07	115.6	288.50	157.5	339.6	201.5	376.7	346.5	364.3	261.7
13.87	4.52	80.62	51.39	146.36	82.35	219.48	116.9	290.75	158.8	341.7	203.8	378.4	309.2	366.1	270.0
14.76	5.13	83.13	52.36	148.82	83.47	221.88	118.1	292.99	159.4	343.7	207.6	379.9	303.6	367.8	263.2
15.66	5.772	85.64	53.93	151.27	84.62	224.28	119.3	295.21	161.5	345.6	211.8	381.5	290.6	369.6	263.7
16.57	6.515	88.15	55.13	153.72	85.62	226.67	120.9	297.43	163.2	346.6	215.7	383.5	281.6	371.3	264.5
17.49	7.262	90.66	56.30	156.17	86.91	229.07	122.1	299.63	164.6	347.3	219.7	385.0	279.3	372.4	265.0
18.69	8.338	Серия 2		158.62	87.82	231.46	123.1	301.82	166.4	348.4	229.2	387.0	280.0	374.0	265.8
19.65	9.197	85.99	53.96	161.07	88.73	233.85	124.9	304.01	168.1	349.9	242.6	Серия 4		375.5	266.7
21.86	10.82	88.67	55.55	163.56	89.92	236.24	125.6	306.18	169.4	351.5	262.2	319.8	179.9	377.0	267.9
24.50	13.09	91.18	56.87	166.01	91.33	238.62	127.1	308.34	171.7	352.5	272.5	321.9	181.0	378.5	268.0
27.11	15.45	93.69	58.16	168.45	92.25	241.01	128.6	310.49	173.0	354.2	324.6	324.0	182.5	380.0	269.4
29.70	17.54	96.19	59.34	170.89	93.46	243.39	129.9	312.63	175.0	354.2	321.9	326.0	183.9	382.0	270.4
32.30	19.42	98.69	60.55	173.33	94.52	246.74	131.8	314.76	176.5	354.8	358.9	330.1	187.4	384.0	271.3
34.88	21.27	101.20	61.37	175.77	95.74	249.21	133.2	316.88	178.8	355.3	374.1	332.1	189.3	386.0	272.2
37.46	23.27	103.69	62.84	178.21	96.75	251.57	134.7	318.87	180.5	356.4	429.6	334.1	191.1	388.0	273.2
40.02	25.23	106.19	63.78	180.65	97.76	253.93	135.7	320.96	182.9	356.7	478.6	336.1	194.3		
42.59	27.26	108.68	65.17	183.09	98.94	256.28	137.2	323.06	184.1	357.6	530.9	338.1	207.2		
45.14	29.23	111.17	66.13	185.52	100.1	258.62	138.9	325.15	186.3	358.2	433.7	340.1	212.6		

Экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Как видно из рис. 1, значения C_p° образца ПВП- C_{60} плавно увеличиваются с ростом температуры в области 6–340 К, а далее в интервалах 340–366 и 366–384 К имеет место аномальное изменение теплоемкости, выражающееся в виде заметных эндотермических эффектов на кривой $C_p^\circ = f(T)$. Термодинамические характеристики наблюдаемых превращений представле-

ны в табл. 2. Температуры 357.6 и 373.2 К соответствовали максимальным значениям кажущейся теплоемкости $C_{p, \max}^\circ = 4.762$ и 4.797 Дж/(г К) в интервалах эндо-переходов (мы обозначили их как T_{\max}°). Энтальпии превращений (табл. 2) определяли графически как разность интегралов кажущейся (кривые *БДЕ* и *ЕЖЗ* на рис. 1) и нормальной (пунктирные линии *БЕ* и *ЕЗ* там же) зависимости C_p° от T в областях рассматриваемых процессов. При повторных измерениях C_p° после охлаждения от 390 до 320 К оба перехода полностью отсутствовали, а теплоемкость описывалась

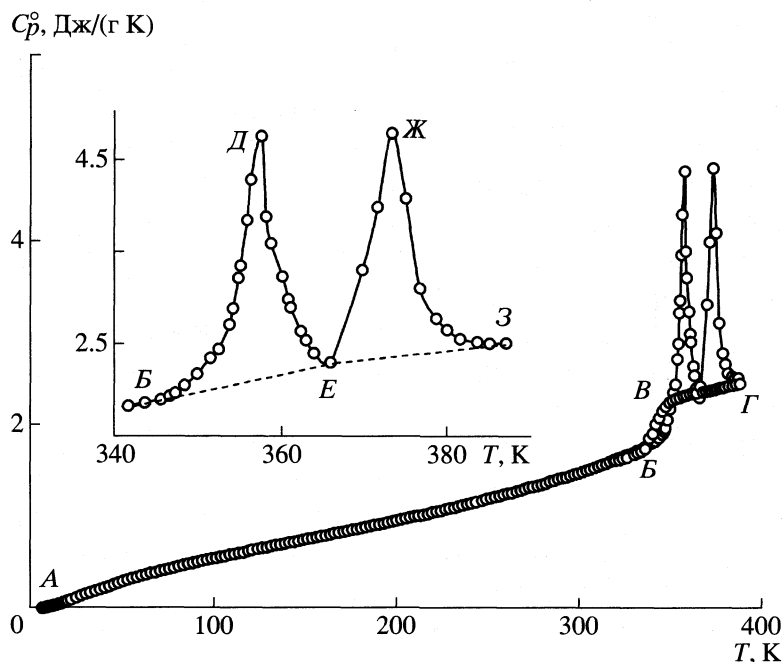


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости изученного образца ПВП-С₆₀: АБ – стеклообразного, ВГ – высокоэластического; БДЕ и ЕЖЗ – кажущаяся теплоемкость в интервалах процесса десорбции воды.

кривой БВГ, т.е. проявлялось превращение, характерное для расстеклования полимеров.

Наблюдаемое термическое поведение изучаемого объекта не являлось случайным. Подобная картина изменения C_p° с ростом T была обнаружена ранее [15] при изучении исходного ПВП. Отличие заключалось лишь в проявлении одного эндотермического эффекта и нескольких отличающихся характеристик превращений (табл. 2) в случае ПВП. Авторы [15, 16] объясняли эндо-эффект десорбцией связанной воды из образца ПВП при его нагревании в условиях калориметрического эксперимента. По-видимому, наблюдаемые эндо-эффекты в изученном образце ПВП-С₆₀ связаны также с десорбцией воды, а “дублетное” проявление процесса десорбции обусловлено, вероятно, влиянием С₆₀. Судя по характеристикам процесса для ПВП-С₆₀ и исходного ПВП (табл. 2), освобождение воды происходит неодинаково для

составляющих частей образца – ПВП-С₆₀^{*} и ПВП. Вероятно, сначала происходит удаление сорбционной воды из фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона, а затем – из содержащегося в образце исходного поли-N-винилпирролидона. Аналогично тому, как было сделано ранее авторами [15], мы оценили суммарное содержание H₂O в исходном образце ПВП-С₆₀ (W) и учли эту величину в последующих расчетах.

Для оценки W использовали уравнение:

$$W(\text{H}_2\text{O}) = [(\Delta H_{\text{дес},1}^\circ + \Delta H_{\text{дес},2}^\circ) / \Delta H_v^\circ(\text{H}_2\text{O})] \times 100, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{дес},1}^\circ$ и $\Delta H_{\text{дес},2}^\circ$ – экспериментально определенные значения энтальпий процесса десорбции (табл. 2), $\Delta H_v^\circ = 2.259$ кДж/г – энтальпия испарения для свободной воды [15]. Подставив в (3) соответствующие численные значения, получили

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики эндотермического процесса десорбции воды для изученного ПВП-С₆₀ и исходного ПВП

Вещество	T, К	T _{max} ^o ± 0.5, К	C _{p,max} ^o , Дж/(г К)	ΔH _{дес} ^o , Дж/г
ПВП-С ₆₀	340–366	357.6	4.762	14.74
	366–384	373.2	4.797	14.11
ПВП [15]	300–430	394.4	5.476	212.0

содержание H_2O в исследованном образце $W = 1.28$ мас. %. Теплоемкость воды с учетом ее количества была вычтена из общей удельной теплоемкости образца вплоть до $T = 310$ К, также исходя из аддитивной схемы:

$$C_p^\circ(\text{ПВП-}C_{60} \text{ без воды}) = [C_p^\circ(\text{ПВП-}C_{60}) - 0.0128C_p^\circ(H_2O)]/0.9872, \quad (4)$$

где $C_p^\circ(\text{ПВП-}C_{60})$ – экспериментальные значения удельной теплоемкости изученного образца, $C_p^\circ(H_2O)$ – удельная теплоемкость воды [17].

Как уже отмечалось ранее, в интервале 330–360 К проявляется расстеклование исследованного образца, т.е. в изученной области температур ПВП- C_{60} существовал в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Его теплоемкость C_p° плавно увеличивается с ростом T , за исключением интервала расстеклования (участок BB на рис. 1).

Полагали, что, используя полученные значения C_p° обезвоженного образца ПВП- C_{60} и имеющиеся в литературе [15] данные о C_p° исходного ПВП, а также состав смеси – ПВП- C_{60}^* и ПВП, без существенной погрешности можно рассчитать C_p° для ПВП- C_{60}^* по уравнению:

$$C_p^\circ(\text{ПВП-}C_{60}^*) = [C_p^\circ(\text{ПВП-}C_{60}) - 0.6018C_p^\circ(\text{ПВП})]/0.3982, \quad (5)$$

где $C_p^\circ(\text{ПВП-}C_{60}^*)$, $C_p^\circ(\text{ПВП-}C_{60})$ и $C_p^\circ(\text{ПВП})$ – молярные теплоемкости ПВП- C_{60}^* , изученного образца после вычитания воды и исходного ПВП соответственно; 0.6018 и 0.3982 – мольные доли ПВП и ПВП- C_{60}^* в смеси. Подставив в (5) численные значения теплоемкостей при соответствующих температурах, получили молярную теплоемкость C_p° ПВП- C_{60}^* в расчете на моль мономерного звена ($M = 111.99$ г/моль; табл. 3). По полученным данным построили зависимость C_p° от T для ПВП- C_{60}^* (рис. 2). Как видно, на кривой $C_p^\circ = f(T)$ (рис. 2) отсутствуют известные [18] для исходного фуллерита C_{60} физические превращения, что подтверждает полную ковалентную связанность фуллереновых молекул с поли- N -винилпирролидоновыми макролекулами.

С использованием мультифрактальной модели [19, 20] обработки низкотемпературной теплоемкости по экспериментальным данным о C_p° определен важнейший параметр – фрактальная раз-

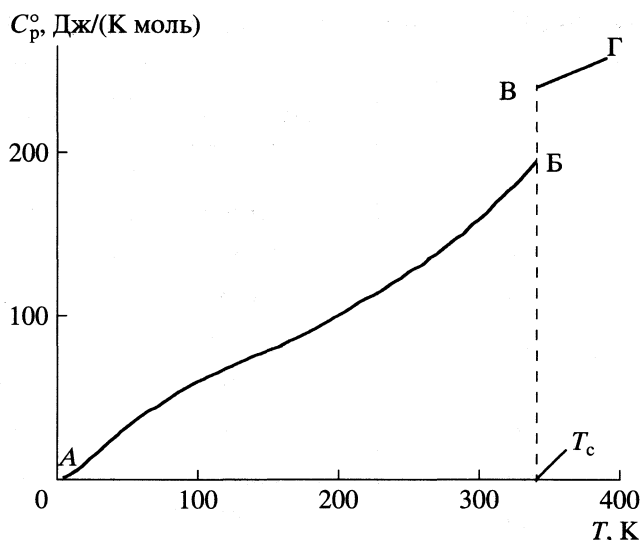


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости фуллеренсодержащего поли- N -винилпирролидона ПВП- C_{60}^* : AB – стеклообразного, $BГ$ – высокоэластического, BB – увеличение теплоемкости при температуре расстеклования T_c .

мерность D [19] (показатель степени при T в функции теплоемкости). Важность значений D для твердых тел заключается в том, что они позволяют делать некоторые заключения о гетеродинамичности их структуры [21, 22]. Согласно [21, 22], величину D можно оценить по экспериментальным данным о низкотемпературной зависимости теплоемкости по наклону прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\max})^D, \quad (6)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – функция Римана, Θ_{\max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, которая может, в принципе, принимать значения от 1 до 4 [20], в зависимости от характера структуры.

Без существенной погрешности принимали, что $C_p^\circ = C_V$ при $T < 50$ К, тогда по графику $\ln C_V$ от $\ln T$ для ПВП- C_{60}^* нашли, что в интервале 20–50 К величина $D = 1.6$, $\Theta_{\max} = 233.2$ К. С найденными величинами уравнение (6) воспроизводило значения C_p° в указанном интервале температур с погрешностью $\pm 1\%$. При понижении температуры до $T < 20$ К теплоемкость C_p° следует T^3 -закону Дебая и описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая. Используя данные [15], определили $D = 1.2$ и $\Theta_{\max} = 258.9$ К для исходного ПВП в той же области температур. Видно, что

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции ПВП- C_{60}^* ($M = 111.99$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0.460	0.000600	11.2	0.0552
10	2.47	0.00760	12.0	0.113
15	4.979	0.02620	13.52	0.1766
20	8.705	0.05970	15.42	0.2488
25	12.71	0.1138	17.82	0.3317
30	16.49	0.1868	20.47	0.4274
40	24.22	0.3903	26.27	0.6606
50	31.82	0.6708	32.50	0.9543
60	38.65	1.024	38.91	1.311
80	49.33	1.902	51.48	2.216
100	59.57	2.997	63.66	3.369
120	67.41	4.268	75.22	4.759
140	75.09	5.694	76.20	6.374
160	81.61	7.262	96.65	8.203
180	89.91	8.975	106.7	10.24
200	99.58	10.87	116.7	12.47
220	110.3	12.97	126.7	14.91
240	120.3	15.26	136.7	17.54
260	130.6	17.78	146.7	20.37
280	143.8	20.52	156.9	23.41
298.15	156.8	23.25	166.3	26.34
300	157.9	23.54	167.3	26.65
320	174.8	26.86	178.0	30.10
342	195.4	30.82	190.0	34.06
Высокоэластическое состояние				
342	238.8	30.82	190.0	34.06
350	241.9	32.86	195.9	35.70
370	249.0	37.77	209.5	39.75
390	256.1	42.80	222.8	44.07

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики (Дж/(К моль))растеклования и стеклообразного состояния для изученного ПВП- C_{60}^* ($M = 111.99$ г/моль) и исходного ПВП ($M = 111.14$ г/моль)

Вещество	Температурный интервал, К	$T_c^\circ \pm 1$ К	$\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$	$S_k^\circ \pm 1$	$S^\circ(0) \pm 1$
ПВП- C_{60}^*	330–360	342	43.4	11	11
ПВП [15]	285–385	352	97.4	25	25

$\Theta_{\max}(\text{ПВП}) > \Theta_{\max}(\text{ПВП-С}_{60}^*)$. Это обусловлено более жесткой структурой исходного поли-N-винилпирролидона и, следовательно, сравнительно рыхлой структурой его фуллеренсодержащего производного. Соответствующие колебания полимера-аналога, не содержащего C_{60} , возбуждаются при более высоких температурах, что, разумеется, отражается на значениях C_p° сравниваемых объектов. Теплоемкость ПВП-С_{60}^* всюду больше C_p° (ПВП) на 5–10%, наибольшие отклонения, как и следовало ожидать, имеют место в области сверхнизких температур ($T < 70$ К). Ясно, что наблюдаемый результат обусловлен введением C_{60} в состав полимера и его влиянием на соответствующие свойства.

Термодинамические характеристики. Термодинамические характеристики расстеклования ПВП-С_{60}^* и, для сравнения, исходного ПВП [15] приведены в табл. 4. Температуру расстеклования определяли по излому кривой $S^\circ(T) = f(T)$ методом Альфорда и Дола [23]. Увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ найдено графически (отрезок *BB*, рис. 2), оно использовалось для оценки конфигурационной энтропии S_k° по формуле Гиббса–Адама [24]:

$$S_k^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln 1.29, \quad (7)$$

где $1.29 = T_c^\circ/T_2$, T_2 – температура Кауцмана. Согласно выводам работ [25, 26], приравнивали найденное значение S_k° нулевой энтропии полимера в стеклообразном состоянии $S^\circ(0)$ (табл. 4), т.е. $S^\circ(0) = S_k^\circ = 11 \pm 1$ Дж/(К моль). Последнее учитывали при расчете абсолютной энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса – $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$.

Как видно из табл. 4, численные значения характеристик расстеклования изученного образца и исходного поли-N-винилпирролидона существенно различаются. Так, температура расстеклования ПВП-С_{60} на 10 К ниже, чем для ПВП, это, конечно же, заметно выше погрешности определения величины. Более узкий интервал расстеклования ПВП-С_{60} и уменьшение его температуры T_c° по сравнению с полученными для ПВП также характеризуют более рыхлую упаковку полимера, и соответственно сегментарная подвижность размораживается при более низких температурах. Следует отметить, что и значение нулевой энтропии для ПВП-С_{60}^* почти вдвое меньше, чем для исходного ПВП. Это обстоятельство, по-видимому, обусловлено образованием более сложной и упорядоченной структуры. Однако, судя по

другим характеристикам, она является менее жесткой, чем линейный ПВП.

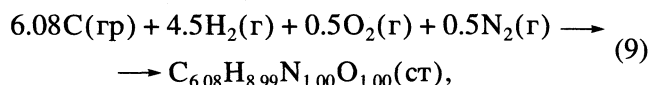
При расчете термодинамических функций (табл. 3) температурную зависимость теплоемкости фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона ПВП-С_{60}^* экстраполировали от 6 до 0 К по функции теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (8)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и Θ_D – специально подобранные параметры. Уравнение (8) с параметрами $n = 1$ и $\Theta_D = 55.8$ К воспроизводит значения C_p° в интервале 6–10 К с погрешностью $\pm 2\%$. Полагали, что с этой же погрешностью оно описывает значения теплоемкости в области от $T \rightarrow 0$ до 6 К.

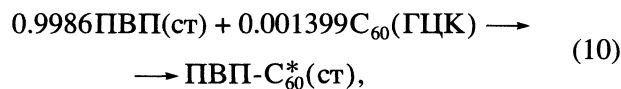
Расчет энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропии $S^\circ(T)$ выполняли численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно по температуре. Функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ рассчитали по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций опубликована, например, в [26].

Стандартную энтропию образования $\Delta_f S^\circ = -655.0$ Дж/(К моль) изученного полимера при 298.15 К рассчитали с использованием значений абсолютных энтропий для него (табл. 4) и простых веществ – углерода [27], водорода, кислорода и азота [17] по уравнению



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

Стандартную энтропию синтеза ПВП-С_{60}^* при 298.15 К из поли-N-винилпирролидона [15] и фуллерена C_{60} [18] рассчитали согласно уравнению



где ГЦК – гранцентрированная кубическая фаза. В результате получили $\Delta_f S^\circ(\text{ПВП-С}_{60}^*) = -26.1$ Дж/(К моль).

Убыль энтропии в реакции (10) обусловлена, прежде всего, потерей энтропии свободного вращения фуллереновых молекул вследствие их ковалентной связанности с ПВП, с другой стороны – возникновением более сложной молекулярной структуры по сравнению с исходными составляющими.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (код проекта № 05–03–32363), Федерального агентства по науке и инновациям и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ–1823.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirsch A.* Chemistry of fullerenes. Stuttgart: Thieme Verlag, 1994. 211 p.
2. *Chiang L.Y., Wang L.Y.* // Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. N.Y.: J. Wiley, 2000. P. 331.
3. *Карпачева Г.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 11. С. 1974.
4. *Виноградова Л.В., Амишаров К.Ю., Кевер Е.Е. и др.* // Там же. 2003. Т. 45А. № 8. С. 1282.
5. *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю. и др.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1538.
6. *Da Ros T., Spalluto G., Prato M.* // Groat. chem. acta. 2001. V. 74. № 4. P. 743.
7. *Назарова О.В., Павлов Г.М., Боков С.Н. и др.* // Докл. АН. 2003. Т. 391. № 2. С. 212.
8. *Павлов Г.М., Назарова О.В., Боков С.Н. и др.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 1. С. 132.
9. *Назарова О.В., Афанасьева Е.В., Панарин Е.Ф. и др.* // Там же. 2000. Т. 73. № 12. С. 2060.
10. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
11. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
12. *Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
13. *Ягфаров М.Ш.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
14. *Kabo A.G., Diky V.V.* // Thermochemica Acta. 2000. V. 347. P. 79.
15. *Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 800.
16. *Кири Ю.Э.* Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М: Наука, 1998. 252 с.
17. *Chase M.W. Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph. 1998. № 9. P. 1951.
18. *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.
19. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
20. *Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
21. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
22. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
23. *Alford S., Dole M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 1. P. 4774.
24. *Adam G., Gibbs J.U.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
25. *Лебедев Б.В., Рабинович И.Б.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 641.
26. *Lebedev B.V.* // Thermochemica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
27. *Codata key values for thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev.* N.Y., 1984.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАБИЛЬНОСТЬ
КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СПЛАВАХ
АЛЮМИНИЯ С МАРГАНЦЕМ

© 2006 г. А. И. Зайцев***, Н. Е. Зайцева*, Е. Х. Шахпазов*,
Н. А. Арутюнян**, С. Ф. Дунаев**

*Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва

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

E-mail: aizaitsev@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 15.08.2005 г.

Экспериментально изучены условия образования, стабильности и термодинамические свойства икосаэдрической и декагональной квазикристаллических фаз в системе Al–Mn. Определены термодинамические свойства равновесных кристаллических композиций Al–Mn в интервале составов 0–26 ат. % Mn и температур 628–1193 К, а также расплава в широком температурно-концентрационном диапазоне 1043–1670 К и 0–50.1 ат. % Mn. Измерения проведены с помощью интегрального варианта эффузионного метода, реализованного в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума, и кнудсеновской масс-спектрометрии. Для расширения интервала измерений в область низких температур использована оригинальная методика, основанная на иницировании и исследовании равновесий реакций изучаемых сплавов со специальными добавками фторидов натрия или магния, приводящими к формированию летучих продуктов. Впервые получены полные, достоверные и согласованные данные о термодинамических свойствах икосаэдрических и декагональных квазикристаллических, а также кристаллических фаз на основе алюминия и расплава в системе Al–Mn. Показано присутствие в жидких сплавах Al–Mn ассоциативных группировок трех видов: AlMn, Al₂Mn, Al₅Mn и большое преобладание вкладов в энергию Гиббса и энтальпию смешения, связанных с ковалентным взаимодействием компонентов. Произведено непосредственное сопоставление термодинамических свойств сплавов одного и того же химического состава в квази- и равновесном кристаллическом состояниях. Установлено, что деса-фаза является более устойчивой по сравнению с икосаэдрическими квазикристаллами, причем, разность между энергиями Гиббса обоих типов квазикристаллов и кристаллических композиций возрастает при понижении температуры. Получены аргументы в пользу заключения об энтропийной природе стабилизации квазикристаллов и, что они, подобно металлическим стеклам, являются лишь промежуточным состоянием между жидкостью и кристаллом и не могут представлять собой основное стабильное состояние сплава. Найдено, что условия выделения квазикристаллических фаз из расплава контролируются возникновением существенной доли икосаэдрического химического ближнего порядка в жидкости в области составов, где происходит образование значительных количеств ассоциативных группировок определенного вида Al₅Mn: $x(\text{Al}_5\text{Mn}) \geq 0.11$.

Существующие в настоящее время сведения о термодинамических свойствах, условиях образования и стабильности квазикристаллов крайне ограничены. Исследования энергии Гиббса и энтропии вообще не производились. Фрагментарность существующих данных не позволяет сделать определенных заключений о природе квазикристаллов, понять какому состоянию (стабильному, метастабильному или лабильному) они соответствуют, может ли квазикристалл являться основным стабильным состоянием сплава. Выполненные для наиболее широкого температурного интервала 310–730 К измерения [1] теплоемкости сплава Al₈₆Mn₁₄ в квазикристаллическом и равновесном кристаллическом состояниях показали, что при всех температурах теплоемкость квазикристалла систематически превышает теплоемкость кристалла на 2–3 Дж/(моль К). Подобная закономер-

ность может рассматриваться как свидетельство того, что термодинамически состояние квазикристаллов должно стабилизироваться при повышении температуры, причем стабилизация имеет энтропийную природу. Это хорошо согласуется с теоретическими представлениями [2] об энтропийной природе стабилизации квазикристаллов за счет фазонных дефектов.

Неопределенными остаются представления о причинах формирования квазикристаллических фаз в сплавах. Поиск новых составов, образующих квазикристаллы, производится в основном методом проб и ошибок. По физическим и физико-химическим свойствам они ближе к веществам с преобладающим короткодействующим, направленным, ковалентным взаимодействием компонентов, чем к типичным металлическим компози-

циям. В частности, для квазикристаллов характерны предельно низкие значения электро- и теплопроводности, электронного вклада в теплоемкость; экстремальная чувствительность электрического сопротивления к химическому составу и структурному совершенству образца, строго отрицательный коэффициент его температурной зависимости; отрицательные значения магнитной восприимчивости при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, плохая смачиваемость поверхности, низкий коэффициент трения, высокая твердость [3].

Таким образом, есть все основания полагать, что условия формирования квазикристаллических фаз могут быть напрямую связаны с характеристиками ковалентного взаимодействия компонентов сплава. Основные закономерности такого взаимодействия формируются уже в расплаве, в том числе, в переохлажденном состоянии, а затем наследуются образующимся квазикристаллом. Об этом свидетельствуют недавно полученные исчерпывающие экспериментальные доказательства значительного более низких уровней активационных барьеров и переохлаждения жидкости в процессах нуклеации квазикристаллических фаз по сравнению с обычными кристаллами [4]. Другими словами, при определенных условиях (состав, температура) жидкие металлические сплавы должны содержать набор структурных единиц (ассоциатов), которые без или при минимальной перестройке входят в состав выделяющегося квазикристалла при переохлаждении, тогда как для зарождения и роста кристалла необходимо существенное изменение их конфигурации или даже полное разрушение. Следовательно, именно процессы ассоциации, приводящие к возникновению в расплаве определенных типов химического ближнего порядка, должны главным образом контролировать возможность выделения квазикристаллов.

Удачным объектом для решения поставленных задач являются сплавы Al–Mn, в которых обнаружено образование квазикристаллических фаз двух типов: икосаэдрической и декагональной (см., например [5]). Его реализация возможна только при наличии полных и достоверных сведений о термодинамических свойствах сплавов алюминия с марганцем в жидком квази- и кристаллическом состояниях для широкого концентрационно-температурного интервала. Однако на настоящее время они ограничены данными об энтальпии смешения для 1626 К [6], активностях компонентов и энергии Гиббса смешения при 1570 К [7, 8], энтальпии образования некоторых промежуточных фаз [9, 10]. Причем, найденные в работах [7, 8] величины $\Delta_f G$ существенно отличаются не только по величине, но и по виду концентрационной зависимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предлагаемой работе проведено детальное экспериментальное изучение условий образования, стабильности и термодинамических свойств икосаэдрической (ico) и декагональной (deca) квазикристаллических фаз в системе Al–Mn. Параллельно осуществлено определение термодинамических свойств равновесных кристаллических композиций Al–Mn в интервале составов 0–26 ат. % Mn и температур 628–1193 К, а также расплава в широком температурно-концентрационном диапазоне 1043–1670 К и 0–50.1 ат. % Mn. Измерения осуществляли с помощью интегрального варианта эффузионного метода, реализованного в условиях сверхвысокого безмасляного вакуума, и кнудсеновской масс-спектрометрии. Интегральные опыты выполняли с использованием эффузионной ячейки, изготовленной из плавленного в вакууме ниобия высокой степени чистоты. Ее внутренняя полость представляла собой полый конус с углом при вершине 60 град. Конструкция приемников паров обеспечивала полную конденсацию всего потока пара изучаемого вещества, истекающего из эффузионной ячейки, не затрудняя откачку неконденсируемых остаточных газов из ее внутренней полости. В масс-спектральных экспериментах использовали сдвоенные ячейки Кнудсена, изготовленные из плавленных в вакууме молибдена, тантала или ниобия. Для предотвращения взаимодействия с исследуемым веществом и стандартом на их внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли нитрид бора, диборид циркония или титана. В качестве вещества сравнения использовали Ag (99.99%), Cu (99.999%), Cr (99.9%) или Ca (99.9%). Процедура проведения экспериментов аналогична описанной ранее [11, 12].

Исходные слитки выплавляли из Mn, Al – чистой 99.99% в электродуговой печи с водо-охлаждаемым медным поддоном и не расходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Для повышения однородности слитков их подвергали трехкратному переплаву. Квазикристаллы синтезировали методом спинингования на медный водо-охлаждаемый барабан, вращающийся со скоростью 15–32 м/с путем закалки из расплава от температур 1153–1323 К (на ~ 50 К выше ликвидуса). Полученные образцы представляли собой ленту (во всех случаях в виде хрупких обломков) толщиной ~ 30 –50 мкм и шириной ~ 10 мм.

Для синтеза равновесных кристаллических композиций образцы в виде исходных слитков или ленты подвергали длительному гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах. Фазовый состав контролировали с помощью рентгенофазового анализа, методом порошка, на приборе STADI-P фирмы “STOE”. Съемку производили в интервале углов (2θ) 20–80 град, с

шагом 0.1 град, временем экспозиции 3 с, использовали излучение $SuK_{\alpha 1}$ и CoK_{α} . Идентификацию фаз проводили с использованием программного обеспечения фирмы "СТОЕ". Доказательством достижения равновесного состояния сплава считали неизменность фазового состава образца при дальнейшем увеличении продолжительности гомогенизирующего отжига. В результате было подтверждено существование следующих стабильных кристаллических фаз в исследованном концентрационно-температурном диапазоне: Al_6Mn , λ , μ , $Al_{11}Mn_4$.

Предварительно выполненные эксперименты по спинингованию расплавов с содержанием марганца 6.5, 8.0, 10.2, 12.0, 14.3, 16.0, 18.1, 20.4 и 22.0 ат. % и скорости вращения барабана ~20 м/с показали, что только сплав с 22 ат. % Mn является однофазным и состоит исключительно из декагональной фазы. Рассчитанные величины межплоскостных расстояний совпали с имеющимися литературными данными [13, 14]. Образец с 20.4 ат. % Mn состоял, в основном, из деса- и исо-фаз, лишь с небольшими (в виде следов) выделениями алюминия. Существенное количество декагональной фазы зафиксировано еще только в закаленном сплаве, содержащем 18.1 ат. % Mn. Сплавы с более низкой концентрацией Mn содержали, главным образом, три фазы: икосаэдрическую, Al_6Mn и твердый раствор на основе алюминия. Для получения однородных образцов исо-фазы потребовалось увеличения скорости вращения барабана до 28–32 м/с. Напротив, снижения скорости препятствует формированию икосаэдрических квазикристаллов. В результате были получены полностью однородные образцы исо- и деса-квазикристаллических фаз, содержащие 20 и 22 ат. % Mn соответственно.

В большей части температурно-концентрационного интервала исследования расплава определимы были давления паров обоих компонентов, что позволило произвести непосредственный расчет их активностей. В вычислениях использовали сведения о давлении паров [12, 15, 16] и энергии Гиббса фазовых превращений компонентов [17]. Кроме того, активности находили по уравнению Гиббса–Дюгема, записанному, как через отношение интенсивностей ионных токов $[I(Mn^+)x(Al)]/[I(Al^+)x(Mn)]$ [18], установленное масс-спектральным методом (рис. 1), так и с использованием $\alpha(Mn) = \ln \gamma(Mn)/(1 - x(Mn))^2$ -функции. Во всех случаях наблюдалось совпадение в пределах экспериментальной погрешности определения (2–3%) величин активностей Al и Mn, найденных разными способами, в различных экспериментальных условиях (табл. 1). Особенно важно подчеркнуть полное согласие между величинами давления пара, установленными относительным масс-спектральным методом и абсолютными интегральными измерениями. В результате выполненных экспе-

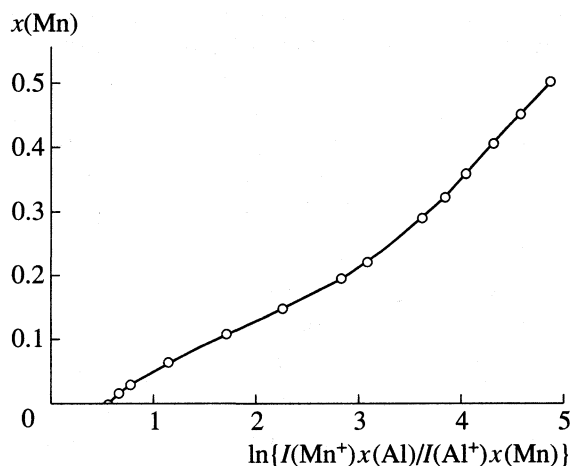


Рис. 1. Зависимость $x(Mn)$ от $\ln\{[I(Mn^+)x(Al)]/[I(Al^+)x(Mn)]\}$, $T = 1500$ К.

риментов и расчетов был получен большой массив данных, насчитывающий более 1150 значений активностей компонентов при разных составах и/или температурах, частично представленных в табл. 1.

Экспериментальное определение термодинамических свойств сплавов Al–Mn в квази- и кристаллическом состоянии осложнено рядом обстоятельств. В интересующей области концентраций сплавов Al–Mn, температура сосуществования кристаллических фаз ограничена температурой перитектического разложения μ -фазы – 1196 К. С использованием стандартного подхода в рамках эффузионной техники удалось измерить только величины давлений паров марганца и алюминия над двухфазными сплавами $Al_4Mn_{11} + \mu$ при максимально высоких температурах. Измеренные значения давления пара (интенсивности ионного тока) Mn и Al над сплавами и металлами [12, 15, 16], в сочетании со сведениями об энергии Гиббса их фазовых превращений [17], позволили рассчитать парциальные термодинамические функции компонентов (рис. 2). Этой информации явно недостаточно для полного термодинамического описания кристаллического состояния. Еще более низкими температурами ~600–800 К ограничено существование квазикристаллических фаз. Для расширения интервала измерений в область низких температур использована оригинальная методика, основанная на иницировании и исследовании равновесий реакций изучаемых сплавов со специальными добавками, приводящими к формированию летучих продуктов. В эффузионные ячейки с исследуемыми образцами добавляли определенные количества фторидов натрия или магния. Их взаимодействие происходило при доминировании реакций [12]:

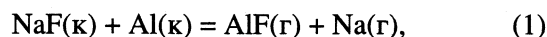


Таблица 1. Активности алюминия и марганца в расплаве Al–Mn, найденные разными способами; $T = 1500$ К; стандартное состояние: чистые жидкие компоненты

$x(\text{Mn})$	$a_{\text{Mn}}(\text{I})$	$a_{\text{Al}}(\text{I})$	$a_{\text{Al}}(\text{II})$	$a_{\text{Al}}(\text{III})$	$a_{\text{Mn}}(\text{III})$
0.017	3.83×10^{-4}	0.973	0.982	0.982	3.80×10^{-4}
0.031	7.88×10^{-4}	0.969	0.965	0.965	7.84×10^{-4}
0.065	2.34×10^{-4}	0.921	0.914	0.915	2.32×10^{-3}
0.108	6.35×10^{-3}	0.823	0.830	0.831	6.43×10^{-3}
0.147	0.0140	0.729	0.741	0.741	0.0141
0.195	0.0305	0.638	0.635	0.634	0.0303
0.220	0.0422	0.589	0.584	0.583	0.0416
0.254	0.0594	0.516	0.521	0.522	0.0596
0.290	0.0807	0.457	0.464	0.463	0.0820
0.322	0.106	0.415	0.414	0.416	0.105
0.359	0.136	0.369	0.365	0.364	0.135
0.407	0.180	0.305	0.305	0.303	0.182
0.452	0.232	0.251	0.252	0.251	0.234
0.501	0.301	0.199	0.199	0.201	0.299

Обозначения: I – расчет по непосредственно измеренным парциальным давлениям Al и Mn, II – интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема, записанного через интенсивности ионных токов, III – расчет по предложенной модели.

По измеренным величинам парциальных давлений пара (ионных токов) AlF, Na или Mg над смесью фторидов со сплавами Al–Mn и чистым алюми-

нием, используя выражения для констант равновесия реакций (1), (2), [12], рассчитаны парциальные термодинамические функции Al (рис. 2). В таком

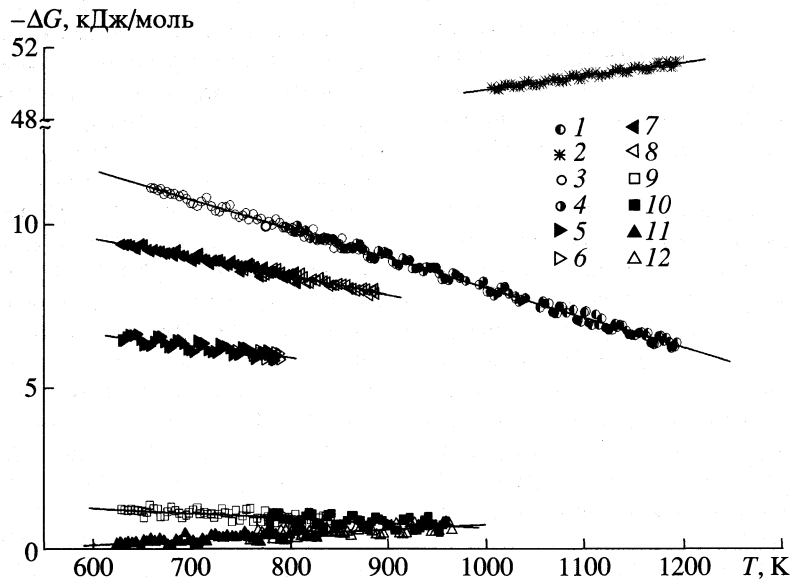


Рис. 2. Парциальная энергия Гиббса Al и Mn в их гетерогенных сплавах, найденная в различных экспериментальных условиях ($x(\text{Mn})$, фазовый состав образца, материал эффузионной ячейки, материал покрытия ее внутренней поверхности, диаметр эффузионного отверстия ($d_{\text{эф}}$, мм), вид фторидной добавки) по измеренным величинам давления пара алюминия – 1 и марганца – 2 (в обоих экспериментах – (0.220, $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4 + \mu$, Ta, ZrB_2 , 0.227)), а также $\Delta G(\text{Al})$, установленная при исследовании равновесий с добавками фторидов: 3 – (0.254, $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4 + \mu$, Nb, BN, 0.201, NaF), 4 – (0.220, $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4 + \mu$, Ta, BN, 0.174, NaF), 5 – (0.200, ico (+ $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$), Mo, TiB_2 , 0.218, NaF); 6 – (0.200, ico (+ $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$), Nb, BN, 0.154, MgF_2), 7 – (0.220, deca (+ $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$), Ta, ZrB_2 , 0.270, NaF), 8 – (0.220, deca (+ $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$), Nb, BN, 0.178, MgF_2), 9 – (0.195, $\mu + \lambda$, Mo, ZrB_2 , 0.243, NaF), 10 – (0.185, $\mu + \lambda$, Nb, BN, 0.162, MgF_2), 11 – (0.160, $\lambda + \text{Al}_6\text{Mn}$, Ta, ZrB_2 , 0.257, NaF), 12 – (0.147, $\lambda + \text{Al}_6\text{Mn}$, Mo, ZrB_2 , 0.190, MgF_2).

Таблица 2. Парциальные термодинамические функции компонентов в гетерогенных сплавах Al–Mn относительно ГЦК-Al и α -Mn

Фазовое поле	T, К	n	Компонент	$-\Delta H$, Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)
Al ₁₁ Mn ₄ + μ	658–1193	168	Al	17147 ± 97	9.08 ± 0.11
	1004–1193	66	Mn	42102 ± 549	-7.63 ± 0.50
μ + λ	628–958	110	Al	2208 ± 220	1.54 ± 0.28
	628–958		Mn	110858 ± 222	22.54 ± 0.27
λ + Al ₆ Mn	623–964	103	Al	813 ± 251	-1.59 ± 0.31
	623–964		Mn	115620 ± 240	36.80 ± 0.29
Ico (+ Al ₁₁ Mn ₄)	628–789	64	Al	8810 ± 394	3.59 ± 0.55
	628–789		Mn	64990 ± 332	7.45 ± 0.44
Deca (+ Al ₁₁ Mn ₄)	628–886	95	Al	13039 ± 173	5.76 ± 0.23
	628–886		Mn	53380 ± 207	1.49 ± 0.24

расчете не требовалось использование сведений о сечении ионизации газообразных молекул, что существенно повышало точность искомых величин.

Для каждой из областей равновесия двух кристаллических фаз Al₁₁Mn₄ + μ , μ + λ , λ + Al₆Mn [19, 20] измерения выполнены для нескольких сплавов разного состава, в различных экспериментальных условиях (материал эффузионной камеры, тип покрытия внутренней полости, площадь эффузионного отверстия, тип реакционной добавки и ее количество и т.п.). С повышением температуры исследования использовали добавки фторидов в следующей последовательности: NaF, MgF₂. Независимость найденных термодинамических характеристик от условий эксперимента (рис. 2), как указывает на достижение равновесного состояния при проведении измерений, так и дало возможность осуществить совместную обработку данных, установленных для каждого гетерогенного поля (табл. 2). Определение парциальных термодинамических характеристик сразу обоих компонентов в области сосуществования фаз Al₁₁Mn₄ + μ позволило произвести непосредственный расчет их интегральных термодинамических функций (табл. 3). Термодинамические характеристики остальных промежуточных фаз находили по уравнению Гиббса–Дюгема (табл. 3). Расчет выполняли на стехиометрический состав Al₁₁Mn₄ ($x(\text{Mn}) = 0.267$), μ ($x(\text{Mn}) = 0.2$), λ ($x(\text{Mn}) = 0.18$) Al₆Mn ($x(\text{Mn}) = 0.143$). Существованием области однородности у μ -фазы и ограниченным захватом в измерениях температур стабильности высокотемпературной модификации соединения Al₁₁Mn₄ [19, 20] пренебрегали. Связанная с этим погрешность незначительна.

Уровень чувствительности разработанной методики позволил произвести непосредственные измерения термодинамических свойств квазикристаллических фаз. Исследованы образцы iso- ($x(\text{Mn}) = 0.2$)

и deca- ($x(\text{Mn}) = 0.22$) фаз. При повышении температуры сплава производили непрерывную запись интенсивности ионных токов. Блок измерительной двойной эффузионной ячейки был укомплектован дифференциальной термопарой. Это позволяло производить двойной контроль и регистрацию тепловых эффектов, связанных с превращениями исследуемых образцов. Кроме того, для подтверждения сохранения квазикристаллической структуры сплава ряд циклов измерений прерывали. Добавки фторидов удаляли и производили рентгенофазовый анализ образца. Зафиксированные во многих опытах, на разных образцах температуры распада iso- и deca-фаз практически совпадали и составили 792 ± 3 и 886 ± 2 К соответственно, что находится в хорошем соответствии с данными [21–23].

Для выяснения и обоснования схемы расчета термодинамических функций квазикристаллических фаз проводили длительные изотермические опыты при температурах значительно ниже (~70–100 К) предела их термической устойчивости. Во всех случаях, в результате расходования алюминия на реакции (1), (2) наблюдалось выделение кристаллов Al₁₁Mn₄, что доказано методами рентгенофазового анализа. Поэтому, по измеренным интенсивностям ионных токов (давлениям паров) AlF, Na или Mg находили парциальные функции Al для областей метастабильного равновесия квазикристаллических фаз с соединением Al₁₁Mn₄ (табл. 2), а также термодинамические свойства квазикристаллических фаз по уравнениям соответствующих реакций (табл. 3).

Модельное представление термодинамических свойств расплава Al–Mn

В химической связи между Al и Mn в расплаве, помимо ковалентного взаимодействия, ответственного за возникновение молекулоподобных ас-

Таблица 3. Термодинамические функции образования квазикристаллических и кристаллических фаз системы Al–Mn из ГЦК-Al и α -Mn

Фаза	$x(\text{Mn})$	$\Delta T, \text{K}$	$-\Delta_f H, \text{Дж/моль}$	$-\Delta_f S, \text{Дж/(моль K)}$
1/15Al ₁₁ Mn ₄	0.267	658–1193	23810 ± 163	4.62 ± 0.16
μ	0.20	658–1193	22138 ± 135	5.74 ± 0.14
λ	0.18	628–958	20145 ± 123	5.32 ± 0.13
1/7Al ₆ Mn	0.143	623–964	15837 ± 111	3.90 ± 0.12
Ico	0.20	628–789	20046 ± 158	4.36 ± 0.19
Deca	0.22	628–886	21914 ± 138	4.82 ± 0.14

социатов, комплексов или кластеров, присутствует определенная металлическая компонента. Согласно [11, 24], энергию Гиббса образования такого раствора можно представить уравнением:

$$\Delta_f G = \sum n(i)\Delta_f G(i) + RT\{n(\text{Al}_1)\ln x(\text{Al}_1) + n(\text{Mn}_1)\ln x(\text{Mn}_1) + \sum n(i)\ln x(i)\} + \Delta_f G^E, \quad (3)$$

где $\Delta_f G(i) = -RT\ln K(i) = \Delta_f H(i) - T\Delta_f S(i)$ – энергия Гиббса образования одного моля ассоциативных комплексов вида i , $K(i)$ – константа равновесия соответствующей реакции ассоциации; $n(i)$, $x(i)$, $n(\text{Al}_1)$, $n(\text{Mn}_1)$, $x(\text{Al}_1)$, $x(\text{Mn}_1)$ – количества молей и мольные доли компонентов ассоциированного раствора, $\Delta_f G^E$ – избыточная энергия Гиббса образования ассоциированного раствора, обусловленная, в основном [24], присутствием отличных от ковалентного типов химического взаимодействия между компонентами. Для $\Delta_f G^E$, в соответствии с [11, 24], принято выражение:

$$\Delta_f G^E = \sum L_{ij}n^i(\text{Al})n^j(\text{Mn})/(n(\text{Al}) + n(\text{Mn}))^{(i+j-1)}, \quad (4)$$

где $n(\text{Al})$, $n(\text{Mn})$ – количества молей исходных компонентов. Физический смысл представления $\Delta_f G$ в виде (3)–(4) состоит в предположении, что один и тот же атом Al или Mn в расплаве может быть подвержен одновременно двум типам химического взаимодействия с окружающими частицами: делокализованному металлическому и направленному ковалентному. Применение метода косвенной оптимизации [11] ко всему массиву экспериментальных данных по активностям компонентов, с привлечением имеющихся сведений о зависимостях структурно-чувствительных физико-химических свойств от состава (в частности, $\alpha(\text{Mn})$ -функции, зависимость рис. 1) и диаграммы состояния [19, 20], позволило однозначно установить, что добиться адекватного описания термодинамических функций (с точностью не хуже экспериментальной (2–3%) табл. 1), возможно только в предположении о присутствии в жидких

сплавах Al–Mn трех видов комплексов: AlMn, Al₂Mn, Al₃Mn и наличии двух термов в уравнении (4). Численные значения параметров составили ($\Delta_f H$, L_{ij} в Дж/моль, $\Delta_f S$ в Дж/(моль K)):

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{AlMn}) &= -58750, & \Delta_f S(\text{AlMn}) &= -26.4; \\ \Delta_f H(\text{Al}_2\text{Mn}) &= -67200, & \Delta_f S(\text{Al}_2\text{Mn}) &= -28.9; \\ \Delta_f H(\text{Al}_3\text{Mn}) &= -70090, & \Delta_f S(\text{Al}_3\text{Mn}) &= -19.2, \\ L_{11} &= -3200, & L_{12} &= -3050. \end{aligned} \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные функции интегральных термодинамических характеристик образования расплава Al–Mn несколько асимметричны (рис. 3, 4). Их экстремумы смещены в сторону алюминия. Найденные энтальпия и энергия Гиббса смешения практически совпадают с результатами калориметрических определений [6] и кнудсеновских масс-спектральных измерений [7] соответственно. Установленные авторами [8] методом электродвижущих сил с жидким хлоридным электролитом значения $\Delta_f G$ сильно отличаются, как по величине, так и по виду зависимости от состава от данных [7] и настоящего исследования. Следует отметить, что представленные в [8] значения активностей компонентов жидкой фазы Al–Mn не являются взаимосогласованными в соответствии с требованиями соотношения Гиббса–Дюгема. На рис. 3 также представлены величины изменения интегральных термодинамических функций, обусловленные металлическим и ковалентным вкладом в химическую связь между компонентами. Видно, что максимум ковалентного взаимодействия смещен в сторону алюминия, в то время как металлическая связь преобладает в богатых марганцем сплавах. Ковалентные вклады в энергию Гиббса и энтальпию значительно преобладают во всем концентрационном интервале. Важная особенность поведения энтальпии образования расплава состоит в том, что ковалентный вклад в нее быстро возрастает по абсолютной величине при понижении температуры, тогда как энергетические характеристики, обусловленные

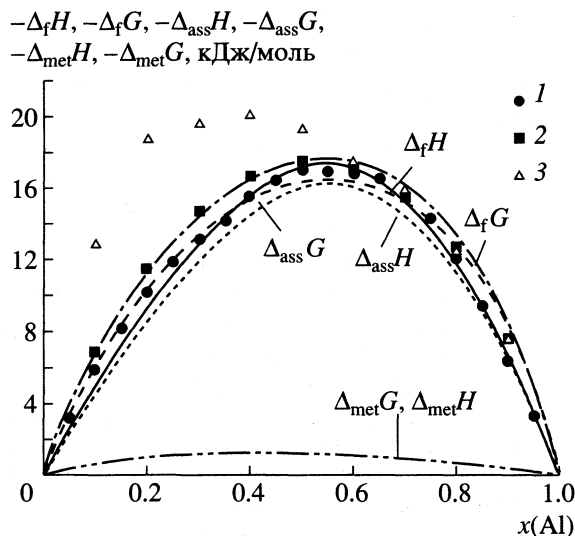


Рис. 3. Установленные концентрационные зависимости энергии Гиббса ($\Delta_f G$) и энтальпии ($\Delta_f H$) смешения жидких сплавов Al–Mn, а также вкладов, связанных с ковалентным $\Delta_{ass} G$, $\Delta_{ass} H$ и металлическим $\Delta_{met} G$, $\Delta_{met} H$ взаимодействия между компонентами при 1600 К. Данные калориметрического определения 1 – $\Delta_f H$ [6], 1626 К; измерений $\Delta_f G$: 2 – [7], 3 – [8], 1570 К.

металлической компонентой связи, остаются неизменными. Такая сильная зависимость интенсивности ковалентного взаимодействия от температуры приводит к большим величинам избыточной теплоемкости расплава C_p^E и отрицательным во всем концентрационном интервале значениям избыточной энтропии $\Delta_f S^E$ жидкости, убывающим при понижении температуры (рис. 4). Экстремумы C_p^E и $\Delta_f S^E$ находятся в области состава наиболее прочной ассоциативной группировки: AlMn.

Полные сведения о термодинамических свойствах фаз Al–Mn на основе Al (табл. 3) получены впервые. К настоящему времени изученной является только энтальпия. Авторы [9] методом прямой реакционной калориметрии для энтальпии образования сплавов, содержащих 14.2, 20 и 26.7 ат. % Mn при 573 – 623 К, нашли следующие значения: –12.38, –21.67 и –21.21 кДж/моль соответственно. В более поздней работе [10] с помощью аналогичной методики, для стандартной энтальпии образования $MnAl_6$ установлена более отрицательная величина: $\Delta_f H_{298}(1/7Al_6Mn) = -15.1 \pm 1.0$ кДж/моль. С учетом различия температурных интервалов измерений данные [9, 10] находятся в хорошем соответствии со сведениями табл. 2.

Фазовые равновесия

Для исчерпывающего доказательства точности, достоверности и согласованности найденных термодинамических характеристик промежуточ-

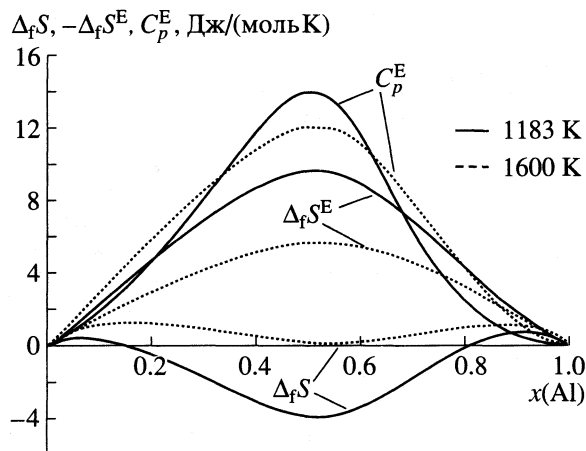


Рис. 4. Концентрационные зависимости энтропии смешения ($\Delta_f S$), избыточных теплоемкости (C_p^E) и энтропии ($\Delta_f S^E$) жидких и переохлажденных жидких сплавов Al–Mn.

ных фаз и расплава, а также адекватности разработанных модельных представлений был произведен расчет фазовых равновесий в системе Al–Mn. Вычисления проводили в соответствии с фундаментальными законами термодинамики путем решения систем уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Процедура соответствовала общепринятой [25, 26]. Рассматривали все возможные наборы фаз. Комбинацию фаз с минимальной энергией Гиббса считали равновесной, и ее характеристики (природу и количества сосуществующих фаз) использовали для построения диаграммы состояния. Прочие сочетания фаз считали метастабильными. Для величин энергии Гиббса фазовых превращений Al и Mn использовали сведения из [17]. Результаты расчета на рис. 5 сопоставлены с данными [21, 27–29] экспериментальных исследований ликвидуса, а также с рекомендациями справочного издания [19] по координатам особых точек. Как видно из рис. 5, наблюдается практически полное совпадение данных разных сортов.

Условия образования, стабильности и термодинамическая природа квазикристаллических фаз

В системе Al–Mn обнаружено присутствие двух метастабильных квазикристаллических фаз (см., например [5, 14, 21–23, 30, 31]). Икосаэдрические квазикристаллы образуются в концентрационном интервале от 13.5 до 22.6 ат. % Mn. Их зарождение и рост происходит непосредственно из переохлажденной жидкости. Деса-фаза эпитаксиально зарождается на икосаэдрических квазикри-

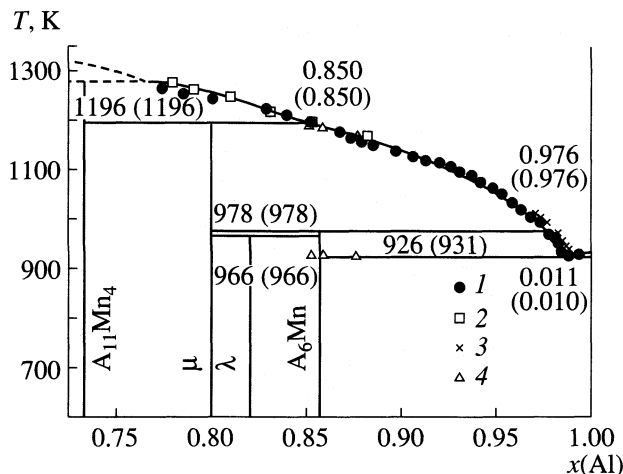


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Al–Mn. Линии – результат расчета, точки – экспериментальные данные: 1 – [27], 2 – [28], 3 – [29], 4 – [21]. Координаты особых точек – результаты расчета, в скобках – рекомендации обобщающей работы [19].

сталлах и растет, полностью расходуя их. Декагональная фаза, существующая в узком интервале составов $x(\text{Mn}) \cong 0.20\text{--}0.22$, является более термодинамически устойчивой, однако скорость зарождения и роста ее из расплава пренебрежимо малы. С использованием техники быстрого нагрева электронным пучком [31] установлено, что *ico*-фаза плавится конгруэнтно при 1183 ± 20 К и $x(\text{Mn}) = 0.20$, а декагональные квазикристаллы при 1238 ± 20 К и $x(\text{Mn}) \cong 0.20$.

Состав исследованных икосаэдрических квазикристаллов совпадает с составом μ -фазы, в то время как для декагональных он соответствует двухфазной смеси $\mu + \text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ (рис. 5). Рассчитанная на основании сведений для μ и $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ фаз (табл. 3) ее энергия Гиббса может быть представлена уравнением:

$$\Delta_f G(\text{к}, (x(\text{Mn}) = 0.22)) = - (22637 \pm 107) + (5.41 \pm 0.11)T. \quad (6)$$

Вычисленные на основании (6) и сведений табл. 3 значения энтальпии превращений *ico*- и *deca*-фаз в равновесные кристаллы 2092 ± 208 и 723 ± 175 Дж/моль хорошо согласуются с величинами ~ 2000 и 600 Дж/моль соответственно, найденными независимо методом ДСК [14]. Подтверждением достоверности полученных данных является и практически полное совпадение рассчитанных на основании данных табл. 3 и данных о термодинамических свойствах расплава (5) температур метастабильного конгруэнтного плавления исследованных *ico*- и *deca*-квазикристаллов 1185 и 1227 К с данными [31] $T_m(\text{ico}(x(\text{Mn}) = 0.20)) = 1183 \pm 20$ К, $T_m(\text{deca}(x(\text{Mn}) = 0.20)) = 1238 \pm 20$ К,

найденными с помощью оригинальной техники быстрого нагрева электронным пучком.

Сопоставление термодинамических функций, установленных для сплавов Al–Mn в квази- и равновесном кристаллическом состояниях, показывает что *deca*-фаза является более устойчивой по сравнению с икосаэдрическими квазикристаллами, что также согласуется с имеющимися экспериментальными данными [5, 14, 21–23, 31–33]. Особенно важным результатом выполненного исследования является заключение о том, что разность между энергиями Гиббса обоих типов квазикристаллов и равновесных кристаллических композиций возрастает при понижении температуры (рис. 6). Это свидетельствует в пользу заключения об энтропийной природе стабилизации квазикристаллов и, что они, подобно металлическим стеклам, являются лишь промежуточным состоянием между жидкостью и кристаллом и не могут представлять собой основное стабильное состояние сплава.

Много общих закономерностей с аморфизацией металлических сплавов имеют и условия формирования квазикристаллических фаз. Ключевая из них связана с доминирующей ролью направленного, ковалентного взаимодействия компонентов металлического расплава, контролирующего возникновение химического ближнего порядка в жидкости и формирование ассоциатов или кластеров. Рассчитанные в соответствии с (5) для температуры метастабильного плавления икосаэдрических квазикристаллов – 1183 К [31] содержания структурных единиц расплава Al–Mn представлены на рис. 7. Видно, что концентрационный интервал выделения икосаэдрических квазикристаллов совпадает с положением размытого максимума концентраций группировок Al_5Mn с близкой симметрией и удовлетворяет условию $x(\text{Al}_5\text{Mn}) \geq 0.11$. Он смещен относительно стехиометрического состава Al_5Mn в сторону алюминия из-за конкурентного влияния более прочных комплексов Al_2Mn и AlMn . Расходуемые на формирование выделяющегося квазикристалла количества группировок Al_5Mn пополняются за счет смещения равновесия реакций ассоциации в сторону их образования. Таким образом, возможность выделения из жидкости Al–Mn в квазикристаллической фазе с икосаэдрической симметрией контролируется присутствием в ней соответствующего химического ближнего порядка, связанного с формированием ассоциативных группировок Al_5Mn .

Согласно [24] величины $\Delta_f S^E$ и C_p^E являются ключевыми характеристиками, контролирующими термодинамические и кинетические стимулы аморфизации. Уменьшение $\Delta_f S^E$ и увеличение C_p^E приближает точку стеклования к температуре плавления; стабилизирует жидкое и, соответствен-

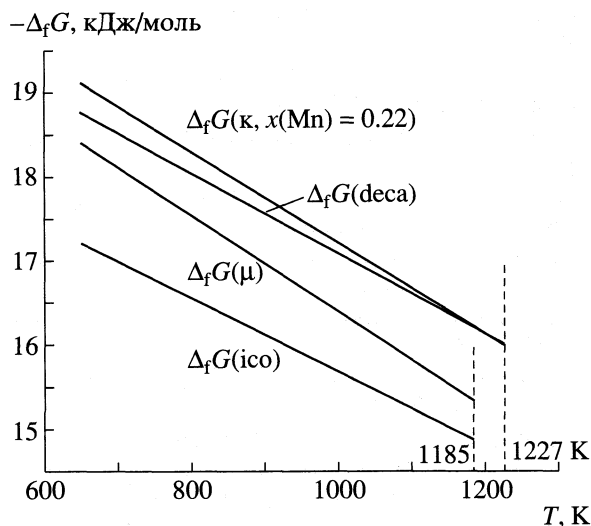


Рис. 6. Энергия Гиббса сплавов Al–Mn одного и того же химического состава в квазикристаллическом и кристаллическом состояниях.

но, аморфное состояние по отношению к кристаллическому; приводит к малым значениям конфигурационной энтропии S^{conf} жидкости в точке стеклования T_g и большим величинам конфигурационной теплоемкости C_p^{conf} , а следовательно, к резкому увеличению вязкости, энергий активации вязкого течения и кристаллизации при переохлаждении расплава. Как видно из рис. 3 наиболее благоприятные условия для аморфизации жидких сплавов алюминия с марганцем наблюдаются в области составов близких к эквиатомному, где преобладают ассоциативные группировки AlMn с низкой энтропией образования (см. (5), рис. 7). Таким образом, склонность к переходу в стеклообразное состояние в преобладающей степени контролируется не видом, а термодинамическими функциями, прежде всего энтропией, образования ассоциативных комплексов, что находится в соответствии с выводами [11, 24]. В отличие от металлических стекол, возможность образования квазикристаллов напрямую связана, именно, с видом и концентрацией ассоциатов, присутствующих в расплаве при его переохлаждении (рис. 7).

Таким образом, впервые получены полные, достоверные и согласованные данные о термодинамических свойствах икосаэдрических и декагональных квазикристаллических, а также кристаллических фаз на основе алюминия и расплава в системе Al–Mn. Показано присутствие в жидких сплавах Al–Mn трех видов комплексов: AlMn, Al₂Mn, Al₃Mn и большое преобладание вкладов в энергию Гиббса и энтальпию смешения, связанных с ковалентным взаимодействием компонентов. Произведено непосредственное сопоставление термодинамических свойств сплавов одного и

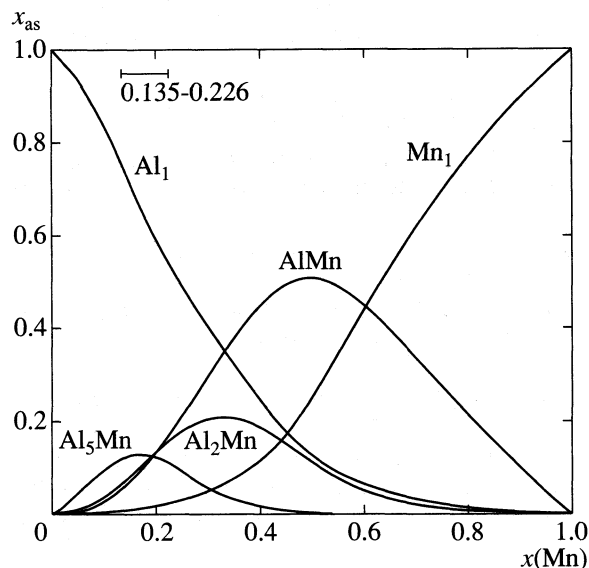


Рис. 7. Концентрации структурных единиц ассоциированного раствора Al–Mn, $T = 1183$ К. Отрезком показан концентрационный интервал образования икосаэдрических квазикристаллов при быстром охлаждении расплава.

того же химического состава в квази- и равновесном кристаллическом состояниях. Установлено, что дека-фаза является более устойчивой по сравнению с икосаэдрическими квазикристаллами, причем, разность между энергиями Гиббса обоих типов квазикристаллов и кристаллических композиций возрастает при понижении температуры. Получены аргументы в пользу заключения об энтропийной природе стабилизации квазикристаллов и, что они, подобно металлическим стеклам, являются лишь промежуточным состоянием между жидкостью и кристаллом и не могут представлять собой основное стабильное состояние сплава. Найдено, что условия выделения квазикристаллических фаз из расплава контролируются возникновением существенной доли икосаэдрического химического ближнего порядка в жидкости в области составов, где происходит образование значительных количеств ассоциативных группировок определенного вида Al₃Mn: $x(\text{Al}_3\text{Mn}) \geq 0.11$.

Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-02-17573, 04-02-17239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luck R., Bahle J. // Mater. Sci. Eng. 1991. V. A134. P. 1208.
2. Henley C.L. Quasicrystals, The State of the Art. / Ed. by D.P. DiVincenzo, P.J. Steinhardt N.Y.: World Scientific, 1991. P. 429.
3. Janot C. // J. Phys. Condens. Mater. 1997. V. 9. P. 1493.

4. *Holland-Moritz D.* // Quasicrystals / Ed. by Suck J.-B., Schreiber M., Haussler P. Berlin.: Springer-Verlag, 2002. P. 233.
5. *Harmelin M., Maamar S., Fries S.G., Lukas H.L.* // Z. Metallkde. 1994. V. 85. № 12. P. 814.
6. *Есин Ю.О., Бобров Н.П., Петрушевский М.С., Гельд П.В.* // Журн. Физ. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 1959.
7. *Bergman C., Saito M., Chastel R.* // Mater. Sci. Eng. 1994. V. A178. P. 89.
8. *Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Стукало В.А., Чеховский А.А.* // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 8. С. 825.
9. *Kubaschewski O., Heuyer G.* // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 473.
10. *Meschel S.V., Kleppa O.J.* // Metallic Alloys: Experimental and Theoretical Perspectives / Ed. by Faulkner J.S., Jordan R.J. Kluwer Academic Publishers. 1994. P. 103.
11. *Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shakhpazov E.Kh., Kodentsov A.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 24. P. 6047.
12. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е., Мальцев В.В. и др.* // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 1. С. 69.
13. *Gozlan A., Berger C., Fourcaudot G. et al.* // Solid State Comm. 1990. V. 73. № 6. P. 417.
14. *Schaefer R.J., Bendersky L.A., Schechtman D. et al.* // Metall. Trans. 1986. V. 17A. P. 2117.
15. *Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M.* // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 313.
16. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
17. *Dinsdale A.T.* // Calphad 1991. V. 15. № 4. P. 317.
18. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 7. P. 1403.
19. *McAlister A.J., Murray J.L.* // Bull. Alloys Phase Diagrams. 1987. V. 8. № 5. P. 438.
20. *Jansson A.* // Metall. Trans. 1992. V. 23A. № 11. P. 2953.
21. *Murray J.L., McAlister A.J., Schaefer R.J. et al.* // Met. Trans. 1987. V. 18A. P. 385.
22. *Harmelin M., Yu-Zang K.* // J. Less-Common Metals. 1988. V. 145. P. 411.
23. *Follstaedt D.M., Knapp J.A.* // Mater. Sci. Eng. 1988. V. 99. P. 367.
24. *Zaitsev A.I., Zaitseva N.E.* // J. Phase Equilibria Diffus. 2005. V. 26. № 3. P. 240.
25. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
26. *Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 208с.
27. *Phillips H.W.L.* // J. Inst. Met. 1943. V. 69. P. 275.
28. *Godecke T., Koster W.* // Z. Metallkd. 1971. V. 62. № 10. S. 727.
29. *Dix E.H., Fink W.L., Willey L.A.* // Trans. AIME. 1933. V. 104. P. 335.
30. *Inoe A., Arnberg I., Lehtinen B. et al.* // Met. Trans. 1986. V. 17A. P. 1657.
31. *Knapp J.A., Follstaedt D.M.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 23. P. 2454.
32. *Schaefer R.J., Bendersky L.A.* // Scripta Met. 1986. V. 20. P. 745.
33. *Bendersky L.A., Ridder S.D.* // J. Mater. Res. 1986. V. 1. P. 405.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183:542.943.5

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ БУРЫХ УГЛЕЙ И КОКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2006 г. Л. Е. Горленко*, Г. И. Емельянова*, А. Н. Харланов*, А. Янковска**, В. В. Лунин*

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

**Вроцлавский политехнический университет, Польша

E-mail: gorlenko@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 12.07.2005 г.

Изучена кинетика и состав продуктов окисления бурых углей и коксов озоном в газовой и жидкой фазах. Измерены поверхность, пористость до и после озонирования. Показано, что озонирование приводит к увеличению площади поверхности, что связано в основном с ростом микро и мезопор. ИК-спектральным методом определены изменения в составе функциональных групп на поверхности бурого угля и коксов. Показана возможность получения адсорбентов с заданными свойствами варьированием концентрации озона и времени озонирования.

Бурые угли представляют собой сложные системы, в которых наряду с органическими и неорганическими компонентами содержатся, в отличие от других ископаемых углей, значительные количества не в полной мере разложившихся остатков высших растений, водорослей, планктона. Именно по этой причине длительное время бурые угли использовали лишь в качестве энергетического топлива. В то же время, относительная дешевизна и достаточно высокая реакционная способность таких углей позволяют рассматривать их как перспективный источник для получения разнообразных органических веществ, углеродных сорбентов и материалов.

Для создания основ углехимических технологий нового поколения в последние годы ведется интенсивный поиск нетрадиционных методов активации угля с целью модифицирования его свойств в мягких условиях. Перспективным для этих целей, но пока еще недостаточно изученным методом является озонирование угля.

Результаты, полученные нами ранее по модифицированию свойств различных углеродных материалов, показали, что процесс окисления озоном протекает с высокой скоростью уже при комнатных температурах и сопровождается увеличением удельной поверхности, микро- и мезопористости; многократно возрастает содержание кислородсодержащих групп на поверхности, растет реакционная способность угля при последующей переработке его в целевые продукты [1–3].

В настоящей работе исследовано влияние озона на состав функциональных групп и структуру поверхности бурых углей и продуктов их переработки – коксов и гуминовой кислоты. Изучены адсорбционные свойства углей до и после озони-

рования по отношению к различным по своей природе адсорбатам (CO_2 , C_6H_6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Озонированию подвергали землистый бурый уголь Польши (месторождения Лэкница) состава (мас. %): $\text{C}^{\text{daf}} - 65.4$, $\text{H}^{\text{daf}} - 5.3$, $(\text{O} + \text{N} + \text{S}) - 29.3$, $\text{A}^{\text{d}} - 12.4$; уголь после карбонизации в среде аргона при 500 и 800°C (кокс) и гуминовые кислоты, полученные из угля ($\text{C}^{\text{daf}} - 65.4\%$, $\text{H}^{\text{daf}} - 5.2\%$, $\text{A}^{\text{d}} - 3\%$, с выходом 70.3%). Размер зерен всех образцов составлял от 0.5 до 1.0 мм.

Образцы обрабатывали озono-кислородной смесью в проточном реакторе при температурах 20–40°C, концентрациях озона 3.9–5.5 об. %, скоростях потока 5 л/ч, в газовой и водной средах. Озонирование в жидкой фазе проводили, барботируя озono-кислородную смесь определенного состава через суспензию угля в воде. Для дальнейшего исследования образцы сушили на воздухе при 120°C. Количество озона, вступившего в реакцию, определяли спектрофотометрически по разности концентраций озона на входе и выходе из реактора. Озон синтезировали в лабораторном стеклянном озонаторе из кислорода марки “ос. ч.”. Анализ газовой смеси на выходе из реактора на содержание оксидов углерода проводили на хроматографе “ЛХМ-8МД”.

Пористую структуру углей и коксов изучали по адсорбции бензола и углекислого газа в вакуумной гравиметрической установке с использованием весов Мак-Бена при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Образцы предварительно вакуумировали при 250°C в течение 2 ч. Пористость образцов определяли по методикам, описанным в [4, 5]. Распределение мезопор по размерам находили по адсорбции бензола

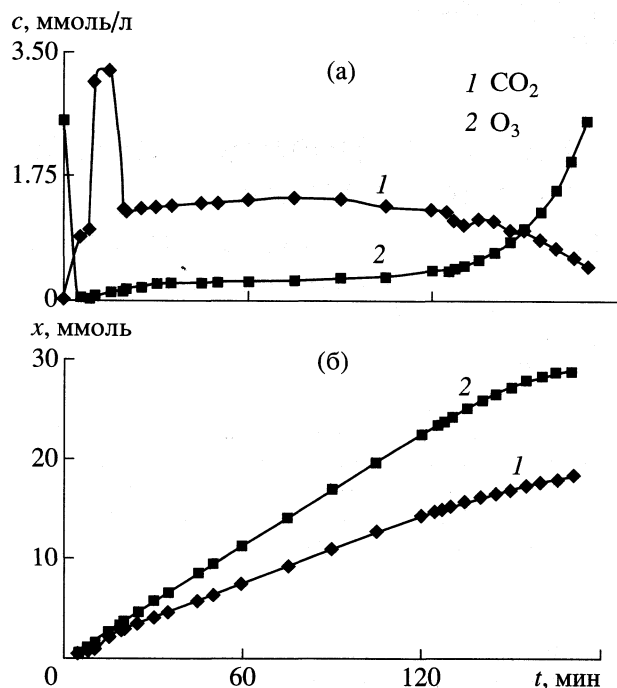


Рис. 1. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кинетические кривые озонирования бурого угля.

в допущении, что поры имеют цилиндрическую форму. Объем микропор рассчитывали по разности объемов мезопор и предельного объема по Гурвичу. Объем субмикропор определяли как разность между объемом пор по адсорбции CO₂ и объемом микропор по бензолу. Объем микропор по CO₂ рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича (ДР) в допущении, что эти поры доступны лишь для молекул CO₂, но не доступны для молекул бензола.

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-спектрометре Bruker EQUINOX 55/S. Образцы измельчали в ступке, разбавляли KBr в соотношении (1 : 20) и прессовали в таблетки. Обработку ИК-спектров проводили при помощи программного обеспечения Bruker OPUS 4.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

На рис. 1 представлены кинетические кривые окисления угля озono-кислородной смесью (5 об. % озона) в газовой фазе. Процесс протекал в режиме близком к стационарному, поглощение озона составляло 90%. После озонирования исследуемые образцы теряли в весе до 65%, т.е. весь исходный углерод выгорал практически полностью. Образец приобретал светло-серую окраску, свойственную минеральному остатку. Окисление сопровождалось выделением в газовую фазу оксидов углерода: соотношение O₃ : CO₂ составляло 1.5 : 1, вместо 2 : 1 в соответствии со стехиометрическим

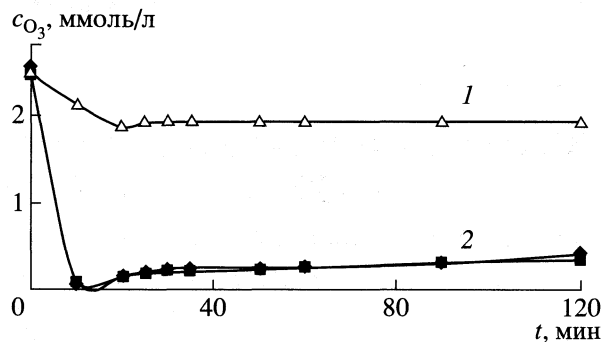


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые озонирования бурого угля в водной (1) и газовой (2) фазах.

уравнением реакции окисления до CO₂. Соотношение 1.5 : 1 выполняется в том случае, если наряду с CO₂, в количестве, равном его половине, происходит образование CO. Согласно проведенному хроматографическому анализу выделение CO происходит, в основном, в начале озонирования, одновременно с резким всплеском выделения сорбированного CO₂. Позже, в ходе реакции оксид углерода (II) в продуктах реакции отсутствовал.

Скорость окисления бурого угля в воде значительно ниже: начальные скорости процесса различались в 4 раза. Расход озона в стационарной области не превышал 30% (рис. 2). Процесс сопровождался выделением в газовую фазу CO₂, тогда как образования CO не было обнаружено. Соотношение O₃ : CO₂ составляло 2 : 1, что указывает на доокисление образовавшегося CO в водной среде до CO₂ [6].

Высокую устойчивость к окислению озонem в газовой фазе обнаружили коксы, полученные карбонизацией бурых углей в атмосфере аргона при температурах 500° и 800°C. Поглощение озона (при концентрации его 3.9 об. %) не превышало 25%. Наблюдаемое незначительное образование в системе углекислого газа могло быть связано не только с окислением угля, но и с десорбцией его с поверхности. При концентрациях озона 5.5 об. % и выше эффективность окисления кокса возрастает (рис. 3). Расход озона на образование оксидов в этом случае более чем в три раза превышает эквимолярный, что указывает на каталитическую активность кокса (800°C, Ar) в процессе разложения озона.

Образование CO₂ при озонировании кокса протекает в ярко выраженном нестационарном режиме, свойственном, например, колебательным реакциям окисления оксида углерода (II) на платине. Подобную кинетику и отсутствие в продуктах реакции CO наблюдали ранее при озонировании шунгитового углерода [7], что позволяет высказывать

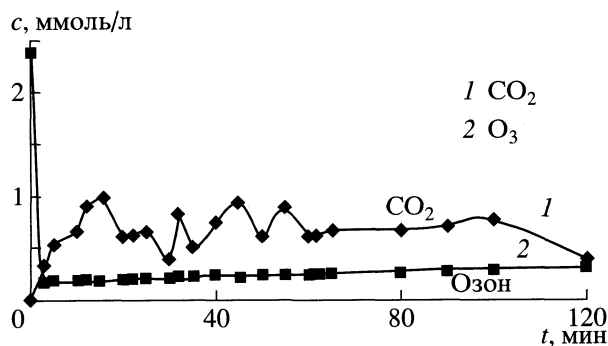


Рис. 3. Дифференциальные кинетические кривые озонирования кокса (800°C) в газовой фазе.

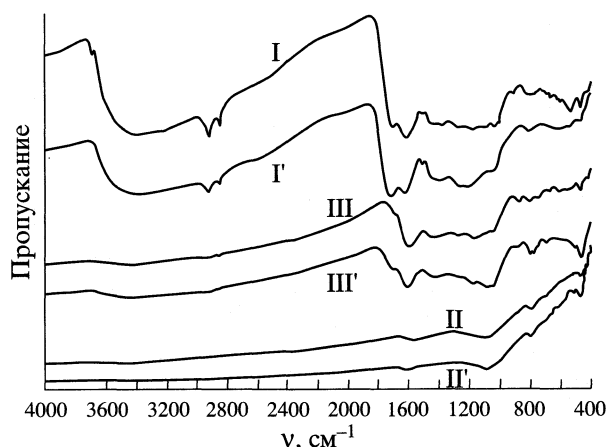


Рис. 4. ИК-спектры бурого угля (I – исходного, I' – озонированного), кокса 800°C (II – исходного, II' – озонированного) и кокса 500°C (III – исходного, III' – озонированного).

зять предположение о структурном и химическом сходстве активных центров на поверхности углерода в коксе и шунгитах. О сходстве структурообразующих элементов шунгитового углерода и кокса (по данным методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения) сообщается также в [8, 9].

Гуминовые кислоты оказались наиболее устойчивы к озону. В интервале температур от 20 до 40°C и концентрации озона 5 об. % заметного окисления гуминовых кислот не наблюдали. Отсутствие каких-либо изменений подтверждено методами ИК-(функциональные группы) и УФ-спектроскопии (анализ продуктов реакции).

Для выяснения влияния озона на состав и содержание функциональных групп на поверхности угля и коксов было проведено ИК-спектральное исследование. ИК-спектры исходных и озонированных бурого угля и коксов представлены на рис. 4. В результате озонирования наблюдается заметный сдвиг полос поглощения в сторону больших длин волн, что обычно связывают с ослаблением водородных связей. Заметно снижается интенсивность полос поглощения метильных и метиленовых групп при 2960, 2920, 2860 см^{-1} , что указывает на окисление алифатических фрагментов органической массы угля. Растет интенсивность полосы с максимумом 1706 см^{-1} , соответствующей карбонильным группам карбоновых кислот и кетонов (1730–1700 см^{-1}), усиливается поглощение в области 1440–1405 см^{-1} , относящейся к колебаниям углерод – углеродных связей в ароматическом кольце сопряженных систем. Значительно растет интенсивность полосы поглощения в области с максимумом 1250 см^{-1} , характеризующей различные –С–О–связи в фенильных группах (1300–1150 см^{-1}), в ароматических эфирах (1100–1030 см^{-1}), пероксидах (1000–820 см^{-1}) и эпоксидах. Образование эпокси-групп является результатом непосредственного присоединения атомарного кислорода, образующегося при распаде озона,

по двойной связи углерод-углерод. Появляется полоса поглощения 798 см^{-1} , которая находится в области (700–900 см^{-1}) внеплоскостных деформационных колебаний С–Н-связей в ароматических системах и многоядерных конденсированных ароматических системах. Характерные для углей колебания ~1600 см^{-1} (колебания C_6 -кольца) заметных изменений не претерпевают. В целом же, наблюдаемые изменения можно интерпретировать как усиление полисопряжения ароматических структур в органической массе угля вследствие озонирования. Аналогичный вывод был сделан Л.Д. Русьяновой [10] на основании анализа обширного материала по высокотемпературному окислению различного типа углей.

Озонирование угля, как было показано ранее [11, 12], является простым, эффективным и экологически чистым методом модифицирования угля, позволяющим на 30–40% повысить превращение угля (ожигание) с образованием жидких продуктов. Скорость процесса при этом возрастает на порядок. Можно предположить, что образующиеся при озонировании кислородсодержащие группы инициируют радикальный процесс деструкции органической массы угля.

Для изучения влияния озона на адсорбционные свойства бурых углей и коксов были использованы два специфических адсорбата: бензол и углекислый газ. На основании изотерм адсорбции определяли количество и распределение пор по размерам, рассчитывали площади поверхности.

Полученные величины основных параметров пористости для исходных и озонированных образцов представлены на рис. 5.

Озонирование бурых углей (образец I') и коксов (II') приводит к увеличению общего объема пор (по C_6H_6 и CO_2), причем этот эффект более

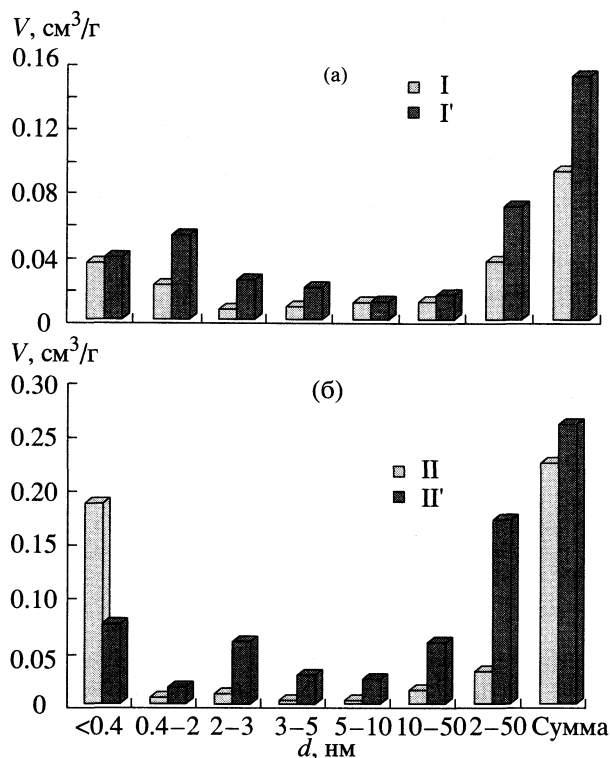


Рис. 5. Распределение пор по размерам для исходного (I) и озонированного (I') бурого угля (а) и исходного (II) и озонированного (II') кокса (800°C) (б); V и d – объем и ширина пор.

значителен для угля, чем для кокса. Рост объема пор происходит не только за счет увеличения микропористости, но значительно возрастает и общий объем мезопор. Эффект особенно значителен в случае кокса: после озонирования объем мезопор возрос более чем в 5 раз. Увеличение объема мезопор у бурых углей происходит в основном за счет пор с диаметром 2–5 нм. Озонирование незначительно влияет на количество субмикропор в угле, но более чем в два раза сокращает их количество в коксе. Напротив, мезопоры с диаметром 5–50 нм остаются практически неиз-

Площади поверхности, рассчитанные из данных по адсорбции C_6H_6 и CO_2

Образец	$S_{\text{суб+мик+мез}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{пор}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	
		БЭТ (C_6H_6)	ДР (CO_2)
I	164	28	147
I'	312	170	240
II	521	14	507
II'	395	306	241

Обозначения: I, I' и II, II' – бурый уголь и кокс (800°C) исходный, озонированный образцы соответственно.

менными при озонировании угля, и количество их возрастает в несколько раз при окислении кокса.

Озонирование бурого угля и кокса приводит к увеличению площади поверхности, что связано в основном с ростом микро- и мезопор. Поверхность угля по CO_2 ($\sigma = 0.185 \text{ nm}^2$) возрастает после озонирования в два раза, по бензолу ($\sigma = 0.41 \text{ nm}^2$) в 6 раз (таблица). Еще более резко возрастает поверхность кокса – более чем в 20 раз по сравнению с исходной. Этот результат указывает на усиление специфического характера взаимодействия бензола с поверхностью углерода после озонирования. Как и следовало ожидать, площади поверхности, измеренные по азоту, неспецифический адсорбат, значительно ниже, однако, закономерность роста поверхности после озонирования сохраняется.

Таким образом, полученные результаты показывают, что применение озона для модифицирования свойств бурого угля (и кокса) является весьма эффективным методом, в мягких условиях преобразующим химические и структурные свойства угля, повышающим его реакционную способность к переработке, улучшающим адсорбционную емкость. Варьируя концентрации озона и время озонирования, можно уже при температурах $\sim 20^\circ\text{C}$ получать углеродные сорбенты с требуемыми свойствами.

Озонирование является перспективным методом для создания основ углехимических технологий нового поколения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 2776.
2. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. С. 21.
3. Атякшева Л.Ф., Горленко Л.Е., Лазарева Т.С., Емельянова Г.И. / Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. С. 122.
4. Siemieniowska T., Tomkow K., Kaczmarzyk J. et al. // Energy and Fuels. 1990. V. 4. P.61.
5. Jankowska A., Siemieniowska T., Tomkow K. et al. // Carbon. 1990. V. 31. P.871.
6. Glase W.H. // Ozone Sci. and Eng. 1987. V. 9. № 4. P. 335.
7. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Тихонов Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1232.
8. Ковалевский В.В. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31.
9. Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. // Carbon. 2001. № 39 (2), P. 243.
10. Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2000. 316 с.
11. Gorlenko L.E., Emelyanova G.I., Lunin V.V. et al. / IV International Conference "Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection". Kuldowa Zdroj, Poland. 2002. September 18–21. P. 235.
12. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Камьянов В.Ф. // Химия твердого топлива. 2002. № 1. С. 32.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128, 539.196

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ БУТАНОЛА-2

© 2006 г. А. И. Пылинина*, И. И. Михаленко*, А. К. Иванов-Шиц**, Т. В. Ягодковская***,
В. В. Лунин***

* Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: pylinina@list.ru

** Российская академия наук, Институт кристаллографии, Москва

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

Поступила в редакцию 13.07.2005 г.

На примере превращений бутанола-2 исследовано влияние плазмохимических обработок в кислороде, водороде и аргоне на каталитическую активность $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Установлено, что плазмохимическая обработка является эффективным способом повышения активности катализатора и изменения селективности; характер активирующего действия зависит от выбора плазмообразующего газа. Наиболее высокая активность в реакции дегидратации бутанола-2 обнаружена после обработки катализатора в тлеющем разряде водорода.

Характер действия плазмы на твердые тела лежит в основе создания плазмохимической технологии получения катализаторов с прогнозируемыми свойствами. Особый интерес представляет низкотемпературная плазма тлеющего разряда в газах (Ar , O_2 и др.) и парах (H_2O), которая может успешно использоваться для модифицирования катализаторов, адсорбентов, носителей, а также цементов [1–3] без изменения их исходной структуры. В отличие от других типов газовых разрядов обработка в тлеющем разряде имеет ряд преимуществ. Достаточно большие концентрации активных частиц могут быть получены в более мягких условиях, обусловленных режимом существования плазмы – низкие давления плазмообразующих газов (0.1–2 мм рт. ст.), низкие температуры (373–673 К), времена воздействия от нескольких секунд до десятков минут. При модифицировании поверхности катализаторов и в процессе их регенерации под действием плазмы возникают новые поверхностные структуры, обеспечивающие увеличение активности, селективности и стабильности работы [4].

Суперионные проводники (СИП – Super Ionic conductors) и среди них семейство сложных фосфатов относятся к новому классу малоизученных катализаторов. В работах [5–7] на примере реакций алифатических спиртов было показано, что натрий-цирконий фосфаты – твердые электролиты с проводимостью по ионам натрия (NASICON) – обладают высокой каталитической активностью и стабильностью. Ранее было установлено, что выход бутенов в реакции дегидратации бутанола-2 может быть увеличен в 3 раза с селективностью

100% после плазмохимической обработки в тлеющем разряде O_2 [8].

Каталитические свойства литиевых фосфатов не изучены. Твердые электролиты с общей химической формулой $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{3+} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$) были обнаружены в 1983 г. независимо двумя группами ученых из России [9] и Франции [10] и названы LISICON. Проводимость этих материалов, обусловленная переносом ионов лития, достигает $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 300°C. Литиевые фосфаты могут быть получены различными методами: твердофазным и гидротермальным синтезом, кристаллизацией из раствора в расплаве, кристаллизацией из расплава [11].

Цель работы – установить влияние обработок в плазме кислорода, водорода и аргона литий-железо-фосфата $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ на его каталитическую активность в реакциях дегидрирования и дегидратации бутанола-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ получали методом твердофазного синтеза. Он представлял собой порошок белого цвета с удельной поверхностью $12 \text{ м}^2/\text{г}$, которую определяли по десорбции азота методом БЭТ. Плазмохимическую обработку (ПХО) проводили в зоне горения тлеющего разряда в различных газовых средах (в кислороде, водороде и аргоне) с использованием вакуумной проточной электроразрядной установки переменного тока с частотой 50 Гц при условиях, указанных в табл. 1.

Проточный режим работы обеспечивал отвод газообразных продуктов с последующей их кон-

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таблица 1. Условия плазмохимических обработок: p – давление плазмообразующего газа, I – ток накала, U – напряжение на электродах

Газ	p , мм рт. ст.	I , мА	U , В	t , °С
O ₂	0.8–0.9	150	1800	200
H ₂	1.0	150	1800	–
Ar	0.8–1.0	150	1800	80

центрацией в охлаждаемой низкотемпературной (77 К) ловушке.

Состав поверхностного слоя образцов охарактеризован методом РФЭС: фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM-800 с использованием излучения AlK_{α1,2} с энергией 1486.6 эВ, в качестве внутреннего стандарта была выбрана линия C1s образца ($E_{св} = 285$ эВ).

Спектрофотометрическим методом по адсорбции пиридина определяли кислотность поверхности. Предварительно образцы (10 мг) прогревали в сушильном шкафу при 60°C в течение 40 мин, затем заливали 3 мл раствора пиридина в октане с исходной концентрацией 0.3 мкмоль/л. Адсорбцию пиридина определяли после выдерживания адсорбционных систем в течение 24 час при 25°C, а также после прогрева при 60°C в течение 30 мин. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord UV-VIS при комнатной температуре, аналитическая полоса поглощения $\lambda_b = 253$ нм. Относительная ошибка определения адсорбции составляла ± 5 –10%.

Каталитические опыты проводили при 100–400°C на установке проточного типа с хроматографическим анализом продуктов (газ-носитель – гелий, детектор – ДИП, объемная скорость – 1.1 л/ч). Активность Li₃Fe₂(PO₄)₃ в превращениях бутанола-2 исследовали для четырех состояний поверхности – исходного (1) и после ПХО в кислороде (2), водороде (3) и аргоне (4). Все образцы обладали стабильной активностью.

Таблица 2. Данные РФЭС для Li₃Fe₂(PO₄)₃

Образец	Атомные отношения		Оже-параметр	Энергия связи, эВ		
	P/Fe	O/Fe		P 2p	Fe 2p	O 1s
1	3.3	11.1	1984.4	133.9	712.8	531.7
2	3.6	11.8	1984.4	133.9	712.9	531.7
3	3.6	11.6	1984.5	133.8	713.0	531.6
4	3.98	11.7	1984.3	134.0	712.8	531.8
4*	6.7	19.3	1984.3	134.0	713.0	531.7

* После катализа.

Установлено, что ПХО мало влияет на удельную поверхность Li₃Fe₂(PO₄)₃, которая составляла до ПХО 12 м²/г (1) и 15 (2), 19 (3), 15 (4) м²/г после ПХО (точность ± 0.5 м²/г).

Результаты исследования поверхности Li₃Fe₂(PO₄)₃ приведены в табл. 2. Значения энергии связи для железа, фосфора и кислорода не изменяются после ПХО (в пределах точности ± 0.2 эВ), следовательно, после обработки плазмой при выбранных режимах в поверхностном слое не происходит значительных изменений в зарядовом состоянии элементов. Об этом же свидетельствует и постоянство оже-параметра фосфора, очень чувствительной характеристики химического состояния. Поверхностные атомные отношения P/Fe и O/Fe образцов 1–4 отличаются мало, однако можно отметить их небольшой рост (на 5–6%) после ПХО. Значительный рост отношений P/Fe и O/Fe наблюдается после катализа на образце 4. Увеличение этих значений в 1.65–1.7 раза происходит за счет существенного снижения сигнала железа, что связано с экранированием атомов железа, являющихся активными центрами поверхности, продуктами катализа.

Результаты тестирования кислотности поверхности по адсорбции пиридина представлены диаграммой на рис. 1. Отметим, что кинетика адсорбции пиридина не была зарегистрирована, что свидетельствует об отсутствии сильных кислотных центров (центров быстрой адсорбции). Данные гистограммы показывают, что число центров адсорбции пиридина при 25°C (число электроноакцепторных центров) одинаковое для образцов после ПХО в O₂ и H₂, а для образца, обработанного в плазме Ar, увеличивается в ~3 раза. После повышения температуры адсорбция значительно увеличивается, активированный характер адсорбции можно объяснить диффузией молекул пиридина в микропоры решетки фосфата (каналы ионной проводимости). Аналогичный результат был получен и для сложных фосфатов NASI-

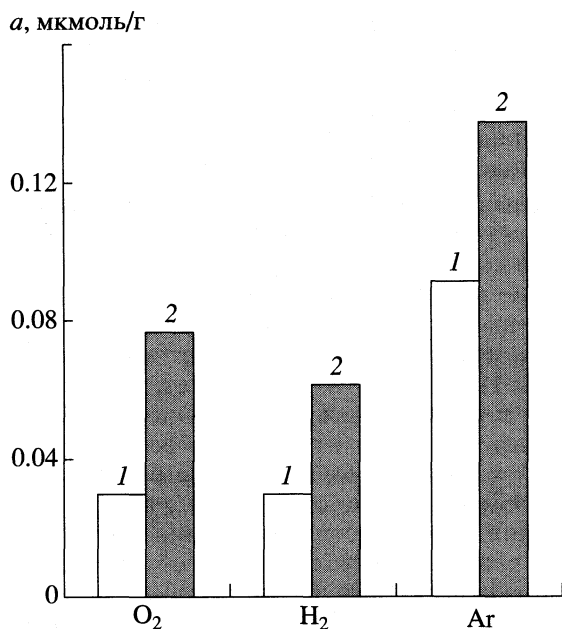


Рис. 1. Влияние ПХО на адсорбцию пиридина при 25 (1) и 60°C (2) на $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

CON в работе [8]. Доля активированной адсорбции

$$\gamma = \frac{a_{60^\circ} - a_{25^\circ}}{a_{25^\circ}} \times 100\%$$

зависит от вида ПХО и уменьшается в ряду плазмообразующих газов: $\text{O}_2(150\%) \rightarrow \text{H}_2(100\%) \rightarrow \text{Ar}(47\%)$. Адсорбция на тех же образцах была исследована после каталитических опытов. Однако количественно определить адсорбцию не удалось вследствие образования суспензии, следовательно, поверхность катализаторов отличается высокой гидрофобностью, которая нехарактерна для исходной поверхности (образцов до катализа). В табл. 3 показано влияние плазмохимических

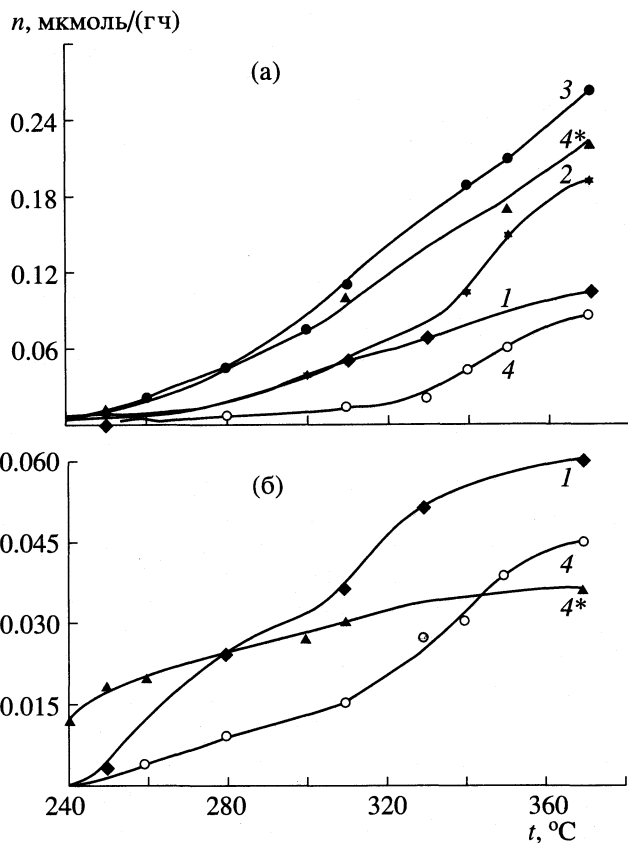


Рис. 2. Температурные зависимости выхода бутенов (а) и метилэтилкетона (б) на образце $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ до (1) и после ПХО в кислороде (2), водороде (3) и аргоне (4); 4* – образец 4 после катализа.

ких обработок на характеристики каталитической активности литий-железо-фосфата.

На образце 1 в исследованном интервале температур протекают параллельно две реакции: дегидратация спирта с образованием бутена и дегидрирование – образование метилэтилкетона (рис. 2, кривые 1). Реакция дегидратации начина-

Таблица 3. Характеристики каталитической активности образцов

Характеристика	1	2	3	4	4*
W_1 (310°C)	17	19	38	5	45
W_2 (310°C)	12	–	–	5	9
S (310°C)	59	100	100	50	70
W_1 (370°C)	35	61	87	29	72
W_2 (370°C)	20	–	–	15	11
S (370°C)	64	100	100	66	87
E_1	80	63	100	90	210
E_2	31	–	–	57	33

Обозначения: W_1 и W_2 – процент превращения спирта в бутены и метилэтилкетон; S – селективность реакции дегидратации, %; E_1 и E_2 – энергии активации дегидратации и дегидрирования соответственно, кДж/моль.

ется при 250°C, а при 370°C выход бутенов достигает 35%. В области температур ниже 300°C выход метилэтилкетона превышает в 1.5–2 раза выход бутенов, при 370°C он близок к 20%. При $t > 300^\circ\text{C}$ преобладает реакция дегидратации – выход бутенов в 1.5–2 раза выше выхода кетона. Максимальная конверсия спирта при 370°C составляет 55%.

Для интервала температур, в котором конверсия не превышает 35%, были построены аррениусовские зависимости $\ln W - 1/T$ и определены значения экспериментальной энергии активации реакций (табл. 3).

ПХО в O_2 . После обработки в плазме тлеющего разряда кислорода в продуктах реакции обнаружены только бутены (центры реакции дегидрирования отсутствуют). Влияние температуры на выход бутенов показано на рис. 2а кривой 2. Видно, что при температурах выше 320°C выход бутенов на образце после ПХО в O_2 в 1.5–2 раза превышает выход бутена на исходном образце. Значение $E_1 = 63$ кДж/моль (табл. 3), что ниже полученного для исходной поверхности.

Полученные результаты указывают на то, что после обработки Li-Fe-фосфата в плазме тлеющего разряда кислорода, по-видимому, изменяется природа каталитических центров реакции образования бутенов, и их число уменьшается. Значения логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln W_1$) равны 30.4 до ПХО и 18 после ПХО. После ПХО в O_2 на поверхности отсутствуют центры реакции дегидрирования (кетон не образуется). Этот результат согласуется с данными [8], полученными для образца $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$: после ПХО в O_2 также наблюдалась 100%-ная селективность по бутенам, а энергия активации их образования увеличивалась и составляла 87 (до) и 100 кДж/моль после ПХО.

ПХО в H_2 . На катализаторе, обработанном в плазме тлеющего разряда водорода, также протекает только реакция дегидратации (рис. 2а, кривая 3). На этом образце были наибольшая конверсия спирта и наибольший выход бутенов; так, при 370°C он близок к 90%. Энергия активации реакции дегидратации возрастает до 100 кДж/моль (табл. 3). В повторном опыте активность полностью воспроизводилась.

ПХО в Ag. В реакции образуются два продукта, что отличает действие плазмы аргона от кислорода и водорода. Поверхность после аргоновой плазмы обладает наиболее низкой активностью. При низких температурах значения процента превращения спирта в реакциях дегидрирования и дегидратации практически одинаковы, а при $t > 330^\circ\text{C}$ выход бутенов (W_1) больше выхода кетона (W_2); например, при 370°C отношение $W_1/W_2 = 2$ (табл. 3). Энергии активации реакции образования бутенов и метилэтилкетона состав-

ляют 90 и 57 кДж/моль, соответственно. Уменьшение каталитической активности поверхности после ПХО в Ag по сравнению с исходным состоянием коррелирует со снижением доли активированной адсорбции пиридина, т.е. снижением числа малодоступных кислотных центров.

В отличие от предыдущих случаев активность этого образца в повторном каталитическом опыте сильно изменилась (рис. 2, табл. 3). Из рис. 2 (кривые 4*) видно, что при температурах выше 330°C выход кетона снизился, а выход бутенов возрос, при этом конверсия спирта также увеличилась. Из данных табл. 3 следует, что при 370°C конверсия повысилась в 2 раза. Очень сильно увеличилась энергия активации образования бутенов ($E_1 = 210$ кДж/моль), в то время как значение E_2 не изменилось по сравнению с величиной для исходной поверхности. Изменение энергий активации реакций свидетельствует об изменении состояния поверхности. Следовательно, после ПХО в Ag состояние нестабильное и изменяется после катализа: под действием реакционной среды изменяется реакционная способность и увеличивается число центров реакции дегидратации, а центры реакции дегидрирования восстанавливают свое исходное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
2. Лунин В.В., Дадашева Е.А., Ягодковская Т.В., Книпович О.М. // Тез. докл. 2-го Всесоюзного совещания "Применения плазмы в технологии катализаторов". Киев. 1991. С. 18.
3. Липидус А.Л., Соломоник И.Г., Крылова А.Ю., Крашенинников Е.Г. // Тез. докл. IV Рос. конф. с участием стран СНГ "Научные основы приготовления и технологии катализаторов". Уфа, 2000. С. 35.
4. Алуна Р., Братчикова И.Г., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В. // Там же. С. 93.
5. Генкина Е.А., Демьянец Л.Н., Иванов-Шиц А.К. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 5. С. 257.
6. D'Yvoire F., Paintard-Screpel M., Bretey E., De la Rochere M. // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. Pt 2. P. 851.
7. Иванов-Шиц А.К., Мушин И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та. 2000. Т. 1. С. 359.
8. Пылинина А.И., Доброва Е.П., Михаленко И.И., Ягодковская Т. В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 650.
9. Arsalane S., Ziyad M., Coudurier G., Vedrin J.C. // J. Catal. 1996. V. 159. P. 162.
10. Орлова А.И., Петьков В.И., Гульянова С.Г., Ермилова М.М. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1965.
11. Йенеалем С.Н., Гульянова С.Г., Чехлова Т.К. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2281.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОВОЛОКНИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА

© 2006 г. М. А. Ермакова*, Д. Ю. Ермаков*, В. В. Каичев*, Г. Г. Кувшинов**

*Российская академия наук, Сибирское отделение
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
**Новосибирский государственный технический университет
*E-mail: ermakova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 18.07.2005 г.

Методами ИК-спектроскопии, РФЭС и титрования исследована химия поверхности нановолокнистых углеродных материалов, полученных каталитическим разложением метана. Показано, что исходный углерод практически не имеет функциональных групп на своей поверхности. Установлено, что обработка углеродных образцов щелочью, аммиаком или азотной кислотой приводит к модификации поверхности углерода и увеличению количества функциональных групп.

Нановолокнистый углерод (НВУ) – один из типов пористого углеродного материала, получаемого газофазным разложением углеродсодержащих соединений на металлических катализаторах [1–7]. Он может найти применение в качестве носителей [8], адсорбентов [9], катализаторов [10, 11], матриц для золь-гель-синтеза [12] и т. д. В настоящее время довольно подробно изучены структура и морфология НВУ, получаемого разложением газообразных углеводородов на различных катализаторах [1–6, 13]. В то же время в научной литературе мало статей, посвященных химическим свойствам поверхности НВУ. Так, авторы [14] исследовали НВУ, полученный на 20% Ni/SiO₂-катализаторе разложением 20% CO + 7% H₂ + 73% Ar при 600°C, а также изучали окисление его кислотами. В [15] исследовался нановолокнистый углерод, полученный при 950–1150°C из смеси 70% CH₄ + 30% H₂, на железных частицах, нанесенных на графит. Также изучалось изменение свойств его поверхности после кислотных обработок. В [16] изучались свойства нановолокон, полученных разложением пиридина в различных комбинациях с метаном и водородом при 550–750°C. Авторы [17] при помощи титрования в органических средах определяли число кислотных и основных центров на поверхности НВУ.

Цель настоящей работы – изучение химических свойств поверхности нановолокнистых углеродных материалов, полученных разложением метана на различных катализаторах. Представлены результаты исследования химии поверхности как исходных углеродных материалов, так и НВУ, модифицированных различными способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы НВУ получали на пилотной установке [18] разложением природного газа с содержанием метана выше 95%. Образец НВУ-1 получали на катализаторе 90% Ni–10% Al₂O₃ при 550°C с выходом углерода ~110 г/г катализатора. Образец НВУ-2 получали на катализаторе 65% Ni–25% Cu–10% Al₂O₃ при 600°C с выходом углерода ~130 г/г катализатора. Образец НВУ-3 получали на катализаторе 60% Fe–15% Ni–25% Al₂O₃ при 700°C с выходом углерода 30 г/г катализатора. Расход газа во всех случаях составлял 100 л/ч г катализатора. Следует заметить, что структурные и текстурные свойства близких по природе НВУ ранее были изучены в [13]. Образцы углерода подвергали различным обработкам с целью активации и модификации поверхности.

Активация НВУ при помощи КОН. Образцы НВУ-1 и НВУ-2 массой 2 г помещали в корундовый тигель с 8 г КОН. Тигель плотно закрывали и нагревали в муфеле до 800°C, выдерживали при этой температуре 0.5 ч, после чего охлаждали вместе с муфелем. Углерод тщательно отмывали от щелочи и сушили при 120°C.

Обработка аммиаком. Образец НВУ-1 массой 5 г помещали в кварцевый реактор и обрабатывали парами аммиака при 700°C в течение 8 ч. В качестве газа-носителя для паров аммиака использовали водород.

Обработка концентрированной азотной кислотой. НВУ-1 кипятили в концентрированной азотной кислоте в течение 1 ч, после чего тщательно отмывали дистиллированной водой.

Методика титрования. Образец углерода общей массой 1 г постепенно добавляли к 50 мл

Таблица 1. Результаты титрования образцов

Образцы углерода	$s_{уд}$, м ² /г	pH	$c_{масс}$, ммоль/г	$c_{пов}$, центры/нм ²
НВУ-1	130	9.42	0.028	0.13 (осн.)
НВУ-1 (KOH)	558	7.91	0.098	0.10 (осн.)
НВУ-2	228	9.76	0.098	0.26 (осн.)
НВУ-2 (KOH)	509	9.09	0.100	0.12 (осн.)
НВУ-1 (NH ₃)	155	9.87	0.054	0.21 (осн.)
НВУ-1 (KOH)*	130	12.86	0.017	0.08 (кисл.)
НВУ-2 (KOH)*	228	12.85	0.017	0.05 (кисл.)
НВУ-1 (HNO ₃)	145	3.07	0.180	0.75 (кисл.)
НВУ-3 (Fe–Ni)	114	8.24	0.025	0.13 (осн.)

Примечание. Методы обработки образцов: НВУ (KOH) – сплавление с KOH, НВУ (NH₃) – в парах NH₃ в течение 8 ч при 700°C, НВУ (KOH)* – выдержка в 0.1 М KOH, НВУ (HNO₃) – кипячение в HNO₃ в течение 1 ч.

дистиллированной воды. Полученные в результате значения pH для разных образцов углерода указаны в табл. 1. Далее, в зависимости от значения pH, титровали либо 0.1 М NaOH, либо 0.122 М HCl (или разбавляли их в 2 или 5 раз). Титрование проводили до нейтрального значения pH при помощи pH-метра/ионметра Анион-4100. Следует отметить, что стандартную методику [19] для определения основных центров (т.е. выдерживание углерода в кислоте) в случае НВУ применить нельзя, так как в кислой среде происходит растворение части металла-катализатора, всегда содержащегося в углеродных волокнах. Как следствие, присутствие ионов металла в растворе искажает картину, давая завышенные результаты при титровании щелочью.

Концентрацию кислотных центров на поверхности НВУ-1, НВУ-2 и НВУ-3, окисленного азотной кислотой, определяли стандартным способом [19]. Для этого образцы углерода в количестве 10 г помещали в 50 мл 0.1 н. раствора KOH и выдерживали в течение 7 суток. Затем отбирали 20 мл раствора и титровали 0.122 н. HCl. Для окисленного образца результаты титрования водного раствора щелочью и щелочного раствора кислотой совпали.

Поверхностную концентрацию центров рассчитывали по формуле:

$$c_{пов, центр/нм^2} = 10^{-21} c_{масс} N_A / A,$$

где $c_{пов}$ – концентрация центров на единицу поверхности; $c_{масс}$ – концентрация центров на единицу массы образца (ммоль/г), определенная из титрования; N_A – число Авогадро (6.023×10^{23} моль⁻¹), A – удельная поверхность (м²/г) [20].

Химический состав поверхности образцов исследовали на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием немонохроматизи-

рованного излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно калибрована по положению пиков Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ) в спектрах золотой и медной фольги соответственно. Порошки закрепляли на держателе образцов с помощью двухсторонней липкой ленты. Относительное содержание элементов в зоне анализа (глубина анализа 2–3 нм) определяли по интегральным интенсивностям РФЭС-линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [21].

ИК-спектры образцов получали на спектрометре BOMEM-MB-102 в области частот 4000–200 см⁻¹ с разрешением 100 scans. В качестве наполнителя использовали KBr. Микрофотографии образцов получали с использованием трансмиссионного электронного микроскопа JEM-2010.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установившееся значение pH воды после помещения в нее углеродного материала указывает на соотношение концентраций кислотных и основных центров на поверхности. Из табл. 1 видно, что все исходные НВУ (НВУ-1, НВУ-2, НВУ-3) проявляют основной характер. Основных центров на поверхности НВУ-2 больше (0.26 центр/нм²), чем на поверхности НВУ-1 (0.13 центр/нм²) и НВУ-3 (0.13 центр/нм²). Кислотных центров для первых двух образцов соответственно в 5.2 и 1.6 раза меньше. Полученные результаты качественно согласуются с данными [17].

Известно, что обработка углерода щелочами при высокой температуре приводит к развитию поверхности углерода и, возможно, ее модификации, причем KOH обладает бóльшим активизирующим действием по сравнению с другими щелоча-

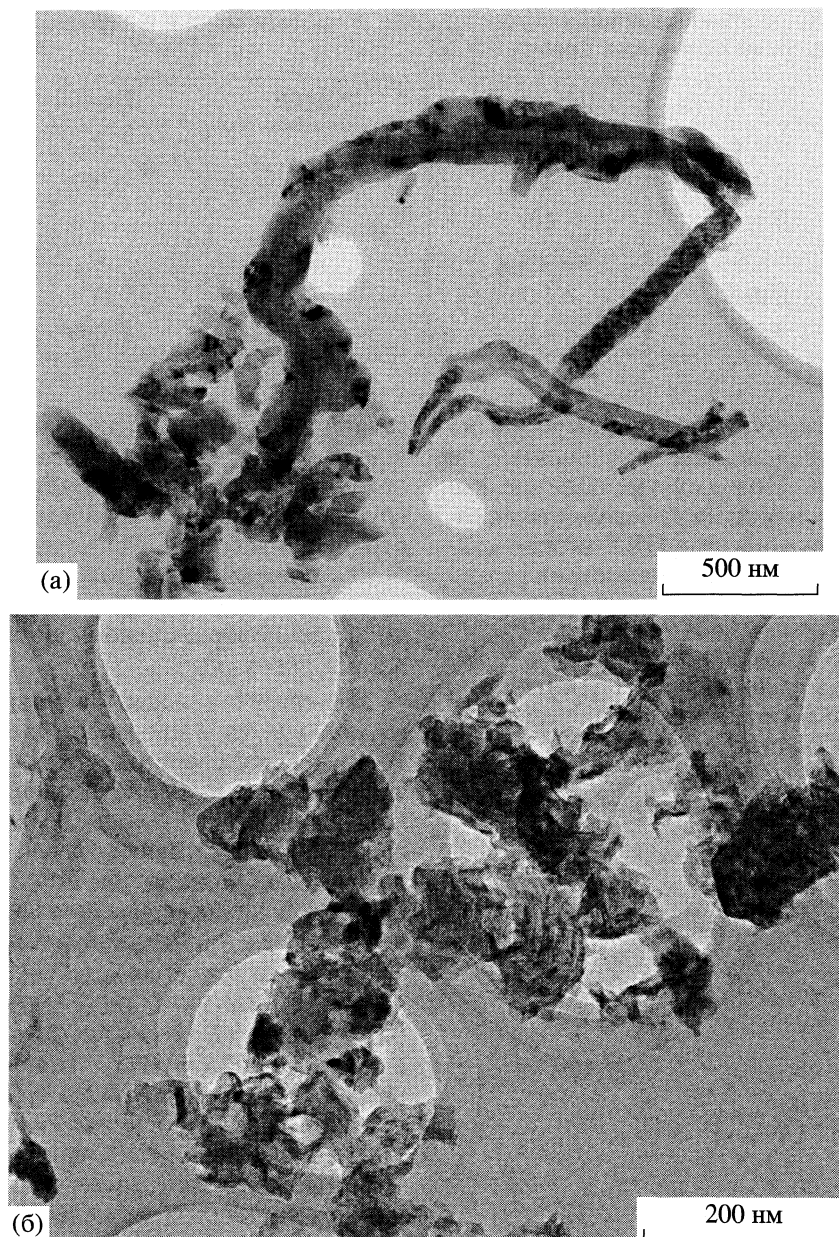


Рис. 1. НВУ-2, полученный на катализаторе 65% Ni–25% Cu–10% Al₂O₃ при 600°C с выходом углерода ~130 г С/г катализатора (а) и НВУ-2, активированный КОН при 800°C в течение 1 ч и тщательно отмытый после этого (б).

ми [22]. Активация происходит за счет травления углерода щелочью с образованием карбонатов:



Из табл. 1 видно, что поверхность НВУ-1 и НВУ-2 после активации щелочью (образцы НВУ-1 (КОН) и НВУ-2 (КОН)) выросла в 4.3 и 2.2 раза соответственно. На рис. 1 представлены микрофотографии исходного НВУ-2 и активированного щелочью. Можно наблюдать, что волокна НВУ, подвергнутые активации, в значительной степени разрушены.

Результаты титрования показывают, что под воздействием щелочи количество основных центров на поверхности активированных образцов снизилось. Известно, что кислотные центры обусловлены присутствием кислорода на поверхности, в то время как основные центры – самим углеродом [5, 19, 20]. По результатам РФЭС (табл. 2) произошло увеличение концентрации поверхностного кислорода в этих образцах, что по данным [19] должно привести к росту количества кислотных центров и уменьшению основных. Кроме того, в экспериментах с графитизированной сажой продемонстрировано [20], что чем больше сте-

Таблица 2. Относительные атомные концентрации кислорода, азота, никеля и углерода в приповерхностной области образцов, оцененные на основании данных РФЭС

Образец	[O]/[C]	[O], ат. %	[Ni]/[O]	[Ni]/[C]	[N]/[C]
НВУ-1	0.016	1.6	–	–	–
НВУ-1 (KOH)	0.049	4.7	0.03	0.002	–
НВУ-1 (NH ₃)	0.016	1.6	–	–	0.0034
НВУ-1 (HNO ₃)	0.087	8.0	–	–	0.0051
НВУ-2	0.015	1.5	–	–	–
НВУ-2 (KOH)	0.053	5.0	0.1	0.006	–

пень графитизации, тем больше концентрация основных центров, определенная титрованием на поверхности образца. Поэтому уменьшение количества основных центров на поверхности активированных щелочью образцов НВУ можно также объяснить и большей дефектностью разрушенных волокон.

Обработка НВУ-1 аммиаком приводит к значительному (от 130 до 155 м²/г) увеличению поверхности. Также возрастает и количество основных центров, по-видимому, за счет внедрения атомов азота в структуру углерода (табл. 2). Кипячение НВУ-1 в азотной кислоте приводит к обра-

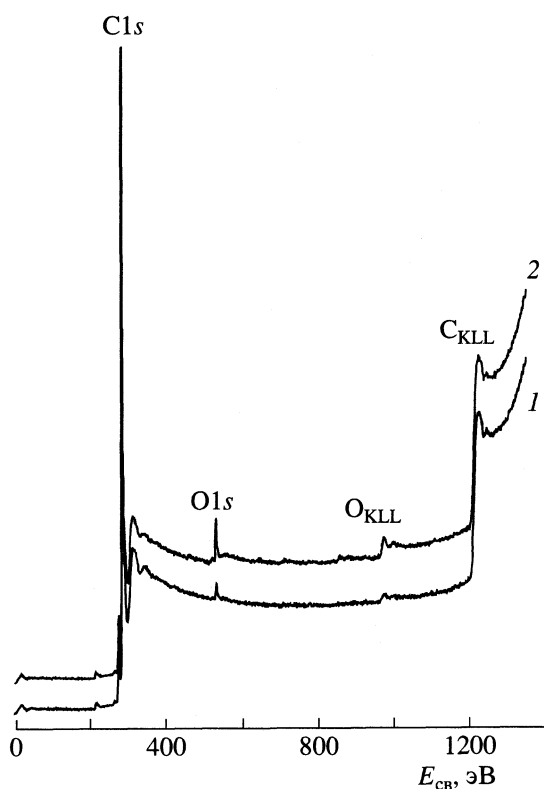
зованию кислотных групп на поверхности окисленного образца и изменению значения pH. Известно, что именно присутствие карбоксильных групп в основном и определяет кислотность поверхности углерода. Из табл. 1 видно, что количество кислотных центров на окисленном образце возросло более, чем в 5 раз. По данным РФЭС количество поверхностного кислорода возросло до 8 ат. % (табл. 2).

ИК-спектры исследованных углеродных образцов однотипны и имеют две полосы при 1580 и 1632 см⁻¹, характерные для связей С–С и С=C в ароматике. Полосы поглощения, связанные с наличием в образцах воды и других соединений, в спектрах отсутствуют. После окисления в азотной кислоте появляется полоса поглощения при 1720 см⁻¹, характерная для связи С=О в карбонильных или карбоксильных группах [23].

Методом РФЭС исследовано шесть образцов: НВУ-1, НВУ-1 (KOH), НВУ-1 (NH₃), НВУ-1 (HNO₃), НВУ-2, НВУ-2 (KOH). Обзорные РФЭС-спектры НВУ-1 и НВУ-1 (KOH) представлены на рис. 2. Для пары НВУ-2 и НВУ-2 (KOH) обзорные спектры аналогичны. Наиболее интенсивная линия в районе 284 эВ, наблюдаемая в спектрах углеродов, соответствует фотоэмиссии электронов с уровня C1s. Слабые пики в районе 531 эВ соответствуют фотоэмиссии электронов с уровня O1s. Дополнительно в спектрах проявляются оже-линии O_{KLL} и C_{KLL} в районе 976 и 1226 эВ.

В спектрах образцов после обработки в KOH отчетливо проявляются также линии Ni2p и увеличивается интенсивность линии O1s. После обработки НВУ-1 азотной кислотой интенсивность линии O1s в спектре также возрастает, что согласуется с данными [14]. Кроме того, после обработки образца аммиаком и азотной кислотой появляются линии азотсодержащих фрагментов. Относительные концентрации химических элементов в приповерхностной области углеродных образцов приведены в табл. 2.

В спектрах C1s образцов НВУ-1 и НВУ-2 положение основной линии C1s ($E_{cb} = 284.4$ эВ) соответствует углероду с преобладанием химических связей С–С (углерод в составе графита и/или али-

**Рис. 2.** Обзорные РФЭС-спектры НВУ-1: 1 – исходный образец, 2 – после обработки в KOH.

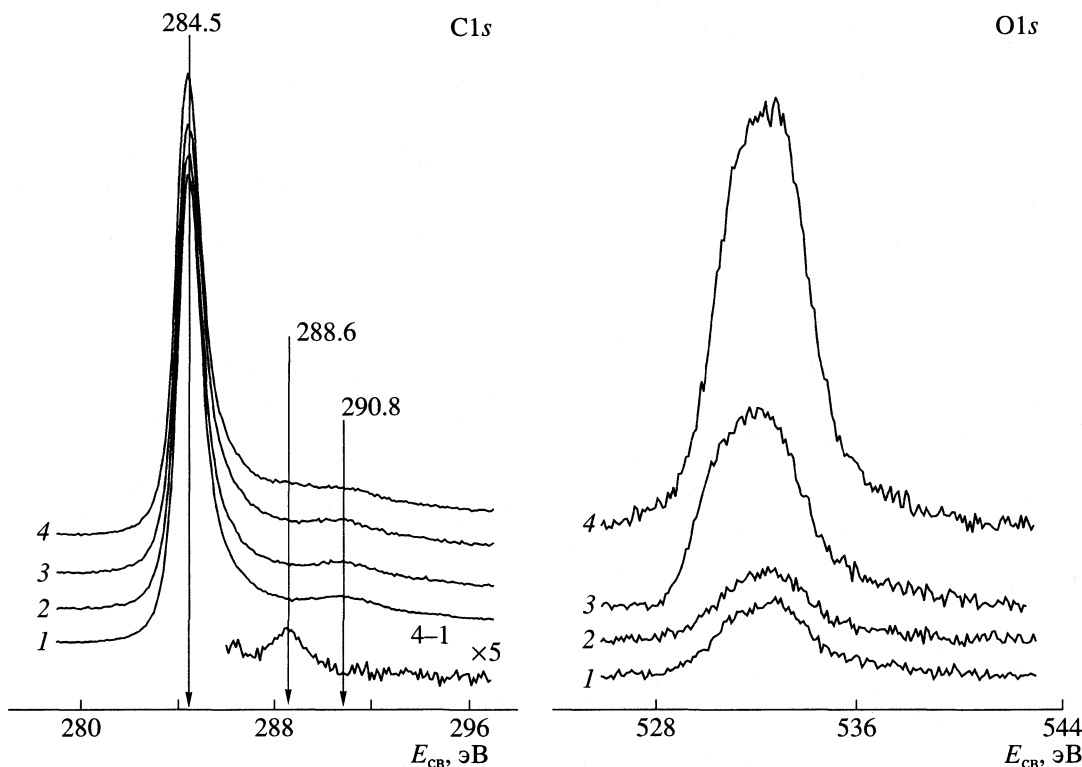


Рис. 3. Спектры $C1s$ и серии $O1s$ образцов НВУ-1; 1 – исходный образец; 2, 3 и 4 – после обработки в NH_3 , KOH и HNO_3 соответственно. Все спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров $C1s$.

фатических углеводородов). Разложение пиков на индивидуальные составляющие позволяет выделить два дополнительных состояния с энергиями связи 285.4 и 286.5 эВ. Линия в районе 286.5 эВ соответствует углероду, химически связанному с одним атомом кислорода ($>C-O-C<$, $>CH-OH$, $-CH=O$). Учитывая данные количественного анализа, можно предположить, что линия $C1s$ в районе 286.5 эВ в основном определяется фрагментами $>C-O-C<$. Действительно, отношение интенсивности данной компоненты $C1s$ к интенсивности линии $O1s$ в спектрах исходного образца соответствует атомному соотношению $[C]/[O] = 2.0$. Линия в районе 285.4 эВ соответствует углероду в β -положении по отношению к атомам кислорода ($>C-C-O-$).

Соответственно в спектрах $O1s$ наблюдается широкая линия в районе 532 эВ. Так как условия синтеза НВУ полностью исключали контакт реагентов и образующихся углеродных волокон с кислородом, то присутствие O -содержащих фрагментов объясняется взаимодействием поверхности углеродного материала с атмосферой воздуха. НВУ представляют собой углеродные нановолокна, состоящие из графитоподобных слоев, упакованных либо в виде конусов (НВУ-1), либо плоских слоев (НВУ-2), либо вложенных цилиндров (НВУ-3) [5, 13]. На поверхности углеродных волокон выходят торцы базальных граней графитовых слоев.

Кислород практически не адсорбируется на поверхности графита. Так, например, коэффициент прилипания кислорода на грани (000 k) графита равен 10^{-14} [5]. С заметной скоростью адсорбция кислорода может происходить на дефектах, приводя к окислению атомов углерода и образованию прочных O -содержащих фрагментов. Соответственно одним из наиболее вероятных маршрутов окисления НВУ является взаимодействие кислорода воздуха с атомами углерода на торцах базальных граней графитовых слоев, выходящих на поверхность углеродных волокон.

На рис. 3 представлены спектры $C1s$ и $O1s$ образцов исходного НВУ-1 и НВУ-1, активированного различными способами. Положение основной линии $C1s$ ($E_{cb} = 284.5$ эВ) соответствует углероду с преобладанием химических связей $C-C$ (углерод в составе графита и/или различных углеводородов). Это подтверждается наличием слабо выраженного широкого пика в районе 290.8 эВ, характерного для графита и ненасыщенных углеводородов (сателлит shake-up, обусловленный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом [20, 21]). Протяженное плечо в области больших энергий связи определяется наличием атомов углерода, химически связанных с одним или несколькими атомами кислорода и/или азота. Наиболее отчетливо это проявляется в спектре $C1s$ образца после обработки в HNO_3 .

Таблица 3. Значения FWHM основной линии C1s, эВ

Образец	HV = 10	HV = 20
НВУ-1	1.13	1.34
НВУ-1 (KOH)	1.18	1.40
НВУ-2	1.20	1.40
НВУ-2 (KOH)	1.18	1.39

Примечание. Параметр HV определяет разрешение прибора.

Так, в разностном спектре, полученном вычитанием спектра исходного образца из спектра образца, обработанного в азотной кислоте, наблюдается пик в районе 288.6 эВ. Столь высокое значение энергии связи характерно для углерода в составе карбонатных и карбоксильных групп.

Содержание кислорода заметно увеличивается после обработки НВУ KOH и HNO₃ (табл. 2, рис. 3). Положение линии O1s в спектре образца, обработанного KOH, (531.8 эВ) свидетельствует о преобладании на поверхности кислорода в составе гидроксильных групп. После обработки в HNO₃ в спектре O1s наблюдаются более интенсивная линия в районе 532.3 эВ, соответствующая кислороду в составе карбоксильных и нитратных групп. В спектре N1s при этом наблюдается два пика в районе 405.8 и 400.3 эВ. Первый пик соответствует азоту в составе групп –NO₃, второй – азоту, химически связанному с атомами углерода (CNO_x или C≡N).

После обработки НВУ-1 в NH₃, в спектре N1s наблюдается широкий пик в районе 399.4 эВ. Данное состояние азота можно отнести к группам CNH_x. Количество кислорода на поверхности образца не меняется.

Следует отметить, что в спектрах исходных образцов не наблюдается линий, соответствующих меди и никелю. Видимо, слой графитоподобного углерода, покрывающие частицы металла, препятствуют фотоэмиссии электронов из металла. Однако после обработки в KOH в РФЭ-спектрах отчетливо проявляются линии Ni2p. Анализ этих спектров показал, что никель на поверхности активированного образца НВУ-2 находится в составе гидроксида Ni(OH)₂. Количественные данные указаны в табл. 2.

Авторы [20] предлагают использовать полуширину основной линии C1s в РФЭ-спектре для качественного определения гетерогенности углеродных материалов. Чем уже этот пик, тем меньше дефектов, и, следовательно, более графитизирован углеродный материал. Кроме того, эти авторы нашли корреляцию между основностью сажа и их упорядоченностью. Чем более графитизирована сажа, тем больше концентрация основных центров на ее поверхности, определенных из титрования. В табл. 3 приведены значения полуши-

рины линии C1s для четырех образцов. Видно, что более упорядоченным из представленного ряда является исходный НВУ-1. Большая упорядоченность НВУ-1 по сравнению с НВУ-2 подтверждается также и данными спектроскопии комбинационного рассеяния [13]. Однако мы не можем подтвердить вывод авторов [20] о росте основности поверхности углерода с увеличением степени его графитации, так как по результатам титрования образцов количество основных центров на поверхности НВУ-1 в 2 раза меньше, чем на поверхности НВУ-2.

Таким образом, исходные образцы НВУ представляют собой довольно чистый углеродный материал и имеют выраженную основную природу поверхности, которая обусловлена их графитоподобной структурой, причем основных центров на поверхности НВУ-2 в 2 раза больше, чем на поверхности НВУ-1. Кислотных центров на поверхности НВУ-1 и НВУ-2 меньше, чем основных, в ~1.6 и 5.2 раза, соответственно.

По данным РФЭС количество кислорода на поверхности неподвергнутых окислению волокон не превышает 1.5 ат. %, что соответствует 0.6 атома поверхностного кислорода на нм². Это в ~10 раз больше количества кислорода, определенного из титрования. Однако известно, что не весь кислород определяет кислотность поверхности, а в основном находящийся в карбоксильных группах, которых на поверхности неактивированных НВУ нет.

Для увеличения количества функциональных групп на поверхности НВУ, материал необходимо подвергнуть той или иной активации. Обработка НВУ щелочью (KOH) приводит к разрушению волокон, значительному увеличению поверхности, увеличению количества поверхностного кислорода до 5 ат. %, открытию никеля, который находится в виде гидроксида. Из данных РФЭС по уширению линии C1s можно сделать вывод о большей дефектности активированного НВУ по сравнению с исходным. Обработка НВУ-1 аммиаком приводит к незначительному увеличению поверхности, небольшому увеличению pH и некоторому увеличению числа основных центров на его поверхности, по-видимому, за счет внедрения азотсодержащих фрагментов в структуру НВУ. Кипячение в азотной кислоте приводит к окислению поверхности НВУ. Количество кислотных центров возрастает в 10 раз вследствие образования карбоксильных групп на поверхности НВУ. Это подтверждается и данными РФЭС.

Авторы выражают благодарность М.Ю. Лебедю за предоставленные углеродные образцы, В.И. Зайковскому и О.Г. Абросимову – за микрофотографии образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32618).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaikovskii V.I., Chesnokov V.V., Buyanov R.A.* // Appl. Catal. A. 1988. V. 38. P. 41.
2. *Rodriguez N.M.* // J. Mater. Res. 1993. V. 8. P. 3233.
3. *Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov G.G.* // АСНЕСМА`94. International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology. Thermal Process Engineering. 1994. 9.6.
4. *Shaikhutdinov Sh.K., Avdeeva L.B., Goncharova O.V. et al.* // Appl. Catal. A. 1995. V. 126. P. 125.
5. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995. 360 с.
6. *Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G. et al.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 1239.
7. *Ermakova M.A., Ermakov D.Yu.* // Catalysis Today. 2002. V. 77. P. 225.
8. *Nhut J., Pesant L., Tessonier J. et al.* // Appl. Catal. A. 2003. V. 254. P. 345.
9. *Фенелонов В.Б., Авдеева Л.Б., Жейвот В.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 545.
10. *Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А.* // Там же. 1998. Т. 39. С. 407.
11. *Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Лебедев М.Ю.* // Хим. пром-сть. 1999. № 1. С. 26.
12. *Ермакова М.А., Ермаков Д.Ю., Кувшинов Г.Г.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 1.
13. *Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R. et al.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 1605.
14. *Toebes M., van Heeswijk J.M.P., Bitter J.H. et al.* // Ibid. 2004. V. 42. P. 307.
15. *Serp Ph., Figueiredo J.L., Bertrand P., Issi J.P.* // Ibid. 1998. V. 36. P. 1791.
16. *Kvon R.I., Il' inich G.N., Chuvilin A.L., Likholobov V.A.* // J. Molec. Cat. A. 2000. V. 158. P. 413.
17. *Kovalenko G.A., Kuznetsova E.V., Mogilnykh Yu.I. et al.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 1033.
18. *Кувшинов Г.Г., Заварухин С.Г., Могильных Ю.И., Кувшинов Д.Г.* // Хим. пром-сть. 1998. Т. 5. С. 48.
19. *Barton S.S., Evans M.J.R., Halliop E., MacDonald J.A.F.* // Carbon. 1997. V. 35. P. 1361.
20. *Darmstadt H., Roy Ch.* // Ibid. 2003. V. 41. P. 2653.
21. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer, 1978.
22. *Otowa T., Nojima Y., Miyazaki T.* // Carbon. 1997. V. 35. P. 1315.
23. *Zielke U., Huttering K.J., Hoffman W.P.* // Ibid. 1996. V. 34. P. 983.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 542.941

МЕХАНИЗМ МЕТИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ КИСЛОТНОГО И ОСНОВНОГО ТИПА

© 2006 г. И. Б. Бородина*, Е. Б. Помахина*, Ц. М. Рамишвили**, О. А. Пономарева*,
А. И. Ребров***, И. И. Иванова*

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

**Академия наук Грузии, Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили, Тбилиси

***Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: OAPonomareva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.10.2005 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C *in situ* изучена реакция алкилирования фенола метанолом на цеолитах HY и CsY/CsOH в статических условиях. Основное внимание уделено идентификации промежуточных соединений и установлению механизмов образования анизола, крезолов и ксиленолов. Установлено, что механизм метилирования фенола различается на кислотных и основных катализаторах. Для кислотной формы катализатора показано, что первичным процессом является дегидратация метанола с образованием диметилового эфира и метоксигрупп, приводящая к образованию анизола и диметилового эфира, причем соотношение этих продуктов реакции зависит от соотношения реагентов, что свидетельствует об однотипном механизме их формирования. Показано, что дальнейшее взаимодействие с фенолом приводит к образованию крезолов и анизола, причем крезолы образуются при более высоких температурах, как при непосредственном алкилировании фенола, так и в результате перегруппировки анизола. Сделан вывод, что на основной форме катализатора основным продуктом алкилирования является анизол, который образуется в результате взаимодействия фенолят аниона с метанолом, формирования крезолов не наблюдается. Установлено, что в случае кислотных катализаторов дезактивация связана с образованием конденсированных ароматических углеводородов, блокирующих поры цеолита, а в случае основных – в результате конденсации фенола с формальдегидом, приводящей к образованию фенолформальдегидных смол.

Потребность в крезолах и ксиленолах в несколько раз превышает их ресурсы в коксохимическом сырье [1]. Поэтому не теряют актуальности синтетические методы их получения, в частности, метод алкилирования фенола метанолом, позволяющий в зависимости от кислотно-основных свойств катализатора получать различные продукты метилирования фенола в ароматическое ядро и функциональную группу, являющиеся исходными веществами для получения фенольных смол, антиокислителей, красителей, пластификаторов, душистых веществ.

К перспективным катализаторам алкилирования относятся цеолиты, обладающие рядом преимуществ по сравнению с используемыми в настоящее время в промышленности катализаторами Фриделя–Крафтса и минеральными кислотами [2–5]. Однако во многих случаях создание высокоэффективных гетерогенных катализаторов, совершенствование технологии их приготовления, а также прогнозирование их каталитических свойств затруднено из-за отсутствия детальных сведений о механизме превращений на этих системах.

Для исследования механизма реакций, протекающих на поверхности цеолитов, в последнее время успешно используется метод спектроско-

пии ЯМР *in situ* [6–11], который позволяет идентифицировать промежуточные соединения, образующиеся в ходе реакции, а также проследить пути их превращений.

Целью настоящей работы являлось исследование механизма реакции алкилирования фенола метанолом на кислотных и основных цеолитах методом спектроскопии ЯМР ^{13}C *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов использовали цеолиты HY и CsNaY , модифицированный гидроксидом цезия (CsY/CsOH). Степень ионного обмена натрия на протоны и ионы цезия составляла 77 и 65% соответственно; содержание модификатора в пересчете на Cs_2O в CsY/CsOH было 34.3 мас. %. Подробное описание приготовления и характеристики образцов катализаторов даны в работах [12–14].

Каталитические эксперименты по алкилированию фенола метанолом проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 673 К, массовой скорости подачи сырья 1 г/(г ч), мольном отношении фенол : метанол : $\text{N}_2 = 1 : 1 : 3$. Условия хроматографического анализа

Селективность (мол. %) при метилировании фенола на H_Y и CsY/CsOH; 673 К, 1 г/(г ч), фенол : метанол : N₂ = 1 : 1 : 3 (моль); С – конверсия фенола

Катализаторы	Анизол	Метиланизолы	Крезолы			Ксиленолы	Другие продукты	С, %
			<i>n</i> -	<i>m</i> -	<i>o</i> -			
H _Y	21.7	0.8	20.0	14.1	37.1	4.8	1.3	10.0
CsY/CsOH	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.5

жидких и газообразных продуктов реакции представлены в [15].

Исследование механизма реакции метилирования фенола проводили методом ЯМР спектроскопии *in situ*. При проведении эксперимента воздушно-сухие образцы катализаторов (0.08–0.10 г) помещали в ампулы ЯМР, вакуумировали до 10⁻⁵ Торр при 673 К, охлаждали до 298 К и затем проводили адсорбцию реагентов. В качестве реагентов использовались ¹³C-метанол (ICON Services Inc), ¹³C-диметиловый эфир, ¹³C-метилйодид (Cambridge Isotope Laboratories) и ¹³C-*para*-формальдегид (Sigma-Aldrich), обогащенные изотопом ¹³C на 99%, а также меченый по первому атому углерода (Cambridge Isotope Laboratories) и немеченый (“Реахим”) фенол. В разных экспериментах количества адсорбированных реагентов варьировались от 1 до 40 молекул на элементарную ячейку (молекул/э.я.) цеолита. После адсорбции ампулы ЯМР охлаждали до 77 К. Отпаянные ампулы с катализатором и реагентами помещали в стандартный 7-мм ротор, используемый для регистрации спектров ЯМР с вращением под магическим углом (ВМУ). Методика проведения реакции включала нагревание ампулы до нужной температуры в течение фиксированного времени в печи, позволяющей быстро поднимать температуру. Спектры ЯМР регистрировали при температуре 298 К после быстрого охлаждения ампулы с образцом. После записи спектра ампулу снова помещали в печь и продолжали эксперимент. Подробнее эта методика описана в [14, 16].

Регистрация спектров ЯМР проводилась на спектрометре MSL-300 Bruker. Для калибровки использовали ¹³C-глицин (химический сдвиг (δ) карбонильной группы 176.03 м.д. относительно сигнала тетраметилсилана). Спектры ЯМР ¹³C снимались с подавлением спин-спинового взаимодействия ¹³C–¹H. В ряде случаев использовали метод кросс-поляризации ¹³C–¹H. Ниже, если не оговорено особо, приводятся спектры ЯМР ¹³C с подавлением спин-спинового взаимодействия ¹³C–¹H.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты каталитических экспериментов представлены в таблице. Как видно из полученных результатов направление реакции сильно зависит от кислотно-основных свойств катализато-

ра: на цеолите H_Y, характеризующемся высокой кислотностью, протекает предпочтительное алкилирование в ароматическое кольцо с образованием *o*-, *m*- и *n*-изомеров крезола, метиланизолов и ксиленолов. В незначительном количестве также образуются триметил- и этилфенолы. Одновременно происходит превращение метанола в диметиловый эфир (ДМЭ), воду, углеводороды состава C₁–C₃, в основном включающие метан, этилен, а также следовые количества ароматических углеводородов состава C₆–C₁₀, состоящих из бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, три- и тетраметилбензолов.

На сильноосновном цеолите CsY/CsOH происходит алкилирование фенола метанолом в функциональную группу, при этом со 100% селективностью образуется анизол. Изменение конверсии фенола во времени представлено на рис. 1. Активность обоих катализаторов падает со временем, однако CsY/CsOH дезактивируется быстрее.

Исследование промежуточных соединений, первичных и вторичных продуктов алкилирования, позволяющее установить основные закономерности и механизмы алкилирования фенола метанолом и дезактивации катализаторов, было выполнено с помощью спектроскопии ЯМР *in situ*.

Метилирование фенола на цеолите H_Y по данным спектроскопии ¹³C ЯМР *in situ*

Спектры ЯМР ¹³C ВМУ, полученные в статических условиях в ходе реакции ¹³C-метанола с фенолом на цеолите H_Y при различных заполнениях поверхности реагентами, приведены на рис. 2.

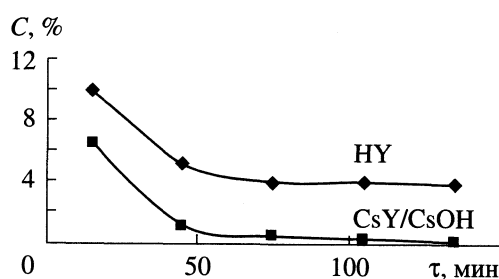


Рис. 1. Зависимости конверсии фенола от времени в процессе метилирования фенола на H_Y и CsY/CsOH при 673 К, 1 г/(г ч), фенол : метанол : N₂ = 1 : 1 : 3 (моль); С – конверсия фенола.

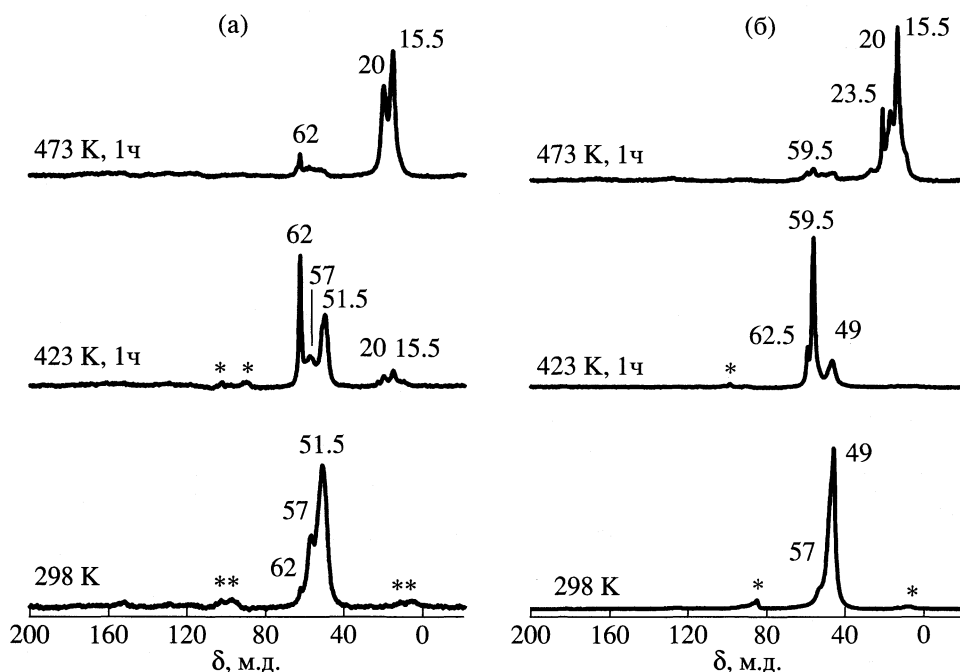


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C ВМУ, зарегистрированные в статических условиях при ступенчатом подъеме температур в ходе реакции после адсорбции ^{13}C -метанола и фенола на цеолите НУ в количестве 7 и 21 молек/э.я. (а) и 40 и 10 молек/э.я. (б) соответственно.

Исходные спектры, снятые при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, содержат сигналы с химическими сдвигами 49, 51.5 и 57 м.д. Сигналы с $\delta = 49$ м.д. соответствуют углеродному атому метильной группы метанола. Если молекула метанола адсорбируется на активном центре катализатора совместно с молекулой фенола, то сигнал метильной группы в спектре ЯМР сдвигается в область слабых полей и составляет 51.5 м.д. Сигнал с химическим сдвигом 57 м.д. относится к поверхностным метоксигруппам, образующимся при реакции метанола с кислотными центрами цеолита. Все сигналы сопровождаются боковыми линиями от вращения, что указывает на достаточно прочный характер адсорбции метанола на поверхности. Наиболее существенные изменения в спектрах наблюдаются при температуре 423 К.

В случае высоких соотношений метанола и фенола (метанол/фенол = 4 : 1) при нагревании системы до 423 К наблюдается значительное уменьшение интенсивности сигналов от адсорбционных форм метанола по сравнению с исходным спектром. В качестве основного продукта наблюдается диметиловый эфир (ДМЭ), имеющий две формы адсорбции на кислотных центрах цеолита НУ, характеризующиеся ЯМР сигналами с $\delta = 59.5$ и 62.5 м.д., соответствующие концевой и боковой конфигурациям [17]. При дальнейшем нагревании до 473 К, одновременно с падением интенсивностей сигналов в диапазоне $\delta = 49\text{--}63$ м.д., появляются сигналы с $\delta = 15.5$ и 20 м.д., отнесен-

ные к *орто*- и *пара*-крезолам (или/и ксилолам) соответственно. Появление узкого сигнала с $\delta = 23.5$ м.д. соответствует превращению метанола в изобутан.

В случае низких соотношений метанола к фенолу, с уменьшением интенсивности сигналов от метанола и метоксигрупп растет интенсивность сигнала с химическим сдвигом 62 м.д., который появляется в спектре уже при комнатной температуре. Значение химического сдвига данного сигнала сходно со значением сигнала, характеризующим боковую форму адсорбции диметилового эфира, образующегося на цеолите НУ в процессе реакции этерификации метанола. Однако в данном случае образование этого комплекса маловероятно, так как обычно он наблюдается в системах с большими заполнениями метанолом и всегда сопровождается образованием адсорбционного комплекса ДМЭ с концевой ориентацией метильной группы ($\delta = 59.5$ м.д.). Принимая во внимание, что фенол, так же, как и метанол, может вступать в реакцию этерификации с выделением воды и образованием анизола, наблюдаемый сигнал отнесен к метильной группе в адсорбционном комплексе анизола. Для проверки этой гипотезы проведен дополнительный эксперимент, в котором в качестве адсорбента на цеолите НУ использован анизол с природным содержанием изотопа ^{13}C . Полученный спектр содержит сигнал слабой интенсивности с $\delta = 58$ м.д., который, по-видимому, относится к адсорбционному комплексу анизола с

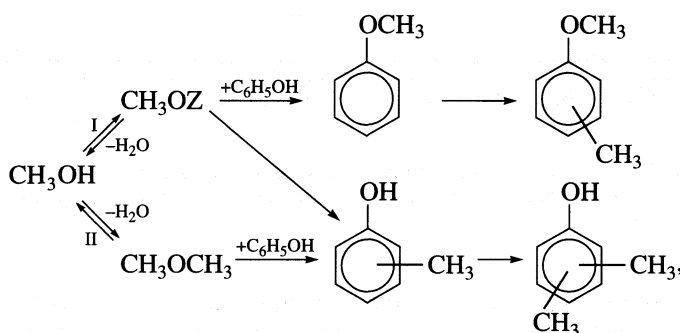
концевой ориентацией метильной группы. По аналогии с диметилловым эфиром, можно ожидать, что существует еще один адсорбционный комплекс анизол, подобный комплексу ДМЭ с боковой ориентацией метильной группы, который характеризуется в ^{13}C -спектрах ЯМР сигналом с $\delta = 62$ м.д. Этот сигнал, по-видимому, не наблюдается в эксперименте с адсорбированным анизолом из-за большой концентрации анизол, взятой в этом эксперименте в связи с необходимостью получения сигналов от атомов углерода с природным содержанием изотопа ^{13}C . Напротив, в ходе экспериментов по метилированию фенола, концентрация анизол довольно низкая, и боковая конфигурация в этом случае может быть более выгодна.

При 423 К в спектре с относительно высоким содержанием фенола также появляются две новые

линии с химическими сдвигами $\delta = 15.5$ и 20 м.д., относящиеся к *орто*- и *пара*-крезолам соответственно [18]. Сигналы, относящиеся к метиланизолам и ксиленолам, также лежат в данной области.

При нагревании системы до 473 К интенсивности всех сигналов в области $\delta = 49\text{--}63$ м.д. существенно уменьшаются, и значительно увеличиваются интенсивности сигналов от крезолов и ксиленолов. При этом соотношении интенсивностей сигналов от метильных групп в *орто*- и *пара*-положениях составляет $\sim 2 : 1$. Анизол также изомеризуется в крезолы, как было показано в ходе отдельного эксперимента.

Ниже приведена схема алкилирования фенола метанолом на цеолите НУ, основанная на результатах ЯМР-исследования:



где I и II – низкие и высокие заполнения поверхности катализатора метанолом.

В области температур 298–473 К наблюдается в основном два процесса: дегидратация метанола и алкилирование фенола, причем вклад этих маршрутов зависит от соотношения реагентов и заполнений поверхности катализатора реагентами (рис. 2). При большом содержании метанола на начальном этапе реакции практически не наблюдается образование продуктов алкилирования фенола, и основным продуктом реакции является диметилловый эфир; метокси-группы образуются лишь в следовых количествах. Продукты алкилирования – крезолы и ксиленолы – образуются только после превращения метанола в ДМЭ. В противоположность этому, в случае избытка фенола, диметилловый эфир наблюдается лишь в следовых количествах, а дегидратация метанола приводит к образованию метоксигрупп. В качестве продуктов алкилирования наблюдаются как анизол, так и крезолы, т.е. алкилирование направлено одновременно в функциональную группу и в ароматическое кольцо. При повышенных температурах анизол изомеризуется в крезолы.

Для установления природы алкилирующих частиц проведены отдельные эксперименты по взаимодействию фенола с диметилловым эфиром и по

верхностными метоксигруппами. Показано, что данные соединения также являются метилирующими агентами, вносящими свой вклад как в *O*-алкилирование, так и в *C*-алкилирование фенола.

Метилирование фенола на цеолите CsY/CsOH по данным спектроскопии ^{13}C ЯМР *in situ*

Спектры ЯМР ^{13}C ВМУ, полученные в статических условиях в ходе реакции ^{13}C -метанола с фенолом на цеолите CsY/CsOH при различных заполнениях поверхности реагентами, приведены на рис. 3.

Спектры, полученные сразу после адсорбции метанола и фенола, содержат единственный сигнал с $\delta = 50$ м.д., соответствующий метильной группе адсорбированного метанола. В отличие от кислотной формы цеолита Y, здесь не наблюдается совместной адсорбции метанола и фенола. В случае избытка фенола (рис. 3а) нагревание системы при 543 К приводит к появлению сигнала с $\delta = 54.5$ м.д., соответствующего метильной группе анизол.

В данном случае, в отличие от экспериментов на кислотном катализаторе, значение химического сдвига сигнала адсорбированного анизол близко к табличному значению для анизол в жидкости [18]. При дальнейшем нагревании образца вплоть до 573 К никаких других продуктов реак-

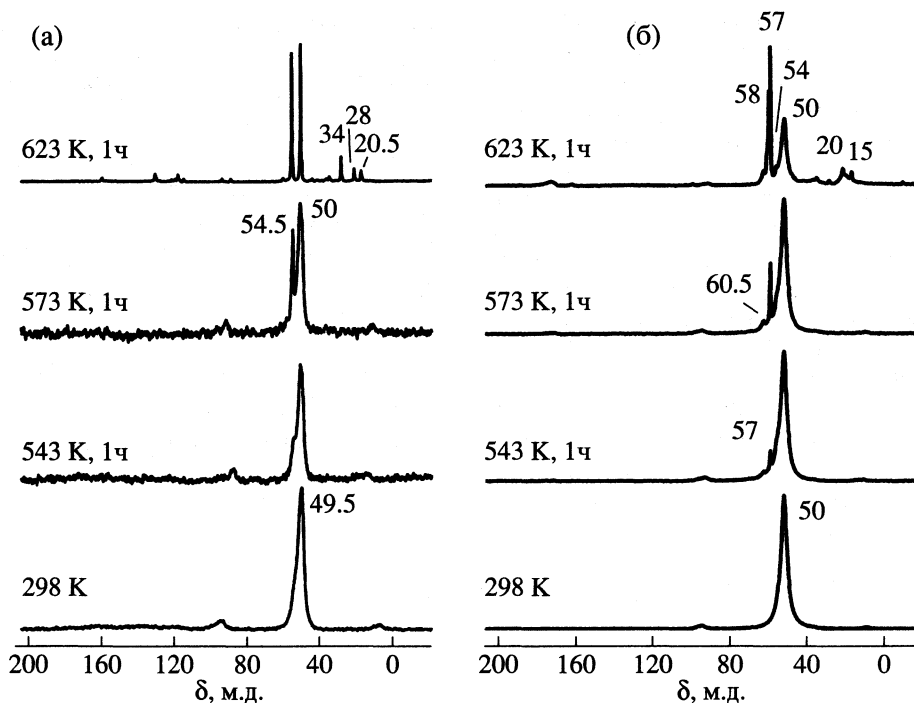


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C ВМУ, зарегистрированные в статических условиях при ступенчатом подъеме температур в ходе реакции после адсорбции ^{13}C -метанола и фенола на цеолите CsY/CsOH в количестве 7 и 21 молек/э.я. (а) и 40 и 10 молек/э.я. (б) соответственно.

ции не наблюдается, происходит лишь увеличение интенсивности сигнала с $\delta = 54.5$ м.д., соответствующего анизолу, и уменьшается интенсивность сигнала с $\delta = 50$ м.д., характеризующего метанол. При 623 К в спектре появляются слабые сигналы

в интервале с $\delta = 20\text{--}45$ м.д., которые на основании расчета с использованием программы ACD-labs, отнесены к ^{13}C -атомам CH_2 -групп фенолформальдегидных смол, образование которых будет рассмотрено далее.

В случае избытка метанола (рис. 3б) при 543 К появляются узкий сигнал с $\delta = 57$ м.д. и сигнал малой интенсивности с $\delta = 60$ м.д. Дальнейший рост температуры до 623 К приводит к увеличению интенсивности сигнала с $\delta = 57$ м.д. и появлению сигналов с $\delta = 58$ и 167 м.д., а также сигналов в области с $\delta = 15\text{--}45$ м.д. Сигналы с $\delta = 60$ и 167 м.д. относятся к диметиловому эфиру и формиат-группам соответственно, а сигналы в области $15\text{--}45$ м.д. – к CH_2 -группам фенолформальдегидных смол. Две интенсивные узкие линии с $\delta = 57$ и 58 м.д. могут быть отнесены к промежуточным продуктам реакции образования фенолформальдегидных смол – гидроксibenзиловым спиртам. Согласно полученным при расчете с использованием программы ACD-labs данным, значение химических сдвигов сигналов от CH_2 -групп *орто*- и *пара*-гидроксibenзиловых спиртов в растворе составляет 62 и 64 м.д., соответственно. При адсорбции на поверхности основных катализаторов значение химического сдвига этих сигналов может сдвигаться в сторону высоких полей из-за образования фенолятов и хинонметидов и принимать значения 57 и 58 м.д.

В эксперименте по превращению метанола на катализаторе CsY/CsOH при 523 К кроме сигнала

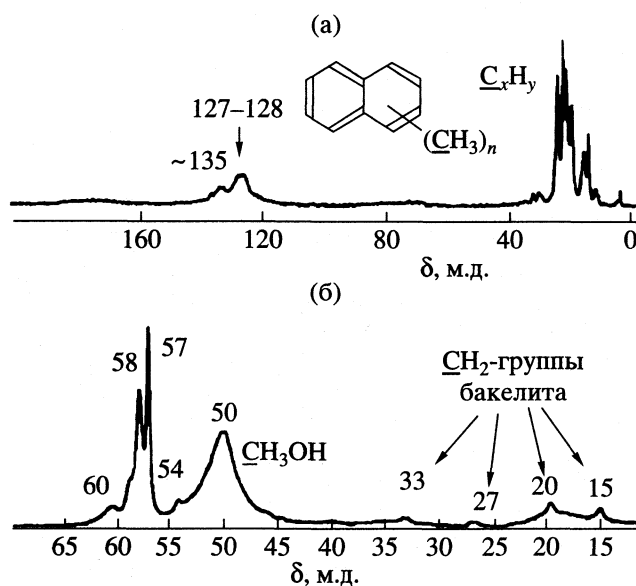
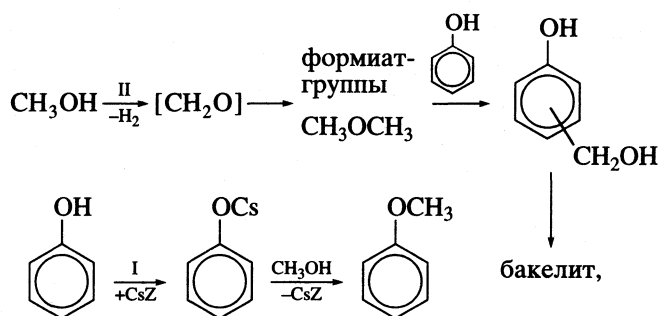


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C , полученные в статических условиях в ходе реакции в течение часа, 40 молек/э.я. ^{13}C -метанола и 10 молек/э.я. фенола: а – H_2O при 673 К; б – CsY/CsOH при 623 К.

ДМЭ ($\delta = 59.5$ м.д.) наблюдаются сигналы с $\delta = 183, 167$ и 7 м.д., отнесенные на основании работ [19–21] к монооксиду углерода, формиат-группам и метану, соответственно. Появление в спектрах сигналов от формиата цезия и монооксида углерода свидетельствует о промежуточном образовании формальдегида в ходе превращения метанола. Для проверки этого предположения, а также для выяснения особенностей превращения формальдегида на данном цеолите были проведены дополнительные эксперименты с адсорбированным на цеолите CsY/CsOH ^{13}C -формальдегидом. Оказалось, что формальдегид уже при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ быстро превращается в формиат-группы, метоксигруппы и метанол, о чем свиде-

тельствуют сигналы с $\delta = 167, 52$ и 48 м.д., появляющиеся в спектре. Образовавшийся из метанола формальдегид вступает в реакцию конденсации с фенолом, который, как было показано в отдельном эксперименте по адсорбции меченого фенола на цеолите CsY/CsOH, находится на поверхности основного катализатора в виде фенолят-аниона. В результате конденсации образуются различные фрагменты бакелита – фенолформальдегидной смолы.

Таким образом, на основании полученных спектральных данных, предложена схема процессов, протекающих на поверхности цеолита CsY/CsOH



где I и II – низкие и высокие заполнения метанолом.

При избытке фенола в реакционной смеси осуществляется предпочтительное взаимодействие фенола с активными центрами цеолита, в результате которого образуется фенолят-анион на поверхности цеолита. Далее фенолят взаимодействует с метанолом, образуя анизол.

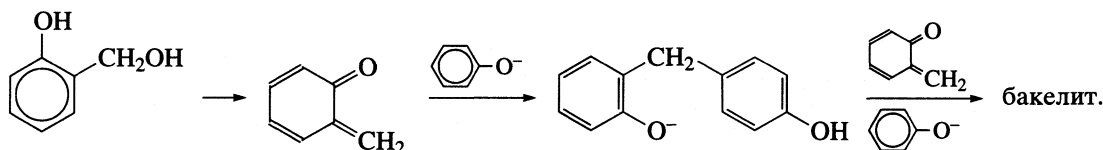
В случае избытка метанола часть метанола превращается в формальдегид, который, взаимодействуя с фенолятом, приводит к образованию *орто*- и *пара*-гидроксibenзиловых спиртов. Следует отметить, что эти продукты не наблюдаются на выходе из проточного реактора в типичных условиях алкилирования, так как они быстро превращаются в фенолформальдегидные смолы и приводят к дезактивации катализатора.

Механизм дезактивации цеолитных катализаторов

С целью выяснения причин дезактивации кислотных и основных катализаторов в ходе алкилиро-

вания был проведен детальный анализ продуктов реакции, образующихся на поверхности катализатора при повышенных температурах. При температуре 673 K взаимодействие фенола с метанолом на HУ приводит к образованию легких алифатических углеводородов, характеризующихся узкими сигналами в области $10\text{--}30$ м.д. Одновременно происходит образование конденсированных ароматических углеводородов, характеризующихся $\delta = 126$ и 137 м.д. (рис. 4а), которые, по всей видимости, и приводят к дезактивации катализатора.

Проведение реакции метилирования фенола при повышенных температурах на CsY/CsOH привело к появлению в ЯМР спектрах новых сигналов с $\delta = 15, 20, 27$ и 33 м.д. (рис. 4б). Все эти линии можно отнести к метиленовым группам в феноло-формальдегидных смолах – бакелитах. Их образованию предшествует появление сигналов с $\delta = 57$ и 58 м.д., отнесенных к *орто*- и *пара*-гидроксibenзиловым спиртам. Предполагаемый механизм образования бакелитов представлен ниже.



В соответствии с приведенной схемой на первой стадии происходит превращение гидроксibenзиловых спиртов в хинонметиды, которые затем взаимодействуют с фенолят-анионами по механизму конденсации Михаэля, в результате чего происходит рост анионной цепи. Дальнейшее последовательное присоединение к этой цепи хинонметидов и фенолят-анионов приводит к образованию в порах цеолита фрагментов трехмерной структуры бакелита, в результате чего наблюдается быстрая дезактивация CsY/CsOH (рис. 1).

Таким образом, проведенные исследования показали, что на кислотных и основных формах цеолита Y реализуются различные механизмы алкилирования, включающие промежуточное образование диметилового эфира, метоксигрупп в первом случае и формальдегида, фенолят-аниона и формиат-групп – во втором.

Авторы признательны Фонду Volkswagen-Stiftung, INTAS (проект 03-51-5286), а также компании "Хальдор Топсе А/О" за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974, С. 63.
2. Fu Z., Ono Y. // Catal. Lett. 1993. V. 21. P. 43.
3. Devi G.S., Giridhar D., Reddy B.M. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2002. V. 181. P. 173.
4. Chary K.V.R., Ramesh K., Vidyasagar G. et al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2003. V. 198. P. 195.
5. Bhattacharyya K.S., Talukdar A.K., Das P. et al. // Ibid. 2003. V. 197. P. 255.
6. Klinowski J., Thomas J.M., Audier M. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 570.
7. Anderson M.V., Klinowski J. // Nature. 1989. V. 339. P. 200.
8. Haw J.F. NMR Techniques in Catalysis. N.Y.: Dekker, 1994. P. 139.
9. Hunger M., Horvath T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. P. 1423.
10. Иванова И.И. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. С. 67.
11. Степанов А.Г. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 7. С. 619.
12. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 2504.
13. Hunger M., Schenk U., Seiler M., Weitkamp J. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2000. V. 156. P. 153.
14. Ivanova I.I., Pomakhina E.B., Rebrov A.I. et al. // J. Catal. 2001. V. 203. P. 375.
15. Рамишвили Ц.М., Князева Е.Е., Юценко В.В. и др. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 219.
16. Derouane E.G., Abdul-Hamid S.B., Ivanova I.I. et al. // J. Mol. Catal. 1994. V. 86. P. 371.
17. Ivanova I.I., Corma A. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 547.
18. Breitmaier E., Voelter W. Carbon-13 NMR spectroscopy / Ed. by V. Weinheim. 1987.
19. Hunger M., Schenk U., Weitkamp J. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1998. V. 134. P. 97.
20. Sefick M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2164.
21. Philippou A., Anderson M.W. // Ibid. 1994. V. 116. P. 5774.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИМОННОЙ И ВИННОЙ КИСЛОТ И ПРОДУКТОВ ИХ ДИССОЦИИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2006 г. Л. А. Кочергина, А. В. Волков, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: Kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 18.02.2005 г.

Определены энергии сгорания лимонной и винной кислот методом бомбовой калориметрии в среде кислорода. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллической лимонной (H_3Cit) и винной (H_2Tart) кислот. Определены тепловые эффекты растворения кристаллических кислот в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования кислот и продуктов их диссоциации в водном растворе.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования лимонной и винной кислот и продуктов их диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения кислот в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллические препараты лимонной и винной кислот марки “х.ч.”. Бескарбонатные растворы КОН и HNO_3 готовили по обычной методике [1] из реактивов марки “х.ч.”. Препараты лимонной и винной кислот высушивали при 363 К, прессовали в виде таблеток и вновь обезвоживали при той же температуре. Содержание основного компонента составляло $99.89 \pm 0.31\%$ и контролировалось потенциометрически. Теплоту сгорания измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой [2]. Энергетический эквивалент калориметра (8462.1 ± 2.6 кДж/В) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного вещества $99.995 \pm 0.001\%$ при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг, при взвешивании в воздухе со стальными разновесами или 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к вакууму.

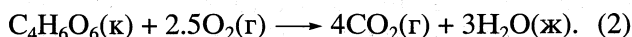
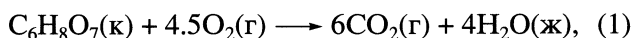
Анализ продуктов реакции на CO_2 проводили по методике Россини [3]. Метод основан на поглощении диоксида углерода аскаритом (гидроксид натрия на асбесте) и определении количества CO_2 по увеличению массы адсорбента. Экспериментальные данные по определению теплоты сгора-

ния лимонной и винной кислот представлены в табл. 1.

Калориметрические измерения теплот растворения оксикислот в воде проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [4]. Экспериментальные данные представлены в табл. 2. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения энергии сгорания оксикислот отнесены к реакциям, которые можно представить схемами:



Ввиду трудного сгорания лимонной и винной кислот в тигель вместе с исследуемым препаратом помещали бензойную кислоту как вспомогательное вещество. В связи с этим при расчете величины энергии сгорания вводили соответствующую поправку.

Энергию сгорания определяли по формуле:

$$-\Delta U_B(к, 298 К) = [W\Delta t_{испр} - q_{в.в} - q_{HNO_3}]M/m, \quad (3)$$

где W – энергетический эквивалент калориметра, кДж/В; $\Delta t_{испр}$ – исправленный подъем температуры, В; $q_{в.в}$ – поправка на теплоту сгорания вспомогательного вещества, кДж; q_{HNO_3} – поправка на

Таблица 1. Теплоты сгорания лимонной и винной кислот (кДж/моль)

m_0 , г	$\Delta t_{\text{испр}}$, мКВ	$m_{\text{б.к.}}$, г	β	$-\Delta U_{\text{в}}$
H ₃ Cit				
0.22890	497.7	0.07122	–	1951.8
0.31490	579.3	0.06415	0.9987	1954.4
0.33522	730.0	0.10460	0.9938	1953.1
0.34835	746.1	0.10465	–	1954.4
0.37165	813.1	0.11713	0.9986	1954.3
0.40725	774.8	0.09105	–	1955.9
0.41235	907.0	0.13145	0.9924	1954.9
среднее				1954.1 ± 1.2
H ₂ Tart				
0.21005	717.1	0.16976	–	1125.6
0.24180	1176.9	0.30794	0.9986	1123.9
0.36701	874.1	0.17547	0.9994	1125.7
0.46030	1186.6	0.24918	1.0002	1124.1
0.54947	991.5	0.16153	–	1124.0
0.69111	1688.5	0.34441	1.0000	1123.9
среднее				1124.5 ± 0.9

Обозначения: m_0 – навеска кислоты, $\beta = m_{\text{CO}_2}^{\text{опыт}} / m_{\text{CO}_2}^{\text{расч}}$.

теплоту образования раствора азотной кислоты, кДж; m – масса исследуемого образца, г; M – молярная масса исследуемого соединения, г/моль. При расчете энергии сгорания вещества в стандартных условиях (1×10^5 Па, 298 К), определяли поправку Уошберна [6].

Стандартную энтальпию сгорания вычисляли по формуле:

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

где Δn – изменение количества молей газа в процессе сгорания вещества. Стандартную энтальпию образования исследуемой кислоты в кристаллическом состоянии рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{к}, 298 \text{ К}) = \\ = 6\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298 \text{ К}) + \\ + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298 \text{ К}) - \\ - \Delta_c H^\circ(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{к}, 298 \text{ К}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6, \text{к}, 298 \text{ К}) = \\ = 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298 \text{ К}) + \\ + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298 \text{ К}) - \\ - \Delta_c H^\circ(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6, \text{к}, 298 \text{ К}). \end{aligned} \quad (6)$$

Стандартные энтальпии образования CO_2 и H_2O взяты из справочника [7]: $-\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298 \text{ К}) = 393.51 \pm 0.05$ кДж/моль, $-\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298 \text{ К}) = 285.83 \pm 0.04$ кДж/моль.

Значения стандартных энтальпий сгорания и образования лимонной кислоты в кристаллическом состоянии составили (кДж/моль): $\Delta_c H^\circ = -1952.7 \pm 1.2$ и $\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Cit}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1551.7 \pm 1.3$, а для винной кислоты: $\Delta_c H^\circ = -1120.3 \pm 0.9$ и $\Delta_f H^\circ = -1311.2 \pm 1.1$.

Стандартные энтальпии образования раствора каждой из исследуемых кислот при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_n\text{L}, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_n\text{L}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H(\text{H}_n\text{L}, \text{к}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{H}_n\text{L}, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия образования кристаллической лимонной или винной кислоты; $\Delta_{\text{sol}} H(\text{H}_n\text{L}, 298.15 \text{ К})$ – теплота растворения соответствующей кислоты в воде при различных разведениях (табл. 2). Из табл. 2 видно, что теплоты образования лимонной и винной кислот в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения, что и следовало ожидать для столь больших разбавлений.

Стандартные энтальпии образования гипотетически недиссоциированной молекулы лимонной и винной кислот при конечных разведениях в водном растворе находили по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_n\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_n\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \alpha_1 \Delta_{\text{dis}} H_1^\circ - \alpha_2 \Delta_{\text{dis}} H_2^\circ - \alpha_n \Delta_{\text{dis}} H_n^\circ, \quad (8)$$

где α_1 , α_2 и α_3 – доли частиц H_{n-1}L^- , $\text{H}_{n-2}\text{L}^{2-}$ и L^{3-} (для $n = 3$); $\Delta_{\text{dis}} H_1^\circ$ и $\Delta_{\text{dis}} H_2^\circ$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации винной кислоты (для лимонной кислоты учитывались также и значения $\Delta_{\text{dis}} H_3^\circ$); эти величины были определены ранее [8] в нашей лаборатории. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [5]. Он показал, что доли частиц HCit^{2-} и Cit^{3-} (в случае лимонной кислоты) составляют не более 3×10^{-3} и 5×10^{-7} соответственно. Этот вывод следует распространить и на винную кислоту: доли частиц HTart и Tart^{2-} оказались также пренебрежимо малы. Число слагаемых в правой части уравнения составляло три для винной кислоты и четыре – для лимонной кислоты в связи с различной основностью исследуемых кислот.

Таким образом, суммарный вклад второго и третьего или третьего и четвертого слагаемых для обеих кислот в правой части уравнения (8) не превышает 0.03 кДж/моль, поэтому им можно пренебречь.

Стандартную энтальпию образования кислот в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных с помощью уравнения (8), на нулевое значение моляльности раствора m (рис. 1).

Стандартные энтальпии образования частиц H_2Cit^- , HCit^{2-} , Cit^{3-} и HTart и Tart^{2-} в водном растворе определяли, используя данные по стандартным энтальпиям образования кислот (гип. недис.) и ступенчатым теплотам диссоциации кислот.

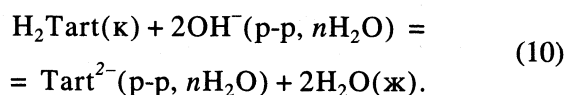
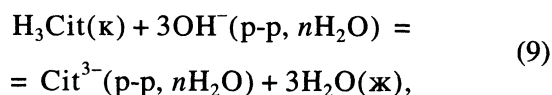
Для определения стандартных энтальпий образования депротонированных цитрат- и тартрат-ионов и других продуктов диссоциации лимонной и винной кислот в водном растворе была поставлена также серия опытов по определению теплот растворения исследуемых кислот в растворе КОН. Количество щелочи в два раза (для винной кислоты) и в три раза (для лимонной кислоты) превышало стехиометрическое соотношение эквивалентов (вторая методика, табл. 3).

Процессы растворения кислот в растворе КОН можно представить схемой:

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения лимонной и винной кислот в воде при 298.15 К (кДж/моль)

m_0 , г	$m \times 10^3$	n	$\Delta_{\text{sol}} H$
H_3Cit			
0.04480	5.84	9500	18.84
0.07625	9.94	5600	18.58
0.12125	15.81	3500	18.45
0.16175	21.09	2600	18.18
0.20070	26.17	2100	18.26
0.23645	30.83	1800	18.29
0.28165	36.72	1500	18.11
0.32060	41.80	1300	18.01
0.35800	46.67	1200	18.01
0.39475	51.46	1100	17.86
0.44015	57.38	1000	17.98
0.48640	63.41	900	17.36
H_2Tart			
0.03235	5.40	10300	16.01
0.06020	10.05	5500	16.01
0.09105	15.20	3700	16.08
0.11925	19.90	2800	15.85
0.15035	25.09	2200	15.93
0.17670	29.49	1900	15.83
0.21225	35.26	1600	15.77
0.23815	39.37	1400	15.70
0.26775	44.69	1200	15.51
0.30205	50.41	1100	15.24
0.33245	55.49	1000	15.44
0.35955	60.01	900	15.31

Обозначения: m – моляльность, моль $\text{H}_n\text{L}/1000$ г H_2O ; n – разведение, моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль H}_n\text{L}$.



Надежность такой схемы растворения подтверждается расчетами равновесных составов в водном растворе оксикислот, из которых видно, что при значениях $\text{pH} > 6.7$ преобладают частицы Cit^{3-} и Tart^{2-} . В условиях нашего эксперимента величины pH были значительно выше указанных, так как брался двойной или тройной избыток щелочи.

Тепловые эффекты растворения кислот в растворе КОН при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [9]:

$$\Delta_i H_i - \Delta Z^2 \psi(I) = \Delta_i H_i^\circ + bI, \quad (11)$$

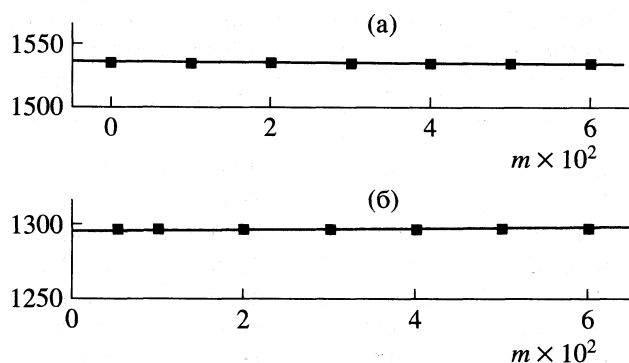


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования лимонной (а) и винной (б) кислот в водном растворе ($\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Tart}(\text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K})$).

где $\Delta_f H_i$ и $\Delta_f H_i^\circ$ – тепловые эффекты процессов (9) или (10) при конечном и нулевом значениях ионной силы. Графическая экстраполяция теплот растворения исследуемых кислот в растворах гидроксида калия на нулевое значение ионной силы представлена на рис. 2.

Таблица 3. Тепловые эффекты растворения лимонной и винной кислот при 298.15 K (кДж/моль)

$m_0, \text{ г}$	$c \times 10^3$	$c_k \times 10^3$	$-\Delta H_{\text{sol}}$
H ₃ Cit в КОН			
0.01000	7.15	1.29	142.6
0.01965	14.31	2.55	144.4
0.02990	21.46	3.87	143.2
0.03200	21.46	4.15	144.2
0.04595	35.76	5.97	143.0
0.05410	35.76	7.03	143.7
0.05975	42.92	7.76	141.6
0.07075	50.07	9.19	142.5
0.08740	64.38	11.36	141.3
0.08825	64.38	11.47	142.4
0.09730	71.53	12.65	141.8
0.10785	71.53	13.63	142.5
H ₂ Tart в LiOH			
0.01045	7.55	1.74	91.58
0.02260	15.10	3.76	89.98
0.03005	19.99	5.01	91.54
0.04945	33.32	8.24	89.67
0.05970	39.98	9.94	91.03
0.06970	46.64	11.61	89.94
0.08020	53.30	13.36	90.59
0.09290	59.97	15.47	91.55
0.09900	66.63	16.64	89.27
0.10965	66.63	18.26	91.24
0.11085	73.29	18.46	91.49
0.12020	79.96	20.02	89.35

Обозначения: c – концентрация щелочи, c_k – концентрация кислоты, моль/л.

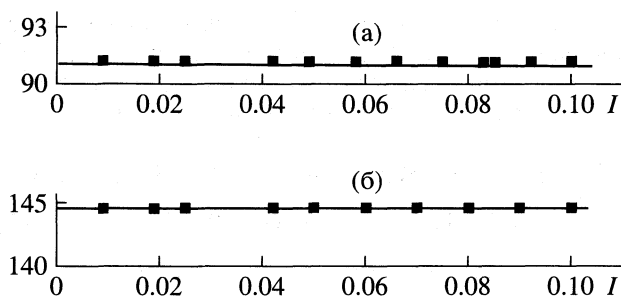


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения винной (а) и лимонной (б) кислот в растворе КОН при бесконечном разведении.

дроксида калия на нулевое значение ионной силы представлена на рис. 2.

В результате графической экстраполяции по МНК найдены величины: $\Delta_f H_9^\circ(298.15 \text{ K}) = -144.497 + 0.94 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H_{10}^\circ(298.15 \text{ K}) = -91.18 \pm 0.98 \text{ кДж/моль}$. Используя величины стандартных энтальпий образования гидроксид-иона и воды $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ в водном растворе, рекомендованные в справочнике [7], рассчитали стандартную энтальпию образования депротонированного иона Cit^{3-} :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Cit}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Cit}, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ 3\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H_9^\circ(298.15 \text{ K}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -1526.5 \pm 1.6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартные энтальпии образования частиц HCit^{2-} , H_2Cit^- , H_3Cit в водном растворе были рассчитаны по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HCit}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{Cit}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HCit}^{2-}, 298.15 \text{ K}) &= -1526.5 \pm 1.6 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Cit}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HCit}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{Cit}^-, 298.15 \text{ K}) &= 1530.0 \pm 1.6 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{Cit}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Cit}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_3\text{Cit}, 298.15 \text{ K}) &= -1534.6 \pm 1.6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

В качестве наиболее вероятных значений энтальпии образования недиссоциированных молекул H_3Cit и продуктов ее ионизации в водном растворе приняты средневзвешенные величины по результатам двух независимых определений (табл. 4). Значения энтальпии растворения лимонной

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования лимонной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе ($\Delta_f H^\circ \pm 1.1$, кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$
H ₃ Cit(к)	1551.7 ± 1.3
H ₃ Cit (р-р, H ₂ O, гип. недисс.)	1534.3
H ₂ Cit ⁻ (р-р, H ₂ O, гип. недисс.)	1529.7
HCit ²⁻ (р-р, H ₂ O, гип. недисс.)	1526.2
Cit ³⁻ (р-р, H ₂ O)	1528.5

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования винной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе, $-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль

Частица	Метод 1	Метод 2
H ₂ Tart (к)	1311.2 ± 1.1	1311.2 ± 1.1
H ₂ Tart (р-р, H ₂ O, гип. недисс., 298.15 К)	1296.1 ± 1.5	1295.7 ± 1.5
HTart ⁻ (р-р, H ₂ O, гип. недисс., 298.15 К)	1292.3 ± 1.5	1292.0 ± 1.5
Tart ²⁻ (р-р, H ₂ O)	1291.1 ± 1.5	1290.8 ± 1.5

кислоты при конечном разведении ($n(\text{H}_2\text{O}) = 1800$), хорошо согласуются с данными [10].

Аналогичные расчеты были проведены и для винной кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Tart}^{2-}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Tart}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ_{10}(298.15 \text{ К}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}). \end{aligned}$$

Стандартные энтальпии образования частиц H₂Tart и HTart⁻ в водном растворе были рассчитаны по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HTart}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{Tart}^{2-}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HTart}^-, 298.15 \text{ К}), \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Tart}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HTart}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) - \end{aligned}$$

$$- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{Tart}, 298.15 \text{ К}).$$

В качестве наиболее вероятных значений энтальпии образования недиссоциированных молекул H₂Tart и продуктов ее ионизации в водном растворе приняты средневзвешенные величины по результатам двух независимых термохимических методик (табл. 5).

Значения энтальпии растворения винной кислоты при конечном разведении ($n(\text{H}_2\text{O}) = 1600$) хорошо согласуются с данными [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. Волков А.В. Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород- и азотсодержащих органических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1996. С. 104.
3. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry // Ed. by F.D. Rossini. N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
4. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметилен-фосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161с.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
6. Александров Ю.И., Олейник В.Н., Усвяцева Т.Р. // Тр. метрологических институтов СССР. М.-Л.: Изд-во стандартов, 1971. Вып. 29(189). С.155.
7. Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965-1971.
8. Крутов Д.В. Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендитиодиуксусной кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1997.
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. С. 200, 313.
10. Tkaczyk M., Apelblat A. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. № 7. P. 715.

УСТОЙЧИВОСТЬ И РАСТВОРИМОСТЬ КОМПЛЕКСОВ
КАДМИЙ(II)–8-ОКСИХИНОЛИН В ВОДЕ
И МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2006 г. Л. М. Раменская, Т. В. Владимирова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

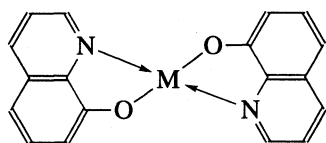
E-mail: LMR@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.06.2005 г.

Методом рН-метрического титрования изучено комплексообразование 8-оксихинолина (НОх) с ионом кадмия в воде и 0.01 М растворе додецилсульфата натрия (293 К, 0.01). Математическим моделированием наиболее вероятных равновесий получены значения констант образования комплексов $\lg \beta_1 = 6.17 \pm 0.32$ (CdOx^+) и $\lg \beta_2 = 14.60 \pm 0.14$ (CdOx_2) в водном растворе и значения “кажущихся” констант устойчивости $\lg \beta_1 = 8.64$ (CdOx^+) и $\lg \beta_2 = 17.59$ (CdOx_2) в растворе додецилсульфата натрия. Методом насыщенных растворов определена растворимость диоксихинолята кадмия в воде в интервале рН 3–6 и в мицеллярной среде додецилсульфата натрия. Произведение растворимости $pL_p = 21.3 \pm 0.9$ (H_2O , 293 К) рассчитано моделированием процесса растворения CdOx_2 с учетом всех реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования.

В анализе, концентрировании и разделении катионов металлов, удалении следов тяжелых металлов из раствора с помощью 8-оксихинолина (НОх) необходимо оперировать надежными значениями констант устойчивости и растворимости его комплексов в различных средах. Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) существенно влияют на состояние равновесия комплексообразования и являются уникальной средой для проведения реакций [1]. В связи с этим изучение влияния ПАВ на комплексообразование НОх актуально.

8-Оксихинолин образует с ионами металлов M^{z+} устойчивые комплексы состава $(\text{MOx}_n)^{z-n}$.



При $z = 2$ и $n > 1$ положительный заряд центрального атома полностью нейтрализован, гидрофильные группы хелата максимально экранированы органическими фрагментами лиганда и растворимость комплексов в воде резко уменьшается ($L_p \sim 10^{-21}$ – 10^{-30}) [2]. В связи с незначительной растворимостью данные по устойчивости оксихинолятов ряда металлов ограничены. Константы образования комплексов CdOx^+ и CdOx_2 получены только для растворов в 50%-ном диоксане ($\lg \beta_1 = 9.43$ и $\lg \beta_2 = 17.11$) [3, 4]. Значения растворимости CdOx_2 в литературе отсутствуют. Известно,

что кадмий осаждается 8-оксихинолином из водного раствора при $\text{pH} \geq 5.45$ [5]. Концентрирование ионов Cd^{2+} мицеллярной экстракцией с 8-оксихинолином и анионным ПАВ – додецилсульфатом натрия (NaDS) – изучено в [6].

Цель настоящей работы – получение надежных параметров растворимости и констант устойчивости комплексов 8-оксихинолина с ионами Cd^{2+} в водном растворе, изучение влияния мицеллярного додецилсульфата натрия на образование и растворение оксихинолята кадмия. Константы комплексообразования определяли рН-метрическим методом в оптимальных концентрационных условиях при совместном присутствии в растворе обоих комплексов [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ марки “ч.д.а.” и додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$ (NaDS) марки “ч.д.а.” перед использованием перекристаллизовывали из этилового спирта [8], сульфат кадмия $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.д.а.” перекристаллизовывали из водного раствора. Реактивы: гидроксид натрия NaOH марки “ч.д.а.”, концентрированные соляная кислота HCl марки “х.ч.” и уксусная кислота CH_3COOH марки “х.ч.”, ацетат натрия CH_3COONa марки “х.ч.” и хлорид натрия NaCl марки “х.ч.” использовали без предварительной очистки. Диоксихинолят кадмия CdOx_2 получали по методике [9].

Исходный раствор NaDS (0.05 М) готовили весовым методом при 30°C. Солянокислый раствор

НОх (0.05 М) готовили растворением точной навески в эквивалентном количестве или небольшом избытке титрованной НСl (3.24 М), раствор хранили в темноте. Концентрацию раствора CdSO₄ (0.0873 М) определяли комплексометрически. Раствор бескарбонатного NaOH титровали НСl (0.1 М) марки “фиксанал”. Растворы ацетатных буферов с рН 2.5, 3.3, 3.8 и 4.8 готовили согласно [10]. Все растворы готовили в калиброванной посуде на свежем дистилляте.

Для определения констант комплексообразования рабочий раствор содержал НОх (1.0, 0.5 мМ), CdSO₄ в соотношении $c_{Cd^{2+}} : c_{НОх} = 10 : 1; 8 : 1, 6 : 1, 5 : 1, 3 : 1$ и $1 : 2$ и (0.01 М) NaDS (при изучении влияния ПАВ). Титрование проводили раствором NaOH до рН 5.3, объем титранта измеряли микробюреткой. Чтобы избежать разбавления ПАВ вблизи критической концентрации мицеллообразования (0.008 М для NaDS в воде [11]), в титрант добавляли NaDS (0.01 М). Для предупреждения высаливания CdOx₂ титрование проводили без “фонового” электролита. Ионная сила раствора ($\mu \approx 0.01$) не изменялась более чем на 0.002 ед. Измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ.1. Потенциал стеклянного электрода контролировали рН-метром ОР-211/1. Точность измерения потенциала составляла ± 1 мВ. Электрод сравнения заполняли насыщенным раствором NaCl во избежание выпадения нерастворимого додецилсульфата натрия. Электроды калибровали по стандартным буферным растворам. Температуру потенциометрической ячейки 293 К поддерживали с точностью ± 0.2 К.

Для определения растворимости готовили насыщенные растворы (293 К) CdOx₂ в воде, в ацетатных буферных растворах и в 0.01 М NaDS, как описано в [12]. Концентрацию Cd²⁺ в растворе (S) определяли после предварительной минерализации пробы экстракционно-фотометрическим методом с дитизоном [13]. Значение S, как общее содержание ионов кадмия в насыщенном растворе, соответствует растворимости CdOx₂ при данных условиях. Значения рН растворов до и после растворения контролировали рН-метром. Полученные результаты представлены в табл. 1.

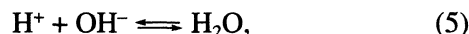
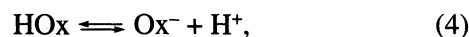
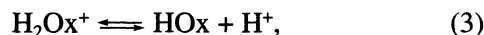
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано изменение рН растворов 8-оксихинолина в присутствии Cd²⁺ и 0.01 М NaDS. Уменьшение рН в системе НОх–НСl–Н₂O при введении металла свидетельствует о комплексообразовании, протекающем с выделением протона:

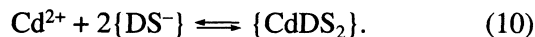
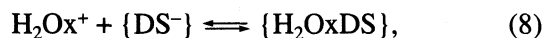


Таблица 1. Растворимость (S, мМ) диоксихинолята кадмия в воде, в ацетатном буфере (при различных рН) и в 0.01 М растворе додецилсульфата натрия (293 К)

рН	S	рН	S	Растворитель	$S \times 10^2$
2.65	4.07 ± 0.14	3.80	3.01 ± 0.05	H ₂ O	1.0 ± 1.9
3.31	1.47 ± 0.08	4.80	0.44 ± 0.04	NaDS	8.0 ± 2.1



Увеличение рН раствора в присутствии NaDS свидетельствует о взаимодействии протона и протонсодержащих форм 8-оксихинолина с мицеллой {DS⁻} [14, 15]:



Для расчета констант устойчивости комплексов результаты рН-метрических титрований обрабатывали по программе РНМЕТР [16]. В системе НОх–НСl–Cd²⁺ возможно протекание процессов (1)–(6). Рассматривали несколько математических

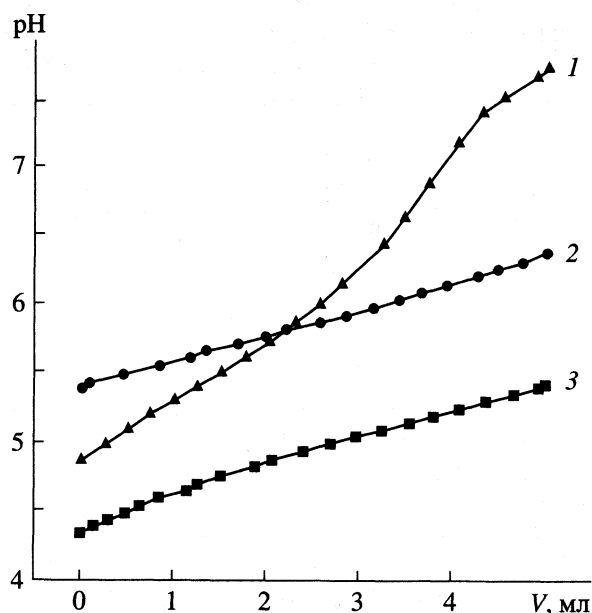


Рис. 1. Кривые титрования растворов НОх–НСl (1), НОх–НСl–Cd²⁺–NaDS (2) и НОх–НСl–Cd²⁺ (3) раствором NaOH, $c_{НОх} = c_{НСl} = 0.5$ мМ, $c_{Cd^{2+}} = 3.0$ мМ, $c_{NaDS} = 0.1$ мМ, $c_{NaOH} = 2.4$ мМ.

Таблица 2. Значения функции F_{\min} и доли комплексов α при расчете констант устойчивости $\lg\beta$ комплексов CdOx^+ и CdOx_2 в водной среде и 0.01 М NaDS

$c_{\text{НОХ}}, \text{мМ}$	Модель	CdOx^+		CdOx_2		$F_{\min} \times 10^3$
		$\lg\beta_1$	α_1	$\lg\beta_2$	α_2	
H ₂ O						
1.0	I	6.73 ± 0.05	0.17	–	–	8.562
	II	–	–	14.92 ± 0.05	0.19	4.182
	III	6.33 ± 0.26	0.06	14.70 ± 0.18	0.13	3.187
0.5	I	6.81 ± 0.04	0.30	–	–	33.42
	II	–	–	14.88 ± 0.03	0.33	4.493
	III	5.92 ± 0.35	0.03	14.81 ± 0.06	0.24	4.217
0.5*	I	6.43 ± 0.05	0.27	–	–	15.4
	II	–	–	14.34 ± 0.03	0.29	2.84
	III	5.74 ± 0.37	0.05	14.23 ± 0.11	0.24	2.76
NaDS						
0.5	I	8.80 ± 0.22	0.36	–	–	10.45
	II	–	–	18.12 ± 0.05	0.38	17.94
	III	8.64 ± 0.07	0.22	17.59 ± 0.15	0.15	5.136

* Соотношение $\text{Cd}^{2+} : \text{НОХ}$ составляет 10 : 1, в остальных случаях – 6 : 1.

моделей: модель I включала набор уравнений (1), (3)–(6), модель II – уравнения (2), (3)–(6), модель III – уравнения (1)–(6). В условиях эксперимента концентрация CdOH^+ не превышала 10^{-9} М и не влияла на результаты расчета. Критерием адекватности предлагаемой модели является минимум функции F , который находится путем варьирова-

ния в каждой итерации искомым значений $\lg\beta$. Функция имеет вид:

$$F = \sum_{i=1}^n (\lg[\text{H}^+]_{\text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{\text{расч}})_i^2 \quad (11)$$

Здесь $\lg[\text{H}^+]_{\text{эксп}}$ и $\lg[\text{H}^+]_{\text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные с учетом заданной модели и текущих значений $\lg\beta$, n – число измерений. Весовые множители не учитывали, так как все измерения считали равнозначными.

Результаты расчета для примера приведены в табл. 2. Критериальный отбор проходит модель III, согласно которой, в растворе одновременно образуются оба комплекса. Доли комплексов невелики и составляют 5–6% для CdOx^+ и 13–24% для CdOx_2 , поэтому погрешность определения $\lg\beta$ достигает 0.37 и 0.18 логарифмических единиц для указанных форм соответственно. Средние значения констант, полученные из 8–10 независимых определений, составили

$$\lg\beta_1 = 6.17 \pm 0.32 (\text{CdOx}^+) \text{ и}$$

$$\lg\beta_2 = 14.60 \pm 0.14 (\text{CdOx}_2).$$

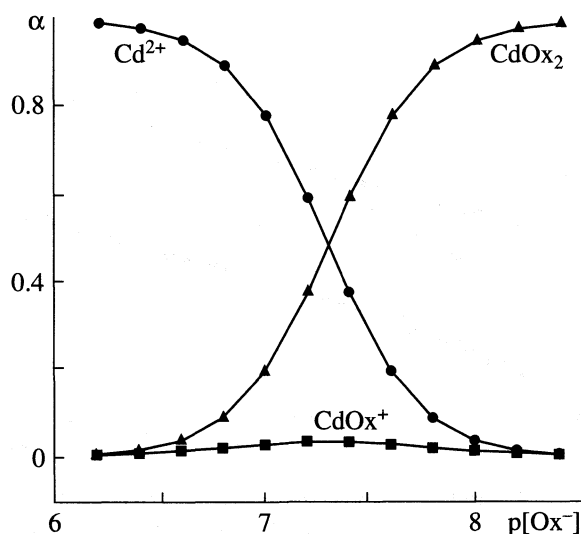


Рис. 2. Диаграмма равновесия оксидинолятов кадмия в водном растворе при 293 К и $\mu \approx 0.01$.

Погрешности даны как среднеквадратичные отклонения с учетом коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 95%.

На рис. 2 приведена диаграмма равновесия оксихинолятов кадмия в водном растворе. Видно, что во всем диапазоне равновесной концентрации лиганда доминирует комплекс CdOx_2 , доля CdOx^+ не превышает 4%. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования первого комплекса, необходимо создать избыток ионов металла. На рис. 3 приведена диаграмма долевого распределения частиц в растворе при $c_{\text{Cd}^{2+}} : c_{\text{HOx}} = 6 : 1$. Видно, что при $\text{pH} \sim 5.3$ выход CdOx^+ достигает 8%.

В изучаемой системе практически не существует области доминирования первого комплекса. Расчеты показывают, что при 100-кратном избытке металла в растворе присутствуют оба комплекса ($\alpha_1 \sim \alpha_2 \sim 30\%$), при этом равновесие (6) смещается вправо вплоть до образования нежелательного $\text{Cd}(\text{OH})_2$. В избытке лиганда константы устойчивости не рассчитываются, так как равновесие сдвинуто в сторону образования малорастворимого CdOx_2 . В настоящей работе в интервале соотношений $c_{\text{Cd}^{2+}} : c_{\text{HOx}} = 5 : 1 - 10 : 1$ при $\text{pH} \sim 5$ доли комплексов достигают 10–20%. Это позволяет с достаточной надежностью рассчитать константы устойчивости CdOx^+ и CdOx_2 . Сходимость в пределах погрешности результатов, полученных при различных соотношениях и начальных концентрациях лиганда и иона металла (табл. 2), подтверждает адекватность выбранной модели и отсутствие в ней неучтенных процессов.

Равновесия в системе $\text{HOx}-\text{HCl}-\text{Cd}^{2+} - \text{NaDS}$ (0.01 M) моделировали набором уравнений (1)–(10). Без учета равновесий (7)–(10) константы не рассчитываются – функция F не чувствительна к определяемому параметру. Значения “кажущихся” $\lg \beta$ приведены в табл. 2. Видно, что устойчивость оксихинолятов кадмия увеличивается. По-видимому, в присутствии 0.01 M NaDS комплексы 8-

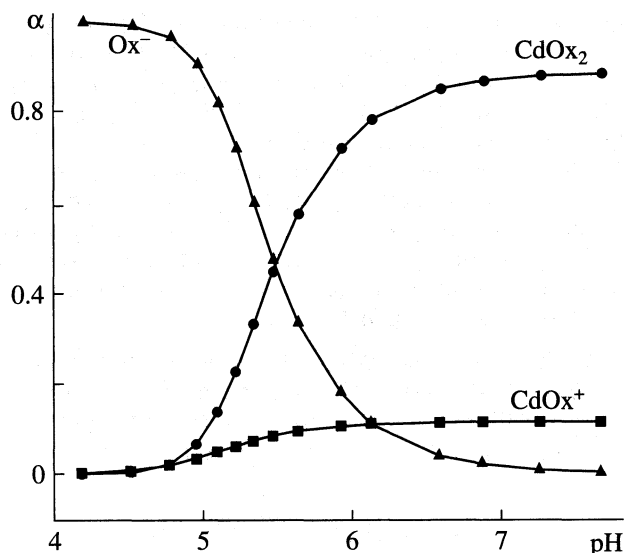
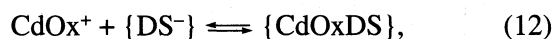


Рис. 3. Долевое распределение частиц в системе $\text{HOx}-\text{Cd}^{2+}$ при $c_{\text{Cd}^{2+}} : c_{\text{HOx}} = 6 : 1$, $c_{\text{HOx}} = 0.5 \text{ mM}$.

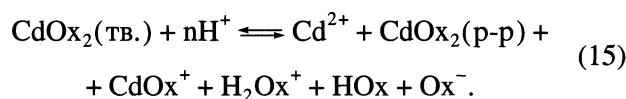
оксихинолина с Cd^{2+} , так же как с ионами Zn^{2+} и Cu^{2+} [7, 17] стабилизируются мицеллами ПАВ:



Полученные значения констант устойчивости были использованы для расчета произведения растворимости CdOx_2 по уравнению:

$$L_p = [\text{Cd}^{2+}][\text{Ox}^-]^2. \quad (14)$$

Процесс растворения моделировали уравнением:



Равновесный состав насыщенного раствора рассчитывали с учетом экспериментальных значений растворимости S (табл. 1) и полученных констант устойчивости комплексов, как описано ранее [12]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3. Равновесные концентрации частиц (M) насыщенных растворов и произведения растворимости CdOx_2 при 293 K и различных pH среды

pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{Cd}^{2+}]$	$[\text{Ox}^-]$	$[\text{HOx}]$	$[\text{H}_2\text{Ox}^+]$	$[\text{CdOx}^+]$	$[\text{CdOx}_2]$	pL_p
3.38	4.14×10^{-4}	4.07×10^{-3}	6.71×10^{-11}	1.64×10^{-4}	7.98×10^{-3}	3.14×10^{-7}	7.30×10^{-9}	22.73
4.12	7.58×10^{-5}	1.47×10^{-3}	6.64×10^{-10}	2.96×10^{-4}	2.64×10^{-3}	1.12×10^{-6}	2.58×10^{-7}	21.19
3.85	1.43×10^{-4}	3.01×10^{-3}	4.04×10^{-10}	3.89×10^{-4}	5.68×10^{-3}	1.40×10^{-6}	1.95×10^{-7}	21.31
4.82	1.51×10^{-5}	4.40×10^{-4}	3.57×10^{-9}	3.18×10^{-4}	5.64×10^{-4}	1.16×10^{-6}	2.23×10^{-6}	20.25
6.46	3.46×10^{-7}	9.08×10^{-6}	8.61×10^{-9}	1.75×10^{-5}	7.13×10^{-7}	8.98×10^{-8}	2.68×10^{-7}	21.17

Видно, что в пределах погрешности определения значения pL_p сохраняют удовлетворительное постоянство при различных значениях pH раствора. Произведение растворимости $CdOx_2$ (293 К), рассчитанное как среднее, составляет $pL_p = 21.3 \pm 0.9$. Погрешность дана в виде среднеквадратичного отклонения. Из табл. 1 видно, что в присутствии додецилсульфата натрия (0.01 М) растворимость $CdOx_2$ незначительно увеличивается. Растворимость и произведение растворимости $CdOx_2$ больше, чем у $ZnOx_2$ и $CuOx_2$ [12].

Таким образом, впервые определены надежные значения растворимости и констант устойчивости комплексов $Cd(II)$ –8-оксихинолин в воде и 0.01 М растворе додецилсульфата натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савен И.В., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 252 с.
2. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М.: Наука, 1979. 328 с.
3. Johnston W.D., Freiser H. // Anal. Chim. Acta. 1954. V. 11. P. 201.
4. Tiao-Asii Chang, Iu-Te Lin, Tsan-Inn Chei et al. // J. Chinese Chem. Soc. 1964. V. 11. P.125 (С. А. 1965. V. 62. 9859).
5. Borrel M., Paris R. // Anal. Chim. Acta. 1951. V. 5. P. 573.
6. Paulenova A., Rajec P., Jezikova M. // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1998. V. 228. P. 119.
7. Раменская Л.М., Краева О.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 100.
8. Mattola N.A., Friesser N. // Talanta. 1966. V. 13. P. 55.
9. Берг Р. Применение 8-оксихинолина в аналитической химии. М.: Хим. лит-ра, 1937. 107 с.
10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 400.
11. Абрамзон А.А., Богачев В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1979. 376 с.
12. Раменская Л.М., Краева О.В., Владимиров Т.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1433.
13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 446 с.
14. Раменская Л.М., Владимиров Т.В. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 2. С. 231.
15. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Улахович Н.А., Ибрагимова З.З. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 1946.
16. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
17. Раменская Л.М., Алексеева А.Н., Гришина Е.П. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1802.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АССОЦИАЦИИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С БЕНЗЕТОНИЙ ХЛОРИДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2006 г. А. В. Тугай, В. П. Загордонский

Львовский национальный университет им. И. Франко

E-mail: zakordonskiy@franko.lviv.ua

Поступила в редакцию 23.06.2005 г.

Методами нефелометрии, кондуктометрии, тензиометрии, вискозиметрии и рН-метрии исследованы процессы ассоциации катионогенного бензетоний хлорида и полиметакриловой кислоты в водных растворах. Определены значения критических концентраций агрегации и насыщения полимера поверхностно-активным веществом. Предложена модель, поэтапно описывающая процессы, протекающие в таких системах.

В последнее десятилетие повысился интерес к водным системам, содержащим полимер и поверхностно-активное вещество (ПАВ, сурфактант). Такие смеси стали широко использовать при создании наноструктурированных и мезоструктурированных материалов [1], самоорганизованных моно- и мультислоев, мембран, микроскопически организованных структур [2].

Результаты исследования систем полиметакриловая кислота (ПМАК) – неионогенные ПАВ (изооктилфенилоксиэтилат, полиэтиленгликоль) свидетельствуют, что при определенных концентрационных соотношениях компонентов наблюдается немонотонное изменение свойств систем, обусловленное формированием гидрофобных межмолекулярных комплексов полимер–ПАВ. Показано, что причиной формирования комплексов выступают водородные связи между карбоксильными группами поликислоты и эфирными атомами кислорода молекул ПАВ, а основную роль в их стабилизации играют гидрофобные взаимодействия [3, 4].

На фоне полученных результатов, представляет интерес исследование систем “ионный полиэлектролит–противоположно заряженное ионное ПАВ”. Считается [5], что в этом случае связывание молекул ПАВ макроионом оканчивается насыщением микросреды макромолекулы ионами сурфактанта и формированием электростатически связанных внутримолекулярных мицелл. При небольшом избытке ПАВ имеет место выброс значительной части молекул сурфактанта из комплекса и их обратное замещение неорганическими противоионами. Важную роль в стабилизации комплексов играют гидрофобные взаимодействия и форма мицелл ПАВ [6, 7].

Большинство результатов, описанных в литературе, касаются систем анионное ПАВ–катионный полимер (додецилсульфонаты, додецилбензол-

сульфонаты–катионный крахмал) [8] или катионогенное ПАВ–нейтральный полимер (цетилтриметиламмоний галогениды–полиэтиленгликоли) [9]. В настоящей работе приведены результаты исследования водных растворов на основе полиметакриловой кислоты (анионный полиэлектролит) и бензетоний хлорида. Бензетоний хлорид (БТХ $[(R_1R_2(CH_3)_2N^+)Cl^-]$, где $R_1 = \text{изо-}C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_2$, $R_2 = C_6H_5CH_2$, общая формула $C_{27}H_{42}NO_2Cl$, $M = 448.1$, Aldrich Chemical Co), полиметакриловая кислота (ПМАК, $M = 35000$). Диапазон изменения концентраций компонентов составлял для БТХ от 1×10^{-5} до 0.01 моль/л и для ПМАК от 0.0005 до 0.05 моль-осн./л (далее просто моль/л, М).

Известно, что взаимодействие поликислот с ПАВ разной природы сопровождается конформационными изменениями в макроцепях полимеров [10], что прямо отражается на гидродинамических свойствах систем. Кроме того, ассоциационные процессы в системах поликислота–ПАВ должны сопровождаться изменением их кислотно-основных свойств и электропроводности. Исходя из этого, анализ взаимодействия ПМАК–ПАВ в данной работе проводился на основе данных, полученных с помощью нефелометрии, кондуктометрии, рН-метрии, вискозиметрии и измерений поверхностного натяжения.

Светорассеивание измеряли под углом 90 град с помощью модифицированного прибора ФЭК-56М при $\lambda = 490 \pm 10$ нм. Кондуктометрические исследования проводили в специальной стеклянной ячейке с платиновыми электродами, константу ячейки определяли по 0.1 н раствору хлорида калия; рН систем определяли на лабораторном рН-метре марки ЛПМ-60М со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Вязкость исследуемых смесей определяли на капиллярном вискозиметре Уббелодде со временем истечения растворителя (воды) 102.4 с.

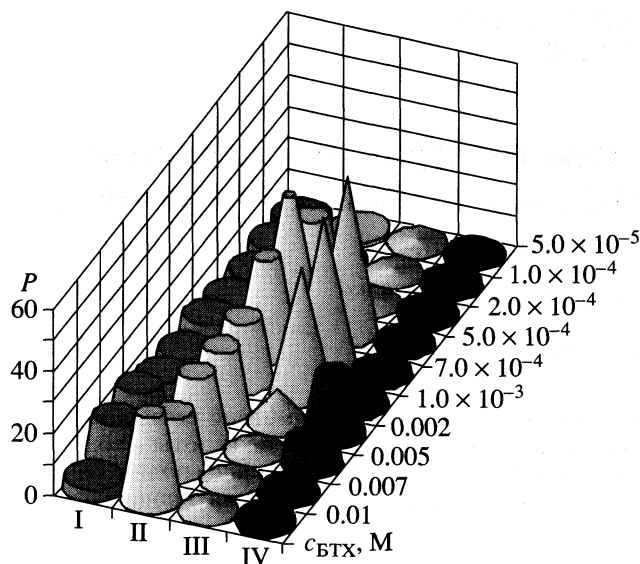


Рис. 1. Объемная гистограмма светорассеяния (P , усл. ед.) систем ПМАК–БТХ. Концентрации ПМАК составляют: I – 0.0005, II – 0.005, III – 0.01, IV – 0.05 М.

Измерение поверхностного натяжения проводили методом максимального давления в пузырьке по стандартной методике [11]. Все измерения выполняли при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовое разделение – одна из наиболее характерных черт систем полимер–ПАВ [12]. Показано, что введение полиметакриловой кислоты в растворы бензетоний хлорида вызывает появление опалесценции, а при некоторых соотношениях и макрофазовое разделение исследуемых систем с образованием рыхлых гелеобразных осадков. Установлен экстремальный характер фазового разделения систем при повышении $c_{\text{БТХ}}$: интенсивность помутнения увеличивается, проходит через максимум и резко падает (рис. 1). Наиболее ярко опалесценция/помутнение проявляются в концентрационном разрезе БТХ–0.0005 М ПМАК, в то же время, максимальные значения мутности характерны для сечения БТХ–0.01 М ПМАК. При $c_{\text{ПМАК}} \geq 0.05$ М фазовое разделение имело место только при $c_{\text{БТХ}} = (2\text{--}5) \times 10^{-3}$ М. Все описанные наблюдения являются очевидным подтверждением того, что мы имеем дело не с обычной обменной реакцией, а со сложным физико-химическим процессом.

Установлено [13], что формирование комплексов полимер–ПАВ является критическим феноменом: оно начинается при достижении определенной критической концентрации ПАВ, подобно мицеллообразованию. Эту концентрацию принято называть критической концентрацией агрегации (ККА) и интерпретировать как кон-

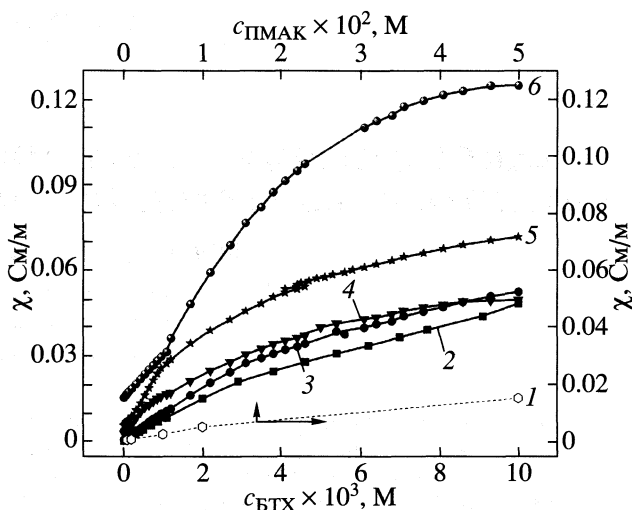


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности: 1 – растворов ПМАК от ее концентрации; растворов БТХ и систем ПМАК–БТХ от концентрации БТХ при разных содержаниях полиметакриловой кислоты: 2 – 0 (растворы БТХ), 3 – 0.0005, 4 – 0.005, 5 – 0.01, 6 – 0.05 М.

центрацию псевдофазового разделения систем полимер–ПАВ. Вторая концентрация, используемая для количественного описания процессов агрегации–концентрация насыщения (c_2). Она соответствует концентрации сурфактанта, при достижении которой полимер насыщен ПАВ. Экспериментально установлено [14], что во всех полимер-сурфактантных системах ККА всегда меньше, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) чистых ПАВ, а c_2 , в свою очередь, всегда выше ККМ. Подобно определению критической концентрации формирования мицелл, ККА и c_2 могут быть определены, как точки перегиба на кривых зависимостей “коллигативное свойство–концентрация ПАВ” [15].

Интересные результаты дало применение описанной выше аппроксимации к данным, полученным классическим кондуктометрическим методом. В отсутствие поликислоты изотерма удельной электропроводности (χ) как функция от $c_{\text{БТХ}}$ состоит из двух линейных участков, соединенных точкой перегиба (рис. 2, кривая 2). ККМ_{БТХ}, определенная из кондуктометрических данных методом касательных [16], составляет 0.0018 М. В то же время, в присутствии полимера, способного связывать молекулы БТХ, на изотермах $\chi = f(c_{\text{БТХ}})_{\text{ПМАК}}$ четко идентифицируются три области изменения проводимости, соединенные двумя точками перегиба (рис. 2, кривые 3–6). Первые точки перегиба наблюдаются в области концентраций БТХ $= (2\text{--}3) \times 10^{-4}$ М и соответствуют критическим концентрациям агрегации, вторые, в свою очередь, отвечают $c_{\text{БТХ}} \sim 5 \times 10^{-3}$ М и явля-

Таблица 1. Значения pH и концентрации несвязанной поликислоты для систем ПМАК ($c_{\text{ПМАК}}$ от 5×10^{-4} до 5×10^{-2} М)–БТХ ($c_{\text{БТХ}}$ от 5×10^{-5} до 0.01 М)

$c_{\text{БТХ}}$, М	pH систем				$c_{\text{ПМАК}}$, моль/л			
	0.0005 М	0.005 М	0.01 М	0.05 М	0.0005 М	0.005 М	0.01 М	0.05 М
5×10^{-5}	4.90	4.19	4.00	3.10	0.000027	0.0031	0.0082	0.040
1×10^{-4}	4.65	4.12	3.89	3.00	0.00011	0.0035	0.0080	0.038
2×10^{-4}	4.41	4.03	3.84	3.10	–	0.0030	0.0078	0.037
5×10^{-4}	4.33	3.87	3.56	3.18	0.00031	0.0005	0.0027	0.039
7×10^{-4}	4.31	3.70	3.45	3.24	0.00032	0.0008	0.0018	0.039
1×10^{-3}	4.23	3.66	3.41	3.25	0.00048	0.0037	0.0008	0.039
2×10^{-3}	4.15	3.56	3.40	2.95	0.00049	0.0040	0.0090	0.043
5×10^{-3}	4.18	3.58	3.34	2.81	0.0005	0.0048	0.0050	0.043
7×10^{-3}	4.50	3.60	3.38	2.79	0.0005	0.0050	0.0082	0.043
0.01	4.74	3.65	3.45	2.85	0.0005	0.0050	0.0098	0.045

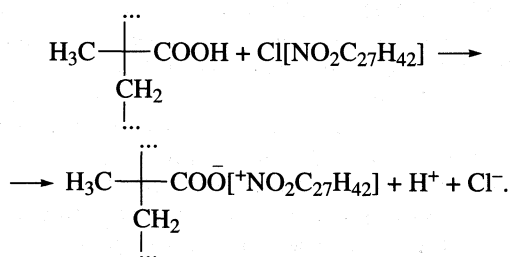
ются концентрациями насыщения полимера поверхностно-активным веществом (c_2).

При низких концентрациях полиметакриловой кислоты ($c_{\text{ПМАК}} \leq 0.005$ М) повышение электропроводности систем с увеличением концентрации БТХ носит аддитивный характер, т.е. обусловлено суммарным влиянием смеси ионогенных веществ (рис. 2, кривые 3, 4). В то же время, при высоких концентрациях поликислоты $c_{\text{ПМАК}} > 0.01$ М (рис. 2, кривые 5, 6) наблюдается существенный синергизм удельной электропроводности: $\chi_{\text{смеси}} \gg \chi_{\text{БТХ}} + \chi_{\text{ПМАК}}$.

При детальном рассмотрении изотерм $\chi = f(c_{\text{БТХ}})_{\text{ПМАК}}$ можно выделить три участка: первый – возрастание χ при увеличении концентрации БТХ в системах; второй ($\text{ККА} < c_{\text{БТХ}} < c_2$) – иллюстрирует увеличение электропроводности систем, причиной которого является связывание катионов бензетония и карбоксильных групп ПМАК. При этом освобождаются неорганические противоионы Cl^- и H^+ , которые обладают высокой подвижностью и вызывают резкое увеличение χ . При $c_{\text{БТХ}} > c_2$ (третий участок) электропроводность систем монотонно возрастает с увеличением концентрации ионогенного БТХ. Уменьшение угла наклона изотерм к оси концентраций может указывать и на понижение подвижности ионов H^+ , которое может быть вызвано втягиванием их в комплекс полимер–ПАВ.

Все описанные выше закономерности находят прямое отображение в изменении pH систем ПМАК–БТХ. Логичным является понижение pH смесей с увеличением в них концентрации поликислоты (табл. 1). Увеличение концентрации бензетоний хлорида при $c_{\text{ПМАК}} = \text{const}$ приводит к уменьшению pH систем в интервале 5×10^{-5} –

5×10^{-3} М БТХ. Это объясняется протеканием реакции ионного обмена между ионизированными группами поликислоты и ионогенными группами ПАВ



Понижение pH прекращается при достижении концентрации БТХ $\sim 5 \times 10^{-3}$ М, что соответствует концентрации насыщения (c_2) макромолекул кислоты бензетоний хлоридом. При дальнейшем увеличении $c_{\text{БТХ}}$ значение pH систем ПМАК–БТХ увеличивается, что является подтверждением предположения о втягивании противоионов (H^+) в полимер-сурфактантный комплекс [17].

Для получения дополнительной информации о количестве H^+ -ионов, системы были оттитрованы щелочью (табл. 1). При низких концентрациях ПМАК ($c_{\text{ПМАК}} \leq 5 \times 10^{-4}$ М) максимальная степень связывания полиметакриловой кислоты и бензетоний хлорида была достигнута при молярном соотношении ПМАК/БТХ = 5/1 и составляла 75%. В интервале концентраций 0.005–0.01 М, ПМАК при ПМАК/БТХ = 10/1, степень связывания поликислоты в комплекс полимер–ПАВ достигает 90–92%. Именно при таком соотношении компонентов положение минимумов на кривых титрования совпадает с положением максимумов мутности (рис. 1). Невозможность достижения 100% связывания карбоксильных групп поликис-

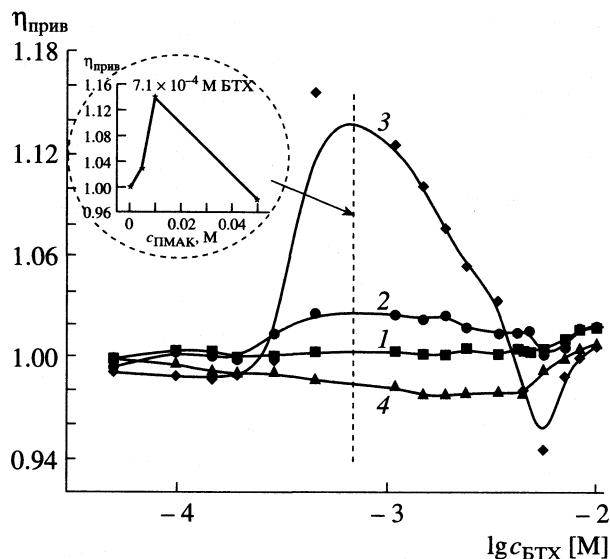


Рис. 3. Зависимости приведенной ($\eta_{\text{прив}} = \tau/c_{\text{ПМАК}}$) вязкости систем ПМАК–БТХ от концентрации БТХ при разных содержаниях полиметакриловой кислоты: 1 – 0.0005, 2 – 0.005, 3 – 0.01, 4 – 0.05 М. Вставка – зависимость приведенной вязкости систем от концентрации ПМАК при $c_{\text{БТХ}} = 7.1 \times 10^{-4}$ М.

лоты может быть объяснено тем, что не все катионоактивные группы могут принимать участие в электростатическом взаимодействии. Это возможно, когда молекулы ПАВ входят в состав комплекса в виде мицелл и не все положительно заряженные центры могут принимать участие в связывании из-за стерических затруднений. При высоких концентрациях полиметакриловой кислоты область помутнения значительно сужается, а максимальное значение степени связывания составляет лишь 25%.

В процессе комплексообразования имеют место существенные конформационные превращения макроцепи поликислоты, что отображается в изменении вязкости смесей.

Результаты определения приведенной вязкости, $\eta_{\text{прив}}$, (рис. 3) указывают на аномальное реологическое поведение водных систем ПМАК–БТХ. В исследуемых системах не наблюдается монотонного повышения вязкости с увеличением концентрации полиметакриловой кислоты в смесях. С увеличением $c_{\text{ПМАК}}$ величина $\eta_{\text{прив}}$ постепенно растет, проходит через максимум при $c_{\text{ПМАК}} = 0.01$ М и резко падает (рис. 3, вставка). Следует отметить, что максимальное содержание поликислоты соответствует минимальным значениям $\eta_{\text{прив}}$ при $c_{\text{БТХ}} = \text{const}$ практически во всем исследуемом диапазоне концентраций БТХ, а именно $[2 \times 10^{-4} - 0.01 \text{ М}]$.

Зависимость приведенной вязкости систем ПМАК–БТХ от концентрации БТХ представлена на рис. 3. При низких концентрациях ПАВ ($c_{\text{БТХ}} <$

$< 2 \times 10^{-4}$ М) величина $\eta_{\text{прив}}$ всех систем остается практически неизменной.

При достижении соотношений, которые соответствуют началу области помутнения, вязкость исследуемых систем существенно изменяется. При $c_{\text{ПМАК}} = 0.0005$ М (рис. 3, 1) величина $\eta_{\text{прив}}$ монотонно растет с увеличением концентрации БТХ. Для систем с содержанием полиметакриловой кислоты 0.005 и 0.01 М (рис. 3, 2, 3) при концентрациях ПАВ $c_{\text{БТХ}} > 2 \times 10^{-4}$ М имеет место скачкообразное повышение приведенной вязкости с достижением ее максимального значения при концентрациях БТХ = $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$ М. Эти значения хорошо согласуются с результатами нефелометрических измерений. Положения максимумов вязкости и мутности совпадают с минимумами на кривых титрования (для $c_{\text{ПМАК}}$ в интервале 0.005–0.01 М) и отвечают насыщению поликислоты молекулами ПАВ. Некоторые исследователи [8] считают, что в области максимума $\eta_{\text{прив}}$ в системе нет свободных мицелл ПАВ: все они связаны полимерной цепью. Концентрацию ПАВ, соответствующую этой стадии, предложено называть c_m . В области экстремальных значений $\eta_{\text{прив}}$ агрегаты (ассоциаты) ПМАК–БТХ представляют собой хлопьеподобные образования, которые с течением времени выделяются из системы, формируя рыхлый желеобразный осадок. При последующем увеличении концентрации БТХ до 5×10^{-3} М, что совпадает со значениями c_2 , определенными кондуктометрически, вязкость исследуемых систем падает. Это объясняется тем, что накопление избыточных количеств БТХ в смесях приводит к сжатию макромолекулярного клубка и выбросу значительной части молекул ПАВ из комплекса [17]. Далее происходит адсорбция ПАВ на фазе ПМАК/БТХ с последующей ее гидрофилизацией и растворением [18]. Рост приведенной вязкости систем при $c_{\text{БТХ}} > 5 \times 10^{-3}$ М слабо зависит от $c_{\text{ПМАК}}$ в смесях и объясняется формированием свободных мицелл ПАВ при увеличении концентрации бензетоний хлорида.

При концентрациях полиметакриловой кислоты, больших 0.01 М, процесс комплексообразования проявляется гораздо слабее и характер изменения приведенной вязкости отличается от ранее описанных. Вязкость систем с содержанием поликислоты 0.05 М падает с повышением концентрации БТХ, а минимум $\eta_{\text{прив}}$ наблюдается в области макрофазового разделения систем, когда поликислота насыщена бензетоний хлоридом. Последующее повышение вязкости (при $c_{\text{БТХ}} > 5 \times 10^{-3}$ М) объясняется растворением комплекса ПМАК–БТХ и формированием свободных мицелл БТХ. Реологическое поведение систем ПМАК–БТХ при $c_{\text{ПМАК}} > 0.05$ М аналогично описанному в [8, 9] для систем ионное ПАВ–противоположно заряженный полиэлектролит.

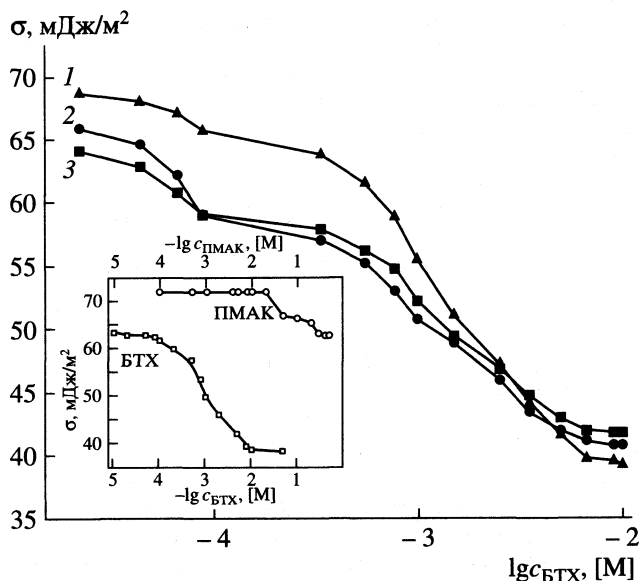


Рис. 4. Зависимости поверхностного натяжения систем ПМАК–БТХ от концентрации БТХ при разных содержаниях полиметакриловой кислоты: 1 – 0.001, 2 – 0.005, 3 – 0.01 М. Вставка – изотермы поверхностного натяжения чистых растворов ПМАК и БТХ.

Поскольку мы имеем дело с поверхностно-активными веществами, то процессы ассоциации обязательно отразятся на поверхностных свойствах системы. Исследования поверхностного натяжения (σ) водных растворов бензетоний хлорида (рис. 4, вставка) показали, что изотерма поверхностного натяжения БТХ является характерной для классических ПАВ: начальная область с ярко выраженной зависимостью поверхностного натяжения от концентрации и выход в область "плато". Критическая концентрация мицеллообразования для катионогенного бензетоний хлорида определена графически на основе изотерм $\sigma = f(c_{\text{BTX}})$ и составляет 2×10^{-3} М. Полиметакриловая кислота в области концентраций $c_{\text{ПМАК}} < 0.02$ М практиче-

ски не проявляет поверхностной активности. При дальнейшем увеличении концентрации поликислоты значение σ падает до 64.3 мДж/м² при $c_{\text{ПМАК}} = 0.05$ моль/л.

На рис. 4 представлены изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c_{\text{BTX}})_{\text{ПМАК}}$ при постоянных содержаниях ПМАК. На всех изотермах проявляются четыре области, изменение поверхностного натяжения в которых носит неодинаковый характер. При $c_{\text{BTX}} < 1 \times 10^{-4}$ М значение σ смесей уменьшается с увеличением концентрации ПАВ и не наблюдается никаких признаков фазового разделения. В интервале $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$ М БТХ (область "ступеньки") поверхностное натяжение систем практически не зависит от концентрации ПАВ. Этот факт непосредственно указывает на связывание всего БТХ, который поступает в систему, макроцепями полиметакриловой кислоты. Конец области "ступеньки" совпадает с максимумами на изотермах приведенной вязкости. Можно предположить, что в данном концентрационном интервале в системах отсутствуют "свободные" молекулы/мицеллы БТХ.

Третья область ($c_{\text{BTX}} > 5 \times 10^{-4}$ М) – область резкого понижения поверхностного натяжения систем ПМАК–БТХ с увеличением концентрации БТХ. Падение σ обусловлено увеличением концентрации несвязанного поликислотой бензетоний хлорида и формированием несвязанных (свободных) мицелл БТХ. Системы, соответствующие началу этой области, проявляют признаки фазового разделения, которые ослабевают при переходе в область высоких концентраций БТХ.

Последний участок изотерм отвечает области "плато" и начинается при $c_{\text{BTX}} \sim 5 \times 10^{-3}$ М (c_2 , критическая концентрация насыщения). В этой области макромолекулы поликислоты предельно насыщены бензетоний хлоридом, а последующее увеличение концентрации ПАВ не приводит к изменению поверхностного натяжения систем. Значения σ систем ПМАК–БТХ в области "плато"

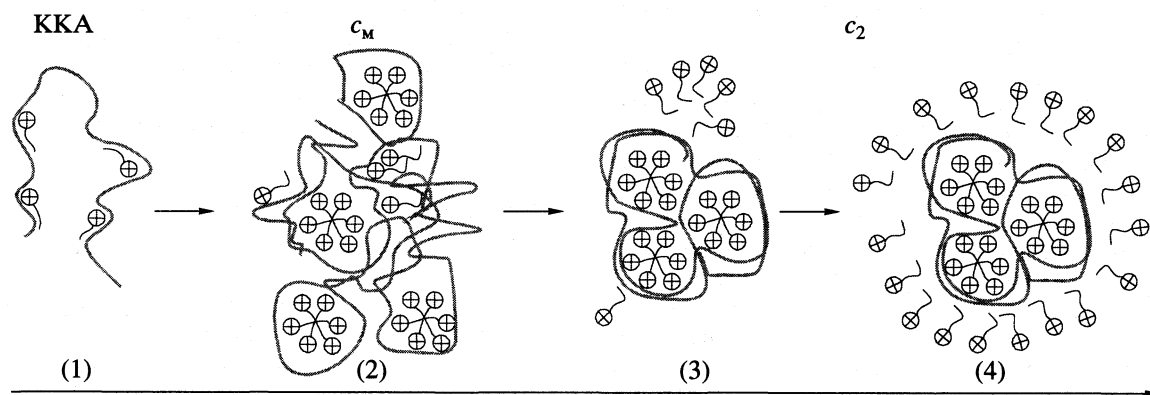


Рис. 5. Идеализированная схема комплексообразования в системе ПМАК–БТХ.

Таблица 2. Критические концентрации агрегации (ККА) и насыщения (c_2) БТХ, полученные различными методами для разных содержаний ПМАК

$c_{\text{ПМАК}}, \text{M}$	Кондуктометрия		Вискозиметрия		Тензиометрия	
	ККА	c_2	ККА	c_2	ККА	c_2
0.0005	3.3×10^{-4}	0.0053	1.9×10^{-4}	0.0046	1.17×10^{-4}	0.0056
0.001	3.4×10^{-4}	0.0046	–	–	2.68×10^{-4}	0.0056
0.005	2.3×10^{-4}	0.0037	2.0×10^{-4}	0.0056	–	–
0.01	3.1×10^{-4}	0.0044	2.0×10^{-4}	0.0056	2.7×10^{-4}	0.0048
0.05	2.5×10^{-4}	0.0053	2.0×10^{-4}	0.0045	–	–

составляют 38–39 мДж/м², что очень близко к величинам поверхностного натяжения растворов БТХ (37.5 мДж/м²).

Полученные данные указывают на то, что в водных растворах ПМАК–БТХ происходит связывание поверхностно-активного вещества поликислотой в интермолекулярные комплексы – сложные самоорганизованные системы.

Важным следует считать вывод про стадийный характер процесса комплексообразования и его прямую концентрационную зависимость: немонокотное изменение свойств систем имеет место только в концентрационном интервале ПАВ [ККА– c_2]. Хорошее согласование значений критических концентраций, описывающих процесс связывания БТХ поликислотой, полученных разными методами, подтверждает вышесказанное (табл. 2).

Сложный немонотонный характер изменения свойств системы ПМАК–БТХ схематически представлен на рис. 5. При добавлении полиметакриловой кислоты в растворы бензетоний хлорида на начальных стадиях реализуется реакция ионного обмена, приводящая к конденсации катионов ПАВ в объеме макромолекулы (область 1, рис. 5).

При дальнейшем повышении концентрации бензетоний хлорида в системе ($c_{\text{БТХ}} > \text{ККА}$) в объеме макромолекулы формируются внутримолекулярные мицеллообразные кластеры – квази-мицеллы (область 2, рис. 5). В этой области в растворе нет “свободных” молекул/мицелл ПАВ: весь бензетоний хлорид связывается поликислотой, а степень связывания ПМАК достигает 92%, что вызывает появление максимумов приведенной вязкости и светорассеяния (рис. 1, кривые 1–4, рис. 3, кривые 2, 3), а также появление “плато” на изотермах поверхностного натяжения (рис. 4). Когда концентрация бензетоний хлорида становится больше чем c_m (рис. 5 (3)), начинается конформационный переход “клубок–глобула”: макромолекула коллапсирует, “неэф-

фективные” внутримолекулярные мицеллы разрушаются и молекулы ПАВ выжимаются из объема глобулы [19]. Увеличение концентрации БТХ до $c_{\text{БТХ}} > c_2$ приводит к гидрофилизации комплексов ПМАК–БТХ и их полному растворению (рис. 5 (4)).

Таким образом, в водных смесях ПМАК–БТХ реализуется связывание молекул ПАВ полиионом, обусловленное кулоновскими и гидрофобными взаимодействиями. В объеме макромолекулы формируются внутримолекулярные квази-мицеллы. При достижении критического насыщения макромолекула коллапсирует и происходит изменение структуры ассоциатов. Ионы ПАВ, вклад которых в сжатие макромолекулы незначителен, выталкиваются наружу. При дальнейшем увеличении концентрации БТХ происходит гидрофилизация комплексов и их растворение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sukhishvili S.A.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 301.
2. *Isogari N., Narita T., Chen L. et al.* // *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. V. 147. P. 189.
3. *Тугай А., Закардонский В.* // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2004. Вип. 44. С. 209.
4. *Tugay A.V., Zakordonskiy V.P., Soltys M.M.* // VIII Ukrainian-Polish Symposium. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications. Odesa: SCSEIO, 2004. P. 367.
5. *Merta J., Garamus V.M., Kuklin A.I.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 10 061.
6. *Li Y., Dubin P.L., Dautzenberg H. et al.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 6795.
7. *Wang Y., Dubin P.L., Zhang H.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 1670.
8. *Voisin D., Vincent B.* // *Advanced in Colloid and Interface Science*. 2003. V. 106. P. 1.
9. *Merta J., Stenius P.* // *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. V. 149. P. 367.
10. *Cavasino F.P., Hoffmann H., Sbriziolo C., Turco Liveri M.L.* // *Ibid.* 2001. V. 183–185. P. 689.

11. *Makievski, Fainerman V., Joos P.* // *J. Colloid and Interface Science*. 1994. V. 166. № 1. P. 6.
12. *Барановский В.Ю., Досев В., Шенков С.* // *Коллоидный журнал*. 1995. Т. 57. № 5. С. 293.
13. *Hansson P, Lindman B.* // *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 1996. V. 1. P. 604.
14. *Lay-Trend Lee* // *J. of Colloid and Interface Science*. 1999. V. 147. P. 203.
15. *De Gennes P.J.* // *J. Phys. Chem. B*. 1990. V. 94. P. 8407.
16. *Hou Z., Li Z., Wang H.* // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 1011.
17. *Барабанов В.П.* // *Вестн. Казанского технологич. ун-та*. 1998. Т. 1. С. 6.
18. *Robb I.D., Stevenson P.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 7168.
19. *Шилова С.В., Третьякова А.Я., Билалов А.В., Барабанов В.П.* // *Матер. VI Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем"*. 1999. № 2. С. 11.

УДК 532.78

**СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЯ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ
РАСТВОРОВ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ
И ДОДЕЦИЛДИМЕТИЛАМИНОКСИДА**

© 2006 г. Е. А. Сафонова*, М. В. Алексеева*, С. К. Филиппов**, Т. Дюрршмидт***,
Л. В. Мокрушина*, Х. Хоффманн***, Н. А. Смирнова*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
E-mail: smirnova@nonel.pu.ru

**Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет

***Университет г. Байройта (Германия), Факультет биологии, химии и наук о Земле

Поступила в редакцию 08.08.2005 г.

Представлены результаты измерений вязкости водных растворов додецилсульфата натрия и додецилдиметиламинооксида с помощью методов капиллярной и ротационной вискозиметрии, а также данные о гидродинамических радиусах агрегатов, полученные методом динамического рассеяния света. При 308.15 К изучена широкая область составов растворов с преимущественным содержанием додецилдиметиламинооксида; общее содержание ПАВ составляло от 1 до 15 мас. %; pH ~ 8. Найденно, что значения вязкости при изменении состава системы изменяются на несколько порядков, на кривых зависимости вязкости от соотношения двух ПАВ обнаружены максимумы и перегибы. Выявлена аналогия в характере зависимостей вязкости и гидродинамических радиусов от состава смеси. Сделан вывод, что в исследованных растворах происходят различные наноструктурные перестройки, наблюдаются синергетические эффекты.

Разнообразные литературные данные свидетельствуют о том, что при добавлении анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) к алкилдиметиламинооксиду возникают сильные синергетические эффекты, проявляющиеся в сложном характере концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и критической концентрации мицеллообразования, значительном увеличении вязкости, росте мицелл, смещении температурных и концентрационных границ равновесия мицеллярного раствора с твердой и жидкокристаллической фазами и др. [1–17]. Алкилдиметиламинооксид (C_nAO) является полуполярным ПАВ, может существовать в неионной и катионной формах благодаря способности молекулы протонироваться. В кислых растворах он ведет себя как катионное ПАВ.

На взаимодействия C_nAO с другими веществами влияют большой дипольный момент группы NO (4.38 D) и тенденция образовывать водородные связи. Наложение взаимодействий разного типа (ион-ионные, ион-дипольные, водородные связи) обуславливает сложный характер зависимости свойств смесей алкилдиметиламинооксида с анионным ПАВ от общей и относительной концентрации ПАВ, кислотности раствора, температуры. Примером служат данные о зависимости равновесной температуры осаждения от относительного содержания додецилдиметиламиноокси-

да ($C_{12}AO$) и додецилсульфата натрия (SDS) при различной кислотности раствора [14].

Вид диаграммы растворимости и результаты анализа твердой фазы указывают на то, что в кислых растворах образуется катион-анионный комплекс 1 : 1, тогда как в растворах без добавления кислоты или щелочи (pH ~ 8) обнаруживаются соединения другой стехиометрии, с преимущественным содержанием алкилдиметиламинооксида [3, 14]. О синергетических эффектах свидетельствуют и другие данные. Так, на кривых зависимости вязкости от мольной доли SDS в его смеси с $C_{14}AO$ (x'_{SDS}) при общей концентрации ПАВ 100 ммоль/л (pH ~ 8) выявлен резкий максимум в области значений (x'_{SDS}) = 0.2 [15]. Растворы с относительным содержанием SDS 0.2–0.3 проявляют вязкоупругие свойства при 293 К уже для общей концентрации ПАВ около 3 мас. % [6]. При этих же соотношениях ПАВ общая концентрация, отвечающая появлению жидкокристаллической фазы, наиболее низка (~12 мас. %).

Согласно данным [6], ион-дипольные взаимодействия между группами SO_4^- и NO способствуют переходу сфера → цилиндр и росту мицелл. Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов показывают, что в растворах $C_{12}AO$ с SDS с общей концентрацией ПАВ 80 ммоль/л (pH ~ 8) присутствуют вытянутые эллипсоидальные ми-

целлы [9]. При этом для индивидуальных ПАВ осевые отношения (1.3–1.4) и размер мицелл наименьшие, в то время как для смеси при соотношении ПАВ, близком к эквимолярному, размеры мицелл максимальны, осевое отношение ~ 4.5 . Мицеллы приобретают форму коротких стержней. В растворах $C_{14}AO$ и SDS с общим содержанием ПАВ 60 ммоль/л при увеличении доли алкилдиметиламинооксида форма мицелл меняется от глобулярной (SDS) к дискообразной и далее стержнеобразной ($C_{14}AO$) [7]. В целом структурные характеристики и реологическое поведение растворов $C_{12}AO$ – SDS изучены менее, чем растворов $C_{14}AO$ – SDS; имеющиеся данные относятся главным образом к области небольших концентраций ПАВ.

В настоящей работе представлены результаты измерения вязкости водных растворов додецилдиметиламинооксида и додецилсульфата натрия при 308.15 К, а также данные о гидродинамических радиусах агрегатов. В задачу входило изучение свойств в широкой области составов растворов. Интервал изменения общего содержания ПАВ составлял 1–15 мас. %, относительная массовая доля SDS в смеси двух ПАВ (w'_{SDS}) изменялась от 0 до 0.5, что отвечает растворам, обогащенным $C_{12}AO$. Растворы с общим содержанием ПАВ 10 мас. % изучались при 308.15 К во всем интервале относительных концентраций, от 0 до 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали додецилсульфат натрия фирмы “Sigma” (чистота >99%), додецилдиметиламиноксид фирмы “Hoechst” (водный раствор 28.5 мас. %) и бидистиллированную воду. Растворы готовили весовым методом, перемешивали в течение 5–6 ч, затем выдерживали около суток. При высоких концентрациях ПАВ для установления равновесия между различными формами агрегатов образцы непосредственно перед измерением выдерживали в термостате более 24 ч. При температуре исследования (35.0°C) приготовленные растворы были гомогенными и прозрачными.

Предварительную очистку растворов от пыли осуществляли с помощью мембранных фильтров “Millipore” с диаметром пор 20, 50 или 100 нм для невязких растворов или с помощью стеклянного фильтра Шотта для вязких.

Вязкость измеряли методами капиллярной и ротационной вискозиметрии. На капиллярном вискозиметре Уббелюде определяли время протекания жидкости между двумя метками. Кинематическую вязкость ν оценивали по формуле:

$$\nu = \kappa \Delta t, \quad (1)$$

где Δt – время протекания, κ – инструментальная константа прибора, значение которой находили по данным для чистой воды. Чтобы избежать возможных ошибок, связанных с отклонением течения в капилляре от ламинарного, для одного и того же раствора проводили опыты с капиллярами разного диаметра – 0.54, 1.16, 1.52, 2.1 и 3.75 мм. В зависимости от вязкости исследуемого раствора и диаметра капилляра время истечения составляло от 100 до 600 с. Разброс времени истечения жидкости составлял $\pm 0.3\%$. Точность термостатирования была ± 0.05 К.

На реометре Bohlin CS10 исследовали вязкость растворов не только в “ньютоновской” области (где сдвиговое напряжение и градиент скорости связаны линейно), но и в области вязкоупругого поведения. На реометре указанного типа задается напряжение σ и измеряется результирующая скорость сдвига $\dot{\gamma}$. Динамическую вязкость η определяет соотношение:

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma}. \quad (2)$$

Для растворов с низкой вязкостью применяли измерительную систему типа коаксиальных цилиндров с двойным зазором в варианте Куэтта. Внешний и внутренний диаметры цилиндров равнялись 26 и 29 мм соответственно.

Высоковязкие образцы исследовали с помощью измерительной системы “конус–пластина”. Диаметр конуса и угол между конусом и пластиной составляли 40 мм и 4 град. Измерения проводили в режимах стационарного течения и динамическом (режиме осциллирующих деформаций). При измерениях в режиме стационарного течения интервал сдвиговых скоростей $\dot{\gamma}$ составлял 10^{-2} – 10^4 с $^{-1}$, исследования в режиме осциллирующих деформаций проводили для интервала частот $f = 10^{-3}$ –10 Гц. Угол вращения ротора при измерениях в динамическом режиме не превышал 1 град. В этом режиме напряжение σ и деформация γ образца, помещенного в измерительный зазор, изменяются в зависимости от времени по синусоидальному закону, причем фазы синусоидальных волн напряжения и деформации жидкого образца не совпадают.

Общее сопротивление динамическому сдвигу характеризуют “комплексной вязкостью” $\eta^* = \eta' + i\eta''$, включающей упругую (η') и вязкую (η'') компоненты; $\eta^* = G^*/\omega$, где ω – угловая скорость, G^* – “комплексный модуль”, который связан с модулем накопления G' и модулем потерь G'' : $G^* = G' + iG''$. В приближении линейной вязкоупругости зависимость напряжения σ от времени t имеет следующий вид:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega)\sin(\omega t) + G''(\omega)\cos(\omega t)], \quad (3)$$

где γ_0 – амплитуда деформации. Обработка результатов измерений позволяет определить зави-

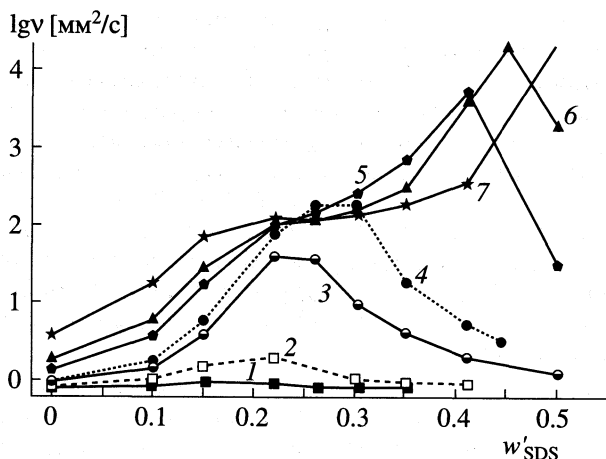


Рис. 1. Зависимости кинематической вязкости (ν) от относительного содержания SDS (w'_{SDS}) при 308.15 К и различной общей концентрации ПАВ: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 5, 5 – 8, 6 – 10, 7 – 15 мас. %.

симось G' и G'' от ω ($f = \omega/2\pi$) и оценить угол сдвига фаз для напряжения и деформации при заданной частоте.

Основные источники погрешностей при измерениях вязкости на ротационном вискозиметре связаны с частичным испарением растворителя в ходе опыта (продолжительность измерений для одного состава составляла 1–1.5 ч) и “инерционными” эффектами. Суммарная погрешность определения вязкости этим методом составляла 10–30%.

Размеры (гидродинамические радиусы) частиц определяли методом динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии, ФКС) путем измерения интенсивности рассеянного света. При детектировании светового потока в малом объеме фиксируются флуктуации интенсивности, связанные с броуновским движением частиц. Зависимость этих флуктуаций от времени напрямую связана с поступательным коэффициентом диффузии рассеивающих частиц, оценить который можно с помощью автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I \rangle^2, \quad (4)$$

где I – интенсивность рассеянного света, t – время, τ – приращение времени.

Для монодисперсного раствора автокорреляционная функция и коэффициент поступательной диффузии частиц D_t связаны соотношением:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + B \exp(-2q^2 D_t \tau), \quad (5)$$

где B – фактор когерентности, q – волновой вектор, определяемый как

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (6)$$

Здесь θ – угол рассеяния, λ_0 – длина волны падающего света в вакууме, n – показатель преломления рассеивающей среды. Обратное время релаксации составляет $1/\tau_c = D_t q^2$.

Гидродинамический радиус рассеивающих частиц R_h оценивают по формуле Стокса–Эйнштейна для сферических молекул:

$$D_t = k_B T / 6\pi \eta_0 R_h, \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, η_0 – вязкость растворителя.

В случае полидисперсной системы каждому размеру частиц соответствуют свое характеристическое время релаксации и коэффициент диффузии; на результирующей автокорреляционной функции наблюдается несколько спадов.

Измерения методом ФКС проводили с помощью спектрометра PhotoCor (Россия). Образец облучали линейно поляризованным светом с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, источником которого служил гелий-неоновый лазер. Автокорреляционную функцию интенсивности рассеянного света измеряли в интервале углов рассеяния θ от 25 до 150 град. Кювету с образцом, содержащую 1.5–2 мл пробы, помещали в инверсионную жидкость (декан), показатель преломления которой был равен показателю преломления стекла кюветы. Это позволяло избежать преломления луча на границе жидкость–стекло и связанного с ним искажения угла рассеяния. Перед началом измерений образец выдерживали в термостатируемой ячейке прибора не менее 20–30 мин. Точность термостатирования составляла 0.05 К. Измерения проводили в автоматическом режиме. Обработку корреляционных функций осуществляли с помощью программы DynaLS. Диапазон размеров частиц, детектируемых с помощью данного метода, составляет 2 нм – 3 мкм. Погрешность определения гидродинамических радиусов агрегированных частиц была оценена в 20–30%.

Следует заметить, что гидродинамический радиус R_h помимо геометрических размеров и формы мицеллы учитывает и взаимодействие частицы с растворителем. Для сферических мицелл R_h – радиус гидратированной сферы, для несферических мицелл – результат усреднения по ориентациям, который зависит сложным образом от гидратированного объема и формы агрегата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кривые концентрационной зависимости кинематической вязкости, полу-

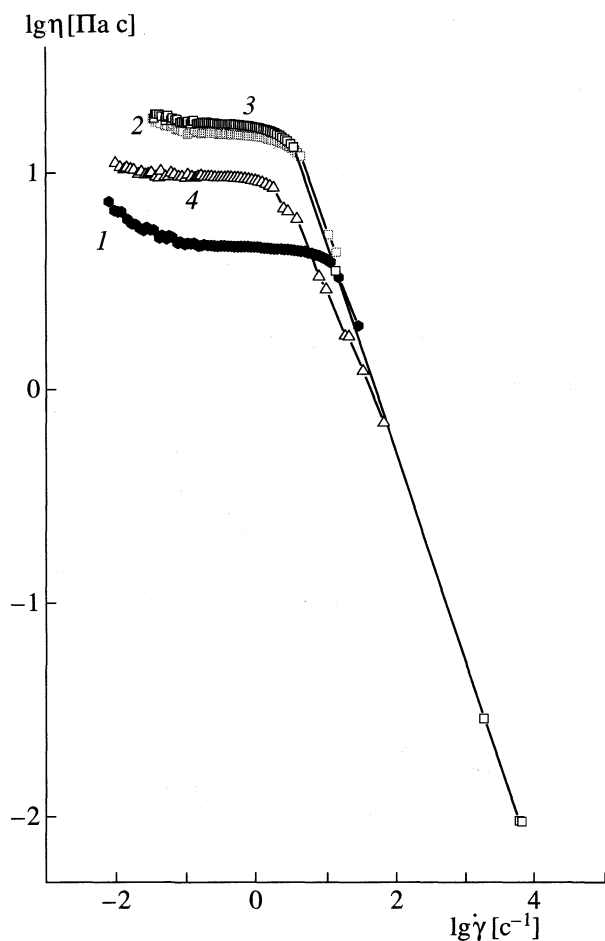


Рис. 2. Зависимости динамической вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 308.15 К и общей концентрации ПАВ 10 мас. % и следующих значениях w'_{SDS} : 1 – 0.4098, 2 – 0.4297, 3 – 0.4580, 4 – 0.5102.

ченные методом капиллярной вискозиметрии. Как видно, значения вязкости при изменении состава системы могут меняться на несколько порядков: от 1 до 10^4 Па·с. Самые вязкие растворы (с общим содержанием ПАВ 8–10 мас. % и $w'_{\text{SDS}} = 0.4$ –0.5) при комнатной температуре имели вид плотных гелей. С увеличением общего содержания двух ПАВ до 5 мас. % вязкость при заданном их соотношении (w'_{SDS}) увеличивается, но для более концентрированных растворов (8–15 мас. %) с ростом доли SDS эта закономерность нарушается. На кривых зависимости вязкости от w'_{SDS} наблюдается максимум; при возрастании общего содержания ПАВ он смещается в сторону больших значений w'_{SDS} .

Реометрические измерения в режиме стационарного течения позволили изучить зависимость динамической вязкости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

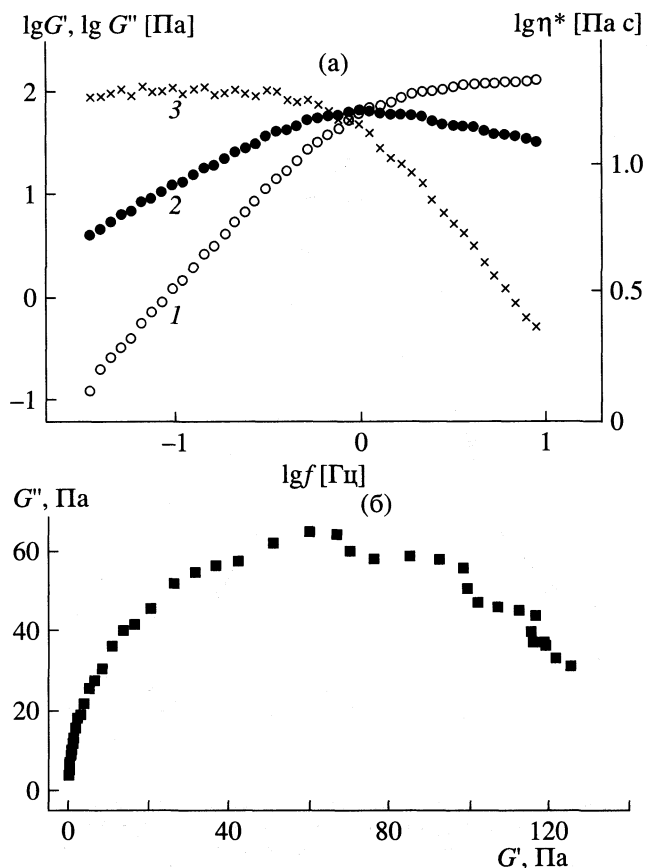


Рис. 3. Зависимости модуля накопления G' (1), модуля потерь G'' (2) и комплексной вязкости η^* (3) от сдвиговой частоты f (а) и зависимость G'' от G' (б) при 308.15 К и 10 мас. % ПАВ, $w'_{\text{SDS}} = 0.4580$.

Вязкость большинства из исследованных растворов очень слабо зависит от скорости сдвига, т.е. жидкости ведут себя как ньютоновские. Растворы со значениями w'_{SDS} в интервале 0.4–0.5 (рис. 2) обнаруживают поведение, характерное для псевдопластичных жидкостей: при низких значениях $\dot{\gamma}$ вязкость очень велика и практически постоянна, но далее с ростом $\dot{\gamma}$ она резко падает. Сильное уменьшение вязкости при возрастании сдвиговых деформаций свидетельствует о присутствии в растворах частиц анизометричной формы, которые при больших значениях $\dot{\gamma}$ ориентируются в направлении течения, тогда как при малой скорости сдвига влияние сдвиговой ориентации мало, и жидкости ведут себя подобно ньютоновским.

Зависимости модуля накопления G' (упругая составляющая) и модуля потерь G'' (вязкая составляющая) от частоты f , полученные при измерениях в осцилляционном режиме, свидетельствуют о вязкоупругом поведении растворов с относительной долей SDS 0.4–0.5. Наиболее явно

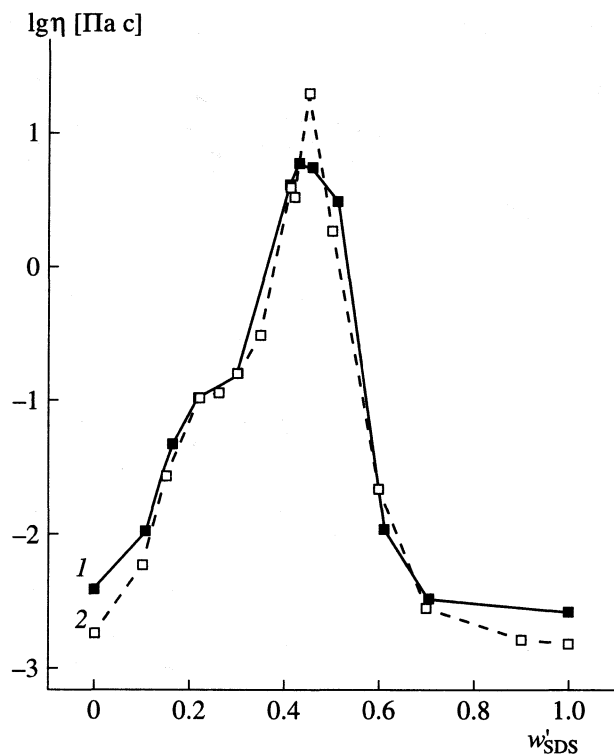


Рис. 4. Сопоставление данных о вязкости, полученных на ротационном реометре (1) и капиллярном вискозиметре Уббелюде (2) при 308.15 К и 10 мас. % ПАВ, $\dot{\gamma} = 10 \text{ с}^{-1}$.

вязкоупругость выражена для образца с $w'_{\text{SDS}} = 0.458$ (рис. 3а). Как видно, при низких частотах преобладает вязкая компонента ($G'' > G'$); зависимость $G'(f)$ линейна. В области высоких частот преобладает упругая составляющая ($G'' < G'$); величина G'' уменьшается, значения G' выходят на плато. Точке пересечения кривых G' и G'' (характеристическому модулю) отвечает частота $f \approx 1$ Гц. Указанные особенности свидетельствуют о максвелловском поведении жидкости. Зависимость G' от G'' в виде полукруга, так называемая диаграмма Коул–Коула, представленная на рис. 3б, подтверждает изложенное.

Найденные значения модуля комплексной вязкости $\eta^* = G^*/\omega$ близки к величинам $\eta = \eta(\dot{\gamma})$, определенным в режиме стационарного течения, что наблюдается для многих других растворов [18]. На рис. 4 сопоставлены данные о динамической вязкости, полученные методами капиллярной и ротационной (при $\dot{\gamma} = 10 \text{ с}^{-1}$) вискозиметрии. Как видно, оба метода приводят к согласующимся результатам. Значительные расхождения наблюдаются лишь для наиболее вязких растворов. В целом результаты проведенных реологических исследований указывают на многообразие происходящих в растворе структурных измене-

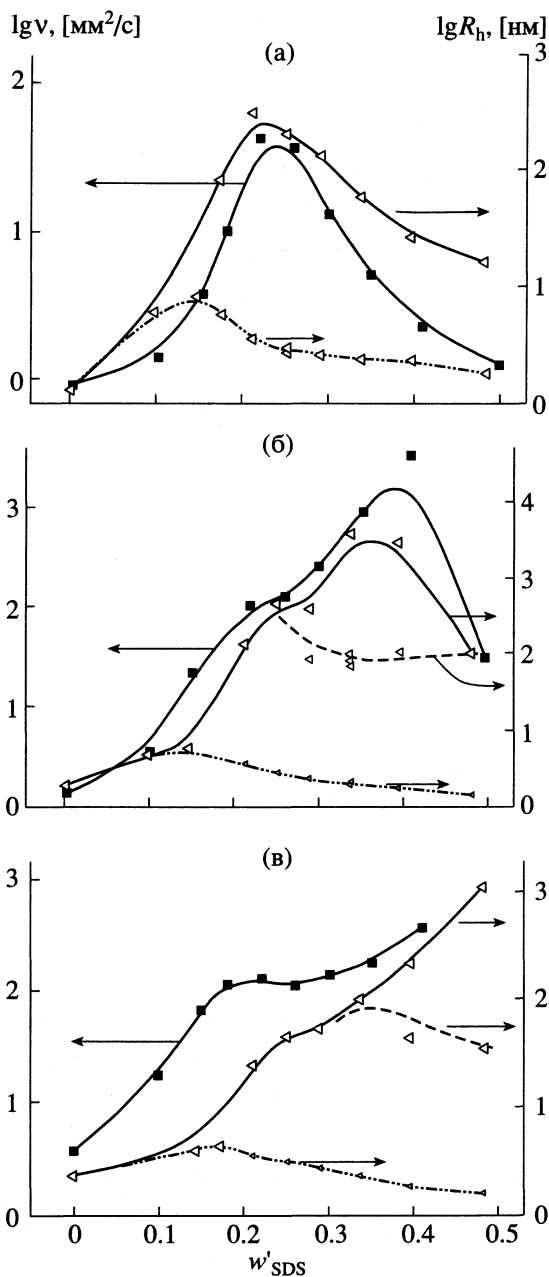


Рис. 5. Сравнение зависимостей вязкости и гидродинамического радиуса от w'_{SDS} при 308.15 К и различном общем содержании ПАВ: а – 4, б – 8, в – 15 мас. %.

ний. Пониманию характера этих изменений помогают приводимые ниже данные о гидродинамических радиусах частиц в растворе, полученные методом ФКС.

В таблице содержатся данные о гидродинамических радиусах и коэффициентах поступательной диффузии. На рис. 5 приведены зависимости гидродинамических радиусов от относительной массовой доли SDS в смеси ПАВ.

Коэффициенты диффузии (D_t , см²/с) и гидродинамические радиусы (R_h , нм) агрегатов при 308.15 К и различном составе растворов C₁₂AO–SDS–H₂O

w'_{SDS}	4 мас. % ПАВ		8 мас. % ПАВ		15 мас. % ПАВ	
	$D_t \times 10^9$	R_h	$D_t \times 10^9$	R_h	$D_t \times 10^9$	R_h
0	2400	1.3	1660	1.9	1360	2.3
0.10	490	6.3	650	4.8		
0.15	360	8.7	530	5.8	760	4.1
0.18	510	6.0			700	4.4
	37	84.0				
0.22	860	3.6	840	3.7	870	3.5
	9.5	325	23	135	130	25
0.26	1000	3.0	1110	2.8	980	3.1
	15	211	7.1	437	66	47
0.30	1200	2.6	1330	2.3	1130	2.7
	23	135	36	85	58	53
			7.9	394		
0.35	1310	2.4	1440	2.1	1360	2.3
	52	60	44	70	31	100
			0.82	3800		
0.41	1340	2.3	1800	1.7	1720	1.8
	110	28	29	108	71	44
	5.7	540	1.0	3000	14	218
0.50	1800	1.7	2100	1.5	2000	1.6
	190	16	29	105	90	34
	7.5	410			2.7	1120

Как показывают данные о светорассеянии, в растворах с преимущественным содержанием додецилдиметиламинооксида ($w'_{SDS} \approx 0.1-0.15$) при всех изученных общих концентрациях ПАВ присутствуют частицы (агрегаты) только одного размера. Монодисперсность агрегатов и значения гидродинамического радиуса ~ 3 нм позволяют с большой долей вероятности сделать заключение о том, что это – сферические мицеллы.

При увеличении относительного содержания SDS в растворе ($w'_{SDS} \approx 0.15-0.2$) наряду с малыми появляются частицы большего размера. Дальнейшее увеличение w'_{SDS} приводит к еще более сложной картине: помимо названных двух “типов” выявляются агрегаты третьего “типа”, имеющие размеры порядка нескольких микрон (рис. 5б, в). Для растворов с общим содержанием ПАВ 8 мас. % (рис. 5б) три “типа” объектов обнаружены в области значений $w'_{SDS} = 0.25-0.4$; при $w'_{SDS} \approx 0.45$ частиц третьего “типа” не выявлено. При 15 мас. % (рис. 5в), самой большой из исследованных общих концентраций ПАВ, наличие частиц

трех “типов” зафиксировано в случае $w'_{SDS} \approx 0.35$ и вплоть до $w'_{SDS} \approx 0.5$, т.е. до максимального значения w'_{SDS} в наших измерениях.

Для одного из растворов, в котором при 308.15 К присутствовали объекты всех трех размеров (15 мас. % ПАВ, $w'_{SDS} \approx 0.5$), была изучена температурная зависимость R_h (рис. 6). Видно, что “малые” и “средние” частицы в интервале температур 308–338 К практически не меняют своих размеров, тогда как размеры самых крупных частиц с ростом температуры уменьшаются. При температуре выше 328 К в растворе присутствуют агрегаты только двух “типов”. Зависимость размера крупных частиц от температуры – косвенное подтверждение того, что они представляют собой молекулярные агрегаты, а не частицы пыли. Постоянство размеров самых малых агрегатов свидетельствует в пользу представления об их сферической форме.

На рис. 5 сопоставлены данные о гидродинамическом радиусе агрегатов и вязкости в их зависимости от доли SDS при фиксированном общем содержании ПАВ. Поскольку основной вклад в

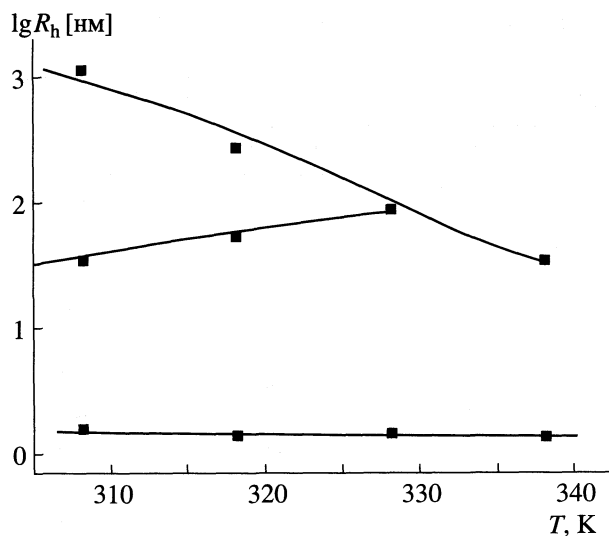


Рис. 6. Температурные зависимости размеров трех "типов" частиц при общем содержании ПАВ 15 мас. %, $w'_{\text{SDS}} = 0.5$.

вязкость дают крупные частицы, целесообразно сопоставлять кривые вязкости с кривыми гидродинамического радиуса наиболее крупных агрегатов. На рисунках прослеживается аналогия в ходе зависимостей вязкости этих агрегатов и их гидродинамических радиусов. Максимумы и перегибы на кривых отвечают приблизительно одним и тем же значениям w'_{SDS} . Перегибы соответствуют концентрациям SDS, при которых в растворах происходит появление/исчезновение агрегатов того или иного "типа".

Полученные данные позволяют сделать заключение, что в водных растворах додецилсульфата натрия и додецилдиметиламинооксида с преимущественным содержанием последнего происходят различные наноструктурные перестройки, ярко выражены синергетические эффекты. Представляется интересным провести дальнейшие исследования с применением методов, дающих прямую информацию о форме и размерах образующихся в системе агрегатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-33050) и федеральной программы "Ведущие научные школы РФ" (грант НШ-676.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolp D.G., Laughlin R.G., Krause F.P., Zimmerer R.E. // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. P. 51.
2. Rosen M.J., Friedman D.F., Gross M. // *Ibid.* 1964. V. 68. P. 3219.
3. Tsujii K., Okahashi K., Takeuchi T. // *Ibid.* 1982. V. 86. P. 1437.
4. Miyazawa K., Ogawa M., Mitsui T. // *Int. J. Cosm. Sci.* 1984. V. 6. P. 33.
5. Takanashi M., Aizawa M., Miyazawa K., Machida Y. // *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1987. V. 38. P. 21.
6. Weers J.G., Rathman J.F., Scheuing D.R. // *Coll. & Polym. Sci.* 1990. V. 268. P. 832.
7. Pilsl H., Hoffmann H., Hofmann S. et al. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 2745.
8. Hofmann S., Rauscher A., Hoffmann H. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1991. B. 95. S. 153.
9. Kakitani M., Imae T., Furusaka M. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 16 018.
10. Bakshi M.S., Crisantino R., De Lisi R., Milioto S. // *Ibid.* 1993. V. 97. P. 6914.
11. Imae T., Kakitani M. // *Coll. & Polym. Sci.* 1996. V. 274. P. 1170.
12. De Lisi R., Inglese A., Milioto S., Pellerito A. // *Fl. Ph. Equil.* 1996. V. 126. P. 273.
13. Алексеева М.В., Барт Т.Я., Морачевский А.Г., Смирнова Н.А. // *Вестн. СПбГУ.* 1999. Сер. 46. Вып. 3 (№ 18). С. 54.
14. Smirnova N.A., Murch B., Pukinsky I.B. et al. // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 3446.
15. Tanaka Sh., Kawasaki H., Maeda H. // *J. Coll. Int. Sci.* 2005. V. 283. P. 238.
16. Illner J.C., Hoffmann H. // *Tenside Surf. Det. Muenchen: Carl Hanser Verlag,* 1995. V. 3. P. 4.
17. Hoffmann H., Hofmann S., Illner J.C. // *Progr. Coll. Polym. Sci.* 1994. V. 97. P. 103.
18. Larson R.G. *The structure and Rheology of Complex Fluids.* N. Y.; Oxford: Oxford Univ. Press, 1999. P. 663.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.572.5

**РЕКОМБИНАЦИЯ ЗАРЯДА В ВОЗБУЖДЕННЫХ ДОНОРНО-
АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ**

© 2006 г. А. И. Иванов, В. А. Михайлова

*Волгоградский государственный университет**E-mail: physic@vlink.ru*

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

В пределе сильной электронной связи исследовано влияние несущей частоты возбуждающего импульса на динамику сверхбыстрой рекомбинации заряда в донорно-акцепторных комплексах. Показано, что увеличение несущей частоты возбуждающего импульса всегда приводит к уменьшению эффективной константы скорости. Выявлена зависимость степени неэкспоненциальности распада возбужденного состояния от величины экзотермичности реакции и динамических характеристик среды.

Предсказанная Маркусом колоколообразная зависимость скорости переноса электрона от величины энергии Гиббса реакции была экспериментально обнаружена в процессах разделения и сдвига заряда в жестких донорно-акцепторных комплексах (ДАК) [1]. Однако в процессах рекомбинации заряда, протекающих после возбуждения полосы поглощения с переносом заряда, оказалось, что константа скорости монотонно убывает с ростом величины экзотермичности реакции во всем экспериментально доступном интервале значений энергии Гиббса ΔG от -0.5 до -3 эВ [2–5] и хорошо аппроксимируется выражением $k_{CR} = A \exp\{-\alpha|\Delta G_{CR}|\}$, где A и α – независимые от ΔG эмпирические параметры.

В ДАК, характеризующихся интенсивной полосой с переносом заряда, должна быть сильной и электронная связь между нейтральным и ионным состояниями комплекса. Например, оценки энергии электронной связи V_{el} в ДАК, включающем тетрацианэтилен (акцептор) и гексаметилбензол (донор), показали, что $V_{el} \approx 0.5$ эВ [6]. Такие большие величины V_{el} означают, что для описания данных процессов естественным является адиабатический базис.

Стохастическая теория переходов между адиабатическими термами, индуцируемых оператором неадиабатичности, была развита в [7]. Квантовый вариант этой теории был предложен в работе [8], где было показано, что в данной модели отсутствует нормальная маркусовская область, авторам удалось достаточно точно воспроизвести экспериментально наблюдаемую зависимость константы скорости от величины экзотермичности реакции [8].

Отметим, что при возбуждении ДАК коротким лазерным импульсом (обычно длительность импульса составляет несколько десятков фемто-секунд) формируется существенно неравновесное

состояние ядерной подсистемы на возбужденном терме. Теория, предложенная в [8], основывалась на предположении, что ядерная релаксация в возбужденном состоянии происходит очень быстро, и реакция рекомбинации заряда осуществляется после установления равновесия в ядерной подсистеме. Однако та же теория предсказывает, в соответствии с экспериментом, столь высокие значения константы скорости, что они превышают скорости релаксации ядерных степеней свободы, активных в рассматриваемых переходах. Следовательно, разделение во времени процессов ядерной релаксации и электронных переходов недостаточно обосновано. В связи с этим возникает необходимость построения теории, последовательно описывающей процесс приготовления возбужденного состояния и последующую рекомбинацию заряда, которая протекает в условиях неравновесной ядерной подсистемы.

Такая нестационарная теория рекомбинации заряда в возбужденных ДАК с сильной связью предложена в работе [9]. Было показано, что учет неравновесности ядерной подсистемы приводит к очень существенной зависимости константы скорости от времени, что подтверждается экспериментом [10]. В рамках данной нестационарной теории предсказывается зависимость эффективной константы скорости рекомбинации заряда от несущей частоты возбуждающего импульса, которая также наблюдается в эксперименте [10]. Эта зависимость (так называемый спектральный эффект [11, 12]) открывает многообещающие перспективы для исследования детального механизма сверхбыстрых реакций переноса заряда, так как она определяется деталями нестационарной фазы эволюции ядерной подсистемы. Кроме того, открывается принципиальная возможность управления скоростью химического

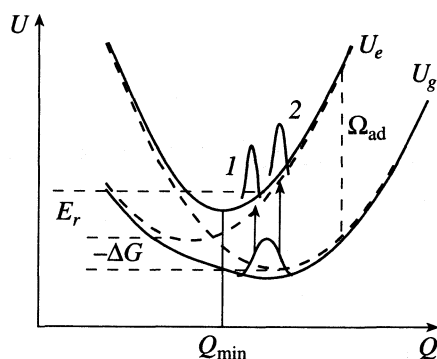


Рис. 1. Адиабатические термы основного (U_g) и возбужденного (U_e) состояний ДАК (сплошные линии). Диабатические термы, соответствующие нейтральному и ионному состояниям ДАК, показаны пунктирными линиями. Расстояние между адиабатическими термами в точке пересечения диабатических термов равно $2V_{el}$. Здесь ΔG – энергия Гиббса реакции рекомбинации заряда, E_r – полная энергия реорганизации.

процесса посредством вариации спектральных характеристик импульса накачки [11, 13].

В настоящее время спектральный эффект зарегистрирован экспериментально только в двух донорно-акцепторных комплексах (гексаметилбензол и тетраметилбензол с тетрацианэтиленом, растворитель – валеронитрил) [10]. Как показали теоретические исследования [11, 10], данный эффект кардинально зависит от динамических характеристик ядерной подсистемы, в том числе от количества релаксационных мод. Хорошо известно, что такие растворители как ацетонитрил, валеронитрил, вода и легкие спирты характеризуются двумя или тремя значительно различающимися временами диэлектрической релаксации. В теории переноса электрона в таких средах каждому времени релаксации принято сопоставлять дебаевскую моду, которая рассматривается как независимая координата реакции. Модели термических реакций переноса заряда с несколькими координатами реакции детально обсуждаются в монографиях и обзорах [14–17].

В работах [11, 10] было показано, что для двухуровневых моделей фотоиндуцированного переноса заряда в полярных растворителях, характеризующихся одним временем релаксации, может наблюдаться только небольшой по величине отрицательный спектральный эффект (уменьшение эффективной константы скорости с ростом несущей частоты возбуждающего импульса), в то время как для сред с двумя временами релаксации возможен как отрицательный, так и положительный эффект. Причем значительный положительный спектральный эффект возможен только в нормальной маркусовской области. Отметим, что в [10, 11] предполагалась слабая электронная связь в ДАК.

Цель данной работы – детальное исследование влияния неравновесности ядерной подсистемы и спектральных характеристик возбуждающего импульса на динамику рекомбинации заряда в пределе сильной электронной связи, когда электронный переход происходит между адиабатическими термами и индуцируется оператором неадиабатичности. Для этого используется предложенное в [9] обобщение стационарной модели таких переходов [7, 8] на нестационарный случай, когда реакция стартует из существенно неравновесного начального состояния колебательной подсистемы. По-видимому, эта нестационарная модель адекватно описывает процесс сверхбыстрой рекомбинации заряда в контактных ионных парах, в частности, она подтверждает факт отсутствия нормальной маркусовской области [18]. В рамках настоящей работы предполагается провести исследование спектрального эффекта для реальных растворителей с несколькими дебаевскими временами релаксации и выявить те параметры модели, которые определяют величину спектрального эффекта и степень неэкспоненциальности распада возбужденного состояния.

Нестационарная адиабатическая теория возмущений

Рассмотрим ДАК, находящийся в полярном растворителе. Такие комплексы характеризуются широкой полосой поглощения, соответствующей электронному переходу в состоянии с разделенными зарядами (D^+A^-), представляющее собой, по существу, контактную ионную пару. После фотовозбуждения комплекс может либо диссоциировать на свободные ионы, либо безызлучательно вернуться в исходное состояние, т.е. рекомбинировать. В настоящее время известно достаточно много комплексов, в которых фотовозбуждение сопровождается сверхбыстрой безызлучательной рекомбинацией заряда с характерным временем, лежащим в фемтосекундной либо в прилегающей к ней пикосекундной области [18–21]. Оптическое возбуждение и последующая рекомбинация в таких системах, как правило, могут быть описаны в рамках двухуровневой модели, включающей два электронных состояния – основное и возбужденное. Учитывая, что в контактных ионных парах электронная связь достаточно сильная, в качестве базисных выбираем адиабатические состояния (рис. 1).

Гамильтониан рассматриваемой электрон-колебательной системы в данном базисе может быть записан в виде [7, 22]

$$H = \begin{pmatrix} H_e & V_n \\ V_n^+ & H_g \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $V_n = -i[P, C(Q)]_+/2$ – оператор неадиабатичности,

$$H_g = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\Omega^2 Q^2}{2} - \frac{1}{2}\Omega_{ad}(Q) + H_m, \quad (2)$$

$$H_e = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\Omega^2 Q^2}{2} + \frac{1}{2}\Omega_{ad}(Q) + H_m, \quad (3)$$

H_g и H_e – гамильтонианы колебательной подсистемы в основном и возбужденном состояниях ДАК соответственно. Здесь выделена координата реакции Q , имеющая фундаментальное значение в теории переноса электрона, так как только движение по координате реакции приводит к химическому превращению. Все остальные осцилляторные степени свободы играют роль термостата, с которым координата реакции обменивается энергией и импульсом. Гамильтониан этих степеней свободы обозначен как H_m . Следует заметить, что параметры M и Ω выражаются через спектральную плотность среды $J(\omega)$ [23]

$$\frac{1}{2M} = E_r \Omega^2 = \int_0^\infty J(\omega) \omega d\omega, \quad (4)$$

где E_r – энергия реорганизации среды.

$$E_r = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega} d\omega.$$

Величина $\Omega_{ad}(Q)$ определяет разность свободных энергий двух адиабатических состояний (см. рис. 1)

$$\Omega_{ad}(Q) = [(Q - \Delta G)^2 + 4V_{el}^2]^{1/2}, \quad (5)$$

ΔG – энергия Гиббса реакции рекомбинации заряда. Функция $C(Q)$ имеет вид

$$C(Q) = V_{el}/M\Omega_{ad}(Q).$$

Здесь и в дальнейшем используется система единиц, в которой $\hbar = 1$.

В работе [9] в рамках нестационарной теории возмущений по оператору неадиабатичности для скорости адиабатической реакции рекомбинации заряда было получено следующее выражение:

$$k(t) = \int_0^t \text{Tr} \{ \exp[iH_e(t-t_1)] V_n^+ \times \exp[-iH_g(t-t_1)] V_n \rho_{ee}(t_1) + \text{h.c.} \} dt_1, \quad (6)$$

которое может быть приведено к виду

$$k(t) = V_{el}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{ee}(Q, t)}{\Omega_{ad}^4(Q)} f(Q, t) dQ, \quad (7)$$

где

$$f(Q, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin\{[\Omega_{ad}(Q) - \omega]t\}}{[\Omega_{ad}(Q) - \omega]} \times \omega^2 J(\omega) \left[\text{cth}\left(\frac{\omega}{2k_B T}\right) + 1 \right] d\omega, \quad (8)$$

$\rho_{ee}(Q, t)$ – зависящее от времени координатное распределение ядерной подсистемы возбужденного состояния. Отметим, что окончательное выражение (7) для $k(t)$ в данной работе удалось представить в виде двухкратного интеграла. В предыдущей работе [9] функция $k(t)$ была представлена трехкратным интегралом, что требовало существенно больших временных затрат при выполнении численных расчетов.

Для определения явного вида $\rho_{ee}(Q, t)$ необходимо решить уравнение Лиувилля для статистического оператора ρ , предполагая, что первоначально ($t < 0$) система находилась в термодинамически равновесном колебательном состоянии электронного термина основного состояния U_g . Затем в момент времени $t = 0$ короткий возбуждающий импульс переводит систему вертикально на терм U_e . Если длительность импульса мала по сравнению с характерными временами ядерной подсистемы, то на протяжении действия импульса ядерная подсистема может считаться замороженной. Это условие, как правило, удовлетворяется для импульсов длительностью 50 фс, которые обычно и используются в современных экспериментах. В рамках сделанных предположений может быть получено выражение [9]

$$\rho_{ee}(Q, t) = Z^{-1} \exp\left\{ -\frac{U_e [Q - Q_0(t) + Q_{\min}]}{k_B T \delta(t)} \right\},$$

где U_e – потенциал возбужденного состояния

$$U_e = \frac{Q^2}{4E_r} + \frac{1}{2}\Omega_{ad}(Q), \quad (9)$$

k_B – постоянная Больцмана, T – температура, Q_{\min} – координата минимума термина возбужденного состояния, $Q_0(t)$ – координата максимума волнового пакета в момент времени t , $\delta(t)$ – ширина распределения, начальное значение которой определяется спектральной шириной возбуждающего импульса $\delta(0) = (\tau_e k_B T)^{-1}$, где τ_e – длительность импульса (предполагается, что напряженность электрического поля импульса имеет вид $E(t) = E_0 \exp(-i\omega_e t - t^2/\tau_e^2)$, ω_e – несущая частота возбуждающего им-

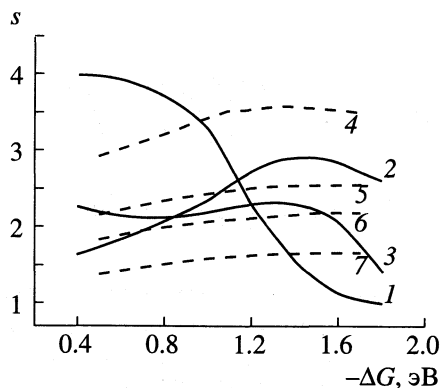


Рис. 2. Зависимости степени неэкспоненциальности s от величины энергии Гиббса ΔG для одно- (1), двух- (2) и трехмодовой (3) моделей. Энергия электронной связи $V_{el} = 0.1$ эВ, $T = 300$ К, длительность импульса $\tau_e = 50$ фс. Линии 4–7 относятся к растворителю C_3H_7OH ; $V_{el} = 0.1$ (4), 0.2 (5), 0.3 (6) и 0.5 эВ (7).

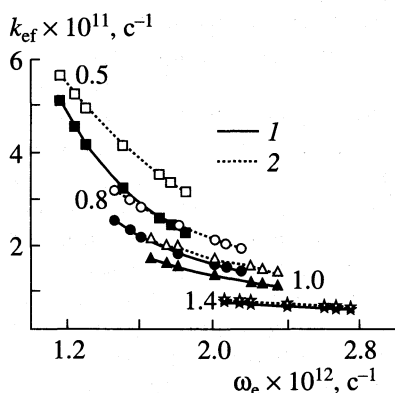


Рис. 3. Зависимости эффективной скорости от несущей частоты возбуждающего импульса ω_e для двух- (1) и трехмодовой (2) моделей. Величины $-\Delta G$ указаны около кривых. Все энергии даны в эВ.

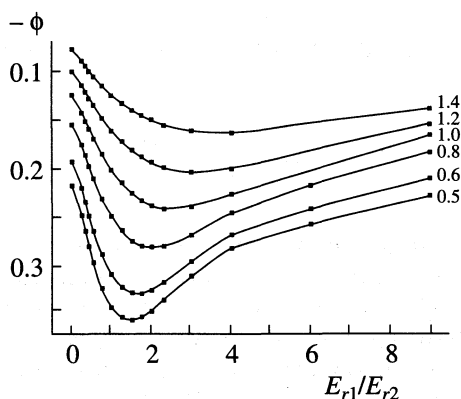


Рис. 4. Зависимости спектрального эффекта от отношения энергий реорганизации мод E_{r1}/E_{r2} для двухмодовой модели: $\tau_{r1} = 0.1$ пс, $\tau_{r2} = 1$ пс, $T = 300$ К, $\tau_e = 50$ фс. Величина экзотермичности реакции $-\Delta G$ указана около кривых. Все энергии даны в эВ.

пульса). Можно показать, что в области параметров $(Q - \Delta G)^2 \gg V_{el}^2$ справедливо приближение [9]

$$Q_0(t) \approx Q_{\min} + (\omega_e - \Omega_{\min})X(t), \quad (10)$$

где $\Omega_{\min} = \Omega_{ad}(Q_{\min})$, функция релаксации среды $X(t)$ определяется спектральной плотностью

$$X(t) = \frac{1}{\pi E_r} \int_0^{\infty} \frac{J(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega. \quad (11)$$

В дальнейшем растворитель описывается в терминах суммы нескольких спектральных плотностей броуновских передемпфированных осцилляторов [23]

$$J(\omega) = \sum_i \frac{2E_{ir}\gamma_i\Omega_i^2\omega}{(\omega^2 - \Omega_i^2)^2 + \omega^2\gamma_i^2}. \quad (12)$$

Данная модель, если выполняется условие $\gamma_i \gg \Omega_i$, приводит к передемпфированному движению вдоль координаты реакции со временем релаксации $\tau_{ri} = \gamma_i/\Omega_i^2$. Выбор такой модели связан с требованием интегрируемости функции в выражении (7) [9]. В случае среды с несколькими временами релаксации функция (11) принимает вид

$$X(t) \approx \sum x_i e^{-t/\tau_{ri}},$$

где $x_i = E_{ri}/E_r$ и $E_r = \sum_i E_{ri}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты численных исследований динамики сверхбыстрой рекомбинации заряда в рамках рассматриваемой модели представлены на рис. 2–5. В расчетах времена релаксации τ_{ri} выбирались из диапазонов, характерных для таких сильных полярных растворителей как ацетонитрил и легкие спирты. Времена релаксации данных растворителей лежат в области от 0.1–1 пс (быстрые моды) и до 5–100 пс (медленные моды) [24–28]. Расчеты проводились в рамках моделей с одним, двумя и тремя временами релаксации. Так как энергия реорганизации сильных полярных растворителей обычно оказывается близкой к 1 эВ, то во всех расчетах выбрано значение $E_r = 1$ эВ. В соответствии с экспериментальными данными для ДАК [6, 29] параметр электронной связи V_{el} варьировался в диапазоне от 0.1 до 1 эВ. Величина энергии Гиббса реакции при этом задавалась на интервале от -0.5 до -2.0 эВ.

Расчеты показали, что в пределе сильной электронной связи колебательная неравновесность возбужденного адиабатического состояния, созданная коротким импульсом накачки, приводит в общем случае к неэкспоненциальной динамике процесса рекомбинации заряда. Для количественной характеристики степени неэкспоненциальности распада возбужденного адиабатического состояния была проведена аппроксимация временных зависимостей населенности

$$P_e(t) = \exp\left\{-\int_0^t k(t') dt'\right\}. \quad (13)$$

по формуле

$$P_e(t) = \exp\{-(t/\tau)^s\}. \quad (14)$$

Здесь параметр s выступает в роли количественной меры неэкспоненциальности распада. Зависимости данного параметра от величины экзотермичности реакции $-\Delta G$, представленные на рис. 2, свидетельствуют о сильной неэкспоненциальности реакций в области низкой экзотермичности $-\Delta G < E_r$, так как значения параметра s заметно больше единицы, что соответствует увеличению скорости рекомбинации с течением времени. Кинетика реакции приближается к экспоненциальной в области, где $-\Delta G$ существенно больше E_r (рис. 2), а также при больших значениях величины электронной связи (кривые 4, 5 и 6 на рис. 2). В этих областях рекомбинация заряда $k(t)$ становится существенно медленнее релаксации среды, поэтому вклад нестационарной фазы в реакцию оказывается малым. Следует подчеркнуть, что значения параметров $-\Delta G$ и V_{e1} , при которых неэкспоненциальность становится малой, зависят от динамических свойств среды.

На рис. 2 приведены результаты расчетов для значений несущей частоты импульса возбуждения $\omega_e = \omega_e^+$, где $\omega_e^\pm = E_r - \Delta G \pm 2(E_r k_B T \ln 2)^{1/2}$ – частоты, соответствующие половине высоты полосы поглощения слева (знак $-$) и справа (знак $+$) от ее максимума. На рис. 1 этому соответствуют положения волновых пакетов 1 и 2. Вариация несущей частоты ω_e может изменить s на 10–30%, как в сторону больших, так и меньших значений. Однако, как показало исследование, в рамках данной модели значение s не может быть меньше 1. Параметр s только асимптотически стремится к единице при больших значениях $-\Delta G$ при любых значениях электронной связи.

Для количественной характеристики динамики распада населенности возбужденного состоя-

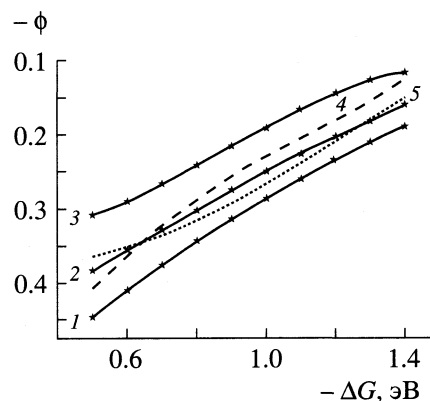


Рис. 5. Зависимости спектрального эффекта от величины энергии Гиббса ΔG для реальных растворителей: 1–3 – C_3H_7OH , 4 – C_2H_5OH , 5 – CH_3CN ; $T = 300$ К, $\tau_e = 50$ фс; $V_{e1} = 0.1$ (1, 4, 5), 0.3 (2), 0.5 (3). Параметры растворителей C_3H_7OH , CH_3CN приведены в тексте, для C_2H_5OH использовались параметры: $\tau_{r1} = 0.11$ пс, $E_{r1} = 0.26$ эВ; $\tau_{r2} = 1.4$ пс, $E_{r2} = 0.23$ эВ; $\tau_{r3} = 25$ пс, $E_{r3} = 0.51$ эВ [28]. Все энергии даны в эВ.

ния полезно также ввести не зависящую от времени эффективную константу скорости

$$k_{ef}^{-1}(\omega_e) = \int_0^\infty P_e(t) dt. \quad (15)$$

На рис. 3 представлены зависимости эффективной константы скорости от несущей частоты ω_e . Подчеркнем, что эта зависимость в области низкой экзотермичности является ярко выраженной, тогда как в области высокой экзотермичности она становится слабой и свидетельствует об уменьшении роли неравновесности колебательной подсистемы. Кроме того, для двух выбранных динамических моделей среды скорости оказываются практически равными в области высокой экзотермичности (сплошная и штриховая линии, отмеченные символом “звездочка”), хотя зависимость от динамических свойств среды сохраняется.

Прямым проявлением неравновесности ядерной подсистемы служит также спектральный эффект, который определен выражением

$$\phi = \frac{[k_{ef}(\omega_e^+) - k_{ef}(\omega_e^-)]}{k_{ef}(\omega_e^-)}. \quad (16)$$

Результаты расчетов величины спектрального эффекта ϕ для моделей, характеризующихся двумя и тремя временами релаксации, представлены на рис. 4, 5. Отметим, что в рассматриваемых моделях наблюдается только отрицательный спектральный эффект, соответствующий уменьшению скорости рекомбинации с ростом частоты возбуждающего импульса.

Проведено численное исследование систем с параметрами – одномодовой: $\tau_{r1} = 1.0$ пс, $E_{r1} = 1.0$ эВ; двухмодовой: $\tau_{r1} = 0.1$ пс, $\tau_{r2} = 1.0$ пс, $E_{r1} = 0.7$ эВ, $E_{r2} = 0.3$ эВ; трехмодовой, соответствующей реальным параметрам ацетонитрила CH_3CN : $\tau_{r1} = 0.2$ пс, $E_{r1} = 0.4$ эВ; $\tau_{r2} = 0.5$ пс, $E_{r2} = 0.4$ эВ; $\tau_{r3} = 10.0$ пс, $E_{r3} = 0.2$ эВ [24], а также трехмодовых моделей с параметрами спиртов CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ [28]. Для всех моделей было получено быстрое падение абсолютной величины спектрального эффекта с ростом экзотермичности реакции и параметра электронной связи V_{el} . Величина спектрального эффекта $|\phi|$ монотонно падает с ростом $-\Delta G$ и не превосходит значения 0.5 во всей рассмотренной области параметров, если $V_{el} > 0.1$ эВ. Кроме того, спектральный эффект чувствителен к величине отношения энергий реорганизации мод E_{r1}/E_{r2} (см. рис. 4).

Анализ результатов позволил выявить параметры, определяющие величину спектрального эффекта, и подобрать реальный растворитель, в котором наиболее сильно должна проявляться неравновесность ядерной подсистемы. Им оказался спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ с параметрами: $\tau_{r1} = 0.13$ пс, $E_{r1} = 0.22$ эВ; $\tau_{r2} = 8.2$ пс, $E_{r2} = 0.26$ эВ; $\tau_{r3} = 93.0$ пс, $E_{r3} = 0.52$ эВ [28], в котором вклад самой медленной моды особенно большой. На рис. 5 представлены результаты расчетов спектрального эффекта для данного растворителя и для сравнения в ряде других растворителей. Следует подчеркнуть, что величина эффекта оказывается относительно большой и при значениях электронного матричного элемента вплоть до 0.5 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ выполненных расчетов показывает, что в области не очень сильной электронной связи ($V_{el} < 0.5$ эВ), умеренной экзотермичности ($-\Delta G < 1.7$ эВ) и $E_r \approx 1$ эВ более 90% населенности возбужденного состояния распадается до термализации растворителя. Это означает, что количественное описание рекомбинации заряда в контактных ионных парах можно получить только в рамках теорий, явно описывающих релаксацию колебательного состояния. Значительный спектральный эффект, полученный в представленных здесь расчетах, является прямым отражением того, что рассматриваемые реакции протекают в существенно неравновесных условиях. Другое проявление неравновесности колебательной подсистемы – неэкспоненциальность распада возбужденного состояния, характеризующегося параметром s . Подчеркнем, что в области высокой экзотермичности, где реакция протекает сравнительно медленно и роль нестационарной фазы реакции становится несущественной, спектральный эффект исчезает, и параметр s приближается к единице.

Следует подчеркнуть, что в данной работе исследована кинетика распада адиабатического возбужденного состояния, представляющего собой суперпозицию ионного и нейтрального состояний ДАК. Хотя для рассматриваемых здесь значений энергетических параметров и представляющих интерес положений волнового пакета вес ионного состояния заметно больше веса нейтрального состояния, тем не менее возбужденное состояние нельзя отождествлять с ионным состоянием. Так как при движении волнового пакета по терму возбужденного состояния вес ионного состояния уменьшается, то динамика распада возбужденного адиабатического состояния должна немного отличаться от динамики затухания поглощения возбужденных ДАК. Если предположить, что поглощение возбужденного ДАК пропорционально населенности его ионного состояния, то различие в скоростях уменьшения населенности и интенсивности поглощения возбужденного адиабатического состояния может достигать 10–20% для рассматриваемых здесь значений параметров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04–03–96502, № 05–03–32680).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller J.R., Calcaterra L.T., Closs G.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2047.
2. Asahi T., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6575.
3. Wasielewski M.R., Niemezyk M.P., Svec W.A., Pe-witt E.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1080.
4. Kakitani T., Mataga N. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 993.
5. Gould I.R., Ege D., Mattes S.L., Farid S. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3794.
6. Wynne K., Galli C., Hochstrasser R.M. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 4797.
7. Shushin A.I. // Chem. Phys. 1981. V. 60. P. 149.
8. Frantsuzov P.A., Tachiya M. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 4216.
9. Mikhailova V.A., Ivanov A.I., Vauthey E. // Ibid. 2004. V. 121. P. 6463.
10. Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I. et al. // Ibid. 2004. V. 121. P. 3643.
11. Ivanov A.I., Belikeev F.N., Fedunov R.G., Vauthey E. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P. 73.
12. Иванов А.И., Федунов Р.Г., Феськов С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1448.
13. Саркисов О.М., Петрухин А.Н., Гостев Ф.Е., Титов А.А. // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С. 483.
14. Кузнецов А.М. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 5. С. 579.
15. Герман Э.Д., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 20. С. 150.

16. Бережковский А.М., Цицерман В.Ю. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 106.
17. Бережковский А.М., Дьяков Ю.А., Цицерман В.Ю. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 349.
18. Asahi T., Mataga N. / J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 1956.
19. Rubtsov I.V., Yoshihara K. // Ibid. 1997. V. 101A. P. 6138.
20. Jarzeba W., Murata S., Tachiya M. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 301. P. 347.
21. Vauthey E. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105A. P. 340.
22. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
23. Garg A., Onuchic J.N., Ambegoakar V. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 4491.
24. Barbara P.F., Jarzeba W. // Adv. Photochem. 1990. V. 15. P. 1.
25. Horng M.L., Gardecki J.A., Papazyan A., Maroncelli M. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17311.
26. Joo T., Jia Y., Yi J.-Y. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 6089.
27. Gumy J.-C., Vauthey E. // J. Phys. Chem. 1999. V. 104A. P. 10737.
28. Kovalenko S.A., Perez Lustres J.L., Ernsting N.P., Rettig W. // Ibid. 2003. V. 107A. P. 10228.
29. Gould I.R., Noukakis D., Gomes-Jahn L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 4405.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМА
С ПОВЕРХНОСТЬЮ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

© 2006 г. Т. В. Астракова, В. П. Юстратов, Ю. В. Соловьева

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

E-mail: sol.j@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2005 г.

Исследованы активные угли до и после адсорбции ϵ -капролактама методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, электронной микроскопии. Установлено, что адсорбция ϵ -капролактама из водных растворов на активных углях обусловлена тремя видами адсорбционного взаимодействия: объемным заполнением микропор, специфическим взаимодействием с карбоксильными функциональными группами на поверхности мезопор и дисперсионным взаимодействием, приводящим к образованию поверхностных агрегатов ϵ -капролактама.

Изучение адсорбционного взаимодействия дифильных органических соединений с углеродной поверхностью представляет теоретический и практический интерес. Молекула ϵ -капролактама (КЛ) может быть предложена в качестве модели для исследования указанных взаимодействий, так как содержит гидрофобную пятизвенную метиленовую цепочку и гидрофильную имидную группировку, способную к образованию Н-связей. Она представляет собой изогнутый семичленный гетероцикл с максимальными проекциями 0.8–0.6 нм² (оценены по ван-дер-ваальсовским размерам). КЛ хорошо растворим в воде (525 г на 100 г воды) и в органических растворителях, обладает амфотерными свойствами, плавится при 68–69°C, кипит при 262.5°C, не полимеризуется даже при длительном нагревании в отсутствие инициаторов [1]. КЛ относится к соединениям, оказывающим сильное деструктурирующее действие на дальний порядок в водной среде. Изменения структуры водно-органических растворов отмечены при концентрациях КЛ выше 10 ммоль/дм³ [2].

Изучение изотерм адсорбции КЛ из водных растворов на различных углеродных адсорбентах (активных углях, техническом углероде, тканых и нетканых углеродных материалах, модифицированных активных углях) показало, что адсорбция КЛ во многом сходна с адсорбцией паров воды на углеродных поверхностях [3, 4].

Исследование адсорбентов с использованием ИК-спектроскопического, рентгенографического и электронно-микроскопического методов было выполнено с целью более полного изучения адсорбционного взаимодействия КЛ с углеродной поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для физико-химических исследований были взяты образцы углей: фильтрасорб F-200 (“Chemviron Carbon”, Бельгия), АГ-ОВ-1 (АО “Сорбент”, г. Пермь), эти же угли после адсорбции КЛ: F-200_{КЛ}, АГ-ОВ-1_{КЛ}, и последующего прогревания при 220°C: F-200_{КЛ}(t), АГ-ОВ-1_{КЛ}(t). Были также исследованы образцы КЛ (ЗАО “Азот”, г. Кемерово) и поликапроамида (ПО “Химволокно”, г. Кемерово). Следует отметить, что угли F-200 и АГ-ОВ-1 предварительно были подвергнуты такой же термической обработке, как и перед проведением адсорбции КЛ [3]. Содержание КЛ, адсорбированного на углеродных сорбентах F-200_{КЛ} и АГ-ОВ-1_{КЛ}, а также F-200_{КЛ}(t) и АГ-ОВ-1_{КЛ}(t), было определено методом озольнения при окислении образцов в холодной кислородной плазме и составляло 49.3, 48.5, 26.8 и 23.6 мас. % соответственно.

Параметры пористой структуры адсорбентов были рассчитаны по изотермам адсорбции–десорбции N₂ при 77К на установке ASAP-2400 фирмы “Micromeritics” (США). Измерения были выполнены по стандартной программе прибора. Тренировка (дегазация) образцов была осуществлена при 300°C до остаточного давления 4 Па. Получены следующие характеристики пористой структуры активных углей: общий объем пор с радиусом до 150 нм для F-200 – 0.60 м³/г, АГ-ОВ-1 – 0.46 м³/г; объем микропор для F-200 – 0.52 м³/г, АГ-ОВ-1 – 0.32 м³/г; общая поверхность мезопор для F-200 – 66.8 м²/г, АГ-ОВ-1 – 108.2 м²/г.

ИК-спектры активных углей были сняты на ИК-фурье спектрометре “Spectrolab 2020” и фурье-спектрометре “Bruker IFS-113V” с приставкой ИК-диффузного отражения при комнатной температуре. Спектры образцов были сняты в области 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Спектр

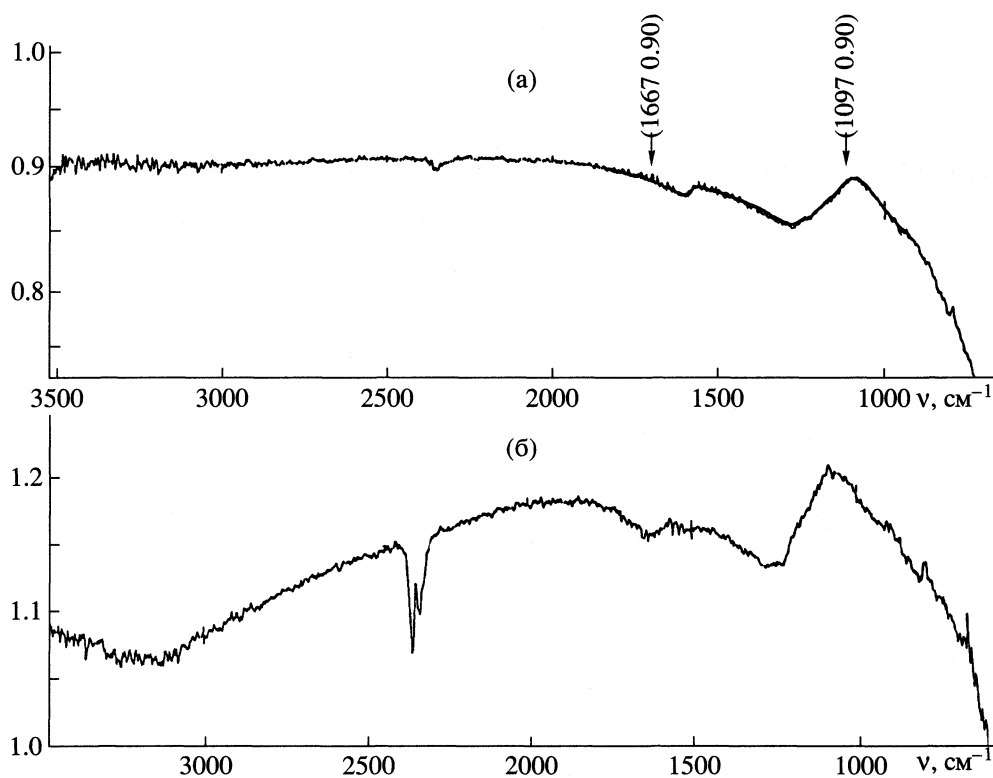


Рис. 1. ИК-спектры активных углей F-200 (а) и АГ-ОВ-1 (б).

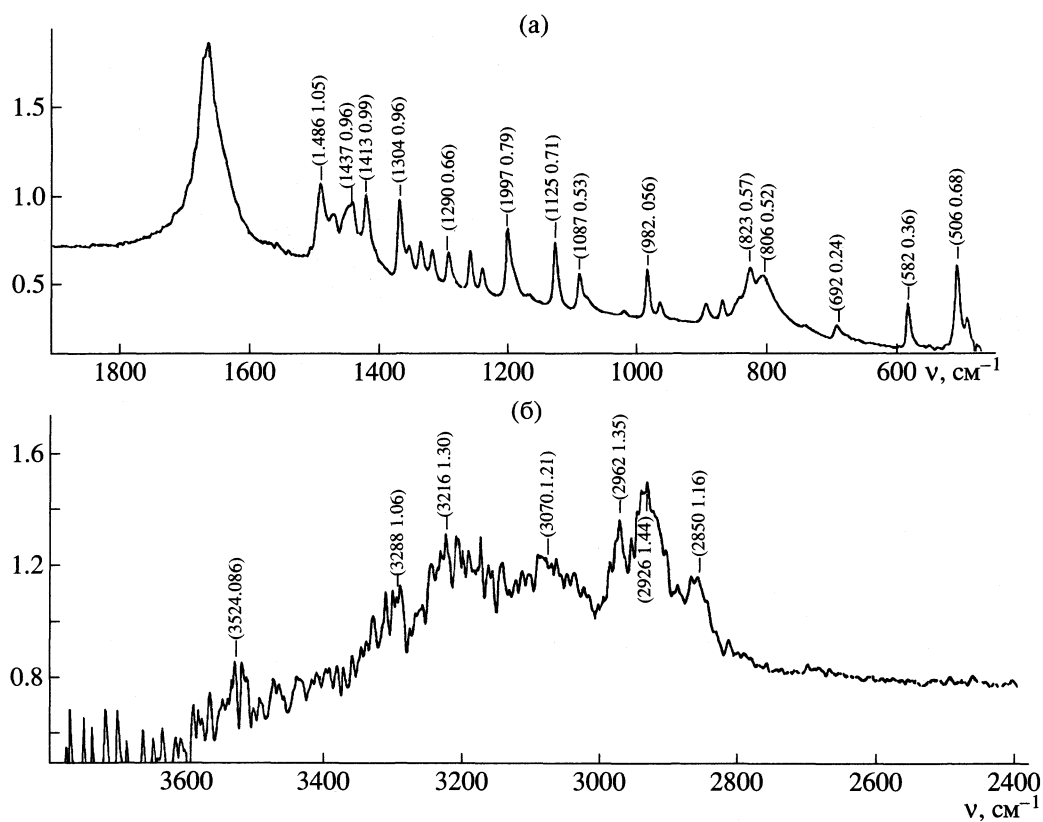


Рис. 2. ИК-спектры капролактама (4 мг КЛ/300 мг КВr).

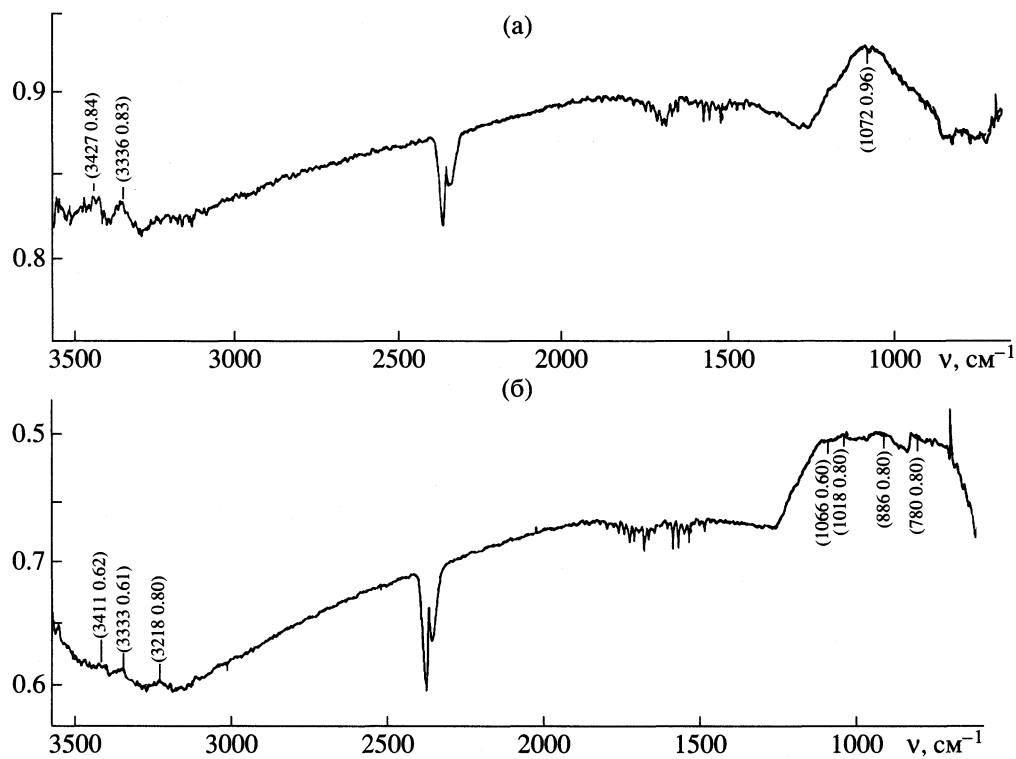


Рис. 3. ИК-спектры углей АГ-ОВ-1_{КЛ} (а) и АГ-ОВ-1_{КЛ}(t) (б).

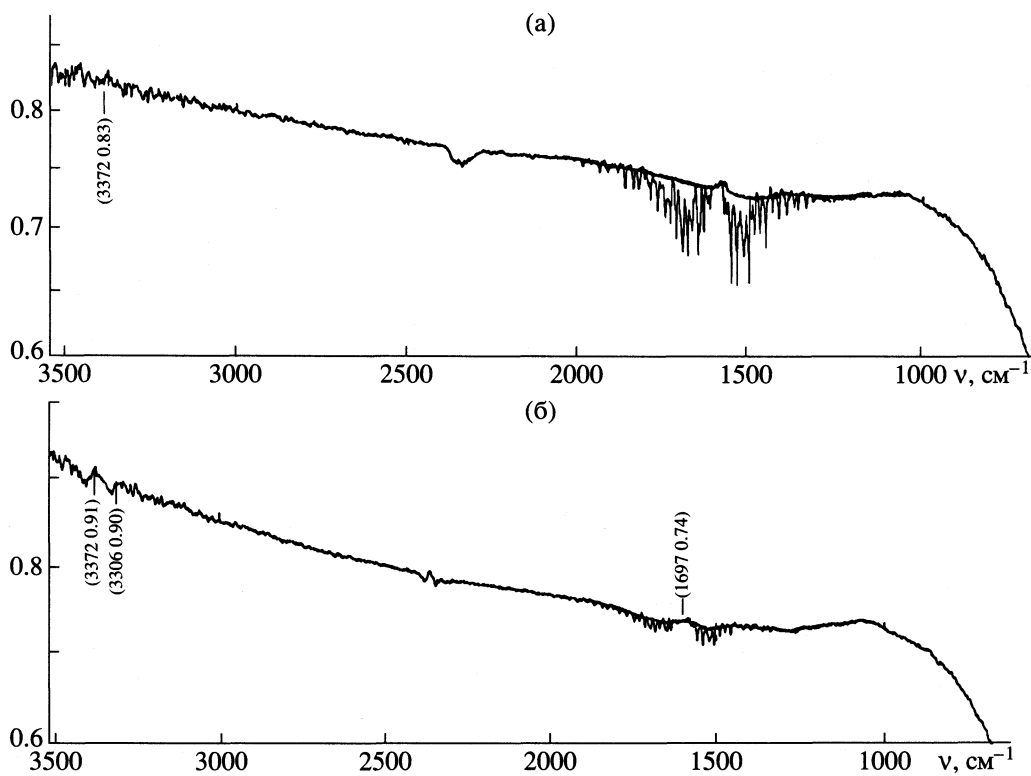


Рис. 4. ИК-спектры углей F-200_{КЛ} (а) и F-200_{КЛ}(t) (б).

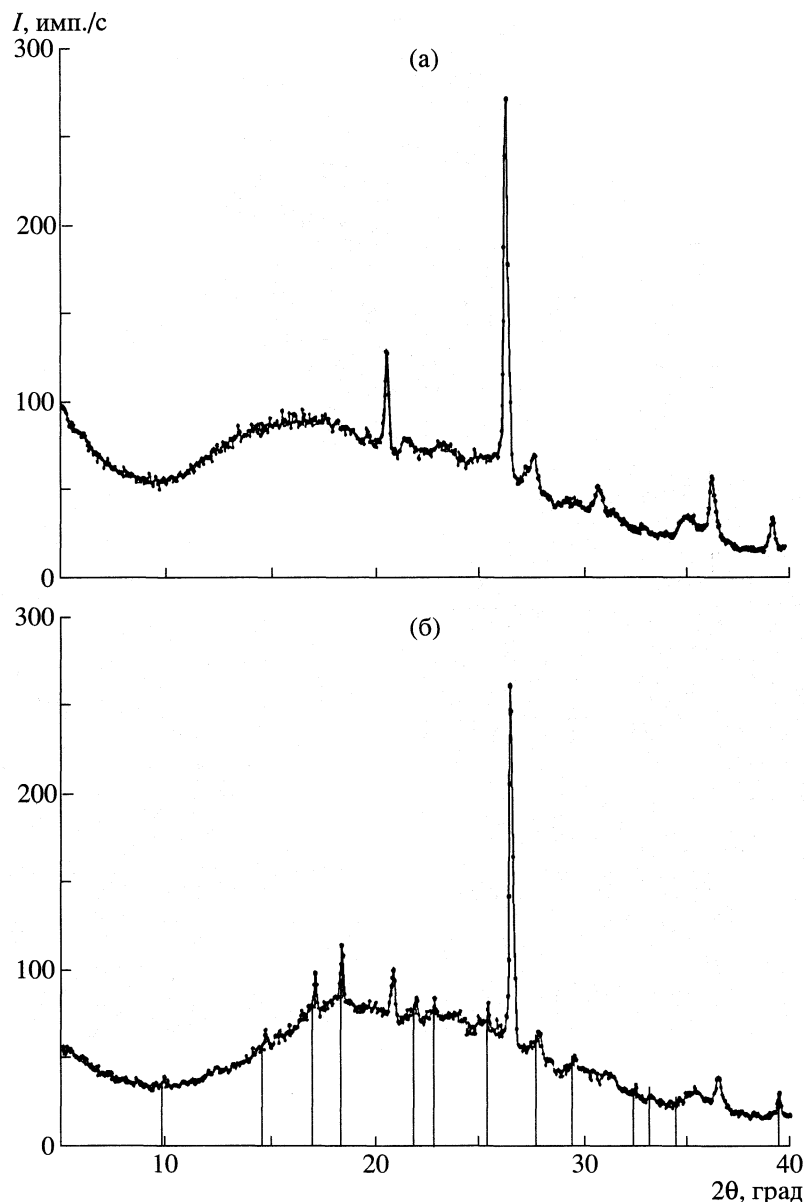


Рис. 5. Рентгеновские спектры активных углей АГ-ОВ-1 (а) и АК-ОВ-1_{КЛ} (б).

КЛ был получен по методике прессования с КВг при соотношении 2 мг КЛ/800мг КВг. ИК-спектры образцов представлены на рис. 1–4.

Рентгенографическое исследование образцов было проведено на порошковом рентгеновском дифрактометре URD-6 (Германия) с использованием CuK_α -излучения (длина волны 0.15422 нм). Дифрактометр оснащен графитовым монохроматором, установленным на отраженном пучке. Съемка была произведена непрерывным методом со скоростью 1 град/мин по шкале 2θ в интервале углов 5–40 град. Идентификация фаз была проведена с использованием картотеки ICDD. Номер карточки ICDD для КЛ (мономер) – 15–

1100, для поликапроамида (найлона) – 43-1661. Спектры представлены на рис. 5.

Электронно-микроскопическое определение структуры поверхности углеродных адсорбентов было проведено с использованием электронного микроскопа просвечивающего типа JEM-100CX. Ускоряющее напряжение составляло 100 кВ. Перед съемкой образцы были диспергированы ультразвуком с частотой 35 кГц и в виде спиртовой суспензии нанесены на перфорированную углеродную подложку с толщиной 20 нм, закрепленную на медной сетке. Увеличение, полученное при помощи данного электронного микроскопа, не превышало $(2.5 - 18) \times 10^4$. Это было связано с

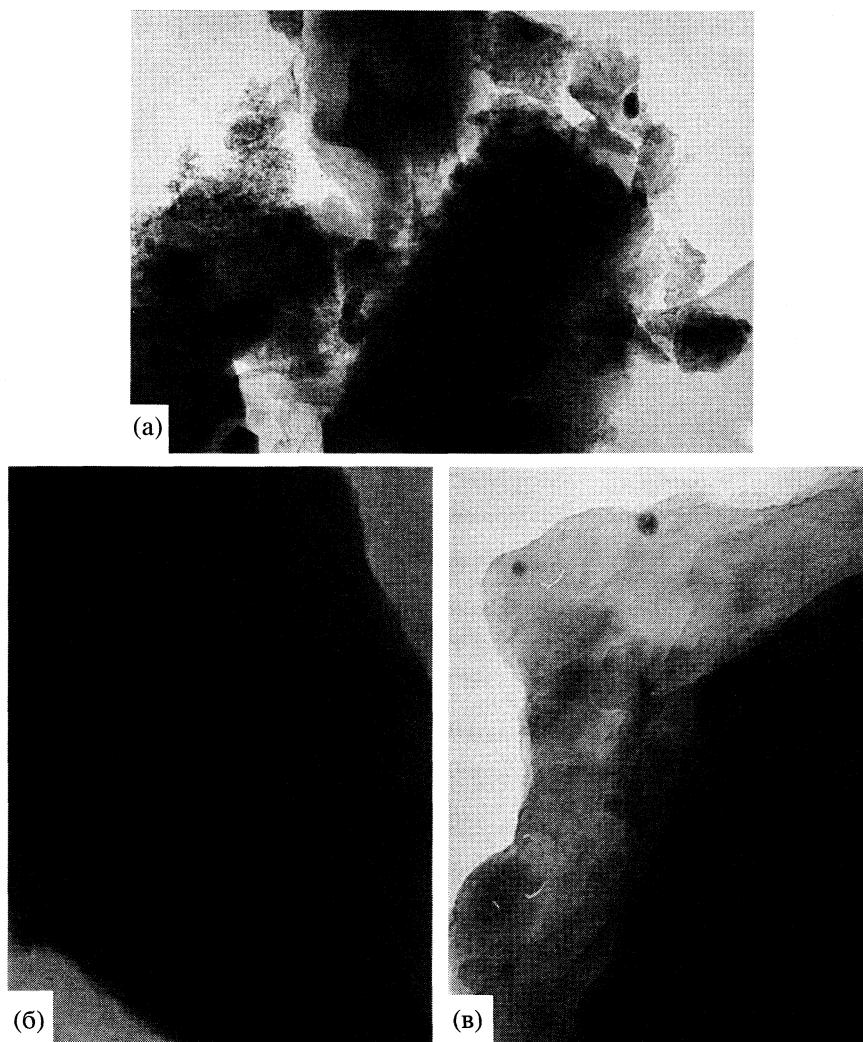


Рис. 6. Фотоснимки угля АГ-ОВ-1, сделанные с электронного микроскопа при увеличении 1:25000 (а), 1:50000 (б) и 1:100000 (в).

плавлением и десорбцией КЛ под действием электронного пучка при большем увеличении образцов с адсорбированным КЛ. Фотографии снимков образцов АГ-ОВ-1 и АГ-ОВ-1_{КЛ}(t) приведены на рис. 6, 7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектры адсорбентов, представленные на рис. 1, имеют выраженные линии поглощения, характерные для валентных колебаний связи С–О (частота ν в максимуме 1097 см^{-1}) и карбоксильной группы, вероятно, в ионизированном состоянии (COO^-) (частота колебаний $\nu = 1557\text{--}1560\text{ см}^{-1}$). Некоторое смещение линий обусловлено тем, что указанные группы атомов связаны с углеродной поверхностью.

Концентрация карбоксильных поверхностных групп для углей F-200 и АГ-ОВ-1 по данным ИК-

спектроскопии соответствовала $\sim 50\text{--}150\text{ мкмоль/г}$. Большая интенсивность указанных линий для угля АГ-ОВ-1 предполагает более высокое содержание карбоксильных функциональных групп.

При сравнении ИК-спектров КЛ и образцов F-200_{КЛ} и АГ-ОВ-1_{КЛ} (рис. 2, 3а и 4а) заметны изменения, вызванные адсорбированным КЛ. Так, на спектрах углей появились три линии в области $3300\text{--}3340\text{ см}^{-1}$, которые были определены как валентные колебания --NH-- . При этом выделены два типа линий: группы --NH-- в структуре КЛ и группы --NH_2 , появление которой, вероятно, вызвано гидролизом КЛ. Смещение максимума в сторону меньших частот вызвано включением аминогрупп в водородные связи. Кроме того, в области $1580\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ добавляется линия, характерная для карбонильной группы (C=O) в составе амидов.

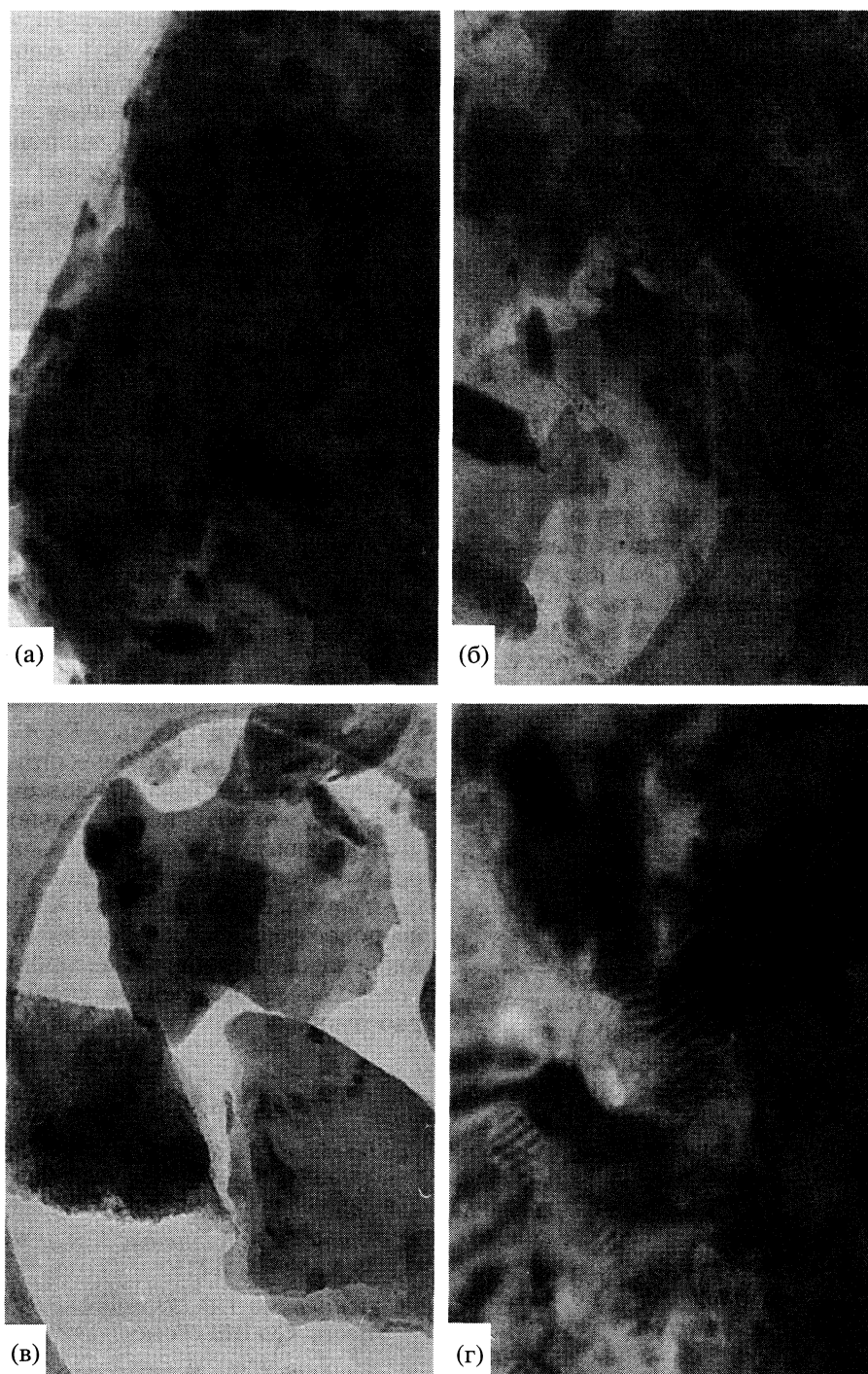


Рис. 7. Фотоснимки угля АК-ОВ-1_{КЛ}(t), сделанные с использованием электронного микроскопа при увеличении 1:25000 (а), 1:50000 (б), 1:100000 (в) и 1:180000 (г).

На рис. 5а и 5б показаны разностные спектры, полученные вычитанием из спектров F-200_{КЛ} и АГ-ОВ-1_{КЛ} спектров исходных адсорбентов. Их анализ показывает, что на угле F-200 более значительное количество КЛ связано с поверхностью дисперсионными силами. Это подтверждают линии поглощения, совпадающие с линиями

свободного КЛ, тогда как смещение линий, характерных для КЛ, на спектрах для угля АГ-ОВ-1 определяется в большей степени специфической адсорбцией КЛ на поверхности этого адсорбента.

Анализ спектров образцов F-200_{КЛ}(t) и АГ-ОВ-1_{КЛ}(t), а также разностных спектров (рис. 3б, 4б и 5б, 6б) свидетельствует о незначи-

тельных изменениях структуры спектров на угле F-200 при адсорбции КЛ с последующим прогреванием. В то же время на аналогичных спектрах для АГ-ОВ-1 и АГ-ОВ-1_{КЛ}(t) отмечены существенные изменения: линия ассоциированной карбонильной группы с частотой колебаний 1645 см⁻¹ и линия плоскостных колебаний –NH– с частотой 1616 см⁻¹ после прогревания сместились в сторону более низких частот (1611 и 1580 см⁻¹), что обусловлено образованием пептидов. Линии, связанные с деформационными колебаниями групп С–ОН и –ОН углеродной поверхности с частотами 1092 и 1162 см⁻¹, линии группы –NH– (3407 и 3334 см⁻¹), а также линия 3234 см⁻¹, обусловленная колебаниями группы –ОН, включенной в водородные связи, исчезли.

Полученные данные свидетельствуют о том, что адсорбция КЛ из водных растворов на углеродной поверхности может быть обусловлена как дисперсионным взаимодействием, так и водородными связями с карбоксильными поверхностными группами. При прогревании углеродных адсорбентов с адсорбированным КЛ происходит взаимодействие карбоксильных групп с молекулами КЛ с образованием амидных связей.

Рентгенографическое исследование этих же образцов (рис. 7) показало, что в образцах АГ-ОВ-1_{КЛ} образуются фрагменты кристаллической структуры КЛ. Размеры этих кристаллических образований составляют десятки нм. В то же время отмечено полное отсутствие такой структуры для угля F-200_{КЛ}, спектр которого представляет рентгеноаморфное гало. Таким образом, наличие большего количества карбоксильных групп на поверхности угля АГ-ОВ-1 создает благоприятные условия для агрегации молекул КЛ, тогда как на угле F-200_{КЛ} ε-капролактама находится, вероятно, в мелкодисперсном состоянии в микропорах. На рентгенографических спектрах АГ-ОВ-1_{КЛ}(t) отсутствуют линии кристаллических КЛ и поликапроамида, что может быть вызвано “сращиванием” адсорбированного вещества с поверхностью адсорбента. Прогревание F-200_{КЛ} не выявило каких-либо изменений в рентгенографических спектрах.

Снимки образцов АУ АГ-ОВ-1 и АГ-ОВ-1_{КЛ}(t), полученные при помощи электронного микроскопа, приведены на рис. 8 и 9. Электронно-микроскопическое исследование наглядно показало образование фрагментов поверхностной упорядоченной структуры на адсорбенте АГ-ОВ-1_{КЛ}(t), обусловленное полимеризацией адсорбированного КЛ [5].

Из результатов проведенного исследования следует, что адсорбция КЛ из водных растворов на активных углях обусловлена, по крайней мере, тремя видами адсорбционного взаимодействия: объемным заполнением микропор, специфическим взаимодействием с карбоксильными функциональными группами по типу водородных связей на поверхности мезопор и дисперсионным взаимодействием, приводящим к образованию поверхностных агрегатов КЛ. Разделить первые два типа взаимодействия практически невозможно, поскольку они имеют близкие энергии и похожую зависимость от температуры. В результате повышения температуры раствора КЛ при низких концентрациях будет наблюдаться увеличение адсорбционной способности АУ, так как преобладает адсорбция на первичных адсорбционных центрах, а при высоких концентрациях – уменьшение, так как в большей степени адсорбция определяется дисперсионным взаимодействием. Именно такая зависимость адсорбции КЛ от температуры описана в работе [6].

Присутствие значительного количества карбоксильных функциональных групп на углеродной поверхности (уголь АГ-ОВ-1) способствует образованию упорядоченных структур КЛ крупных размеров. Кроме того, проведенные исследования показали, что КЛ – перспективное соединение для исследования адсорбционных взаимодействий углеродных адсорбентов с другими органическими веществами в связи с тем, что КЛ можно закрепить на поверхностных карбоксильных группах (специфических первичных адсорбционных центрах) углеродных адсорбентов специальной термообработкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольф Л. А., Хайтин Б. Ш. Полимеризация капролактама (кинетика и механизм). Л.: Изд. ЛГУ, 1982. 88 с.
2. Кири Ю.Э., Калниньш К.К. // Журн. прикл. химии. 1999. № 8. С. 1233.
3. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Краснова Т.А. // Вестн. СО ВШ (Томск). 1999. № 1(5). С. 3.
4. Березин Г.И., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1933.
5. Юстратов В.П., Краснова Т.А., Астракова Т.В., Юстратова В.Ф. // Химия и технология воды. 1998. № 4. С. 23.
6. Глушанкова И.С., Смирнов А.Д., Родзиллер И.Д. // Там же. 1988. № 3. С. 226.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ H^+ И Ni^{2+} В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
КАТИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЕ

© 2006 г. Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественская, В. Н. Беляков

Национальная академия наук Украины

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев

E-mail: dzyazko@carrier.kiev.ua

Поступила в редакцию 23.06.2005 г.

Исследованы сорбционно-кинетические характеристики гидрофосфата циркония с различной степенью содержания воды. Определены коэффициенты самодиффузии Ni^{2+} и H^+ , а также эффективные коэффициенты диффузии ионов Ni^{2+} , соответствующие обмену $Ni^{2+} \rightarrow H^+$. Установлено, что коэффициенты самодиффузии ионов в образцах с содержанием воды 85% достигают $4.17 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ (Ni^{2+}) и $5.06 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ (H^+). Показано, что потеря воды при сушке сорбента приводит к снижению скорости ионного обмена.

Технологии, сочетающие ионный обмен и электродиализ, разработаны для извлечения неорганических ионов, таких как Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} из слабоконцентрированных растворов [1]. Такой комбинированный метод, основанный на концентрировании ионов в фазе ионита и переносе их через мембраны под влиянием электрического поля, позволяет осуществлять непрерывную очистку раствора одновременно с безреагентной регенерацией ионита. В последнее время предпринимаются попытки применения данного метода для выделения ионов Ni^{2+} из сточных вод с использованием слабощитых органических сульфокислотных катионитов [2, 3]. Однако, как было показано в работе [2], перспективность использования таких материалов ограничивается их низкой селективностью к ионам Ni^{2+} .

Известно, что неорганические катиониты на основе гидрофосфата циркония (ГФЦ) характеризуются значительной избирательностью по отношению к катионам тяжелых металлов [4]. Показано, что управление составом ГФЦ в процессе синтеза дает возможность направленно воздействовать на сорбционные и кинетические параметры ионита [5, 6], определяющие эффективность применения в электрохимически контролируемых ионообменных процессах извлечения никеля. Цель настоящей работы – исследование процесса транспорта ионов и определение коэффициентов диффузии катионов Ni^{2+} и H^+ в ГФЦ различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования были синтезированы образцы ГФЦ с различным содержанием

воды. Методика получения гранулированных образцов включала приготовление золя диоксида циркония путем взаимодействия 1 М раствора $ZrOCl_2$ с 1 М NH_4OH при кипячении с обратным холодильником (значение рН золя 1.5) с последующим осаждением гидрогеля насыщенным раствором $NaOH$ и его фосфатированием 5 М H_3PO_4 при 100°C в течение 1 ч. Фосфатированный гидрогель сушили при 298 К в течение различного времени (табл. 1).

Образцы ГФЦ-1–ГФЦ-3 сохраняли в деионизированной воде, а ГФЦ-4 – в воздушно-сухом состоянии на протяжении 30 суток. По истечении этого периода изучали сорбционные и кинетические свойства образцов. Перед проведением исследований образцы подвергали “мокрому” расшеву согласно методике [7].

Мольное соотношение P:Zr определяли после растворения образцов в концентрированной H_2SO_4 и последующего фотометрического анализа раствора в соответствии с [8]. Полную катионообменную емкость, а также обменную емкость при различных значениях рН рассчитывали из кривых потенциометрического титрования [9], а степень гидратации – из потери массы после термообработки образцов при 398 К. Для образца ГФЦ-4 средний диаметр пор определяли из изотерм низкотемпературной адсорбции азота [10].

Как было установлено, соотношение P:Zr для всех образцов составляет 1:0.68. Потеря воды при сушке приводит к уменьшению объема ионита, в то время как полная обменная емкость на единицу объема возрастает. Уменьшение объема ионита после сушки в 10 раз (ГФЦ-1 и ГФЦ-4) приводит к повышению емкости только в 4 раза, что, очевидно, обусловлено участием фосфорнокис-

Таблица 1. Характеристики образцов ионитов

Образец	$h, \%$	$\tau, \text{ч}$	$d, \text{мм}$	E_{Σ}	E
ГФЦ-1	85	0	0.6–1.0	550	320
ГФЦ-2	68	24	0.4–0.8	687	400
ГФЦ-3	34	48	0.2–0.4	1175	684
ГФЦ-4	5	τ_c	0.15–0.25	2300	1340

Обозначения: h – степень гидратации, τ – длительность сушки (τ_c – до постоянной массы), ΔV – потеря объема после сушки при 298 К, d – размер используемой фракции; E_{Σ} и E – полная обменная емкость по Na^+ и обменная емкость по Na^{2+} при рН 3 соответственно, моль/м³.

рых групп в образовании дополнительных связей между полимерными звеньями.

Для изучения кинетики обменного процесса навеску образца размещали в виде тонкого слоя между двумя сетками, фиксированными на конце стеклянной трубки диаметром 1.5 см, соединенной с перистальтическим насосом. Перед началом эксперимента трубку с ионитом помещали в сосуд с водой на ~1 ч. Затем через слой ионита в течение определенного периода времени прокачивали раствор NiSO_4 , подкисленный H_2SO_4 до рН 3. Подачу термостатированного раствора (298 К) осуществляли в прямомочном режиме со скоростью 0.4 см³/с. По истечении определенного интервала времени ионит промывали деионизированной водой и элюировали Ni^{2+} раствором 2 М H_2SO_4 . Содержание десорбированного компонента в элюате определяли атомно-абсорбционным методом.

Кинетику ионного обмена исследовали при различных концентрациях и скоростях подачи раствора NiSO_4 , предварительно подкисленного H_2SO_4 до рН 3 для обеспечения только первой ступени диссоциации фосфорнокислых групп. В интервале 0.001–0.01 М NiSO_4 скорость ионного обмена возрастала при увеличении скорости потока

раствора через слой ионита. Это свидетельствовало о том, что в указанных условиях лимитирующей стадией обмена являлась внешняя диффузия [11]. При концентрации раствора 0.1 М скорость обмена уже не зависела от скорости потока и определялась внутренней диффузией.

На рис. 1 приведены кинетические кривые обмена $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$, представленные в виде зависимостей $c_{\text{Ni, и}}/c_{\text{Ni, и}}^{\infty}$ от времени обмена, t . Здесь $c_{\text{Ni, и}}$ и $c_{\text{Ni, и}}^{\infty}$ – концентрации Ni^{2+} в ионите, достигаемые за некоторый промежуток времени и при $t = \infty$ соответственно. Из рис. 1 можно сделать вывод, что скорость ионного обмена возрастает в последовательности ГФЦ-1 > ГФЦ-2 > ГФЦ-3 > ГФЦ-4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если диффузия в грануле ионита определяется только градиентом концентрации поглощаемых ионов, то скорость ионного обмена может быть описана уравнением [12]:

$$Bt = 2\pi - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 c_{\text{Ni, и}}^{\infty}}{c_{\text{Ni, и}}} - 2\pi \left(1 - \frac{\pi c_{\text{Ni, и}}^{\infty}}{3 c_{\text{Ni, и}}}\right)^{0.5}, \quad (1)$$

где B – кинетический параметр, связанный с коэффициентом диффузии Ni^{2+} в фазе ионита ($D_{\text{Ni, и}}$) соотношением:

$$B = 4\pi^2 D_{\text{Ni, и}} / d_{\text{и}}^2, \quad (2)$$

где $d_{\text{и}}$ – эффективный диаметр гранул. Уравнение (1) справедливо при $c_{\text{Ni, и}}/c_{\text{Ni, и}}^{\infty} < 0.9$.

В идеальном случае (изотопный обмен) величина Bt прямопропорциональна t при условии, если лимитирующей стадией является внутридиффузионная кинетика [12, 13]. При этом величина $D_{\text{Ni, и}}$, рассчитываемая из формулы (1), соответствует коэффициенту самодиффузии (диффузии, соответствующей обмену однородных ионов). Однако в нашем случае линейность зависимости $Bt-t$ не соблюдается (рис. 2), что может быть связано с дополнительным влиянием градиента электрического потенциала, возникающего в гранулах ионита при обмене разнозарядных ионов.

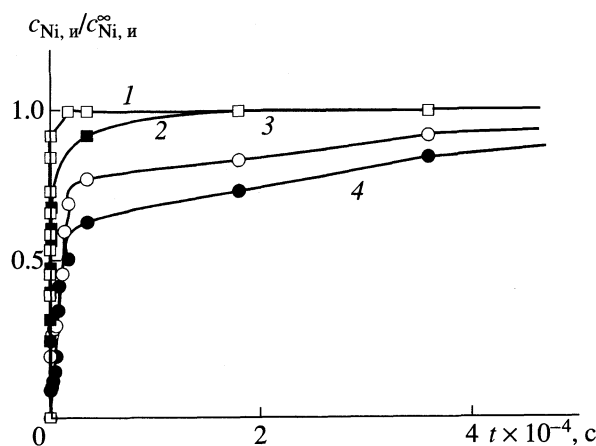


Рис. 1. Зависимости $c_{\text{Ni, и}}/c_{\text{Ni, и}}^{\infty}$ от времени ионного обмена на образцах ГФЦ-1 (1), ГФЦ-2 (2), ГФЦ-3 (3) и ГФЦ-4 (4).

При этом коэффициент диффузии Ni²⁺ определяется концентрацией обменивающихся ионов в фазе ионита, с одной стороны, и коэффициентами самодиффузии этих ионов, D'_{Ni,и} и D'_{H,и} – с другой [11]:

$$D_{Ni,и} = \frac{D'_{Ni,и} D'_{H,и} (z_{Ni}^2 c_{Ni,и} + z_H^2 c_{H,и})}{D'_{Ni,и} z_{Ni}^2 c_{Ni,и} + D'_{H,и} z_H^2 c_{H,и}} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что D_{Ni,и} соответствует D'_{Ni,и} при c_{Ni,и} → 0, и D'_{H,и} при c_{H,и} → 0. Если осуществляется полный обмен Ni²⁺ → H⁺, то D_{Ni,и} = D'_{Ni,и} при c_{Ni,и}/c[∞]_{Ni,и} → 0, а D_{Ni,и} = D'_{H,и} при c_{Ni,и}/c[∞]_{Ni,и} → 1. Эффективный коэффициент диффузии D^{эф}_{Ni,и}, соответствующий обмену Ni²⁺ → H⁺, может быть рассчитан по формуле [11]:

$$D_{Ni,и}^{эф} = 0.03 d_{и}^2 / 4 t_{0.5}, \quad (4)$$

где t_{0.5} – время полуобмена.

Кривые Bt – t, соответствующие обмену Ni²⁺ → H⁺ на образцах ГФЦ, приведены на рис. 2. Видно, что значения Bt возрастают во времени. Данные зависимости могут быть аппроксимированы функциями:

$$Bt = a_1 / \left[1 + \exp\left(-\frac{t - a_2}{a_3}\right) \right], \quad (5)$$

где a₁–a₃ – эмпирические параметры (табл. 2). Дифференцирование этих функций дает:

$$\frac{d(Bt)}{dt} = \frac{a_2}{a_4} \left[1 + \exp\left[\frac{-(t - a_3)}{a_4}\right] \right]^{-2} \exp\left[\frac{-(t - a_3)}{a_4}\right], \quad (6)$$

откуда могут быть рассчитаны величины B и соответственно D_{Ni,и}, отвечающие определенным значениям t.

На рис. 3 представлены зависимости D_{Ni,и} в логарифмических координатах от c_{Ni,и}/c[∞]_{Ni,и}. Поскольку ионный обмен осуществляли в динамических условиях, то при полном завершении процесса (c_{Ni,и}/c[∞]_{Ni,и} = 1) ионы H⁺ функциональных

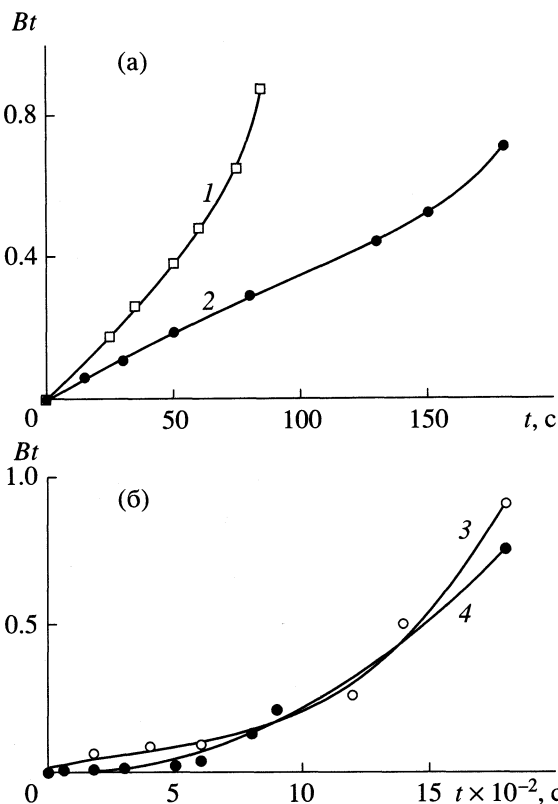


Рис. 2. Зависимости Bt от времени ионного обмена на образцах ГФЦ-1 (1), ГФЦ-2 (2), ГФЦ-3 (3) и ГФЦ-4 (4).

группировок, диссоциированных при pH 3, были полностью замещены на Ni²⁺. На основании этого коэффициенты самодиффузии H⁺ и Ni²⁺ были получены экстраполяцией кривых на c_{Ni,и}/c[∞]_{Ni,и} = 0 и c_{Ni,и}/c[∞]_{Ni,и} = 1 (табл. 2). Полученные данные позволили рассчитать эффективные коэффициенты диффузии Ni²⁺, соответствующие обмену Ni²⁺ → H⁺. Из табл. 2 видно, что величины D'_{Ni,и}, D'_{H,и} и D^{эф}_{Ni,и} возрастают по мере увеличения содержания воды в ионите. Следует отметить, что в случае ГФЦ-1 и ГФЦ-2 значения D'_{Ni,и} и D^{эф}_{Ni,и} являются величинами того же порядка, что и коэффициенты самодиффузии двухвалентных катионов в

Таблица 2. Определение коэффициентов самодиффузии Ni²⁺ и H⁺ и эффективных коэффициентов диффузии Ni²⁺ (м²/с), соответствующих обмену Ni²⁺ → H⁺

Образец	c [∞] _{Ni,и} , моль/м ³	d _и × 10 ⁴ , м	t _{0.5} , с	a ₁	a ₂	a ₃	D' _{Ni,и} × 10 ¹³	D' _{H,и} × 10 ¹¹	D ^{эф} _{Ni,и} × 10 ¹³
ГФЦ-1	89	8	49	1.63	83	27	417	50.6	970
ГФЦ-2	154	6	85	0.98	138	52	105	11.4	317
ГФЦ-3	179	3	1280	2.96	2171	455	1.25	0.59	5.27
ГФЦ-4	579	2	1800	0.76	1054	160	0.068	0.22	1.67

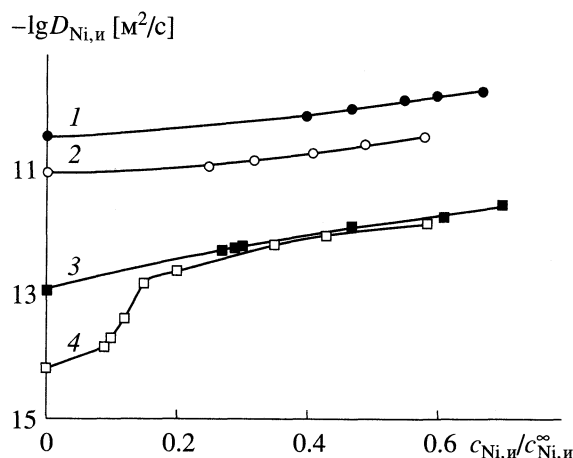


Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии ($D_{Ni,и}$), рассчитанных по уравнениям (1), (2) от степени завершения процесса обмена для образцов ГФЦ-1 (1), ГФЦ-2 (2), ГФЦ-3 (3) и ГФЦ-4 (4).

слабосшитых ионообменных смолах [14]. Это, очевидно, связано с тем, что в данных образцах перенос ионов осуществляется в растворе, заполняющем межгелевые промежутки. В то же время отношение величин $D'_{H,и}$ и $D'_{Ni,и}$, рассчитанных на основании зависимостей $D_{Ni,и}$ от $c_{Ni,и}/c_{Ni,и}^{\infty}$, значительно меньше такового как для разбавленных растворов [15], так и для органических сульфокислотных ионитов [14, 16]. Данный факт, вероятно, является следствием комплексообразования Ni^{2+} с фосфорнокислыми группировками ионитов, о чем свидетельствует неэквивалентный обмен $Ni^{2+} \rightarrow H^+$ (значение $c_{Ni,и}^{\infty}$ в эквивалентных единицах превышает обменную емкость ионита по Na^+ при pH 3). Комплексообразующая способность фосфорнокислых органических и неорганических ионитов была описана в [17], однако для данного случая требуется дополнительное экспериментальное подтверждение.

Эффективные коэффициенты диффузии Ni^{2+} в ГФЦ-3 и ГФЦ-4 сопоставимы с величинами $D_{Ni,и}^{\text{эф}}$ для ионитов на основе высушенного ксерогеля гидрофосфата циркония [5]. Вода в структуре данных ионитов, очевидно, связана с функциональными группами посредством водородных связей. Диффузия ионов Ni^{2+} в данном случае осуществляется прыжками от одной функциональной группы к другой.

Таким образом, установлено, что сорбционно-кинетические параметры неорганических ионитов на основе ГФЦ определяются структурными особенностями сорбентов, которые формируются в процессе синтеза и сушки. Подвижность ионов Ni^{2+} в фазе ионита уменьшается при сниже-

нии степени гидратации, вероятно, в связи с тем, что в процессе сушки размер пор уменьшается, при этом значительно затрудняется движение поглощенных ионов. Полученные значения коэффициентов диффузии ионов в ионитах с высоким содержанием воды имеют тот же порядок, что и коэффициенты диффузии ионов в ионообменных смолах, содержащих 2% сшивающего агента. Такая высокая подвижность ионов Ni^{2+} и H^+ в гидрогелях гидрофосфата циркония, а также значительная катионообменная емкость последних предполагают возможность использования этих материалов в электрохимически контролируемых ионообменных процессах для извлечения ионов никеля из слабоконцентрированных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thate S., Specogna N., Eigeberger G. // *Ultrapure Water*. 1999. V. 16. № 10. P. 42.
2. Spoor P. B., Grabovska L., Koene L. et al // *Chem. Eng. J.* 2002. V. 89. № 1–3. P. 193.
3. Dzyazko Yu. S., Belyakov V. N. // *Desalination*. 2004. V. 162. P. 179.
4. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
5. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // *Теорет. и эксперим. химия*. 2003. Т. 39, № 6. С. 368.
6. Перехожева Т.Н., Шарыгин Л.М., Албантова Г.П. // *Изв. вузов. Неорган. материалы*. 1989. Т. 25., № 9. С. 1532.
7. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т. 1. М.: Мир, 1985. 262 с.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1966. 976 с.
9. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высш. школа, 1973. 126 с.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, поверхность. М.: Мир, 1984. 306 с.
11. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
12. Reichenberg D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 3. P. 589.
13. Boyd G.E., Adamson A.W., Mayers P.P. // *Ibid.* 1947. V. 69. № 10. P. 2836.
14. Boyd G.E., Soldano B.A. // *Ibid.* 1953. V. 75. № 24. P. 6091.
15. Parsons R. *Handbook of Electrochemical Constants*. L.: Butterworth Sci. Publ. 1959. 192 p.
16. Boyd G.E., Soldano B.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 24. P. 6104.
17. Высоцкая Е.В., Тарасевич Ю.И., Климова Г.М., Кузьменко Л.М. // *Химия и технология воды*. 2002. Т. 24. № 6. С. 535.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.21+547.427.6

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$
НА СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ОБРАЗУЮЩИХСЯ КСЕРОГЕЛЕЙ И ДОСТУПНОСТЬ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ИХ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

© 2006 г. Г. И. Добрянская*, И. В. Мельник*, Ю. Л. Зуб*, А. А. Чуйко*,
М. Барчак**, А. Дабровский**

*Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

**Университет им. Мариш Кюри-Складовской, Химический факультет, Люблин, Польша

E-mail: zub@public.icyb.kiev.ua

Поступила в редакцию 16.09.2005 г.

На примере системы $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ показано, что при последовательном увеличении в ней тетраэтоксисилана (от 1 : 1 к 5 : 1 (мол.)) содержание 3-меркаптопропильных групп в ксерогелях, образующихся в результате золь–гель-синтеза (растворитель – метанол, катализатор – фторид-ион), последовательно уменьшается (от 5.0 к 1.9 ммоль/г), в то время как величина удельной поверхности таких ксерогелей – возрастает (от 13 к 631 м²/г). Установлено также увеличение сорбционного объема пор при малоизменяющемся их среднем диаметре, значения которого (2.2–2.5 нм) находятся вблизи границы мезо/микропористости, что согласуется с формой изотерм адсорбции азота (тип I по классификации ИЮПАК). С помощью сканирующего электронного микроскопа установлено, что практически непористый ксерогель, образующийся при соотношении алкоксисиланов, равном 1 : 1, состоит из сферических, частично сросшихся частиц диаметром 2.5–3 мкм, однако все 3-меркаптопропильные группы как этого образца, так и остальных, доступны для ионов серебра(I), что свидетельствует об их нахождении в поверхностном слое ксерогелей. Показано, что число тиольных групп, приходящихся на 1 нм² поверхности пористых ксерогелей, составляет 1.7–7.0 групп/нм² и зависит от соотношения реагирующих алкоксисиланов и значения $s_{\text{уд}}$, в то время как в случае непористого образца его поверхностный слой представляет тиолсодержащую полимерную пленку.

Серосодержащие органокремнеземы, получаемые модифицированием (из газовой или жидкой фаз) поверхности кремнеземов разных типов, всегда вызывали интерес у исследователей [1–4]. Это обусловлено, в первую очередь, их селективностью по отношению к ионам благородных и тяжелых металлов по сравнению с кислород- и азотсодержащими аналогами. Однако такие сорбенты имеют относительно низкое содержание функциональных групп (~0.5–1.0 ммоль/г) и, как следствие, невысокую сорбционную емкость. К тому же конструирование на их поверхности слоев со сложными серосодержащими лигандами требует осуществления многостадийных синтезов, а увеличение стадий, как правило, ведет к уменьшению содержания функциональных групп. При этом часть групп в поверхностном слое так и остается немодифицированной, что может существенно влиять на селективность сорбента.

С целью избежания этих недостатков часто используется одностадийный золь–гель-метод синтеза, в основе наиболее распространенного варианта которого лежит реакция гидrolитической поликонденсации (например, алкоксисиланов) [5, 6].

Образующиеся при этом полисилоксановые ксерогели могут содержать в поверхностном слое значительно большее количество функциональных групп (до 10 ммоль/г [6, 7]), которое вдобавок легко можно варьировать в широком диапазоне, изменяя соотношение реагирующих алкоксисиланов [5]. Однако изменение этого соотношения, как правило, влияет на структурно-адсорбционные характеристики конечных продуктов. Так, на примере аминоксодержащих ксерогелей было показано, что увеличение в исходном растворе содержания трифункционального силана по отношению к тетраалкоксисилану ведет к существенному снижению их удельной поверхности [8]. В то же время параметры пористой структуры ксерогелей, в том числе величина удельной поверхности, часто ассоциируются с доступностью функциональных групп.

Цель данной работы – на примере ксерогелей с 3-меркаптопропильными группами, которые особенно интересны в практическом плане, более детально изучить зависимость между соотношением реагирующих алкоксисиланов в исходном растворе и структурно-адсорбционными характе-

Содержание функциональных групп и структурно-адсорбционные характеристики полученных ксерогелей при различных мольных соотношениях II : I

Образец	II : I	Данные элементного анализа, мас. %				c ₁	c ₂	c ₃	s _{уд} , м ² /г	d _{эф} , нм	V _c , см ³ /г
		Si	C	H	S						
1	1 : 1	30.5	19.4	4.8	13.8	6.4	5.3	5.0	13	–	–
2	2 : 1	34.3	16.4	4.4	10.8	4.6	4.1	3.8	356	2.5	0.22
3	3 : 1	39.9	13.7	3.7	9.5	3.4	3.3	3.4	538	2.3	0.31
4	4 : 1	36.2	12.3	3.1	7.7	3.0	2.9	2.6	631	2.3	0.36
5	5 : 1	35.5	8.6	3.5	6.1	2.5	1.9	1.9	631	2.2	0.35

Примечание. Значения содержания SH-групп – c₁, c₂ и c₃ (ммоль/г) рассчитаны соответственно из мольного соотношения алкоксисиланов; по данным обратного комплексометрического титрования и по данным элементного анализа на серу.

ристиками образующихся ксерогелей, а также установить степень доступности (катионам металлов) тиольных групп, находящихся в поверхностном слое таких ксерогелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были использованы: (3-меркаптопропил)триметоксисилан (I – (CH₃O)₃Si(CH₂)₃SH, 95%, Aldrich); тетраэтоксисилан (II – Si(OC₂H₅)₄, 98%, Aldrich); NH₄F (98%, Fluka), абсолютизированный метанол.

Методика синтеза поли(3-меркаптопропил)силоксановых ксерогелей. К раствору 0.028 г (0.00075 моля) NH₄F в 4.95 см³ (0.275 моля) воды и 20 см³ MeOH (в случае образца 5 – 40 см³), охлажденному на ледяной бане, при перемешивании приливали 0.02 – 0.10 моля I, а потом 22.3 см³ (0.1 моля) II (использованные соотношения алкоксисиланов и соответствующие им номера образцов приведены в таблице). Через 1 мин перемешивание прекращали. В течение 3–20 мин прозрачный раствор переходил в упругий гель, который оставляли созревать при комнатной температуре (при этом наблюдалось некоторое разогревание геля с появлением нарастающей опалесценции, а в случае образца 1 – выделение небольшого количества интермицеллярной жидкости). Через 24 ч гель измельчали и сушили в вакууме при 20°C на протяжении 1 ч, а потом при 80°C – на протяжении 5 ч. После промывки водой в объеме 1 дм³ ксерогель снова сушили при тех же условиях. Выход белых продуктов составил: при соотношении II : I, равном 1 : 1 (образец 1) – 19.4 г; 2 : 1 (2) – 13.1 г; 3 : 1 (3) – 9.6 г; 4 : 1 (4) – 9.2 г; 5 : 1 (5) – 8.4 г.

Результаты элементного анализа синтезированных образцов представлены в таблице. Там же приведены результаты определения содержания SH-групп методом обратного комплексометрического титрования унитиолом (в среде 0.1 М HNO₃) избытка стандартного раствора нитрата серебра (2 × 10⁻² М). В качестве металлохромного

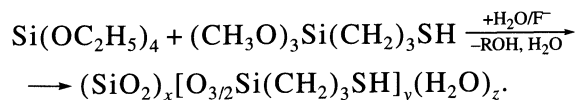
индикатора использовали ди(*n*-сульфобензил)тиокарбазон [9]. Время поглощения ионов металла навеской образца (0.2 г) составляло минимум 48 ч.

Плотность ксерогелей определяли пикнометрически (бензол, 25°C); для образца 1 она была найдена равной 1.45, для образца 2 – 1.49, для образца 5 – 1.63 г/см³.

ИК-спектры отражения записывали на спектрометре Thermo Nicolet Nexus FTIR в области 400–4000 см⁻¹. Термическую устойчивость синтезированных образцов изучали на дериватографе Q-1500 (MOM) в температурном интервале 20–1000°C со скоростью нагревания 10 К/мин. Микрофотографии ксерогелей были получены на сканирующем электронном микроскопе Tesla BS301. Структурно-адсорбционные характеристики рассчитывали по низкотемпературным изотермам адсорбции азота, измеренным на ASAP-2405N (Micromeritics). Образцы предварительно дегазировали в вакууме при 110°C на протяжении 2 ч. Удельную поверхность образцов определяли по методу БЭТ [10], а распределение пор – по их размерам [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез полисилоксановых ксерогелей, функционализированных 3-меркаптопропильными группами, осуществляли с использованием реакции гидролитической сополиконденсации I и II:



Для протекания этой реакции необходимо присутствие катализатора, в качестве которого часто используется ацетат ди(*n*-бутил)олова [12]. Однако в этом случае образование гелей происходит через значительный промежуток времени, и к тому же существует большая вероятность образования двух фаз, что ведет к последующему негетерогенному гелированию [13]. Кроме того, наблюдается инкорпорирование катализатора в ксерогели [12], которые, кроме всего, образуют-

ся практически непористыми [13]. Использование в этой системе в качестве катализаторов кислот и щелочей также нежелательно, так как в этом случае можно ожидать окисление тиольной серы или образование солей. Поэтому мы использовали такой сильный нуклеофил, как фторид-ион (молярное соотношение F/Si составляло 1/160–1/260) [14], который к тому же легко вымывается из ксерогелей. В этом случае в присутствии метанола как растворителя переход “золь → гель” наблюдается в течение короткого промежутка времени, без появления границы раздела фаз. В случае ее возникновения при синтезе образца 5 она устраняется увеличением количества растворителя. Образование упругих, прозрачных гелей сопровождается некоторым их разогреванием, которое свидетельствует о дальнейшем протекании процесса поликонденсации.

Следует отметить, что при синтезе образца 1, где было использовано соотношение алкоксисиланов, равное 1 : 1, не наблюдалось не образование геля, как в случае образцов 2–5, а образование осадка по всему объему реагирующей системы. Выделяющееся во время созревания этой системы небольшое количество интермицеллярной жидкости удаляли перед сушкой. Наша методика синтеза ксерогелей отличается от использованной для получения поли(меркаптометил)- или поли(меркаптоэтил)силоксановых ксерогелей [7, 15]. В последних случаях применялись однокомпонентные системы, т.е. только трифункциональные силаны, что практически исключало возможность получения образцов с различным содержанием функциональных групп.

Полученные нами сорбенты представляют собой белые, порошкообразные вещества. Их микрофотографии представлены на рис. 1. Как видно, образец 1 состоит из частично сросшихся частичек сферической формы диаметром 2.5–3.0 мкм, что нетипично для ксерогелей этого класса. Частицы остальных образцов имеют неправильную форму, но с довольно четко выраженными ребрами (на рис. 1 в качестве примера приведена микрофотография образца 3); размер этих частиц составляет ~100 мкм. Часто на их поверхности присутствует мелкодисперсная фракция.

Элементный анализ всех синтезированных ксерогелей, а также вычисленное с его использованием содержание функциональных групп представлено в таблице. Там же приведено содержание тиольных групп, рассчитанное по результатам обратного комплексометрического титрования. Как видно из таблицы, данные, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой. Однако содержание функциональных групп, полученное на основе этих методов, меньше рассчитанного из соотношения реагирующих алкоксисиланов в исходном растворе. Следовательно,

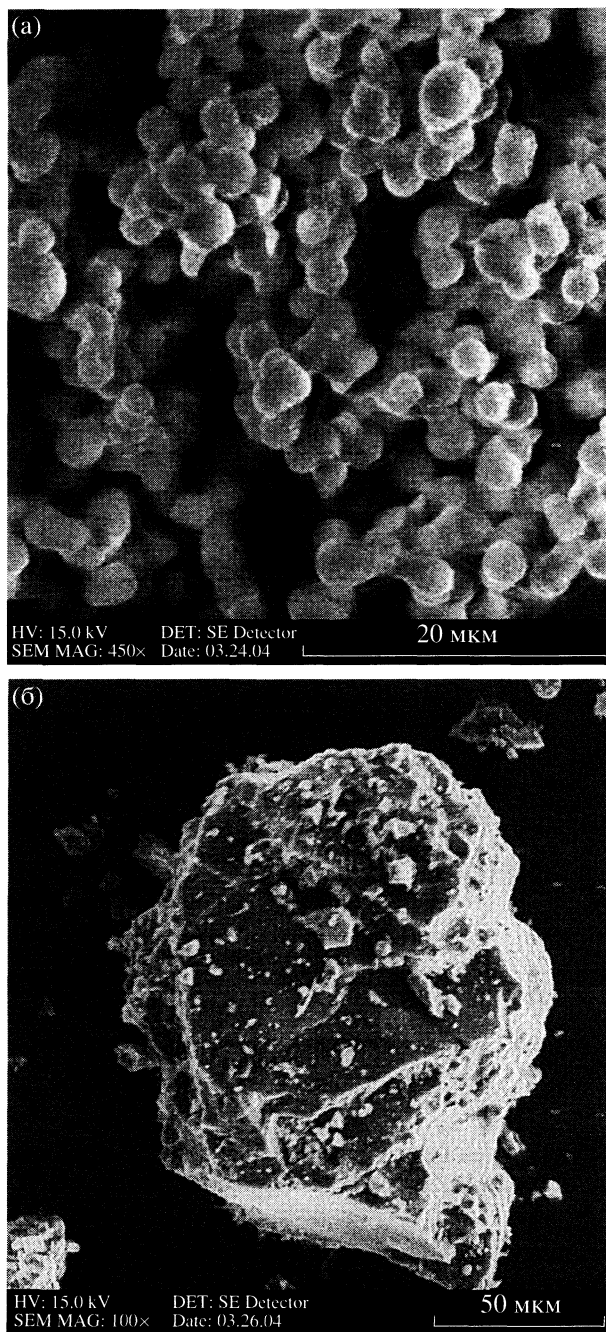


Рис. 1. Микрофотографии ксерогелей 1 (а) и 3 (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

часть 3-меркаптопропильных групп теряется во время промывки ксерогелей. Также отметим, что, согласно результатам элементного анализа, атомное соотношение C/S для всех образцов выше трех. Так, для образцов 1, 3 и 5 оно близко к величине 3.8. Это может свидетельствовать о присутствии в синтезированных ксерогелях непрогидролизированных алкоксигрупп. Результаты элементного

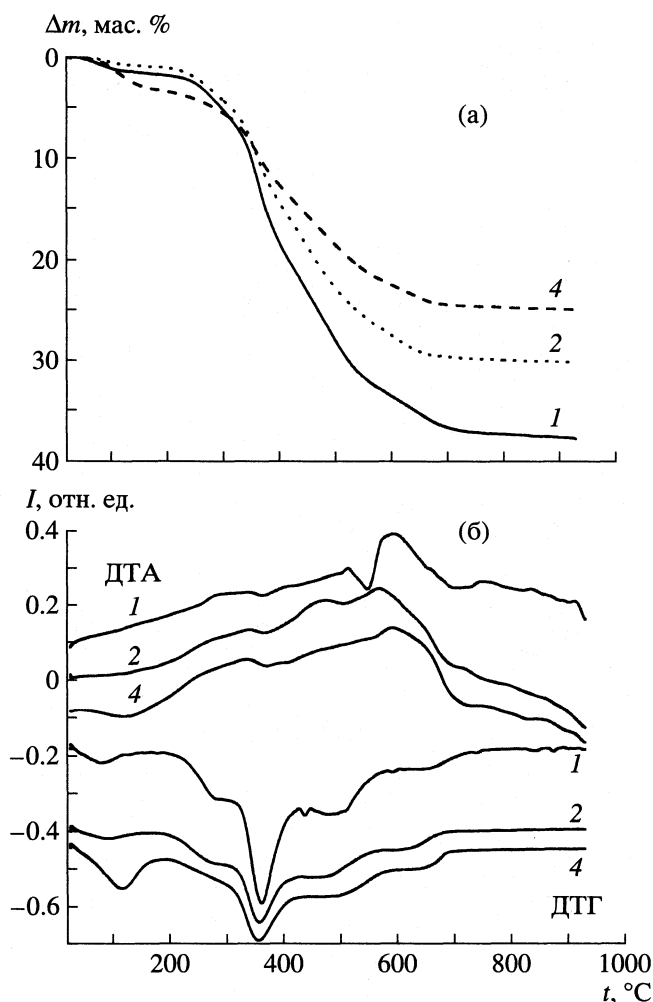


Рис. 2. Термоаналитические кривые для образцов 1, 2 и 4.

анализа на водород свидетельствуют о присутствии в образцах и сорбированной воды.

Данные выводы согласуются с результатами термического анализа. На кривых ТГ для всех образцов (рис. 2а) можно выделить три участка потери массы. Первый из них, с центром около 100°C, связан с удалением остатков сорбированной воды. Так, для образца 1 потеря массы составляет 2%, для 2 – 1%, а для 4 – 2%. На кривых ДТА этих образцов в интервале 70–120°C наблюдается, как и ожидалось, эндотермический эффект (см. рис. 2б). На втором участке кривых ТГ, с центром около 360°C, фиксируется более значительная потеря массы, которая, вероятнее всего, отвечает удалению (и окислению) небольших тиолсодержащих фрагментов (типа H_2S и CH_3SH [16]). Наконец, потеря массы при $t > 520^\circ C$ отвечает полному выгоранию оставшейся органической части. С этим связано появление на кривых ДТА экзотермических эффектов выше 240°C (рис. 2б). Суммарные потери массы на втором и

третьем участках кривых ТГ (для образца 1 – 35.5%, для 2 – 28.2%, а для 4 – 21.5%) согласуются с результатами элементного анализа ксерогелей. Так, если предположить, что в качестве непрогидролизированных групп выступают метоксигруппы, то рассчитанная для образца 1 потеря массы составляет 34.5%, а для образца 2 – 29.4%. В случае образца 4 остаточными группами являются этоксигруппы (см. данные ИК-спектроскопии ниже). Рассчитанная для него с учетом этого потеря массы составляет 17.1%.

ИК-спектры полученных ксерогелей (рис. 3) имеют вид, характерный для функционализированных полисилоксановых ксерогелей. Как и ожидалось, в области 1000–1200 cm^{-1} они содержат наиболее интенсивную полосу поглощения с плечом со стороны более высоких частот. Ее возникновение связывают с существованием в ксерогелях трехмерного каркаса силоксановых связей [17]. В области валентных колебаний связей C–H (2800–3000 cm^{-1}) наблюдается группа полос поглощения. Первую из них при ~2845 cm^{-1} можно отнести к $\nu_s(CH)$ остаточных метоксигрупп (она отсутствует у образца 5), в то время как последнюю (при ~2975 cm^{-1}) – к $\nu_{as}(CH)$ остаточных этоксигрупп (она отсутствует у образца 1). Остальные полосы поглощения в этой области связаны с валентными колебаниями C–H пропильной цепочки. Ее присутствие находит отражение в ИК-спектрах и в виде группы полос слабой интенсивности в области 1300–1490 cm^{-1} (вследствие низкой интенсивности полосы поглощения, характерные для алкоксигрупп, в этой области не наблюдаются) (рис. 3).

В ИК-спектрах всех ксерогелей четко фиксируется полоса поглощения средней интенсивности при 2557–2571 cm^{-1} , которая относится к $\nu(SH)$, а при ~685 cm^{-1} наблюдается слабоинтенсивная полоса поглощения, связанная с валентным колебанием связи C–SH [18]. Относительная интенсивность последней полосы коррелирует с содержанием I в реакционной смеси (см. рис. 3). Так как все синтезированные вещества содержат воду, то при ~1630 cm^{-1} наблюдается полоса поглощения, характерная для деформационных колебаний молекул H_2O , а выше 3000 cm^{-1} – широкая интенсивная полоса поглощения, обусловленная колебаниями OH-групп молекул воды, принимающих участие в образовании водородных связей. Не исключено, что наблюдаемая при ~3730 cm^{-1} слабая, но четко выраженная полоса поглощения (рис. 3) может относиться к валентным колебаниям силанольных групп. Данные ИК-спектроскопии полностью согласуются с результатами элементного анализа и термогравиметрии. Более того, они позволяют утверждать, что в состав поверхностного слоя полученных ксерогелей входят не только 3-меркаптопропильные группы, но и силанольные группы, часть непрогидролизированных

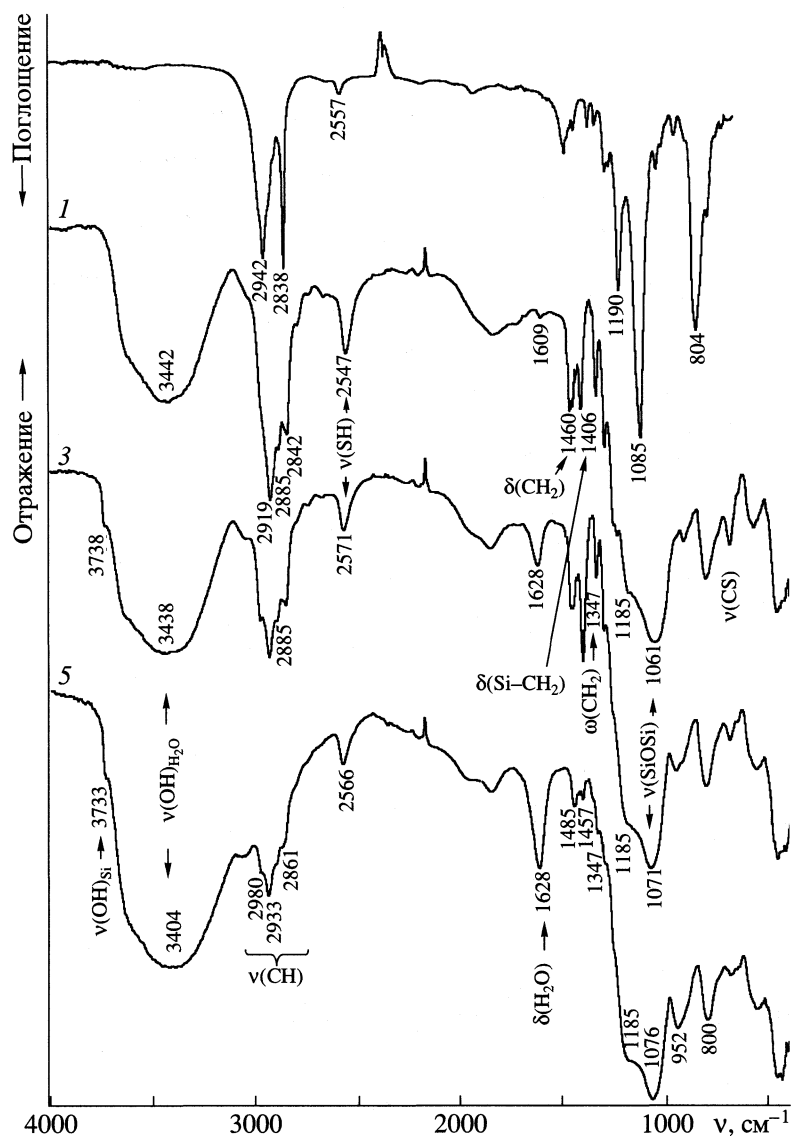


Рис. 3. ИК-спектры исходного трифункционального силана I и некоторых синтезированных ксерогелей.

алкоксигрупп и участвующие в водородной связи молекулы воды.

Все синтезированные ксерогели, за исключением образца 1, имеют развитую пористую структуру. Это видно из рис. 4а, где представлены низкотемпературные изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов 2–5. Они напоминают изотермы Ленгмюра, имеют небольшую петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса (в области $p/p_s = 0.4-0.7$) и, скорее всего, их можно отнести к I типу изотерм (по классификации ИЮПАК [19]). Рассчитанная с использованием этих изотерм величина удельной поверхности образцов находится в интервале $350-630 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица). Как видно из таблицы, существует зависимость между соотношением алкоксисиланов (II : I) в исходном растворе и структурно-адсорб-

ционными характеристиками ксерогелей: с увеличением этого соотношения увеличиваются $s_{\text{уд}}$ и сорбционный объем пор, а средний диаметр пор уменьшается, однако, незначительно.

Иными словами, относительное увеличение в исходном растворе количества трифункционального силана способствует увеличению размера глобул, агрегаты которых образуют эти ксерогели, однако их упаковка остается практически постоянной. При максимальном же содержании трифункционального силана (образец 1), очевидно, происходит образование практически непористых частиц размером $2.5-3.0 \text{ мкм}$. Обращают на себя внимание относительно невысокие значения сорбционного объема пор в образцах 2–5. Но эта картина вообще характерна для ксерогелей, функционализированных кислотными группами [20].

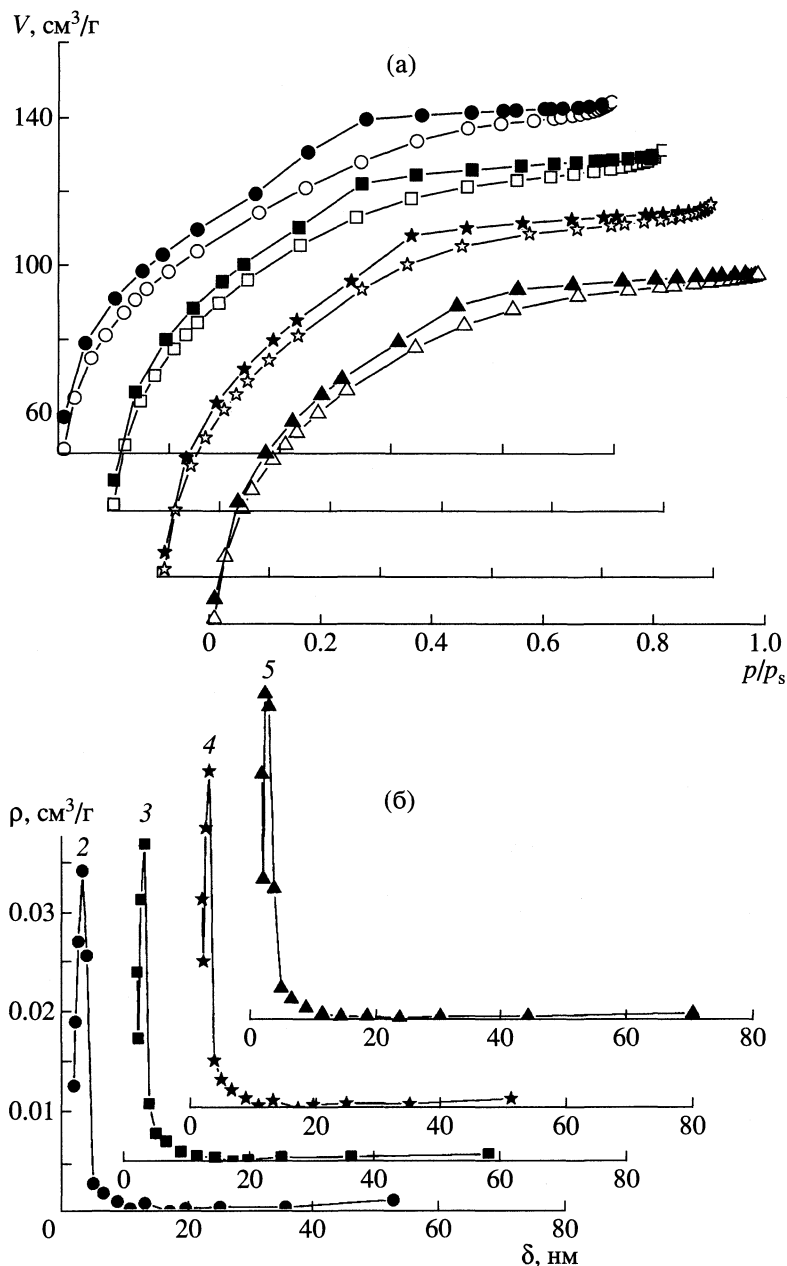


Рис. 4. Изотермы адсорбции (светлые значки) – десорбции (черные значки) азота (а) и кривые распределения пор по их размерам (б) для образцов 2–5.

Отметим также, что указанные образцы фактически являются микропористыми, так как значения среднего диаметра их пор находятся вблизи границы мезо/микропористости (таблица). Кривые распределения пор по размерам для ксерогелей 2–5 имеют достаточно узкий характер (рис. 4б).

Как упоминалось выше, образец 1, синтезированный при соотношении II : I, равном 1 : 1, является практически непористым (таблица). Такая же картина наблюдалась и в случае ксерогеля, синтезированного при том же соотношении алкоксисиланов с использованием 3-аминопропил-

триэтоксисилана вместо I [8]. Тем не менее все группы $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ образца 1 доступны ионам Ag^+ (см. таблицу), а в случае ксерогеля с 3-аминопропильными группами 94% групп доступны протонам [8].

Учитывая фактическое отсутствие пор в образце 1, можно сделать вывод, что все функциональные группы в этом ксерогеле находятся на поверхности образующих его сферических частиц. С учетом удельной поверхности (или плотности ксерогеля 1 легко рассчитать, что при диаметре частицы в 2.5–3.00 мкм число тиольных

групп, приходящихся на 1 nm^2 ее поверхности, может составлять несколько сотен. Принимая во внимание приведенные в таблице значения $s_{\text{уд}}$, можно рассчитать концентрацию тиольных групп и для ксерогелей 2–5. Так, для образца 2 она составляет 7.0; для образца 3 – 3.7; для образца 4 – 2.8, а для образца 5 – 1.8 групп/ nm^2 . Отсюда можно сделать вывод, что топография 3-меркаптопропильных групп в образце 1 должна существенно отличаться от топографии этих групп в образцах 2–5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертых В.А., Белякова Л.Л. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991.
2. Vansant E.F., Voort P. van der, Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevier, 1995.
3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: Фолио, 1997.
4. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003.
5. Zub Yu.L., Parish R.V. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 10. P. 285.
6. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 5. С. 705.
7. Финн Л.П., Слиякова И.Б., Воронков М.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1426.
8. Стеченко Е.В. Синтез, строение и структурно-адсорбционные характеристики полиаминосилоксановых адсорбентов: Автореф. дис. ... к. х. н. Киев: ИХП НАН Украины, 2002.
9. Пилипенко А.Т., Арендариук Е.Н., Рябушко О.П., Батковская Л.А. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 2. С. 175.
10. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
11. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // Ibid. 1951. V. 73. P. 373.
12. Khatib I.S., Parish R.V. // J. Organomet. Chem. 1989. V. 369. P. 9.
13. Melnyk (Seredyuk) I.V., Zub Yu.L., Chuiko A.A., Van Der Voort P. // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces. 2002. V. 8. P. 125.
14. Corriu R.J.P., Perz R., Reye C. // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 999.
15. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Кириллов А.И. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1095.
16. Diaz I., Mohino F., Perez-Pariente J., Sastre E. // Thermochim. Acta. 2004. V. 413. P. 201.
17. Финн Л.П., Слиякова И.Б. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 4. С. 723.
18. Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. L.: Acad. Press, 1991.
19. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
20. Prybora N.A., Zub Yu.L., Chuiko A.A., Jaroniec M. // 2nd Int. Conf. "SILICA 2001". Mulhouse, France, 2001.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИЛИКАГЕЛЯ КСКГ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2006 г. Н. В. Ковалева, С. Н. Ланин, Н. Самадани Лангеруди

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

E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.04.2005 г.

Газохроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства промышленного широкопористого силикагеля КСКГ по отношению к *n*-алканам и их производным, молекулы которых обладают различными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Из изотерм адсорбции определены теплоты адсорбции, дифференциальные молярные изменения энергии Гельмгольца и вклады в них энергий дисперсионных и специфических (кислотно-основных или донорно-акцепторных) взаимодействий. Оценены электронодонорные и электроноакцепторные характеристики предельно гидроксированной поверхности силикагеля. Установлено, что электроноакцепторные свойства поверхности КСКГ выражены в значительно большей степени, чем электронодонорные.

Химия поверхности и адсорбционные свойства кремнезёмов активно изучаются в течение многих десятилетий в связи с их применением в качестве адсорбентов и носителей в газовой и жидкостной хроматографии, а также в качестве носителей катализаторов [1–4]. По адсорбционным и химическим свойствам поверхности кремнезёмы сильно различаются в зависимости от способа получения и дальнейшего их модифицирования как путем изменения геометрической структуры (величины удельной поверхности, размера пор и их распределения), так и путем изменения химии поверхности в результате проведения различных поверхностных химических реакций [5–7].

Цель настоящей работы – исследование газохроматографическим методом адсорбционных свойств промышленного широкопористого силикагеля КСКГ по отношению к *n*-алканам и ряду их кислород- и азотсодержащих производных, молекулы которых обладают различными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента исследовали промышленный силикагель КСКГ (ГОСТ 3956-76). Его удельная поверхность *s*, определенная методом тепловой десорбции азота, равна 364 м²/г, а средний радиус пор 10 нм. В качестве тестовых адсорбатов использовали *n*-алканы (C₆–C₈), проявляющие с поверхностью любого адсорбента только неспецифические, дисперсионные взаимодействия, и их полярные производные, молекулы которых могут специфически взаимодействовать с активными центрами

(гидроксильными группами) на поверхности силикагеля. Некоторые важные физико-химические характеристики тестовых адсорбатов (молекулярная масса, дипольный момент, общая поляризуемость молекулы, электроноакцепторные и электронодонорные энергетические характеристики (числа), характеризующие способность этих молекул к электронодонорным и к электроноакцепторным взаимодействиям [8]) приведены в табл. 1.

Адсорбционные свойства силикагеля КСКГ изучали на хроматографе ЛХМ с детектором по теплопроводности. Навеску адсорбента (0.3866 г) помещали в стеклянную колонку (200 × 3 мм). Перед измерениями хроматографического удерживания тестовых веществ адсорбент прогревали в колонке хроматографа в токе газа-носителя (He) при 200 °С в течение 20 часов.

Изотермы адсорбции рассчитывали из проявительных хроматограмм по методу Глюкауфа [9]. Объем вводимой пробы составлял 10 мкл. Рабочие температуры термостата хроматографической колонки: 75, 80, 85, 90, 95 и 100 °С. Объемная скорость газа-носителя – 25 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие поверхности КСКГ с *n*-алканами

Изотермы адсорбции *n*-алканов в исследованном интервале температур представлены на рис. 1. В начальной области изотермы *n*-C₆H₁₄ и *n*-C₇H₁₆ слабо выпуклы к оси адсорбции, а затем их ход практически линеен. Изотермы *n*-C₈H₁₈ линейны

Таблица 1. Характеристика тестовых адсорбатов (M – молекулярная масса, μ – дипольный момент, α – общая поляризуемость молекулы, AN и DN – электрооакцепторные и электронодонорные энергетические характеристики молекул)

№	Адсорбат	M	μ, D	$\alpha, \text{Å}^3$	$DN,$ ккал/моль	AN	DN/AN
1	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	86.18	0	11.9	0	0	0
2	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	100.20	0	13.7	0	0	0
3	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	114.23	0	15.6	0	0	0
4	CHCl_3	119.38	1.15	8.23	0	23	0
5	CH_3NO_2	61.04	3.54	7.2	2.7	20.5	0.13
6	CH_3CN	41.05	3.90	5.4	14.1	18.9	0.74
7	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	50.08	2.80	6.6	17.0	12.5	1.36
8	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88.11	1.80	9.0	17.1	9.3	1.82
9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	79.12	1.70	10.0	19.2	3.9	4.92

уже в начальной области. Изотермы адсорбции $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ хорошо спрямляются в линейной форме уравнений Ленгмюра

$$a/p = Ka_m - Ka \quad \text{или} \quad \frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} p \quad (1)$$

и БЭТ

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a'_m C} + \frac{C-1}{a'_m C} \frac{p}{p_s}, \quad (2)$$

где a – адсорбция, ммоль/г; a_m – поверхностная концентрация адсорбата, соответствующая плотному монослою (емкость монослоя), ммоль/г; p – давление паров адсорбата, мм рт. ст.; p_s – давление насыщенных паров адсорбата при температуре измерения, мм рт. ст.; K – константа; C – энергетическая константа уравнения БЭТ, представляет собой отношение констант сорбционного равновесия в первом адсорбционном слое K_1 и при конденсации $K_L = 1/p_s$.

$$C = K_1/K_L \approx \exp[(Q_1 - Q_L)/RT], \quad (3)$$

где Q_1 – теплота адсорбции в первом адсорбционном слое; Q_L – теплота конденсации; $(Q_1 - Q_L)$ – чистая теплота адсорбции, характеризующая превышение теплоты адсорбции в первом слое над теплотой конденсации.

Рассчитанные из уравнений (1) и (2) значения констант a_m , K и C приведены в табл. 2. Из изотерм адсорбции n -гексана в линейных координатах уравнения БЭТ (2) рассчитаны средняя для исследованного интервала температур емкость монослоя (a_m). Величину площади, занимаемой молекулой n -гексана в плотном монослое (ω_m), рассчитали по уравнению:

$$\omega_m = s/(a_m N_A), \quad (4)$$

где N_A – число Авагадро. Рассчитанная площадь оказалась близкой к значениям, определенным из плотности жидкости при плоском расположении

молекул на поверхности, а также из ван-дер-ваальсовых размеров молекул (см. табл. 3). Это указывает на то, что исследуемый адсорбент не содержит микропор, соизмеримых с размерами молекул n -гексана, и что молекулы n -гексана плоско располагаются на поверхности.

В случае $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ни одна из изотерм не описывается удовлетворительно уравнением БЭТ. Они хорошо спрямляются в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра, но выполнение этого уравнения, по-видимому, носит формальный

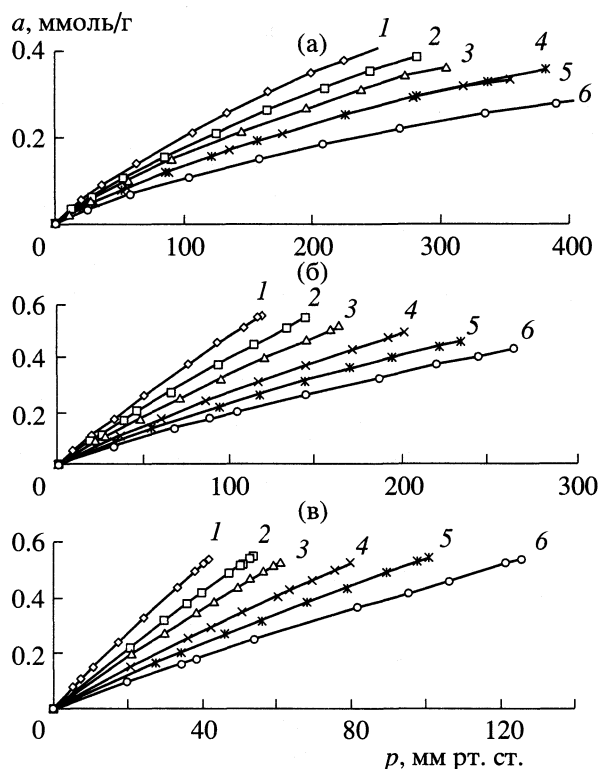


Рис. 1. Изотермы адсорбции $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (а), $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (б) и $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (в) на силикагеле КСКГ при 75 (1), 80 (2), 85 (3), 90 (4), 95 (5) и 100°C (6).

Таблица 2. Константы уравнений Ленгмюра (a_m и K) и БЭТ (a'_m и C) для $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ на силикагеле КСКГ

$t, ^\circ\text{C}$	$a_m, \text{ммоль/г}$	K	$a'_m, \text{ммоль/г}$	C
75	1.04	0.002546	1.42	1.66
80	0.91	0.002527	1.22	1.98
85	0.82	0.002585	1.07	2.39
90	0.80	0.002069	1.07	2.12
95	0.83	0.001999	1.08	2.42
100	0.62	0.002178	0.8	2.97

характер (значение a_m для $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, вычисленное по этому уравнению, в ~ 1.5 раза больше, чем для $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$). Изотерма $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ подчиняется уравнению Генри.

Из изостер адсорбции были определены изостерические теплоты адсорбции по уравнению Клаузиуса–Клайперона:

$$d \ln p / dT = Q_{st} / RT^2. \quad (5)$$

В случае адсорбции n -алканов на силикагеле к энергии дисперсионных сил добавляется еще малая энергия индукционных сил, возникающая благодаря поляризации их молекул диполями гидроксильных групп поверхности.

Интерполированные величины теплот адсорбции n -алканов на поверхности КСКГ при различных значениях величины адсорбции приведены на рис. 2. Как видно, значения изостерической теплоты адсорбции мало изменяются с заполнением поверхности, что указывает на геометрическую и химическую однородность поверхности исследуемого адсорбента. Некоторый рост теплот адсорбции с увеличением адсорбции обусловлен, вероятно, проявлением латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат, усиливающих при сближении молекул в процессе заполнения монослоя.

Таблица 3. Значения площади, занимаемой молекулой адсорбата в плотном монослое на поверхности силикагеля КСКГ, и соответствующих емкостей монослоя

Способ расчета	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$		CH_3CN	
	$\omega, \text{Å}^2$	$a_m, \text{ммоль/г}$	$\omega, \text{Å}^2$	$a_m, \text{ммоль/г}$
Из изотерм адсорбции в линейных координатах БЭТ	53.3	1.1	55.5	1.09
Из плотности жидкости	52	1.16	–	–
Из ван-дер-ваальсовых размеров молекул	50	1.21	24.8 [10]	2.4

Взаимодействие поверхности КСКГ с молекулами полярных адсорбатов

Изотермы адсорбции CH_3CN при всех температурах выпуклы к оси адсорбции, что указывает на сильное взаимодействие адсорбат-адсорбент (см. рис. 5). Они хорошо спрямляются в координатах уравнений Ленгмюра и БЭТ. Константы этих уравнений приведены в табл. 4. Высокие значения констант C (уравнение БЭТ) также указывают на сильное взаимодействие молекул CH_3CN с поверхностью КСКГ.

Изостерические теплоты адсорбции CH_3CN почти постоянны при всех значениях адсорбции при заполнении монослоя. Это свидетельствует об энергетической однородности активных центров, на которых адсорбируются молекулы CH_3CN . Аналогичный ход зависимости теплоты адсорбции CH_3CN от заполнения получен на широкопористом аэросилогеле [2].

Изотермы адсорбции тестовых полярных адсорбатов при 100°C приведены на рис. 4. При одинаковых равновесных давлениях адсорбция увеличивается в следующем ряду: $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_3\text{NO}_2 < \text{CH}_3\text{CN} < (\text{CH}_3)_2\text{CO} < \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ с ростом отношения DN/AN , независимо от величин M , α и μ (см. табл. 1). Это связано с тем, что рассматриваемые соединения адсорбируются на поверхности силикагеля не только за счет универсальных дисперсионных взаимодействий (которые увеличиваются с ростом поляризуемости молекул), но и дополнительно за счет специфических, донорно-акцепторных (кисотно-основных) взаимодействий с гидроксильными группами на поверхности силикагеля.

Для того, чтобы оценить роль тех и других взаимодействий при адсорбции тестовых молекул-сорбатов на поверхности исследуемого силикагеля, были сопоставлены дифференциальные мольные изменения свободной энергии n -алканов и полярных адсорбатов, рассчитанные при заполнении поверхности $\theta = 0.5$ по уравнению:

$$\Delta F = RT \ln(p_{0.5}/p_s), \quad (6)$$

где $p_{0.5}$ – равновесное давление пара сорбата при заполнении поверхности $\theta = 0.5$.

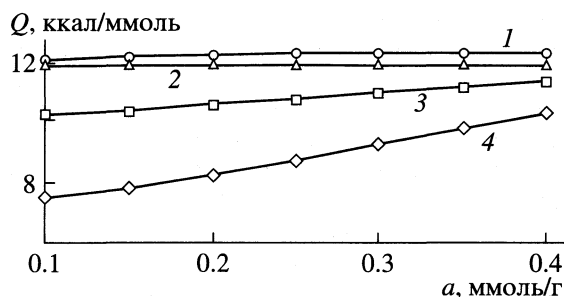


Рис. 2. Теплоты адсорбции CH_3CN (1), C_8H_{18} (2), $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (3) и $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (4) на силикагеле КСКГ.

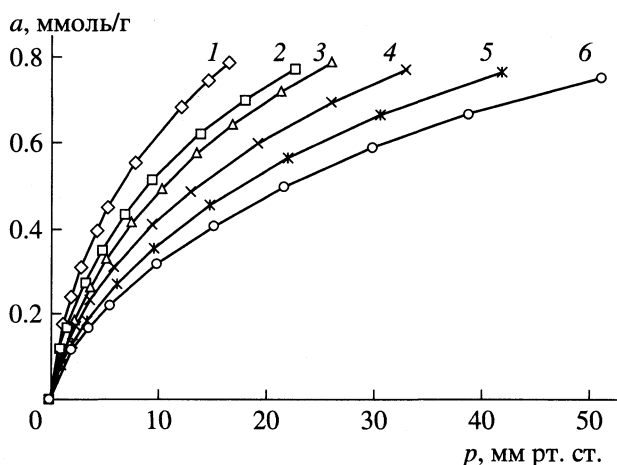


Рис. 3. Изотермы адсорбции CH_3CN на силикагеле КСКГ, 1-6 – см. рис. 1.

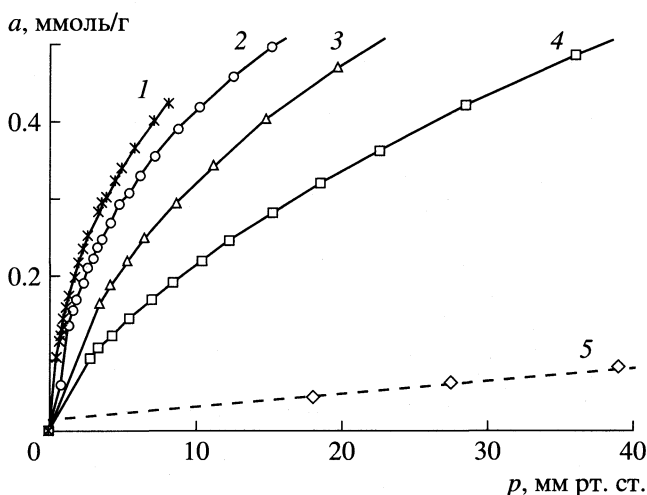


Рис. 4. Изотермы при 100°C адсорбции $\text{CH}_3\text{CO-O-C}_2\text{H}_5$ (1), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (2), CH_3CN (3), CH_3NO_2 (4) и CHCl_3 (5) на силикагеле КСКГ.

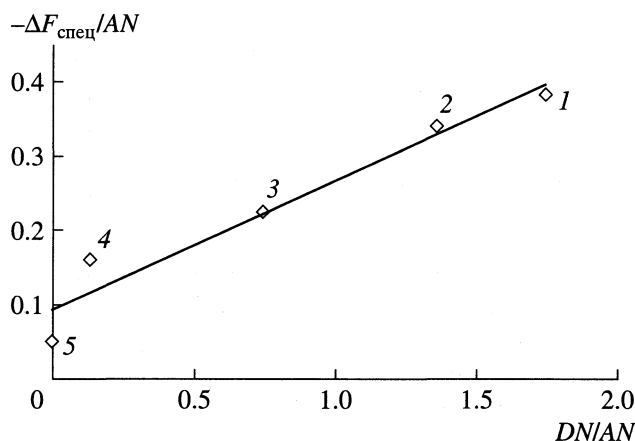


Рис. 5. Определение характеристик поверхности (K_A и K_D) силикагеля КСКГ; 1-5 – см. рис. 4.

При таком заполнении поверхности ($\theta = 0.5$) влияние неоднородности (в случае, если она есть) уже значительно ослаблено, а влияние латеральных взаимодействий адсорбат-адсорбат еще заметно не проявляется. Вклады энергий дисперсионных ($\Delta F_{\text{дисп}}$) и специфических ($\Delta F_{\text{спец}}$) взаимодействий определили из зависимости ΔF от общей поляризуемости молекул, для n -алканов и полярных адсорбатов. n -Алканы взаимодействуют с поверхностью силикагеля (так же как и со всеми другими адсорбентами) только за счет дисперсионных и индукционных взаимодействий, возникающих вследствие поляризации их молекул диполями гидроксильных групп на поверхности SiO_2 . Энергия этих взаимодействий пропорциональна поляризуемости молекул.

Зависимость ΔF от поляризуемости (α) молекул n -алканов при адсорбции при 100°C на КСКГ при $\theta = 0.5$ описывается уравнением:

$$-\Delta F = 0.4819\alpha - 4.2314. \quad (7)$$

Вклад энергии специфического взаимодействия ($-\Delta F_{\text{спец}}$) определяется как разность значений $-\Delta F$ полярного адсорбата и n -алкана с той же величиной поляризуемости.

Из табл. 5, в которой приведены величины $-\Delta F$, $-\Delta F_{\text{дисп}}$ и $-\Delta F_{\text{спец}}$ для n -алканов и тестовых полярных адсорбатов, видно, что в рассматриваемых условиях все тестовые полярные адсорбаты взаимодействуют с поверхностью КСКГ за счет специфических (электронодонорно-акцепторных) взаимодействий. Энергия специфических взаимодействий определяется электронодонорными и электроноакцепторными свойствами молекул адсорбата и поверхности адсорбента и может быть выражена следующим уравнением [11]:

$$-\Delta F_{\text{спец}} = K_D AN + K_A DN \quad (8)$$

или

$$-\Delta F_{\text{спец}}/AN = K_D + K_A DN/AN. \quad (9)$$

Таблица 4. Константы уравнений Ленгмюра (a_m и K) и БЭТ (a'_m и C) для CH_3CN на силикагеле КСКГ

$t, ^\circ\text{C}$	$a_m, \text{ммоль/г}$	K	$a'_m, \text{ммоль/г}$	C
75	1.09	0.14	1.12	83.81
80	1.04	0.11	1.07	78.65
85	1.14	0.080	1.18	63.74
90	1.02	0.079	1.06	74.32
95	1.0	0.065	1.04	70.42
100	1.0	0.052	1.04	63.85

Таблица 5. Значения ΔF , $\Delta F_{\text{дисп}}$ и $\Delta F_{\text{спец}}$ (ккал/моль) тестовых адсорбатов 1–8 (см. табл. 1) на силикагеле КСКГ

Адсорбат	$-\Delta F$	$-\Delta F_{\text{дисп}}$	$-\Delta F_{\text{спец}}$
1	1.49	1.49	0
2	2.39	2.39	0
3	3.28	3.28	0
4	1.80	-0.27	2.07
5	3.41	-0.76	4.18
6	3.65	-1.63	5.28
7	4.1	-1.05	5.15
8	4.56	0.2	4.36

Рассчитанные с помощью уравнения (9) электронодонорные (K_D) и электроноакцепторные (K_A) характеристики поверхности силикагеля КСКГ (см. рис. 5) соответственно равны 0.11 и 0.19. Отношение $K_A/K_D = 1.65$. Отсюда следует, что поверхность силикагеля КСКГ обладает как электронодонорными, так электроноакцепторными свойствами, но последние преобладают.

Таким образом, из экспериментальных результатов следует, что промышленный силикагель КСКГ обладает довольно геометрически однородной поверхностью, не содержит микропор. Адсорбция полярных соединений на нем происходит в основном за счет донорноакцепторных взаимодействий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3) и ФЦП "Интеграция" (проект № ИО 588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иссирикян А.А., Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 9. С. 14.
2. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В. // Там же. 1965. Т. 39 С. 2058.
3. Belinski R. // J. Colloid. and Interfase Sci. 2000. V. 225. P. 105.
4. Newalkar B.L., Choudary N.V., Turaga U.T. // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 65. P. 267.
5. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
6. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. и др. // Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986. 247 с.
7. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 497.
8. Gutman V. // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 18. P. 225.
9. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
10. Кузнецов Б.В., Нинь Ань Туан, Никитин Ю.С. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1844.
11. Donnet J.B., Park S.J. // Carbon. 1991. V. 29. P. 955.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.54

**МЕТОД ОТНОСИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА УДЕРЖИВАНИЯ
В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ
И РОЛЬ ПАРАМЕТРА $\lg P$ СИСТЕМЫ *n*-ОКТАНОЛ–ВОДА**

© 2006 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет

E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 07.06.2005 г.

Представлена новая концепция определения и использования логарифмов коэффициентов распределения веществ в системе октанол–1–вода ($\lg P$) в рамках метода относительного анализа удерживания. В результате обработки литературных данных по удерживанию веществ в условиях обращенно-фазовой хроматографии в элюентах системы метанол–вода установлено, что линии трендов зависимостей $\lg k(i)$ от $\lg k(A)$, где i – относительно малополярное производное бензола, а A – бензол, с небольшим отклонением (<2.5%) проходят через точки, построенные по экспериментальным значениям $\lg P$ для соответствующих пар. Отмечено, что для более полярных соединений возможно введение поправки, предположительно связанной с влиянием остаточных силанольных групп, позволяющих расширить предлагаемый подход на большее число сорбатов. Показана применимость представленного подхода для предсказания относительного удерживания веществ по ограниченному набору базисных данных.

В поисках взаимосвязи между удерживанием вещества в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ или ТСХ или его биологической активностью и его строением (QSRR или QSAR соответственно [1]) большое значение уделяется корреляции между величинами удерживания веществ и логарифмами коэффициентов распределения этих веществ ($\lg P$) между 1-октанолом и водой. Для полуэмпирического расчета этого параметра предложено несколько программных продуктов: CLogP [2], SciLog P [3], KOWWIN [4], XLogP [5], ACD/LogP и ряд других. При этом корреляцию между параметрами ищут в простейшем случае в виде линейной зависимости [6, 7]:

$$\lg k(i) = a + b \lg P(i) \quad (1)$$

или

$$\lg P(i) = a + b \lg k(i). \quad (2)$$

Однако надежность такого метода не высока, что не удивительно. Специалистам хорошо известно, что для ряда веществ наблюдается инверсия порядка элюирования при изменении состава подвижной фазы (даже без изменения состояния ионизации), которая не может быть предсказана по уравнению (1), поскольку $\lg P = \text{const}$. Стандартизация условий в виде аппроксимации времен удерживания на чисто водные подвижные фазы [8] кажется частично оправданной. Но возникают, например, проблемы в надежности аппроксимации, поскольку данные для водно-метанольных и вод-

но-ацетонитрильных элюентов различаются [8], мягко говоря, существенно. Метод быстрого градиента [9] также является оригинальной стандартизацией без использования экстраполяции.

Данная работа посвящена определению роли и способа применения экспериментальных и расчетных значений $\lg P$ в высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием предложенного ранее метода (ОАУ), относительного анализа удерживания [10–12].

Параметры удерживания группы гомологов ($\lg k(A_i)$), построенных на некоторой основе A (A_1, A_2, \dots, A_n), в зависимости от линеаризованной функции состава подвижной фазы, укладываются на прямые линии (для удерживания при различных соотношениях компонентов выбранной системы подвижной фазы, например, метанол–вода), которые пересекаются в одной точке [10–12]. Тогда выполнение соотношения (1) при произвольном составе подвижной фазы эквивалентно существованию такого аргумента (x_{0*}), при котором все значения $\lg k(A_i)_{0*}$ равны $\lg P(i)$ с постоянным для всех веществ смещением по оси ординат:

$$\lg P(i) = \lg k(A_i)_{0*} + a_{0*}. \quad (3)$$

Фактор емкости также пропорционален константе распределения вещества между неподвижной и подвижной фазами. Но существует несколько причин появления постоянного смеще-

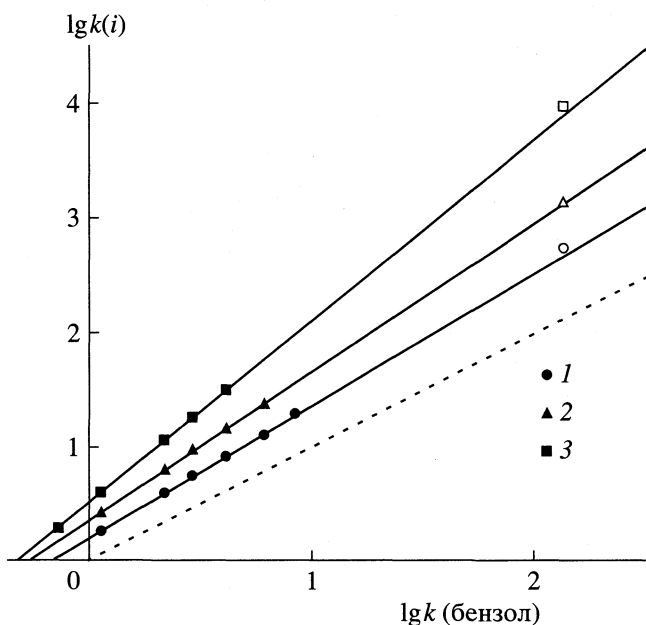


Рис. 1. Удерживание веществ относительно бензола: i – толуол (1, 1'), этилбензол (2, 2'), дифенил (3, 3'); 1–3 – по данным работы [14], 1'–3' – точки, построенные по $\lg P$.

ния a_{0*} . Во-первых, вклад в это смещение вносит логарифм фазового соотношения конкретной хроматографической системы. Во-вторых, состояние вещества в 1-октаноле определяется сольватационным равновесием, определяемым конкретным балансом гидрофобных (сольватация метиленовыми группами растворителя) и полярных (ориентационных, индукционных и образования водородных связей за счет ОН-группы 1-октанол) взаимодействий. Совершенно не обязательно, чтобы этот баланс был одинаковым для системы 1-октанол–вода и для заданной хроматографической системы. Влияние второй причины косвенно экспериментально подтверждено – для расчета $\lg P$ не рекомендуют систему метанол–вода заменять на систему ацетонитрил–вода [13]; действительно, для ацетонитрила пренебрежение π -взаимодействиями (отсутствующими в случае 1-октанол) вряд ли можно считать обоснованным. Например [11] показано, что сопоставление линий трендов для относительного удерживания триацилглицеролов в элюентах с добавками ацетонитрила и метанола приводит к различиям, пропорциональным числу двойных связей в молекулах. В любом случае лучшим решением проблемы является эксперимент.

Отметим, что для рассматриваемого варианта (группы гомологов) абсолютно безразлично, какой состав подвижной фазы (системы метанол–вода) будет использован для корреляций по соотношениям (1) или (2), и нет никакой необходимо-

сти в экстраполяции удерживания на чисто водные растворы. Более того, метод относительного анализа удерживания существенно удобнее для анализа результатов, поскольку исключается определенный произвол в линеаризации по функции концентрации, и нет необходимости накопления большого базиса экспериментальных данных (для различных составов подвижной фазы) – вследствие хорошей линейности в относительных координатах достаточно данных, полученных в двух различных составах подвижной фазы.

По предлагаемому подходу линии тренда $\lg k(A_i)$ относительно $\lg k(A)$ при возможности пренебрежения параметром a_{0*} могут проходить через точки с координатами $(\lg P(A), \lg P(A_i))$ – назовем такие точки $\lg P^*$. На рис. 1 приведены линии трендов для удерживания толуола и этилбензола относительно бензола, построенные по литературным данным [14]. Все данные по $\lg P$, использованные в данной работе, получены интерактивным расчетом на сайте <http://146.107.217.178/lab/alogps/>. Отклонение линий трендов от точек $\lg P^*$ не превышает 2.5%. Что не так уж и велико, если учесть известные сложности в экспериментальном определении $\lg P$ и заметный разброс экспериментальных значений $\lg P$ [15] для одного и того же соединения. Кстати, из набора данных по удерживанию 32 веществ, не относящихся к одному ряду гомологов, представленных в [14], хорошее (с погрешностью не более 2.5%) совпадение линий трендов с точками $\lg P^*$ получено для 10 веществ при использовании в качестве реперного соединения бензола (табл. 1). Следует подчеркнуть, что из набора данных были исключены факторы удерживания, заметно меньшие единицы, поскольку в этом случае погрешности в определении мертвого времени существенно искажают линии трендов.

В условиях микроколоночной хроматографии с использованием сорбентов С18 и С8 (марки Диасфер-110, БиоХимМак) для пары гомологов – метиловый и этиловый эфир бензойной кислоты в настоящей работе найдена общая линия тренда, отклонение которой от точки $\lg P^*$ менее 1%. Это открывает заманчивую перспективу, суть которой можно изложить следующим образом:

а) определяются параметры удерживания метил- и этилбензоатов (I и II соответственно) в одном произвольном составе подвижной фазы на произвольной обращенной фазе, например, при $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 1 : 1 по объему и фазе С18: $\lg k(\text{I}) = 0.504$ и $\lg k(\text{II}) = 0.717$;

б) с использованием второй точки по $\lg P(\text{I}) = 2.12$ и $\lg P(\text{II}) = 2.64$ рассчитываются параметры уравнения:

Таблица 1. Расчет $\lg P$ по хроматографическим данным [15]

Вещество	$\lg P$						$\omega(\text{CH}_3\text{OH})$, %
	Опыт	Метод ОАУ		По (2) при $\omega(\text{CH}_3\text{OH})$			
		Расчет	Δ , %	100	80	60	
Анизол	2.11	2.07	2.03	2.68	2.52	2.39	55–80
Бензонитрил	1.56	1.57	0.70	1.80	1.70	1.69	50–80
Бензофенон	3.18	3.20	0.57	2.68	2.74	2.97	50–80
Дифенил	3.98	3.90	1.98	3.51	3.70	3.80	60–90
Хлорбензол	2.84	2.80	1.25	2.91	2.90	2.90	50–80
Этилбензол	3.15	3.17	0.50	3.29	3.32	3.28	55–90
<i>o</i> -Крезол	1.95	1.95	0.07	1.72	1.84	1.82	30–70
<i>o</i> -Нитроанилин	1.85	1.80	2.68	1.72	1.72	1.67	30–70
Толуол	2.74	2.67	2.49	3.07	3.00	2.88	50–80
Фенол	1.46	1.49	1.87	1.44	1.38	1.41	30–55
	$s =$	1.42		13.81	10.18	7.56	
2,4-Диметилфенол	2.30	2.42	5.02				30–70
Дифениловый эфир	4.21	3.83	8.93				60–90
<i>m</i> -Нитрофенол	2.00	1.86	6.81				30–60
Нитробензол	1.85	2.02	9.07				30–70

Примечание. Экспериментальные данные $\lg P$ найдены на сайте <http://146.107.217.178/lab/alogps/>; по предлагаемому в данной работе методу ОАУ, вещество сравнения – бензол; ω – объемная доля метанола в элюентах системы метанол–вода; s – стандартное отклонение.

$$\lg k(\text{II}) = 1.19 \lg k(\text{I}) + 0.117; \quad (4)$$

в) по полученному уравнению и известному параметру удерживания метилбензоата можно рассчитать параметр удерживания этилбензоата при любом другом составе подвижной фазы и типе стационарной фазы (C18 или C8):

для сорбента C18 (подвижная фаза $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 4 : 3 по объему) $\lg k(\text{I}) = 0.355$; расчетное значение $\lg k(\text{II}) = 0.540$ совпадает с экспериментальным;

для колонки с фазой C8 при $\lg k(\text{I}) = 0.212$ расчетное значение $\lg k(\text{II}) = 0.370$ лишь немногим меньше экспериментального 0.375 (что соответствует погрешности в определении времени удерживания порядка 0.05 мин).

О результатах применения подхода, при котором в базис для относительного анализа удерживания включается точка $\lg P^*$, можно судить по данным табл. 1. В [12] обсуждались причины, по которым точки пересечения линий трендов для различных рядов гомологов могут не совпадать. Тогда при любом составе подвижной фазы (кроме экстраполяционного состава, x_{0*}) зависимости типа (1) или (2) для объединенного базиса различных гомологов будут содержать погрешность. Очевидно, эта погрешность должна уменьшаться

при удалении состава подвижной фазы от составов элюентов в диапазоне нулевых (в которых исчезает различие в свойствах подвижной и стационарной фаз [12]) точек. Данные, представленные в табл. 2, подтверждают это положение. Среднеквадратические отклонения экспериментальных точек ($\lg P$) от точек на линии тренда по уравнению (2) уменьшаются в ряду подвижных фаз: 100, 80 и 60% метанола по объему (при меньшем содержании метанола нет данных по удерживанию для всех веществ используемой выборки). Это является обоснованием лучших результатов, получаемых при использовании в качестве хроматографических данных логарифмов факторов емкости, аппроксимированных на нулевое содержание метанола. В соответствии с предложенным в данной работе методом для определения $\lg P$ возможно прямое использование до предела ограниченного числа экспериментальных данных (т.е. полученных только в двух составах подвижных фаз).

На рис. 1 представлено использование предлагаемого метода для определения $\lg P$ дифенила, а на рис. 2 – сопоставление полученного результата с расчетными методами, доступными для интерактивного расчета на вышеуказанном сайте. Очевидно, что предлагаемый в данной работе метод дает результаты с погрешностью, заметно меньшей, чем ряд расчетных программ. На рис. 3 по-

Таблица 2. Расчет $\lg P$ по хроматографическим данным [15]

Соединение	$\lg P$ (опыт)	Расчет по удерживанию бензола		$\omega(\text{CH}_3\text{OH})$, %
		$\lg P$	Δ , %	
Бензиловый спирт	1.02	1.50 (1.03)	46.8 (0.84)	30–55
2-Фенилэтанол	1.36	1.89 (1.37)	38.9 (0.65)	20–55
3-Фенилпропанол	1.88	2.49 (1.86)	32.6 (1.07)	20–55
Анилин	0.90	1.22 (0.85)	35.8 (5.02)	30–65
N-Метиланилин	1.66	2.09 (1.61)	25.8 (2.98)	55–70
NN-Диметиланилин	2.31	2.72 (2.18)	17.9 (5.76)	55–80
Бензальдегид	1.48	1.76 (1.49)	19.0 (0.69)	30–70
Ацетофенон	1.58	2.00 (1.50)	26.8 (5.11)	30–70
<i>p</i> -Нитроацетофенон	1.53	1.96 (1.46)	27.8 (4.51)	30–70
Диэтилфталат	2.42	3.06 (2.36)	26.4 (2.54)	40–70
Диметилфталат	1.60	2.46 (1.80)	53.5 (12.2)	30–65
<i>m</i> -Динитробензол	1.49	1.83 (1.39)	23.1 (6.58)	30–70
Расчет по удерживанию бензинового спирта				
2-фенилэтанол	1.36	1.37	1.09	
3-фенилпропанол	1.88	1.85	1.67	

Примечание. В скобках приведены результаты расчета по удерживанию бензола с поправкой от -0.44 при расчете по уравнению (5). Среднее значение $\Delta = 31.2$ (без поправки) и 4.00 (с поправкой -0.44).

казан результат применения этого же подхода для расчета $\lg P$ анетола (для этого вещества нет экспериментальных данных на используемом сайте). Найденное значение (3.59) совпадает с данными расчета по программе *mi LogP*; результаты расчета по программам *ALOGP*, *XLOGP* и *KOWWIN* могут быть рассмотрены, как внутренне хорошо согласованные (используются зани-

женные значения $\lg P$ для бензола). Таким образом, предлагаемый подход может служить в качестве метода сопоставления расчетных данных, получаемых с использованием известных компьютерных моделей.

Известно, что основной проблемой при работе с обращенными фазами являются остаточные силанольные группы сорбента. Ранее [10] было показано, что общность линий трендов для стационарных фаз различных производителей хорошо соблюдается только для относительно малополярных веществ и не соблюдается для веществ с сильнополярными функциональными группами. В этом отношении удивительно то, что в выбранную десятку веществ (табл. 1) попал фенол и *o*-крезол; в случае *o*-нитроанилина внутримолекулярная водородная связь может превратить это соединение в условно малополярное. Вероятно, именно влияние на удерживание веществ остаточных силанольных групп приводит к заметному различиям (от 5 до 10%) между рассчитанными предлагаемым методом и экспериментальными $\lg P$ для еще четырех веществ (табл. 1).

Большое расхождение между расчетными и табличными значениями $\lg P$ для полярных веществ (в диапазоне от примерно 20 до более 50%, табл. 2) на первый взгляд исключает такие вещества из базиса для анализа по предлагаемому методу. Но биологически активные соединения – обычно вещества, содержащие высоко полярные

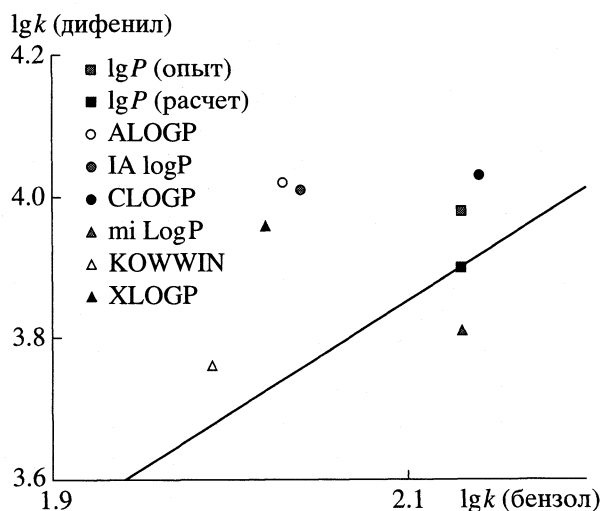


Рис. 2. Сопоставление различных вариантов определения $\lg P$; прямая линия – линия тренда, построенная по данным [14].

группировки: гидроксильные группы, высокоосновные атомы азота и т.д. Однако использование в качестве реперного вещества бензилового спирта (вместо малополярного бензола) приводит к отличному совпадению (табл. 2) хроматографических и экспериментальных значений $\lg P$ для 2-фенилэтанола и 3-фенилпропанола (параметры удерживания 1-фенилпропанола очень близки к таковым для 2-фенилпропанола, поэтому это соединение отдельно не рассматривалось).

Можно предположить, что при хроматографировании веществ с гидроксильными группами удерживание изменяется вследствие влияния остаточных силанольных групп. При этом соответствующие линии трендов смещаются относительно бензола, не участвующего в образовании водородных связей. В таком случае можно ввести поправку, учитывающую это смещение. Для трех веществ (бензилового спирта, 2-фенилэтанола и 3-фенилпропанола) эта поправка (δ) близка к -0.44 для расчета по уравнению

$$\lg k(i) = a + b(\lg k(\text{бензол}) + \delta). \quad (5)$$

Весьма примечательно то, что использование данной поправки ко всем веществам, представленным в табл. 2, позволило уменьшить расхождение между соответствующими величинами в среднем почти на порядок (кроме диметилфталата), существенно расширяя диапазон применимости предлагаемого в работе метода.

Очевидно, что при справедливости использованных выше допущений никакой из известных альтернативных хроматографических методов определения $\lg P$ не может привести к лучшим результатам. Вполне возможно, что сравнение поправок δ для стационарных обращенных фаз различных производителей по предлагаемому методу может быть использовано для количественной характеристики стационарных фаз.

И, наконец, можно задаться вопросом – а не преувеличена ли роль $\lg P$ в сопоставлении этого параметра с биологической активностью соединений? Не исключено, что внимание Ганча [16] было привлечено именно к этим характеристикам веществ в определенной мере случайно, – в те времена логарифмы факторов емкости веществ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ были недоступны. Дело в том, что биологические мембраны это не простые изотропные жидкие фазы, а они являются сложным образом структурированными фазами со специальными транспортными каналами [17]. В этом отношении определенным образом структурированная обращенная фаза может служить более удачной моделью сравнения, т.е. логарифмы факторов емкости могут быть альтернативой $\lg P$. Тем более что едва ли

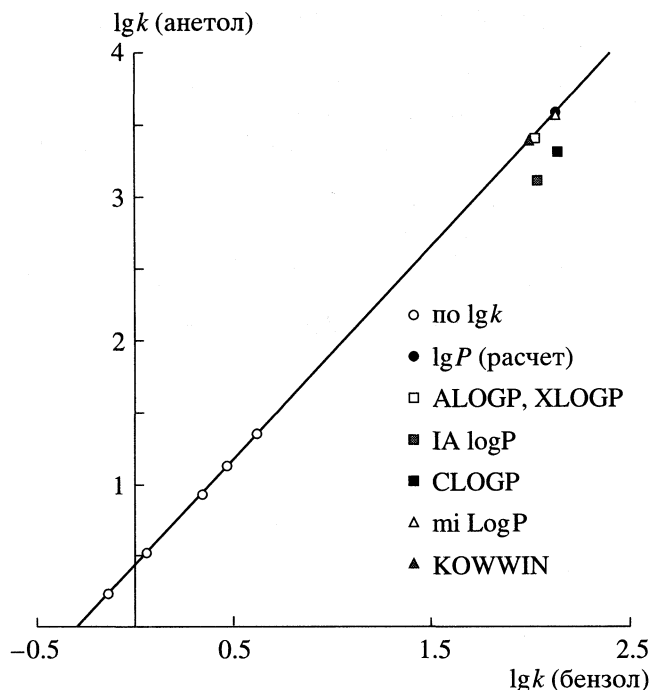


Рис. 3. Удерживание анетола относительно бензола. Прямая линия – линия тренда, построенная по данным [14].

преодолимы трудности в определении экспериментальных значений $\lg P$ как высоко гидрофобных, так и высоко гидрофильных веществ – т.е. обоснованная проверка широко используемых в QSSR и QSAR дескрипторов ($\lg P$) весьма проблематична. По этой причине разработка базиса собственно хроматографических дескрипторов, довольно быстро экспериментально определяемых по предложенному в работе методу, может иметь значение для сопоставления свойств используемых фаз, для поиска взаимосвязи “структура – удерживание” (QSRR) и полученные дескрипторы могут быть напрямую использованы в QSAR.

Автор выражает благодарность академику В.В. Лунину за важные советы при обсуждении материалов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bate-Smith E.C., Westall R.G. // Biochem. Biophys. Acta. 1950. V. 4. P. 427.
2. Chou J.T., Jurs P.C. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1979. V. 19. P. 172.
3. Votano J.R. Use of E-State Atom Indices and Neural Network Algorithms in SciLogP Ultra, The 2nd LogP Symposium, Lipophylicity in Drug Disposition, Lausanne. March 5–9. 2000.
4. Meylan W.M., Howard P.H. // J. Pharm. Sci. 1995. V. 84. P. 83.

5. Wang R., Fu Y., Lai L. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1997. V. 37. P. 615.
6. Hanai T. // Anal. Sci. 2001. V. 17, supplement, p. i217.
7. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
8. Kaliszan R., Straten M.A., Markuszewski M. et al. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 855. P. 455.
9. Donovan S.F., Pecsatore M.C. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 952. P. 47.
10. Дейнека В.И. // Журн. физ. химии. В печати.
11. Дейнека В.И. // Там же. В печати.
12. Дейнека В.И. // Там же. В печати.
13. Donovan S.F., Pecsatore M.C. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 952. P. 47
14. Schoenmakers P.J., Billiet H.A.H., de Galan L. // J. Chromatogr. 1981. V. 218. P. 261.
15. Harnisch M., Mockel H.J. // Ibid. 1983. V. 282. P. 315.
16. Hansch C., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 1616.
17. Кольман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия. М.: Мир, 2000. 470 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ПЛАНАРНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С СОЗДАВАЕМЫМ
ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИМ НАСОСОМ ПРИНУДИТЕЛЬНЫМ
ПОТОКОМ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ПЛАСТИНКЕ С ЗАКРЫТЫМ
СОРБЦИОННЫМ СЛОЕМ**

© 2006 г. В. Г. Березкин, Г. А. Нехорошев

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.07.2005

Предложен новый вариант тонкослойной хроматографии (ТСХ) с принудительным потоком подвижной фазы, создаваемым электроосмотическим насосом на пластинке с закрытым сорбционным слоем. Проведена экспериментальная оценка нового варианта ТСХ с использованием в качестве подвижной фазы этанола и ацетонитрила, а в качестве разделяемых соединений – красителей. Установлено, что по сравнению с традиционным вариантом ТСХ экспрессность нового метода возрастает на 15–33%, а эффективность или увеличивается или остается на прежнем уровне.

Традиционная ТСХ [1–5] находит широкое применение в различных отраслях промышленности, науке, медицине, контроле окружающей среды и т.д. Столь широкое практическое применение ТСХ объясняется простотой и невысокой стоимостью эксперимента. Однако ТСХ присущи и серьезные недостатки: наличие неконтролируемой газовой фазы (см. например [6]) и неоптимальная и изменяющаяся во времени скорость подвижной жидкой фазы. Для устранения этих недостатков, по нашему мнению, следовало использовать, во-первых, хроматографическую систему, в которой отсутствовала бы свободная газовая фаза (т.е. газовая фаза вне сорбционного слоя) и, во-вторых, хроматографическую систему, в которой можно было бы управлять потоком подвижной фазы. С целью реализации описанной выше хроматографической системы нам представлялось целесообразным применить в настоящей работе пластинки, адсорбционный слой которых был бы закрыт полимерной пленкой (см. например [7–9]). В данной работе для создания закрытого слоя нами использован не слой полиэтилена, как ранее [7], а специальная пленка для ламинирования [10].

Применение для хроматографического разделения пластинки для ТСХ с закрытым полимерной пленкой адсорбционным слоем фактически превращает открытую традиционную адсорбционную систему ТСХ в закрытую, т.е. в плоскую прямоугольную колонку. Создание закрытой плоской прямоугольной адсорбционной колонки – необходимое условие для последующей организации принудительного потока подвижной фазы под давлением через адсорбционный слой ТСХ-пластинки. Для организации принудительного по-

тока подвижной фазы через адсорбционный слой (т.е. в нашем случае через плоскую прямоугольную колонку) мы исследовали возможность применения для этой цели электроосмотического насоса, который располагали в начале ТСХ-пластинки. Скорость потока подвижной фазы через адсорбционный слой в описанной выше системе (как и в случае электроосмотической ТСХ) можно регулировать, изменяя напряжение. Изменяя приложенное напряжение между электродами электроосмотического насоса, расположенными перед рабочей основной разделительной частью хроматографической пластинки, на которой происходило разделение, можно было целенаправленно и плавно изменять поток подвижной фазы, подбирая скорость таким образом, чтобы ее величина была близка к оптимальной для решения поставленной задачи.

Необходимо отметить, что и в электроосмотической ТСХ движение подвижной фазы происходит также фактически под действием электроосмотического насоса. Однако в классическом варианте электроосмотической ТСХ область хроматографического разделения и рабочая (межэлектродная) область насоса совпадают и расположены между двумя электродами. Такое совмещение не является, по нашему мнению, оптимальным. В этом случае интерпретация результатов разделения несколько усложняется, поскольку разделение соединений ионной природы определяется как электроосмотическим движением подвижной фазы, так и электрофоретическим воздействием электрического поля на заряженные молекулы. В связи с вышеизложенным, нам представлялось целесообразным предложить новую организа-

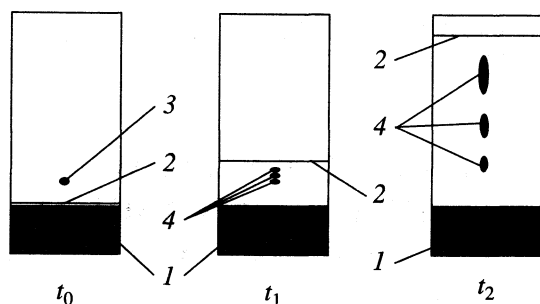


Рис. 1. Схематическое изображение разделения анализируемой смеси (моментальное фото) в предлагаемом варианте ТСХ с электроосмотическим насосом для моментов времени ($t_0 < t_1 < t_2$): 1 – зона электроосмотического насоса, 2 – фронт подвижной фазы, 3 – зоны компонентов анализируемой пробы, 4 – разделенные зоны хроматографируемых соединений компонентов пробы.

цию хроматографического процесса в ТСХ, при которой зона хроматографического разделения находилась бы вне межэлектродного пространства, т.е. вне электрического поля, а источником принудительного движения подвижной фазы являлся бы электроосмотический насос, расположенный в начале хроматографической пластинки. В этом случае следовало ожидать, что движение зон хроматографируемых соединений будет определяться только движением подвижной фа-

зы по сухому адсорбционному слою пластинки, как это имеет место и в традиционной ТСХ.

Цель настоящей работы – создание макета устройства, в котором для экспрессного хроматографического разделения используется ТСХ-пластинка с адсорбционным слоем, закрытым полимерной пленкой сухого адсорбционного слоя (для ускоренного, или замедленного, последующего движения по пластинке подвижной фазы использовали электроосмотический насос (ЭОН), расположенный в начале пластинки); реализация хроматографического процесса в новом варианте ТСХ с принудительным движением подвижной фазы, создаваемым ЭОН, и оценка перспективности дальнейшего развития предложенного варианта ТСХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента. Схема предложенного выше эксперимента показана на рис. 1. В табл. 1 приведено сравнение предлагаемого варианта ТСХ с принудительным движением подвижной фазы с уже известным вариантом электроосмотической ТСХ [9, 11]. Важным преимуществом предлагаемого варианта ТСХ является возможность прямой корреляции получаемых результатов с данными традиционной ТСХ.

Схема макета установки для реализации предложенного варианта представлена на рис. 2.

Таблица 1. Сравнение традиционной электроосмотической ТСХ (ЭО ТСХ) и предложенного варианта (ТСХ ЭОН) с использованием электроосмотического насоса (ЭОН)

№	Характеристика	ЭО ТСХ	ТСХ ЭОН	
			Разделительная часть ТСХ	Электроосмотический насос
1	Явление электроосмоса	Используется	Не используется	Используется
2	Расположение зоны электроосмотического насоса	На всей пластинке	Вне зоны ЭОН	В начале хроматографической системы
3	Хроматографическое разделение	Протекает в электрическом поле электроосмотического насоса	Вне электрического поля	Хроматографического разделения в зоне ЭОН не происходит
4	Расположение подвижной фазы на пластинке перед началом разделения	Вся пластинка заполнена подвижной фазой	В начале процесса разделительная зона (часть) не содержит подвижную фазу	Зона ЭОН смочена подвижной фазой
5	Сравнение традиционной ТСХ и хроматографического эксперимента в предлагаемом варианте	Условия предложенного хроматографического варианта и традиционной ТСХ различны	Условия хроматографического разделения предложенного и традиционного варианта ТСХ аналогичны	Хроматографическое разделение в зоне ЭОН не происходит
6	Реализация оптимальной скорости подвижной фазы	Возможна	Возможна	Необходимая скорость определяется используемым напряжением
7	Целенаправленное изменение скорости подвижной фазы с целью ее оптимизации	Возможно	Возможно	Изменение скорости подвижной фазы достигается изменением напряжения

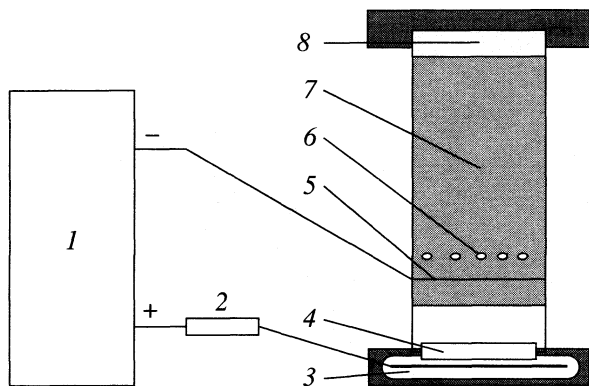


Рис. 2. Схема предложенного устройства для проведения эксперимента: 1 – генератор высокого напряжения, 2 – сопротивление 10 МОм, 3 – кювета для подвижной фазы с расположенным в ней анодом, 4 – фильтровальная бумага (для подачи подвижной фазы на пластину), 5 – катод, расположенный на сорбционном слое пластинки ТСХ, 6 – пробы сорбатов, нанесенные на сорбционный слой, 7 – полимерная пленка, закрывающая сорбционный слой, 8 – пластина для ТСХ.

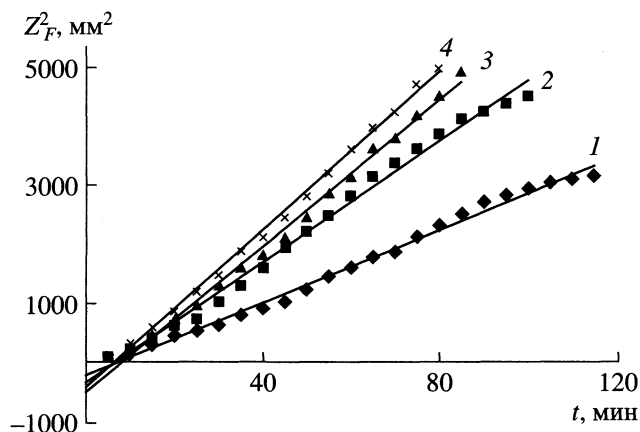


Рис. 3. Зависимости движения фронта (Z_F^2) от продолжительности эксперимента (t) при использовании в качестве подвижной фазы этанола: 1 – традиционная ТСХ с закрытым ламинирующей пленкой сорбционным слоем; 2, 3, 4 – ТСХ ЭОН при напряжении 1, 2,5, 5 кВ соответственно.

Эксперименты с применением электроосмотического насоса для тонкослойной хроматографии (ТСХ ЭОН) выполняли на модифицированной электроосмотической установке для ТСХ ($U = 0-30$ кВ, $I_{max} = 1000$ мкА) с горизонтальной рабочей камерой (см. например [9]). В этом устройстве анодным электродом служила проволока из нержавеющей стали диаметром 1мм, подключенная к источнику напряжения через сопротивление 10 кОм. Катодный электрод располагали на пластинке для ТСХ; в качестве катода – нихромовая проволока толщиной 0.1 мм.

Для ламинирования использовали “пленку для ламинирования” (2 × 80 мкм производства Profi Office, Германия [10]), а ламинирование пластинки проводили на ламинаторе (Prolamic EC 234 фирмы Profi Office, Германия). Боковые части пленки, выходящие за пределы пластинки, обрезают. Срез пластинки герметизировали герметиком (“Момент силикон (прозрачный)”; состав: силиконовый полимер, ацетоксисилан, двуокись кремния, добавки; производство Henkel, Германия). Края пластинки герметизировали с целью превращения пластинки в плоскую колонку и для того, чтобы избежать утечки жидкого элюента из плоской пластинки.

После высыхания герметика (30–60 мин) пластинку помещали в рабочую камеру и подключали напряжение к катоду с помощью зажима. Подачу подвижной фазы (ПФ) осуществляли из резервуара, с помещенным в него анодом, с помощью фильтровальной бумаги (3 слоя).

При контакте пластинки с ПФ начинается движение ПФ, которое происходит под действием капиллярных сил (как в традиционной ТСХ). Как

только фронт ПФ доходит до катода, на пластинку подают напряжение.

Методика обработки полученных результатов. Хроматограммы рассчитаны с помощью видеоденситометра “Сорбфил” (в УФ-области, 365 нм) в программе “Sorbfil TLC Videodensitometer” (Ver 1.7.0.216) производства ЗАО “Сорбполимер”. Используя определяемое в этой программе число теоретических тарелок (N), мы вычислили высоты, эквивалентные теоретической тарелке (ВЭТТ) H , по формуле [2]:

$$H = R_F Z_F / N, \quad (1)$$

где Z_F – определенное расстояние (в наших экспериментах 70 мм), пройденное элюентом от линии старта; R_F – подвижность соединений.

Для расчета графических зависимостей и их построения, а также для вычисления погрешностей эксперимента в этой работе применялась программа Excel из пакета Microsoft Office XP.

Используемые красители, подвижные фазы и пластинки. Исследование проводили на пластинках с силикагелем на полимерной подложке для ВЭ ТСХ (силикагель СТХ-1ВЭ, зернение 8–12 мкм, толщина слоя 100мкм, УФ-индикатор УФ-254), производство ЗАО “Сорбполимер” (Краснодар), размером 100 × 100 мм [12]. В эксперименте использовали фрагменты пластинки размером 50 × 100 мм. Подвижной фазой (ПФ) служили этанол (ректификат) и смесь ацетонитрил 91% (чистый, ТУ 6-09-3534-87) с этанолом 9%, а в качестве сорбатов использовали смесь красителей: родамины В и Ж, эритрозин (ПФ – этанол); родамин Ж, метиловый красный, нейтральный красный (для ПФ: 91% ацетонитрила – 9% этанола).

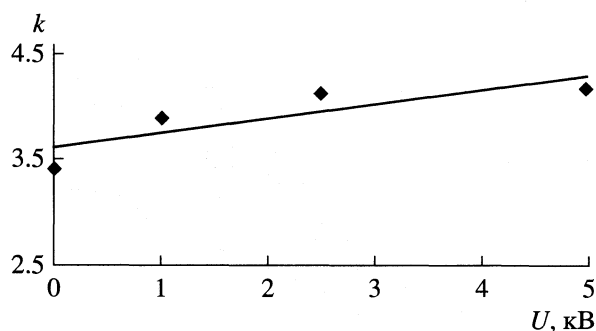


Рис. 4. Зависимость константы скорости (k) от напряжения (U), кВ в случае использования в качестве ПФ этанола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Время эксперимента измеряли не от начала подачи подвижной фазы на пластинку как обычно принято в традиционной ТСХ [2], а на расстоянии 15 мм от края пластинки (местоположение электрода). Это сделано для того, чтобы избежать большой погрешности измерений в начале эксперимента, когда линейная скорость фронта ПФ очень высокая. Показано, что полученные данные хорошо описываются линейной зависимостью вида

$$y = k_i t + a, \quad (2)$$

Таблица 2. Влияние напряжения на изменение подвижности и ВЭТТ в ТСХ при использовании этанола

Условия эксперимента	R_F	q_{R_F}	H , мкм	q_H
Родамин Ж				
Тр	0.26	–	135	–
ТрЗС	0.18	0.69	78	0.58
1 кВ	0.26	1.00	92	0.68
2.5 кВ	0.21	0.81	86	0.64
5 кВ	0.29	1.12	39	0.29
Родамин В				
Тр	0.38	–	61	–
ТрЗС	0.36	0.95	91	1.50
1 кВ	0.45	1.18	122	2.00
2.5 кВ	0.42	1.11	69	1.13
5 кВ	0.42	1.11	60	0.99

Обозначения: Тр – традиционная ТСХ, ТрЗС – традиционная ТСХ с закрытым пленкой сорбционным слоем, 1 кВ, 2.5 кВ и 5 кВ – ТСХ с электроосмотическим насосом (ТСХ ЭОН) при различных напряжениях (при 1, 2.5 и 5 кВ соответственно), R_F – подвижности сорбатов при различных условиях эксперимента, H – ВЭТТ, мкм, q_{R_F} – отношение значений R_F в соответствующих условиях эксперимента к R_F в традиционной ТСХ (R_F ТрЗС/ R_F Тр; R_F 1кВ/ R_F Тр; R_F 2.5кВ/ R_F Тр; R_F 5кВ/ R_F Тр), q_H – отношение значений ВЭТТ в соответствующих условиях эксперимента к ВЭТТ в традиционной ТСХ (H ТрЗС/ H Тр; H 1кВ/ H Тр; H 2.5кВ/ H Тр; H 5кВ/ H Тр).

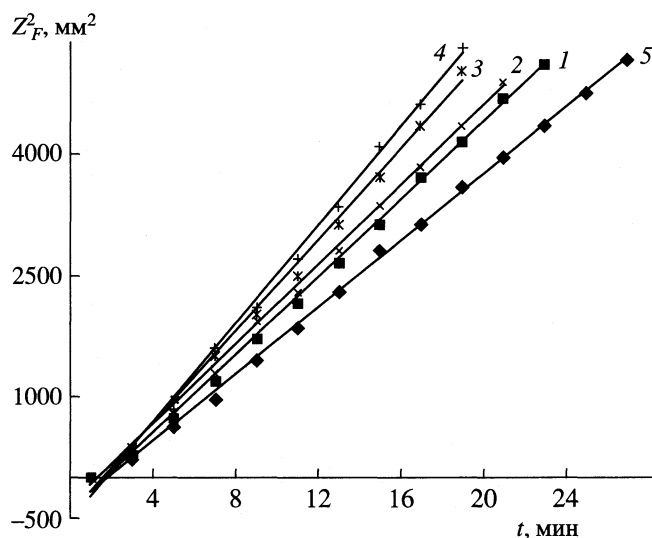


Рис. 5. Зависимости движения фронта (Z_F^2) от продолжительности эксперимента (t) при использовании ацетонитрильной подвижной фазы: 1 – традиционная ТСХ с закрытым ламинирующей пленкой сорбционным слоем, $Z_F^2 = 245t - 256$, коэффициент линейной корреляции $R^2 = 0.9995$; 2 – ТСХ ЭОН при напряжении 2.5 кВ ($Z_F^2 = 249t - 125$, $R^2 = 0.9987$); 3 – ТСХ ЭОН при 5 кВ ($Z_F^2 = 291t - 307$, $R^2 = 0.9977$); 4 – ТСХ ЭОН при 10 кВ ($Z_F^2 = 312t - 340$, $R^2 = 0.9986$); 5 – ТСХ ЭОН при –2.5 кВ ($Z_F^2 = 209t - 211$, $R^2 = 0.9993$).

где $y = Z_F^2$, k_i – константа скорости, Z_F – путь, пройденный вдоль пластинки фронтом подвижной фазы, t – время, за которое фронт элюента проходит определенное расстояние, a – свободный член (начальная ордината).

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость, которая отвечает уравнению (2). По физическому смыслу отрезок a – это квадрат расстояния, от которого фактически начинается рассмотрение движения фронта подвижной фазы в условиях электроосмотического насоса. Нужно отметить, что свободный член, определяемый из уравнения (2) в случаях, когда напряжение не отсутствует (не 0 кВ), имеет значение больше фактического.

Величины k_i (см. уравнение (2)) увеличиваются с ростом напряжения (рис. 4). Зависимость может быть описана следующим эмпирическим уравнением, отражающим зависимость k от напряжения

$$k = a_k U + b_k, \quad (3)$$

где b_k и a_k – постоянные величины.

Представляло интерес рассмотреть изменения величин R_F и ВЭТТ при использовании ламинирующей пленки для получения пластинки с закрытым адсорбционным слоем.

Таблица 3. Влияние напряжения на изменение подвижности и ВЭТТ в ТСХ при использовании ПФ 91% ацетонитрил – 9% этанол

Условия эксперимента	R_F	q_{R_F}	H , мкм	q_H
Родамин Ж				
ТрЗС	0.11	–	27	–
–2.5 кВ	0.09	0.86	25	0.94
2.5 кВ	0.11	1.00	38	1.42
5 кВ	0.13	1.28	29	1.07
10 кВ	0.08	0.73	32	1.51
Метилловый красный				
ТрЗС	0.30	–	26	–
–2.5 кВ	0.28	0.94	50	1.93
2.5 кВ	0.30	0.98	32	1.25
5 кВ	0.33	1.09	31	1.21
10 кВ	0.29	0.95	53	0.65

Обозначения: q_{R_F} – отношение значений R_F в соответствующих условиях эксперимента к R_F в традиционной ТСХ с закрытым пленкой сорбционным слоем ($R_{F-2.5\text{ кВ}}/R_{F\text{ ТрЗС}}$; $R_{F\text{ 2.5 кВ}}/R_{F\text{ ТрЗС}}$; $R_{F\text{ 5 кВ}}/R_{F\text{ ТрЗС}}$; $R_{F\text{ 10кВ}}/R_{F\text{ ТрЗС}}$), q_H – отношение значений ВЭТТ в соответствующих условиях эксперимента к ВЭТТ в традиционной ТСХ с закрытым пленкой сорбционным слоем ($H_{-2.5\text{ кВ}}/H_{\text{ТрЗС}}$; $H_{2.5\text{ кВ}}/H_{\text{ТрЗС}}$; $H_{5\text{ кВ}}/H_{\text{ТрЗС}}$; $H_{10кВ}/H_{\text{ТрЗС}}$). Остальные обозначения см. табл. 2

Пластины ТСХ, ламинированные пленкой, использовали как в традиционном варианте ТСХ, так и в варианте ТСХ с применением электроосмотического насоса (ТСХ ЭОН). Полученные результаты приведены в табл. 2 (ПФ – этанол).

Как следует из приведенных в табл. 2 данных при изменении напряжения от 0 до 5 кВ величины q_{R_F} изменяются для родамина Ж в пределах 0.21–0.29 (0.25 ± 0.04), а для родамина В – 0.36–0.45 (0.40 ± 0.04).

По-видимому, в наблюдаемом относительно большом разбросе (10–20%) величин R_F важную роль играет очень небольшая плохо контролируемая растворимость клея ламинирующей пленки в этаноле; возможно также целесообразно в будущем увеличить площадь используемых электродов, на которых плотность электрического тока достаточно велика. Воспроизводимость величин ВЭТТ хуже, чем величин удерживания, что характерно и для других вариантов хроматографии. Следует, однако, отметить, что при высоких напряжениях (2.5–5кВ) ВЭТТ или имеет такую же величину, что и в традиционном варианте ТСХ (родамин В), или даже эффективность увеличивается в варианте ТСХ ЭОН (родамин Ж).

Таким образом, в варианте ТСХ ЭОН величины R_F близки величинам, получаемым традиционной ТСХ. Для некоторых соединений улучшается эффективность хроматографического процесса. Изучены также особенности хроматографии при

использовании подвижной фазы на основе ацетонитрила (смесь ацетонитрила (91%) и этанола (9%)). Движение ПФ изучали при напряжениях 1, 2.5, 5, 7.5, 10 кВ и без напряжения (для сравнения, т.е. в условиях традиционной ТСХ), а также при измененном направлении электрического тока при 2.5 кВ. Экспериментальные данные, представленные на рис. 5 и в табл. 3, получены по выборке 6, стандартное отклонение по выборке составило от 10–15%.

Следует отметить, что величины k в (2) в случае, когда ПФ – ацетонитрил, также увеличиваются при увеличении напряжения, но уже в меньшей степени. Зависимость в этом случае может быть описана следующей эмпирической зависимостью: $k = 411U - 568$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.9985$.

Разрыва фронта при исследуемых напряжениях не происходило.

Авторы выражают благодарность Отделению химии и наук о материалах РАН за финансовую поддержку работы, а также ЗАО “Сорбполимер” (г. Краснодар, Россия) за предоставление оборудования и пластинок для ТСХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография / Перевод под ред. В.Г. Березкина. М.: Мир, 1981. Т. 1 и 2. 1100 с.
2. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М.: Изд-во при совете по хроматографии РАН, 1999. Т. 1 и 2. 753 с.
3. Высокоэффективная тонкослойная хроматография / Под ред. А. Златкиса, Р.Е. Кайзера. М.: Мир, 1979.
4. Planar Chromatography. A Retrospective View for the Third Millennium / Ed. by Nyiredy Sz. Budapest: Springer, 2001.
5. Poole C.F. The Essence of Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 2003. 925 p.
6. Siouffi A.M. From Thin-Layer Chromatography to High-Performance Thin-Layer Chromatography to Planar Chromatography / Ed. by H.J. Issaq. N. Y.: A Century of Separation Science. M. Dekker, 2002.
7. Berезкин V.G., Buzaev V.V. // J. Chromatogr. A. 1997. V. 758. P. 125.
8. Березкин В.Г., Балушкин А.О. // Докл. АН. 2004. Т. 399. № 3. С. 362.
9. Березкин В.Г., Литвин Е.Ф., Балушкин А.О. и др. // Заводская лаборатория. 2004. Т. 70. № 12. С. 3.
10. Laminating pouches, high gloss. Profi Office GmbH, homepage: www.profioffice-gmbh.de, www.profioffice.com.
11. Nurok D., Koers J.M., Nyman D.A., Liao W. // J. Planar Chromatography. 2001. V. 14. P. 409.
12. Коган Ю.Д., Гольцберг М.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. 47. № 1. С. 123.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183

**ЭФФЕКТЫ НЕИДЕАЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ
ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ. СОРБЦИОННЫЙ
ПОТЕНЦИАЛ И ЕМКОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ**

© 2006 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

E-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2005 г.

С учетом того, что поверхность жидкостей, наносимых на твердый носитель в газо-жидкостной хроматографии, обладает свойствами неидеального шероховатого адсорбента, рассмотрены наиболее важные характеристики поверхности жидкой фазы, образованной неполярными макромолекулами: сорбционный потенциал и сорбционная емкость.

Традиционно идеальными адсорбентами – с энергетически однородной, изотропной и плоской поверхностью – считаются адсорбенты, поверхность которых образована базисной гранью кристаллов графита: графитированная термическая сажа и некоторые другие углеродные материалы. Поверхности, образованные другими веществами – в качестве модификаторов поверхности твердого носителя или самостоятельных неподвижных фаз, как правило, не являются плоскими и/или однородными. Теория таких “неидеальных” адсорбентов развита сравнительно слабо. Систематическое исследование характеристик неидеальных адсорбентов, имеющих большое распространение, в частности, в газовой хроматографии, практически важно и представляет теоретический интерес.

В качестве жидкой фазы в газовой хроматографии используют простые или в разной степени окисленные углеводороды и силаны, представляющие собой линейные или поперечно сшитые макромолекулы. Известно, что в хроматографии реализуются как адсорбционные, так и абсорбционные свойства жидкой фазы. В зависимости от размеров макромолекул, величины поверхностного натяжения и толщины пленки соотношение между этими двумя факторами сорбции меняется, однако в последовательности процессов сорбции молекул сорбата на первом месте стоит адсорбция на границе раздела жидкая фаза – газ. Эта поверхность характеризуется двумя типами шероховатости, проявляющимися в разных эффектах, а также энергетической неоднородностью.

Развиваемая нами теория межатомных взаимодействий (теория обобщенных зарядов [1, 2]) позволяет без использования эмпирических параметров, только на основании стереохимической модели найти потенциал межмолекулярного вза-

имодействия для неполярных макромолекул, энергию сорбции ими малых молекул. Хотя эти результаты можно применить как для взаимодействия на поверхности, так и в объеме, здесь остановимся на энергетических и геометрических свойствах поверхности жидкой фазы.

*Сорбционный потенциал макромолекулы.
Энергетическая неоднородность*

В работе [2] выведено выражение для ван-дер-ваальсового взаимодействия двух жестких фрагментов, которое является потенциалом типа Леннарда-Джонса

$$U = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (1)$$

с параметрами

$$\varepsilon = 4.765 \times 10^{-5} (e^2/a_0)(V_j V_{j'})^{9/14}, \quad (2)$$

$$\sigma = 2^{-1/6} r_m = 5.472 a_0 (V_j V_{j'})^{1/56}, \quad (3)$$

где e – заряд электрона, a_0 – радиус Бора, V_j – электронный объем жесткого фрагмента с индексом j . Электронный объем жесткого фрагмента является суммой электронных объемов составляющих его атомов, а последние определяются как взвешенная сумма электронов внешней оболочки, например, если атомы участвуют в ковалентных связях – в виде линейной комбинации чисел их σ - и π -электронов. Ниже потребуются лишь два значения электронного объема: для атома водорода $V_H = 1$ и для атома углерода в алканах $V_C = 4$.

Для удобства приведем вид параметров потенциала (1) в размерных единицах:

$$\varepsilon = 125(V_j V_{j'})^{9/14} \text{ Дж/моль}; \quad (4)$$

$$\sigma = 0.289(V_j V_{j'})^{1/56} \text{ нм.}$$

Оценим величину электронного объема макромолекулы V_M через ее среднюю плотность ρ_M . Электронный объем ограничен сферой экранирования электронов, обобществляемых в жестком фрагменте, с центром в рассматриваемой точке ван-дер-ваальсового поля. Для предельного случая центра, лежащего на плоской границе полубесконечного тела, электронный объем будет ограничен полусферой, что и подставлено в формулу

$$\rho_M = \rho_e \frac{m_1}{V_1} = \frac{3V_M m_1}{2\pi r_s^3 V_1}, \quad (5)$$

где m_1 , V_1 – масса и электронный объем мономера, r_s – радиус экранирования электронов макромолекулы. Радиус экранирования определяется через энергии ковалентных связей макромолекулы по формуле [1, 3]

$$r_s = e(2\pi a_0 / E_1)^{1/2} \quad (6)$$

где E_1 – энергия ковалентной связи, усредненная по мономеру.

Подставим параметры углеводородов. Масса и электронный объем мономера ($-\text{CH}_2-$) равны $14/N_A = 2.32 \times 10^{-23}$ г и $V_1 = 6$ соответственно. Согласно оценке по (6), радиус экранирования электронов связей углеводорода $r_s \approx 0.36$ нм. Подставив в (5) эмпирическое значение плотности макромолекулы углеводорода (≈ 0.92 г/см³ для полиэтилена), найдем: $V_M \approx 23$. Стандартная адсорбционная энергия макромолекулы углеводорода, согласно (4), для $V_j = V_M$, $V_j = 1$, равна $\overline{U_{0M}} = -0.94$ кДж/моль. Максимальную по модулю энергию взаимодействия двух углеводородных макромолекул, однократно касающихся друг друга, также найдем по выражению (4): $\varepsilon \approx 7.0$ кДж/моль.

Ввиду быстрого затухания с расстоянием, потенциал макромолекулы распределен неоднородно: в узловых точках он растет кратно числу пересекающихся нитей, а на ребрах – близок к среднему значению. Число нитей, пересекающихся на поверхности клубка, равно 2 (оно не может быть равным 3, так как в отличие от внутреннего объема на поверхности отсутствует нить в радиальном направлении). Следовательно, среднее отношение потенциала узла на поверхности к потенциалу ребра (а значит и к среднему потенциалу макромолекулы) равно 2. Таким образом, для сорбционных центров, совпадающих с точками самопересечения макромолекулы углеводорода на своей поверхности, найдем:

$$U_{0M} \approx 2\overline{U_{0M}} \approx -1.9 \text{ кДж/моль}. \quad (7)$$

Из-за экспоненциальной связи коэффициента распределения с энергией сорбции коэффициент распределения молекул на сорбционных центрах

имеет порядок квадрата коэффициента распределения на ребрах макромолекулы. Фактически, это означает, что сорбцией на ребрах можно пренебречь, пока не насыщена емкость сорбционных центров. Под сорбционными центрами следует понимать не только точки касания пар участков макромолекулы, но также (учитывая размеры молекулы сорбата и деформацию макромолекулы под действием силы притяжения к ней) области пространства, где расстояние между скрещивающимися нитями макромолекулы не превышает размеров сорбируемой молекулы.

Полученные оценки сделаны для бесконечной линейной молекулы предельного углеводорода, однако по нашим данным эти цифры хорошо описывают и свойства реальных неподвижных фаз в газовой хроматографии с не очень большими молекулами, например, гексаметилтетракозана (свалана, $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) [4, 5].

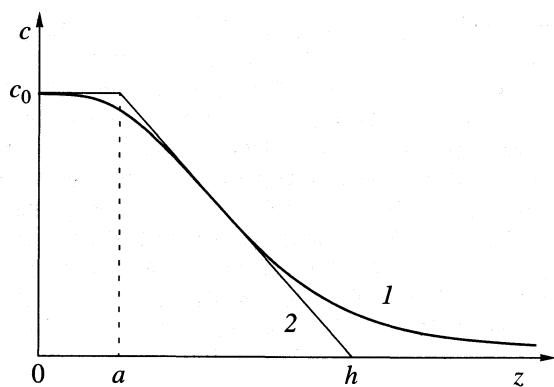
*Удельная поверхность неподвижной фазы
в газо-жидкостной хроматографии.
Грубая шероховатость*

Полезная поверхность адсорбента определяется площадью, которую могут покрыть молекулы адсорбата. Удельную величину полезной поверхности (на единицу объема сорбента) называют еще емкостью адсорбента s_a .

Молекулы (диаметром δ) жидкой фазы, нанесенной тонкой пленкой (толщиной λ) на неподвижный носитель, обычно крупнее молекул адсорбата, поэтому величина полезной поверхности адсорбента зависит от доли испаряющихся молекул, так как на месте испарившихся молекул образуются полости, поверхность которых доступна для адсорбата. Однако в хроматографии в качестве неподвижной фазы используют жидкости с низким давлением насыщенного пара в условиях их эксплуатации, и поэтому образованием пузырьков пара внутри жидкой фазы можно пренебречь.

Представим систему жидкость–пар вблизи межфазной границы, состоящей из двух частей: плотной “подложки” с плотностью, соответствующей жидкости при данных условиях, и “рыхлой” фазы, плотность которой монотонно падает с увеличением расстояния от подложки. В области подложки доступ к молекулам жидкости затруднен, и адсорбция на их поверхности незначительна. Вся адсорбционная поверхность сосредоточена в рыхлой фазе, где предположим полную доступность для адсорбата внешней поверхности молекул жидкости.

Подложка ограничена горизонтальной плоскостью, вертикальную координату которой примем за ноль. Характер зависимости concentra-



Общий вид зависимости концентрации частиц от координаты, нормальной к поверхности жидкости (1), график линейной аппроксимации зависимости (2).

ции частиц в системе от вертикальной координаты отражает график на рисунке.

Аппроксимация, представленная на рисунке, имеет вид:

$$c(z) \approx \tilde{c}(z) = \begin{cases} c_0, & 0 \leq z \leq a \\ c_0 \left(1 - \frac{z-a}{h-a}\right), & a < z \leq h \\ 0, & z > h. \end{cases} \quad (8)$$

Взяв интеграл от этой функции в области ее определения, найдем среднее значение концентрации:

$$\bar{c} = (c_0/2)(1 + a/h). \quad (9)$$

Концентрацию частиц в подложке определим с точностью до коэффициента, отличающего укладку молекул от кубической:

$$c_0 \approx \delta^{-3}. \quad (10)$$

Размер рыхлой фазы (величина порядка h) определяется длиной, на которой возможна корреляция между молекулами жидкости. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия между сферическими молекулами могут приводить к корреляциям длиной около $a \sim \delta$. Из рисунка видно, что при $h = a$ концентрация в точке $z = a$ меняется скачком, как для обычной двухфазной системы со сферическими, или близкими им по форме, частицами. Полезная площадь такой системы, равная площади полусфер, превышает в $\pi/2$ раз плоскую геометрическую поверхность жидкой фазы (т.е. подложки). Для емкости в этом случае найдем:

$$s_a = \frac{\pi \Delta S}{2 \lambda \Delta S} = \frac{\pi}{2 \lambda}. \quad (11)$$

Если молекула представляет собой макромолекулу – цепочку атомов, свернутую в гауссов клубок, то характерная длина корреляции в сре-

де, образованной такими молекулами, намного больше и равна длине цепочки: $h = L$. Это можно объяснить ван-дер-ваальсовым взаимодействием клубков с некоторыми из них, полностью распрямленными. Согласно статистической теории макромолекул для гауссова клубка имеет место связь [6]:

$$L = \delta^2 / l_c = N l_c, \quad N \gg 1, \quad (12)$$

где l_c – куновский сегмент макромолекулы, зависящий от валентного угла и вероятности реализации различных конформаций молекулы, и имеющий порядок длины одного звена цепочки; N – число куновских сегментов, уместяющихся по длине цепочки.

Примем, что минимальная сфера, вмещающая основную массу молекулы, эквивалентна ее внешней (адсорбционной) поверхности. Тогда для полезной площади молекулы запишем

$$S_1 = \pi \delta^2. \quad (13)$$

Полезная площадь рыхлой фазы определяется внешней поверхностью образующих ее молекул. В ее объеме $h \times \Delta S$ содержится $\bar{c} h \Delta S$ молекул. Подставив (9), получим выражение для емкости:

$$s_a = S_1 \frac{\bar{c} h \Delta S}{\lambda \Delta S} = \frac{c_0 h S_1}{2 \lambda} \left(1 + \frac{a}{h}\right). \quad (14)$$

С учетом условия (11), полученного при $h = a$, выполняется равенство:

$$c_0 a S_1 = \pi / 2. \quad (15)$$

Тогда из (14) и (15) следует

$$s_a = \frac{\pi}{4 \lambda} \left(1 + \frac{h}{a}\right). \quad (16)$$

Подстановка (10), (12), (13) и (15) в (16) приводит к формуле:

$$s_a = \frac{\pi(1 + 2\sqrt{N})}{4 \lambda} \approx \frac{\pi \sqrt{N}}{2 \lambda}. \quad (17)$$

Уточним величину N для часто встречающегося случая макромолекулы с вращением (заторможенным или свободным) вокруг связей и тетраэдрическим валентным углом – ~ 110 град. В этом случае куновский сегмент приблизительно в 2 раза длиннее межатомной связи [6], и справедлива оценка:

$$N = N_b / 2, \quad (18)$$

где N_b – число связей в цепочке. Учитывая оценочный характер соотношений (17) и (18), с той же точностью получим простую формулу:

$$\lambda s_a \approx \sqrt{N_b}. \quad (19)$$

Выражение (19) отражает тот факт, что шероховатость поверхности, определяемая как отношение площади полезной поверхности к площади подложки, пропорциональна корню из длины образующих поверхность макромолекул, а в случае *n*-алканов – равна корню из числа СС-связей.

При вычислении времени удерживания в хроматографии, $t_i - t_0 \propto \Gamma_i$, емкость участвует в “комплексе” с константой Генри (K_i) и фазовым отношением ($\kappa = A\lambda$):

$$\Gamma_i = \kappa s_a K_i = A K_i \lambda s_a \approx A K_i \sqrt{N_b}, \quad (20)$$

где Γ_i – коэффициент распределения *i*-го компонента, A – постоянная колонки: обратно пропорциональна диаметру полой трубки в случае капиллярной хроматографии ($A = 4/d$) или межзерновому расстоянию в случае колонки с зернистой загрузкой ($A = 2(1 - \epsilon)/\epsilon r_p$, где r_p , ϵ – соответственно радиус зерен и порозность загрузки).

Таким образом, получены количественные связи сорбционного потенциала и емкости поверхности неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии с длиной и строением ее макромолекул. Рассмотренные эффекты характеризуют основные адсорбционные свойства неподвиж-

ной фазы. В следующем сообщении мы опишем более тонкие эффекты адсорбции, связанные с микроскопическими выступами на поверхности, сопоставимыми с внутренними размерами молекул адсорбата.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32476).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. // “100 лет хроматографии” / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 269.
2. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1813.
3. Долгоносов А.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2216.
4. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. 2001. Т. 377. № 4. С. 488.
5. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник, Госстандарт; ГСССД. М.: Изд-во стандартов, 1978. 192 с.
6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183

**ЭФФЕКТЫ НЕИДЕАЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ
ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ. ПОКАЗАТЕЛЬ
“НЕСВОБОДЫ” И СТЕРИЧЕСКИЙ ФАКТОР МОЛЕКУЛ АДСОРБАТА**

© 2006 г. А. М. Долгоносов, А. Г. Прудковский

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

E-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2005 г.

С учетом того, что свойства поверхности жидкостей, наносимых на твердый носитель в газо-жидкостной хроматографии, отличаются от свойств идеального плоского адсорбента, рассмотрено влияние тонкой структуры поверхности неполярной жидкости – микровыступов, образованных концевыми атомами, на свободу движения и стерический фактор молекулы адсорбата.

Поверхность жидкой фазы в газовой хроматографии характеризуется двумя типами шероховатости, проявляющимися в разных эффектах, а также энергетической неоднородностью. В работе [1] были освещены вопросы энергетической и пространственной неоднородности поверхности жидкой фазы. Здесь мы рассмотрим эффекты тонкой шероховатости поверхности, влияющие на адсорбцию циклических и объемных молекул.

Важнейшей характеристикой адсорбции, определяющей положение пика вещества на хроматограмме, является константа Генри (K). Метод расчета константы Генри был развит нами для адсорбции широкого класса молекул на однофазной поверхности. Выражение для константы Генри мы выводим из известного представления ее в виде статистического интеграла [2, 3] путем интегрирования функции распределения адсорбированных молекул по пространству методом перевала и последующего интегрирования по углам [4]:

$$K = \rho(2\pi/mnX)^{1/2}(e^X - 1) \approx \rho e^X(2\pi/mnX)^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$X = -(U + T\Delta C)/RT = X_{\text{plane}} + \vartheta/2, \quad (2)$$

m и n – показатели степеней потенциала типа Леннарда-Джонса [4, 5]; X_{plane} – значение энергетического параметра в случае плоского адсорбента, U – потенциальная энергия адсорбата в точке равновесия (для адсорбции на макромолекулах см. [1, 4]), ΔC – изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции, R – газовая постоянная, T – температура, ϑ – показа-

тель несвободы – одна из обсуждаемых ниже величин.

Величина ρ – это среднее (равновесное) расстояние между центром адсорбированной молекулы и ядрами атомов поверхности.

По построению, данному на рис. 1, получим:

$$\rho = d/2 + \sqrt{w}/F, \quad (3)$$

где w – площадь, занимаемая молекулой на поверхности адсорбента, F – стерический фактор молекулы – вторая из обсуждаемых в этой работе

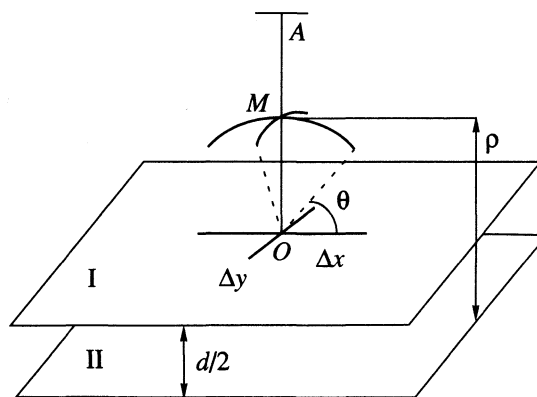


Рис. 1. Схема вычисления равновесного расстояния центра молекулы от ядер атомов поверхности адсорбента: точка O принадлежит ван-дер-ваальсовой поверхности адсорбента (I), отрезок OA – диаметр молекулы, M – центр молекулы, $\Delta y = \Delta x = \sqrt{w}$ – среднее значение проекции главной полуоси молекулы на поверхность адсорбента, θ – средний угол между главным сечением молекулы и поверхностью адсорбента, d – ван-дер-ваальсов диаметр атома адсорбента; II – плоскость ядер.

величин [4, 6, 7]. Стерический фактор неполярной молекулы определяется как:

$$F = \cos \theta, \quad (4)$$

где θ – равновесный угол между главным сечением молекулы и поверхностью адсорбента; главное сечение – это проходящее через центр масс молекулы сечение молекулы максимальной площади.

*Эффект тонкой шероховатости:
надевание циклической молекулы
на выступ поверхности адсорбента*

При адсорбции на шероховатых поверхностях возможно ограничение свободы движения молекул выступами поверхности адсорбента. Такими выступами могут служить, например, атомы водорода, ван-дер-ваальсовы границы которых для связи СН выходят за контуры атомов углерода как сегмент шара радиусом 1.1–1.2 Å и высотой 0.5–0.6 Å. Для достаточно высоких температур перемещение ациклических молекул вдоль поверхности свободно. Ограничение движения топологического характера возникает для циклической молекулы [8]: цикл не может пересечь поверхность выступа (рис. 2).

Возможны два варианта ограничения приповерхностного движения циклической молекулы: когда ограничено движение вдоль “горизонтальных” осей и нет ограничений для вращательных степеней свободы – в этом случае величина ϑ , вычитаемая из полного числа степеней свободы молекулы, равна 2 (состояние 1); когда ограничено и движение вдоль “горизонтальных” осей, и вращения вокруг них – в этом случае $\vartheta = 4$ (состояние 2). Состояния с ограничением по одной или трем степеням свободы не являются устойчивыми из-за изотропии поверхности адсорбента.

Рассматривая статистические аспекты поведения моноциклической молекулы вблизи поверхности с выступами, плотность которых ν , заметим, что производная вероятности попадания цикла на выступ (W) по площади цикла (σ_c) пропорциональна числу незанятых выступов: $dW/d\sigma_c = (1 - W)\nu$, откуда

$$W = 1 - \exp(-\nu\sigma_c). \quad (5)$$

Для молекулы, задержанной выступом, вступает в действие фактор, связанный с ограничением числа ее степеней свободы движения. Степень влияния выступа на движение адсорбированной моноциклической молекулы зависит от соотношения их размеров: для достаточно низких температур, чем больше размер цикла, тем сильнее выступ ограничивает его движение. С другой стороны, движение атомов ациклической части молекулы не испытывает ограничения со стороны выступов, и

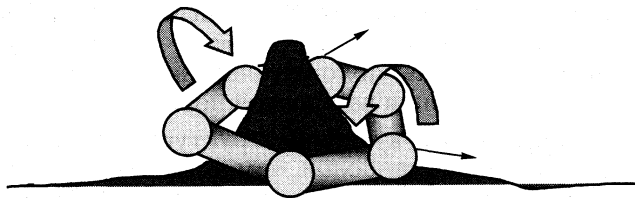


Рис. 2. Ограничение степеней свободы (показаны стрелками) циклической молекулы при взаимодействии с шероховатым адсорбентом.

от таких атомов на атомы цикла передаются импульсы и моменты вращения, снимающие цикл с выступа. Часть молекул (x) из числа попавших циклом на выступ находится в состоянии 1, а другая часть ($1 - x$) – в состоянии 2. Тогда для средней величины ограничения степеней свободы адсорбированных молекул, называемой показателем несвободы, получим:

$$\vartheta = 2W(2 - x). \quad (6)$$

Равновесие двух состояний описывается законом действия масс:

$$(1 - x)/x = \exp(-\Delta G/RT), \quad (7)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса. Величина ΔG имеет вид:

$$\Delta G = (U_1 + fRT/2)\Delta s = U_0\xi + BRT, \quad (8)$$

где U_0 – стандартная энергия адсорбента – потенциальная энергия единичного обобщенного заряда, s – число кинематически независимых частей молекулы; U_1 и f – соответственно потенциальная энергия и число степеней свободы одной такой части. Число f в частных случаях точечной или прямолинейной формы независимого фрагмента молекулы равно 3 или 5 соответственно, а в общем случае протяженной непрямолинейной формы равно 6 (последний случай и положим в основу дальнейших наших оценок).

Найдем параметры (8). Число степеней свободы молекулы складывается из степеней свободы ее атомов. При адсорбции на плоской однородной поверхности молекула теряет поступательные степени, нормальные к поверхности, приобретая взамен колебательные степени, дающие вдвое больший вклад в теплоемкость, так что при адсорбции на однородной плоскости внутренняя энергия молекулы растет. Если поверхность шероховата, то при адсорбции возникают ограничения на перемещение молекулы вдоль нее. Ограничения касаются только циклических молекул, точнее, только атомов, входящих в циклы. Для них возможен запрет сразу на две поступательные степени, направленные вдоль поверхности. Такие атомы вносят отрицательный вклад во внутреннюю энергию молекулы. Атомы же ациклической ча-

сти молекулы не испытывают ограничения на продольное перемещение, поэтому их вклад в энергию молекулы положительный – такой же, как и при адсорбции на плоской поверхности.

В жесткой молекулярной структуре атомы обладают меньшей свободой, чем когда они изолированы. Нами было показано [4, 9], что эквивалентом числа независимых атомов (или частей) в жесткой молекуле является величина:

$$s = \left(\sum m_j \sum V_j / \sum m_j V_j \right)^{3/4} = Q / \left(\sum \mu_j V_j \right)^{3/4} \equiv gQ, \quad (9)$$

где $\mu_j = m_j / \sum m_j$ – отношение массы атома с индексом j к массе молекулы, $Q = \left(\sum V_j \right)^{3/4}$ – обобщенный заряд жесткой молекулы в атомных единицах ($\equiv q/e$, см. [3–5]):

$$g = \left(\sum \mu_j V_j \right)^{-3/4}. \quad (10)$$

Для циклической части молекулы запишем $s_c = gQ_c$, а для ациклической части – $s_a = gQ_a$.

Из сказанного выше следует, что фактором, увеличивающим внутреннюю энергию адсорбированной молекулы (по сравнению с молекулой в газовой фазе), является s_a , а фактором, приводящим к противоположному результату, является s_c .

Поэтому $\Delta G \propto s_c - s_a$, т.е. $\xi = Q_c - Q_a$, $B = \frac{f}{2}(s_c - s_a) = \frac{fg\xi}{2} \approx 3g\xi$, что и подставим в (8):

$$\Delta G = (Q_c - Q_a)(U_0 + 3gRT). \quad (11)$$

Согласно (5)–(7) и (11) найдем:

$$\vartheta = 2[1 - \exp(-v\sigma_c)] \times \left[1 + \frac{1}{1 + \exp(Q_c - Q_a)(U_0/RT + 3g)} \right]. \quad (12)$$

Анализ полученного выражения дает величину “температуры инверсии” $T_1 = -U_0/3gR$, при превышении которой факторы, влияющие на ограничение по вращательным степеням, меняются местами: атомы цикла в отсутствие привязывающей силы способствуют реализации вращательных свобод по продольным осям, а атомы ациклической части имеют те же степени свободы, что и в предыдущем случае. В точке инверсии показатель несвободы для севшей на выступ молекулы равен 3.

Рассмотрим важный случай адсорбции углеводородов на углеводородной фазе. Произведение в показателе экспоненты первой скобки можно оценить следующим образом. На длину СС-связи

(которую обозначим как a) в насыщенном углеводороде приходится два атома водорода, что в пересчете на площадь поверхности конденсированной углеводородной фазы означает $v \approx 2/a^2$. Величину σ_c оценим как площадь правильного n_c -угольника ($n_c \geq 3$ – число атомов в цикле): $\sigma_c \approx \frac{a^2 n_c}{4 \operatorname{tg} \pi/n_c} \approx \frac{a^2 n_c (n_c - 1)}{4\pi}$. (Погрешность последней

аппроксимации не превышает 10%, т.е. не является существенной для наших оценок.) Тогда получим:

$$v\sigma_c \approx n_c(n_c - 1)/2\pi. \quad (13)$$

При подстановке в выражение (10) параметров для мономера углеводорода ($-\text{CH}_2-$) найдем: $g \approx 0.38$. Наконец, согласно [8] (приблизительно, по эмпирическим данным) и более точно – по [5]: $U_0 \approx -1.9$ кДж/моль.

Итак, для показателя несвободы углеводорода, адсорбированного на поверхности углеводородной фазы, получим:

$$\vartheta = 2 \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{n_c(n_c - 1)}{2\pi} \right] \right\} \times \left\{ 1 + \frac{1}{1 + \exp[1.1(Q_c - Q_a)(1 - 210/T)]} \right\}. \quad (14)$$

Приближенное значение температуры инверсии в этом случае 210 К.

Стерический фактор адсорбата как индикатор шероховатости адсорбента

Рассмотрим однородные молекулы, т.е. идеальные объекты, состоящие из одинаковых атомов, соединенных одинаковыми связями. К ним близки, например, углеродные остовы молекул насыщенных углеводородов, поскольку обычно влиянием атомов водорода на ван-дер-ваальсову форму молекулы можно пренебречь. Для расчета стерического фактора однородных молекул весьма эффективным оказался метод, основанный на представлении молекулы ориентированным графом и получении количественной информации о нем в виде вектора длин межатомных маршрутов [10]. Этот метод позволил успешно провести априорный расчет констант Генри и индексов Ковача для широкого круга линейных, разветвленных и циклических углеводородов. Однако он не применим для расчета молекул со смежными циклами. Здесь предлагается общий вариант метода расчета стерического фактора молекулы.

В основе способа расчета стерического фактора жесткой ломаной лежит тот факт, что корреляции движения атомов экспоненциально убыва-

ют с длиной цепи, связывающей атомы [11]. Набор корреляций для каждого атома можно представить в виде вектора, компоненты которого – функция от длины цепочек связей (или маршрутов) между этим атомом и каждым из остальных атомов молекулы. Для всей молекулы набор таких векторов-строк образует матрицу – функцию от матрицы длин маршрутов между атомами. Ниже мы покажем, что свойства этой матрицы (точнее, составленный на ее основе вектор длин межатомных маршрутов) определяют возможности адсорбционного проявления структуры молекулы.

Вектор маршрутов

Для молекулярного графа, содержащего n вершин, определим вектор маршрутов согласно следующим правилам:

1. Граф связан, т.е. между любыми двумя вершинами j и j' имеется связь, проложенная по ребрам графа.

2. Произвольная связь jj' осуществляется $M_{jj'} > 0$ различными маршрутами – несамопересекающимися цепочками ребер графа с концами в вершинах j и j' .

3. Вклад i -го маршрута длиной m (ребер) в мощность связи $w_i \equiv w_{jj'}(m)$ соответствует порядку вершин v_i , через которые он проходит, по формуле:

$$aw_i^{-1} = \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1); \quad (15)$$

$$\ln w_i = \ln a - \sum_{k=1}^{m-1} \ln(v_{ki} - 1),$$

где $k = 1, \dots, m-1$ – номера вершин, через которые проходит маршрут, концевые вершины имеют номера 0 и m ; a – нормировочная константа, которая выбирается из условия равномогности связей для произвольной пары вершин:

$$\sum_{i \in M_{jj'}} w_i = \text{const} = 2. \quad (16)$$

Следовательно

$$a_{jj'} = 2 / \sum_{i \in M_{jj'}} \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1)^{-1} \quad (17)$$

$$w_i \equiv w_{jj'}(m) = 2 \sum_{i \in m_{jj',k=1}} \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1)^{-1} / \sum_{i \in M_{jj',k=1}} \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1)^{-1}. \quad (18)$$

4. Вектор маршрутов содержит $n-1$ компоненту; m -я компонента равна сумме мощностей маршрутов длиной m :

$$b_m = \sum_{j < j'} w_{jj'}(m). \quad (19)$$

Если обозначить все связи (связи – не в химическом, а в топологическом смысле) ребрами, оставив те же вершины, то согласно утверждению 1, такой граф будет полным, число ребер которого равно $n(n-1)/2$, а согласно утверждению 3 суммарная мощность графа – вдвое больше: $n(n-1)$. Отсюда получим выражение для суммы компонент вектора маршрутов:

$$\sum_{m=1}^{n-1} b_m = n(n-1). \quad (20)$$

Связь вектора маршрутов однородной молекулы с ее адсорбцией

Из свойства изотропии давления, возникающего при внедрении участка молекулы в зону отталкивания адсорбента, следует, что площадь контакта молекулы при равновесии линейно связана с площадью ее проекции. В свою очередь, функция распределения адсорбированных молекул по углу, образуемому с поверхностью адсорбента, пропорциональна энергии адсорбции, которая, согласно [12], пропорциональна площади проекции молекулы на поверхность адсорбента. Сочетание этих двух обстоятельств приводит к выводу, важному для учета влияния на адсорбцию формы молекулы [4]:

плотность вероятности контакта с плоским адсорбентом одинакова для любой точки выпуклой поверхности адсорбированной молекулы (“принцип формы”).

Подчеркнем, что при вычислении стерического фактора на результат влияет не весь объем молекулы, а только точки (атомы), способные контактировать с адсорбентом. В случае плоского адсорбента такими точками являются точки выпуклой поверхности молекулы.

Введем понятие “идеально шероховатого адсорбента”. Идеально шероховатый адсорбент определен как адсорбент, одинаково легко соприкасающийся с любым атомом молекулы [13]. При адсорбции молекулы на идеально шероховатом адсорбенте стерический фактор зависит не только от ее формы, но и от внутренней структуры молекулы. Выступы идеально шероховатого адсорбента “прощупывают” весь объем молекулы. Для расчета вектора маршрутов, определяющего величину стерического фактора, в этом случае нужно рассматривать все маршруты, а не только

те, которые проведены между точками выпуклой поверхности молекулы.

Взяв большую выборку столкновений с адсорбентом для молекулы, состоящей из n атомов, получим $n - 1$ группу с различной парной корреляцией последовательно сталкивающихся с адсорбентом атомов: 1-я группа – для пар атомов, связанных маршрутами длиной в одну связь, 2-я – в 2 связи, ..., k -я – в k связей ($1 \leq k \leq n - 1$).

Из принципа формы следует, что частота встречи k -й группы пропорциональна компоненте b_k вектора длин межатомных маршрутов. Таким образом, согласно сделанным выше утверждениям, вероятность того, что между двумя последовательно сталкивающимися с адсорбентом атомами длина маршрута составляет k связей, равна $b_k/n(n - 1)$ (назовем эту вероятность кратко “парной”).

Количество информации о структуре молекул, отображаемое вектором длин межатомных маршрутов, коррелирует с адсорбционными свойствами молекул. Так, если последовательно сталкивающиеся с адсорбентом атомы молекулы связаны коротким маршрутом, то отталкивающий импульс, приобретаемый первым из них, в среднем меньше, чем в случае длинного маршрута между ними. Следовательно, случаи последовательного столкновения с адсорбентом атомов, связанных короткими маршрутами, соответствуют большей адсорбции, чем случаи с длинными межатомными маршрутами.

В работе [7] выведено простое выражение для стерического фактора линейной молекулы, представляющей собой жесткую ломаную с $z = n - 2$ изломами (n – число атомов в молекуле):

$$F = 2^{-z/4}. \quad (21)$$

Если перейти к рассмотрению более сложной молекулы, составленной из длинного линейного участка, содержащего $n - s_0$ атомов, и коротких ответвлений, содержащих s_0 атомов, то в связи с тем, что на форме молекулы наличие коротких ответвлений почти не скажется, получим:

$$\ln F \approx (s_0 - n + 2) \ln 2/4. \quad (22)$$

Обратим внимание, что у вектора маршрутов такой молекулы имеются нулевые компоненты и их число равно s_0 .

Стерический фактор является функцией Грина макромолекулы [11] и поэтому пропорционален произведению парных вероятностей, т.е. он мультипликативен по отношению к компонентам вектора маршрутов. Вектор маршрутов линейной молекулы имеет вид $\{b_k\} = \{2(n - 1), 2(n - 2), \dots, 2\}$. Непосредственным вычислением можно

убедиться, что для линейной молекулы справедливо приближенное равенство:

$$\begin{aligned} \ln F_{\text{lin}} &= \frac{(2 - n) \ln 2}{4} \approx - \sum_{k=1}^{n-1} \ln k! / (n + 2) \equiv \\ &\equiv - \sum_{k=1}^{n-1} \ln \Gamma\left(\frac{b_k}{2} + 1\right) / (n + 2), \end{aligned} \quad (23)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция Эйлера. Обобщив выражения (22) и (23) на произвольную молекулу, представимую однородным графом с вектором маршрутов $\{b_k\}$, получим:

$$\begin{aligned} \ln F \approx \sum_{k=1}^{n-1} \left[\ln k! - \ln \Gamma\left(\frac{b_k}{2} + 1\right) \right] / (n + 2) + \\ + \frac{(s_0 - n + 2) \ln 2}{4}, \end{aligned} \quad (24)$$

где s_0 – число нулевых компонент вектора $\{b_k\}$.

В случае молекул, не однородных по связям и/или атомам, нами было показано [14], что их стерический фактор также описывается выражением (24) при условии, что к вектору маршрутов однородного графа прибавлен вектор-“слово”, характерный для имеющегося в молекуле вида неоднородности.

Шероховатость адсорбента можно калибровать с помощью ряда молекул, содержащих внутренние атомы на разной глубине: изобутан, неопентан, метилпроизводные дифенила и т.п. Тогда характеристика шероховатости будет определяться по отличию вектора маршрутов от идеального (т.е. построенного по вышеприведенным правилам) вследствие исключения тех маршрутов, концы которых не могут контактировать с поверхностью адсорбента. Это отличие может быть найдено экспериментально – по величине константы Генри адсорбции молекулы. Стерический фактор участвует согласно (1), (3), (4) в выражении для константы Генри, т.е. оказывает влияние на хроматографическое удерживание молекулы. По информации такого рода и может быть построена классификация адсорбентов по шероховатости.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32476).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгонос А.М. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
3. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1982.

4. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. // "100 лет хроматографии" / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 269.
5. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1813.
6. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
7. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
8. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. 2001. Т. 377. № 4. С. 488.
9. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2216.
10. Долгоносов А.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 344.
11. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
12. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. 1994. Т. 338. № 6. С. 39.
13. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1281.
14. Долгоносов А.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 2002.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 542.61

ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТИ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА
ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА
АНИОНООБМЕННУЮ ЭКСТРАКЦИЮ ДВУХЗАРЯДНЫХ АНИОНОВ

© 2006 г. В. В. Егоров*, Е. М. Рахманько**, Е. В. Помеленок**, Е. Б. Окаев**

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

**Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 03.08.2005 г.

Определены константы анионообменной экстракции двухзарядных анионов четвертичными аммониевыми солями различного строения. Установлено, что константы обмена существенно изменяются при изменении стерической доступности обменного центра: при обмене анионов небольшого размера наблюдается значительное повышение сродства ионообменника к двухзарядным анионам по сравнению с однозарядными, если же двухзарядный анион имеет большой размер, значения констант обмена могут как увеличиваться, так и уменьшаться, в зависимости от размеров однозарядного аниона. Полученные результаты объяснены особенностями ионной ассоциации одно- и двухзарядных анионов с четвертичными аммониевыми катионами.

Высшие четвертичные аммониевые соли (ЧАС) широко используются как экстрагенты гидрофобных анионов для их экстракционно-фотометрического определения [1–3], а также в качестве электроактивных компонентов мембран ионоселективных электродов [4–6]. До недавнего времени считалось, что строение катиона ЧАС незначительно влияет на селективность анионообменной экстракции. Эта точка зрения была подтверждена многочисленными экспериментальными данными [7] и теоретически обоснована отсутствием у катиона ЧАС каких-либо возможностей к специфическому взаимодействию с обменивающимися анионами. Поэтому, согласно [8, 9], величина константы обмена определяется, в первую очередь, природой обменивающихся анионов, в частности, их энергиями гидратации.

Следует отметить, что наиболее исследованными и часто используемыми являются ЧАС, содержащие четыре длинноцепочечных алкильных заместителя у атома азота [10–12] либо три длинноцепочечных алкильных и один метильный [13–15]. Отличительная особенность таких ЧАС – их невысокая экстракционная способность по отношению к гидрофильным, особенно двухзарядным анионам [7]. Ранее нами было показано, что замена одного длинноцепочечного радикала в катионе ЧАС метильным приводит к возрастанию константы обмена хлорида на сульфат в ~20 раз [16]. Представляло интерес исследовать экстракционное поведение ЧАС с двумя или тремя метильными заместителями у атома азота. Однако осуществлению таких исследований препятствовала недостаточная липофильность ЧАС, содержащих

более одного метильного заместителя, и их чрезвычайно высокая поверхностная активность, приводящая к возникновению устойчивых неэмульгирующихся эмульсий. Поэтому была разработана методика синтеза ЧАС общей формулы $RN^+(C_8H_{17})_n(CH_3)_{3-n}$, где R – сверхлипофильный разветвленный радикал $C_{43}H_{79}O_3$ ((2,3,4-трис-додецилокси)бензил). Наличие в катионе ЧАС такого заместителя обеспечивает достаточную гидрофобность ЧАС, независимо от числа метильных заместителей.

Синтезированные ЧАС оказались также менее поверхностно-активными по сравнению с алифатическими производными октадециламина, содержащими соответствующее количество метильных заместителей, что позволило изучить их обменные свойства. В [17] нами было изучено влияние количества метильных заместителей в катионе ЧАС на селективность обмена однозарядных анионов на однозарядные и показано, что улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС ведет к существенному нивелированию констант обмена. Цель настоящей работы – изучение влияния стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность обмена однозарядных анионов на двухзарядные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

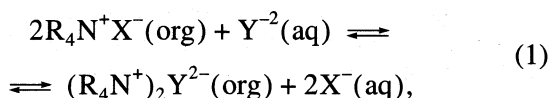
В качестве экстрагентов использовали соли (хлориды или динитрофеноляты) тринилоктадециламмония (I) и ЧАС общей формулы $RN^+(C_8H_{17})_n(CH_3)_{3-n}$, где R – (2,3,4-трис-додецилокси)бензил: $RN^+(C_8H_{17})_3$ – (2,3,4-трис-додецилокси)бензил.

си)бензилтриоктиламмония (II); $RN^+(C_8H_{17})_2CH_3$ – (2,3,4-трис-додецилокси)бензилдиоктилметиламмония (III); $RN^+C_8H_{17}(CH_3)_2$ – (2,3,4-трис-додецилокси)бензилдиметилоктиламмония (IV), $RN^+(CH_3)_3$ – (2,3,4-трис-додецилокси)бензилтриметиламмония (V). Все упомянутые выше ЧАС очищали многократной перекристаллизацией. Они содержали не менее 98% основного вещества, что подтверждалось данными элементного анализа, ПМР-спектроскопии, потенциометрического титрования. Для приготовления динитрофенолятных форм ЧАС толуольные растворы хлоридов ЧАС обрабатывали щелочным водным раствором динитрофенолята натрия. Для приготовления растворов солей обмениваемых анионов использовали реагенты аналитической чистоты (“х. ч.” и “ч. д. а.”) и дистиллированную воду. Все используемые водные растворы подщелачивали до pH ~ 9 раствором аммиака. Для измерения оптической плотности использовали спектрофотометр СФ-26, для потенциометрического определения хлоридов – иономер И-130.

Константы обмена на выбранный в качестве стандартного динитрофенолят-ион определяли методом прямого обмена и методом промежуточного аниона по известной методике [18] в системе вода–толуол при температуре 293 ± 1 К и соотношении объемов фаз 1 : 1. Измерения производили в интервале концентраций ЧАС от 1×10^{-2} до 1×10^{-4} М. В работе [16] показано, что в случае сульфат-иона константа обмена сильно зависит от его концентрации в водной фазе. Поэтому концентрация сульфат-иона была постоянной во всех экспериментах и составляла 0.9 моль/л. Константы обмена для остальных анионов определяли при различных концентрациях обмениваемых ионов в водной фазе. Величины констант обмена, приведенные в данной работе, являются средними из результатов пяти измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с анионообменной реакцией:



концентрационную константу обмена однозарядного иона X^- на исследуемый двухзарядный анион Y^{2-} рассчитывали по уравнению:

$$K_{2X}^{Y^{2-}} = \frac{[(R_4N^+)_2Y^{2-}(org)][X^-(aq)]^2}{[R_4N^+X^-(org)]^2[Y^{2-}(aq)]}. \quad (2)$$

Было обнаружено, что для ЧАС, содержащих одну или несколько метильных групп, концентрационная константа ионного обмена двухзарядных анионов на однозарядные сильно зависит от кон-

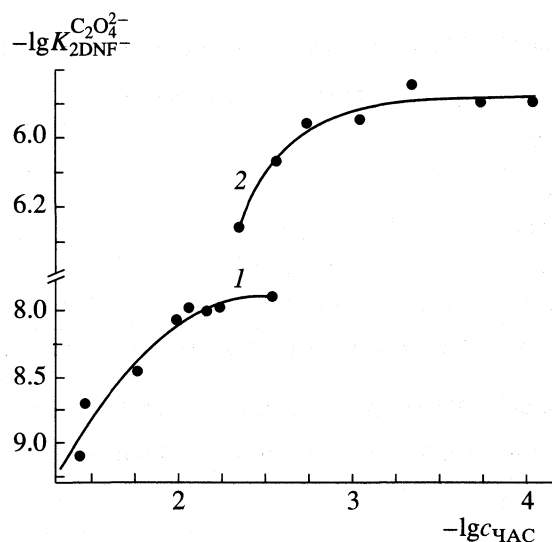


Рис. 1. Зависимость константы обмена динитрофенолят-иона на оксалат-ион от концентрации ионообменника; 1 – IV; 2 – V.

центрации ионообменника в органической фазе. Типичные зависимости приведены на рис. 1. Видно, что константа обмена сильно увеличивается с уменьшением концентрации ЧАС и становится постоянной при достаточно низких концентрациях ионообменника. При этом значения концентраций ионообменника, при которых достигаются предельные значения констант обмена на двухзарядные анионы, уменьшаются с ростом числа метильных групп в молекуле ЧАС. Подобная зависимость может быть объяснена возрастанием степени самоассоциации ЧАС при увеличении числа метильных заместителей в четвертичном аммониевом катионе, что согласуется с данными [19]. В то же время константа обмена однозарядного иона на однозарядный не зависит от концентрации ионообменника. Так, константа обмена $K_{DNF}^{Cl^-}$ остается постоянной при изменении концентрации V от 0.02 до 1×10^{-3} моль/л. Однако в том же концентрационном диапазоне значения констант обмена динитрофенолята на двухзарядные анионы существенно изменяются.

Поэтому были найдены интервалы концентраций ионообменников, в которых константы обмена остаются практически постоянными, и в дальнейшем определение проводили при этих концентрациях ЧАС. Определенные в таких условиях концентрационные константы обмена динитрофенолята (ион кислотного красителя) на двухзарядные анионы (сульфат, тартрат, оксалат и де-

Таблица 1. Значения логарифмов констант обмена динитрофенолята на двухзарядные анионы ($-\lg K_{2\text{DNF}}^{Y^{2-}}$) в системе вода–толуол для анионообменников I–V

Анион	I	II	III	IV	V
Сульфат	14.9 ± 0.3	14.2 ± 0.1	10.9 ± 0.1	8.7 ± 0.2	6.72 ± 0.05
Тартрат	13.8 ± 0.1	13.6 ± 0.2	–	8.0 ± 0.1	6.1 ± 0.1
Оксалат	13.7 ± 0.2	13.4 ± 0.1	–	7.98 ± 0.07	5.93 ± 0.06
Декагидроборат	1.82 ± 0.05	1.77 ± 0.05	0.2 ± 0.2	-0.1 ± 0.2	-0.9 ± 0.2

Примечание. Обозначения ионообменников см. в Экспериментальной части.

Таблица 2. Значения логарифмов констант обмена однозарядных анионов на декагидроборат-ион ($\lg K_{2X}^{B_{10}H_{10}^{2-}}$) в системе вода–толуол для анионообменников I–V

Анион	I	II	III	IV	V
Гидрокарбонат	13.0 ± 0.1	13.0 ± 0.1	12.8 ± 0.2	12.1 ± 0.2	10.5 ± 0.2
Ацетат	13.4 ± 0.1	13.2 ± 0.1	12.5 ± 0.2	11.9 ± 0.2	10.7 ± 0.2
Хлорид	10.3 ± 0.1	10.3 ± 0.2	10.2 ± 0.1	9.6 ± 0.2	8.5 ± 0.2
Бромид	6.9 ± 0.1	7.0 ± 0.1	7.4 ± 0.2	8.0 ± 0.2	7.4 ± 0.2
Нитрат	5.6 ± 0.1	5.9 ± 0.1	6.8 ± 0.2	7.1 ± 0.2	6.9 ± 0.2
Иодид	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.1	3.9 ± 0.2	4.1 ± 0.2	4.2 ± 0.2
Роданид	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.1	3.0 ± 0.2	3.2 ± 0.2	3.4 ± 0.2
Перхлорат	-0.1 ± 0.1	-0.15 ± 0.10	1.5 ± 0.2	1.6 ± 0.2	2.1 ± 0.2
Динитрофенолят	-1.82 ± 0.05	-1.77 ± 0.05	-0.2 ± 0.2	0.1 ± 0.2	0.9 ± 0.2
Пикрат	-7.0 ± 0.1	-7.0 ± 0.1	-5.2 ± 0.2	-4.0 ± 0.2	-3.7 ± 0.2

Примечание. Обозначения ионообменников см. в Экспериментальной части.

кагидроборат), рассчитанные по уравнению (2), приведены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что концентрационные константы обмена двухзарядных анионов на однозарядные сильно зависят от природы

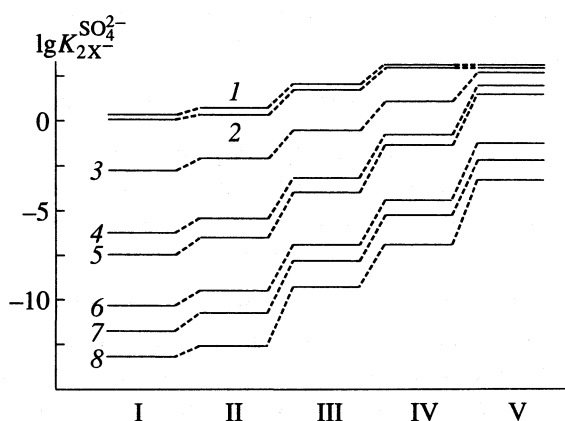


Рис. 2. Зависимости константы обмена однозарядных ионов на сульфат-ион для ионообменников I–V; 1 – ацетат, 2 – гидрокарбонат, 3 – хлорид, 4 – бромид, 5 – нитрат, 6 – иодид, 7 – роданид, 8 – перхлорат.

ЧАС. Для всех исследованных двухзарядных анионов константы обмена на такой крупный липофильный анион, как динитрофенолят, закономерно возрастают с увеличением числа метильных заместителей у атома азота. При этом величина наблюдаемого эффекта зависит от природы двухзарядного аниона: для анионов с высокой локальной плотностью заряда (сульфат, оксалат, тартрат) константы обмена увеличиваются примерно на 8 порядков при переходе от I к V, тогда как для декагидробората, заряд которого сильно делокализован, увеличение константы обмена составляет только 2.7 порядка.

Было установлено, что для таких двухзарядных анионов, как сульфат, тартрат, оксалат, увеличение константы обмена по мере возрастания числа метильных заместителей в катионе ЧАС происходит при обмене на все изученные однозарядные анионы. Это иллюстрируется данными по обмену сульфат-ионов, приведенными на рис. 2. Аналогичные зависимости были получены при обмене однозарядных анионов на оксалат и тартрат.

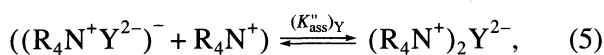
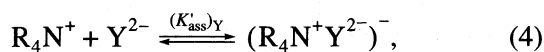
При обмене однозарядных ионов на декагидроборат-ион наблюдается существенно иная картина (см. табл. 2). Для наиболее гидрофильных

анионов (гидрокарбонат, ацетат, хлорид), имеющих небольшой размер, константа обмена уменьшается при переходе от I к V. Для бромида и нитрата константы обмена проходят через максимум. Для наиболее крупных вытесняемых анионов (роданид, перхлорат, динитрофенолят или пикрат) константы обмена закономерно возрастают с увеличением числа метильных заместителей у атома азота.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами. Для однозарядных анионов процесс ассоциации протекает в соответствии с уравнением:



Для двухзарядных анионов процесс ассоциации идет в две стадии:



где $(K_{ass})_X$, $(K'_{ass})_Y$, $(K''_{ass})_Y$ – константы образования ассоциатов по уравнениям (3), (4) и (5) соответственно. Тогда с учетом протекания процессов ассоциации константу обмена однозарядных анионов на двухзарядные можно записать в следующем виде:

$$\lg K_{2X}^{Y^{2-}} = \lg K_{2X}^{Y^{2-}}(\text{ion}) + \lg \frac{(K'_{ass})_Y (K''_{ass})_Y}{(K_{ass})_X^2} \quad (6)$$

Согласно теории Фюосса [20, 21], значения констант ионной ассоциации зависят от зарядов ассоциирующих ионов, их эффективных размеров и диэлектрической проницаемости растворителя:

$$\lg K_{ass} = -2.6 + 243 |z_{An} z_{R_4N}| / \epsilon a + 3 \lg a, \quad (7)$$

где z_{An} и z_{R_4N} – заряды аниона и четвертичного аммониевого катиона; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя; a – параметр ближайшего подхода между ассоциирующими катионом и анионом, Å.

Влияние природы катиона ЧАС на относительную эффективность взаимодействия с одно- и двухзарядными анионами становится понятным из анализа уравнения (7). Согласно [21], в случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, значения параметров ближайшего подхода a между катионом ЧАС и анионом обычно находятся в пределах 4–8 Å. Поэтому в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, к которым относится и толуол ($\epsilon = 2.4$), определяющий вклад в величину константы ионной ассоци-

ации, вносит второе слагаемое уравнения (7). В результате улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС, сопровождаемое уменьшением параметра ближайшего подхода a , должно приводить к возрастанию констант ионной ассоциации. Из уравнения (7) также следует, что при сопоставимых размерах одно- и двухзарядных анионов влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величину первой константы ассоциации катиона ЧАС с двухзарядным анионом $(K'_{ass})_Y$ должно быть гораздо более сильным, чем на величину константы ассоциации с однозарядным анионом $(K_{ass})_X$ вследствие большей величины заряда z_Y .

Кроме того, при использовании ЧАС с четырьмя длинноцепочечными заместителями ионная ассоциация с двухзарядными анионами по второй стадии (см. уравнение (5)) существенно затруднена в силу стерических препятствий. Поэтому улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС должно сопровождаться резким уменьшением параметра ближайшего подхода второго катиона ЧАС с отрицательно заряженным ассоциатом $[ЧАС^+Y^{2-}]^-$. В результате возрастание второй константы ассоциации $(K''_{ass})_Y$ также может оказаться более сильным, чем возрастание $(K_{ass})_X$ для однозарядных анионов, для которых стерическая доступность обменного центра ЧАС в меньшей степени влияет на величину a .

Поскольку параметр ближайшего подхода a является в первом приближении аддитивной функцией радиусов аниона и катиона [22], очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации должно зависеть от размера ассоциирующих анионов. В частности, на примере однозарядных анионов нами было показано, что более сильные эффекты наблюдаются в случае анионов меньшего размера, что в конечном счете обуславливает нивелирование констант обмена [17].

При обмене однозарядных анионов на двухзарядные влияние соотношения размеров обменивающихся ионов на величину результирующего эффекта, т.е. на изменение константы обмена при изменении стерической доступности обменного центра ЧАС, не столь очевидно. В данном случае необходимо принимать во внимание параметры ближайшего подхода для трех различных видов ионных ассоциатов: $ЧАС^+ \dots Y^{2-}$, $(ЧАС^+Y^{2-})^- \dots ЧАС^+$ и $ЧАС^+ \dots X^-$. Также необходимо иметь в виду различие в величинах зарядов ассоциирующих анионов. Влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на селективность обмена однозарядных анионов на двухзарядные в зависимости от размеров обменивающихся анионов, качественно иллюстриру-

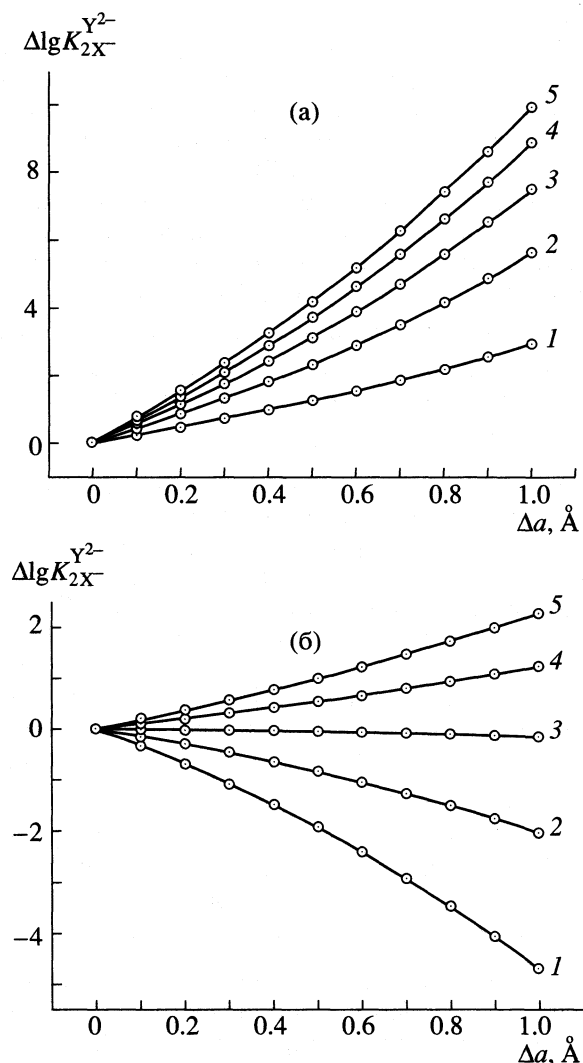


Рис. 3. Результаты численного моделирования изменения логарифмов констант обмена однозарядных анионов на двухзарядные в зависимости от изменения параметров ближайшего подхода. Расчеты выполнены в соответствии с уравнениями (6), (7) при допущении, что изменение стерической доступности катиона ЧАС приводит к изменению значений a для ионных ассоциатов $\text{ЧАС}^+ \dots \text{Y}^{2-}$ и $\text{ЧАС}^+ \dots \text{X}^-$ на одну и ту же величину Δa и к изменению значения параметра a , соответствующего присоединению второго катиона ЧАС, на величину $2\Delta a$. При $\Delta a = 0$ для $\text{ЧАС}^+ \dots \text{Y}^{2-}$ значения параметров $a = 5$ (а) и 7 \AA (б); для $(\text{ЧАС}^+ \text{Y}^{2-})^- \dots \text{ЧАС}^+$ значения $a = 7$ (а) и 9 \AA (б); для $\text{ЧАС}^+ \dots \text{X}^-$ – 4.5 (1), 5 (2), 5.5 (3), 6 (4) и 6.5 \AA (5).

ется расчетными данными, представленными на рис. 3.

Видно, что при сопоставимых размерах одно- и двухзарядных анионов расчетные значения констант обмена закономерно возрастают по мере уменьшения параметра ближайшего подхода (см. рис. 3а). При этом величина наблюдаемого эффекта непосредственно зависит от размеров однозарядных анионов, что согласуется с получен-

ными экспериментальными данными (см. рис. 2). В случае же двухзарядных ионов большого размера (рис. 3б) наблюдается другая картина – для однозарядных анионов небольшого размера ($a < 5.5 \text{ \AA}$) константа обмена уменьшается при уменьшении параметра ближайшего подхода a (т. е. при улучшении стерической доступности обменного центра), для ионов большого размера ($a > 6 \text{ \AA}$) константы обмена закономерно увеличиваются с уменьшением a , что также качественно согласуется с экспериментальными данными, полученными при обмене однозарядных анионов на декагидроборат-анион (см. табл. 2).

Полученные результаты позволяют рассматривать ЧАС с повышенной стерической доступностью обменного центра как ионообменники, селективные к двухзарядным анионам, что имеет большое значение для разработки экстракционных систем с нетрадиционной селективностью и анионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным анионам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гулевич А.Л. Анионообменная экстракция органических анионов. Минск, 2002. 118 с.
2. Castillo E., Grandas M., Cortina J.L. // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 464. № 2. P. 197.
3. Rak'hmanko E.M., Starobinets G.L., Egorov V.V. et al. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V. 335. № 1. P. 104.
4. Kolev Spas D., Sakai Y., Catrall W. et al. // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 413. № 1–2. P. 241.
5. Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1593.
6. Ionofores, Membranes, Mini-ISE, Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland, 1996.
7. Рахманько Е.М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: Дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1994. 141 с.
8. Очкин А.В., Сергиевский В.В. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 9. С. 1451.
9. Шмидт В.С., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 2. С. 454.
10. Abramov A.A., Galunin E.V., Iofa B.Z. // Mendeleev Commun. 2002. № 6. P. 240.
11. Джигарханов М.С.-А., Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 1. С. 14.
12. Рахманько Е.М., Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1980. № 5. С. 9.
13. Межов Э.А., Кучумов В.А., Друженков В.В. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 2. С. 126.

14. *Lin S.-H., Kao H.-C., Huang S.-H., Juang R.-S.* // *J. Chem. Techn. and Biotechn.* 2002. V. 77. № 2. P. 168.
15. *Cerna M., Bizek V., Stastova J., Rod V.* // *Chem. Eng. Sci.* 1993. V. 48. № 1. P. 99.
16. *Рахманько Е.М., Слобода Н.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1993. Т. 38. № 7. С. 1254.
17. *Егоров В.В., Рахманько Е.М., Помеленок Е.В.* // *Весці НАНБ. Сер. хім. навук.* 2005. № 4. С. 5.
18. *Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С.* // *Журн. неорган. химии.* 1978. Т. 23. № 6. С. 1628.
19. *Иванов И.М., Зайцев В.П., Батищева Е.К.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1986. № 1. С. 16.
20. *Fuoss R.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 5059.
21. *Гордон Дж.* *Органическая химия растворов электролитов.* М.: Мир, 1979.
22. *Berns S., Fuoss R.M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 2585.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СОСАЖДЕНИЕМ**

© 2006 г. Р. Г. Романова, Е. В. Петрова

Казанский государственный технологический университет

E-mail: romanova_rg@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2004 г.

Методами дифрактометрии, дериватографии и дифференциально-сканирующей калориметрии исследованы фазовые превращения нанокристаллических алюмоциркониевых оксидов, полученных сосаждением в анодной камере мембранного электролизера. Изучено влияние условий осаждения (рН и температуры) на химический и фазовый состав синтезированных систем.

Современные промышленные носители и катализаторы представляют собой сложные оксидные системы, состоящие из нескольких компонентов и проявляющие свойства, существенно отличающиеся от свойств индивидуальных соединений. В этом ряду перспективными являются алюмоциркониевые оксиды, которые привлекают интерес как гетерогенные катализаторы, а также термостойкие носители и композиционные материалы [1–4].

Известно, что структурные характеристики оксидов преимущественно определяются условиями их синтеза [1–8]. Так, оксид алюминия, синтезированный в высокодисперсном состоянии, в широком интервале температур (до 1073–1273 К), существует в рентгеноаморфном состоянии [2]. После достижения указанных температур и соответствующего увеличения размера частиц чаще всего образуется метастабильная фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (наряду с этой наиболее распространенной метастабильной кристаллической фазой могут образовываться и другие). Стабильная кристаллическая фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ окончательно формируется, как правило, при температурах 1373–1473 К. Диоксид циркония, согласно [1, 3, 4], существует в трех кристаллических модификациях: низкотемпературной моноклинной (*m*) и двух высокотемпературных – тетрагональной (*t*) и кубической (*c*). Однако синтез диоксида циркония в высокодисперсном состоянии приводит к тому, что при комнатной температуре ZrO_2 существует в виде метастабильной тетрагональной модификации (*t*- ZrO_2), и только отжиг при 873–1273 К, сопровождающийся рекристаллизационным увеличением частиц, стабилизирует равновесную моноклинную модификацию. Более того, экспериментально доказано существование критического размера областей когерентного рассеяния кристаллитов, выше которого полностью завершается переход метаста-

бильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную [1]. Кубическая модификация ZrO_2 , имеющая решетку типа флюорита, стабилизируется различными оксидами, а также углеродом, азотом, бором, выделяющимися при окислении карбидов, нитридов и боридов циркония.

Актуальная задача синтеза и применения оксидных систем – исследование факторов, повышающих устойчивость метастабильных состояний. Существуют [1] две основные концепции сохранения оксидов в метастабильном состоянии: первая – связана с размерным (дисперсным) фактором, а вторая, помимо дисперсности, учитывает дополнительный стабилизирующий фактор – присутствие и сохранение воды в кристаллической структуре оксидов до высоких температур.

Перспективным направлением в области получения эффективных носителей и катализаторов является осаждение гидроксидов металлов продуктами электродных реакций с применением мембранной технологии. Ранее [9, 10] было показано, что гидроксиды алюминия, полученные электрохимическим способом, обладают рядом свойств, которые можно регулировать, изменяя параметры осаждения. В то же время закономерности формирования сложных бинарных оксидов при электрохимическом сосаждении изучены мало.

В этой связи представляет интерес исследование фазовых превращений электрохимически сосажденных алюмоциркониевых гидроксидов [9–11] с целью выявления условий, позволяющих синтезировать системы, характеризующейся устойчивостью метастабильных фаз в широком диапазоне температур.

Таблица 1. Условия получения (T , pH) и характеристики образцов АЦГ после сушки при 403 К

№	T , К	pH	ρ_n , г/см ³	Na ₂ O, мас. %	ZrO ₂ : Al ₂ O ₃ : H ₂ O	P , %
1	303	6	0.95	1.89	1 : 0.73 : 7.51	40.15
2	303	6	0.81	1.08	1 : 1.53 : 9.81	38.53
4	303	9	0.81	0.68	1 : 1.53 : 10.3	39.79
5	303	10	0.76	2.68	1 : 1.58 : 8.03	33.05
6	323	6	0.79	2.36	1 : 1.85 : 8.44	32.21
7	323	8	0.97	0.82	1 : 1.31 : 6.73	31.81
8	323	9	0.74	3.64	1 : 1.61 : 8.31	31.13
9	323	10	0.79	2.34	1 : 1.52 : 7.68	32.69
10	343	6	0.96	2.92	1 : 1.31 : 5.93	28.72
11	343	8	0.77	0.51	1 : 1.45 : 7.37	32.70
12	343	9	1.11	3.06	1 : 1.26 : 7.13	33.19
13	343	10	0.93	2.18	1 : 1.41 : 7.08	31.85

Обозначения: ρ_n – насыпная плотность, m – потери при прокаливании образцов при 1123 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соосаждение алюмоциркониевых гидроксидов (АЦГ) проводили в анодной камере мембранного электролизера путем непрерывного дозирования алюмината натрия в раствор ZrO(NO₃)₂. В качестве анода использовали платину, в качестве катода – сталь X18H9T. Для разделения анодного и катодного пространства использовали катионселективную мембрану марки МК-40. Условия осаждения варьировали в диапазоне величин pH от 6 до 10 и интервале температур 303–353 К. После осаждения полученную суспензию подвергали электрохимической очистке от ионов натрия, а также старению в маточном растворе в течение 48 ч. Содержание натрия и алюминия определяли методами пламенной фотометрии и комплексонометрии. Анализ циркония проводили рентгенофлуоресцентным методом на приборе “VRA-20”. Образец предварительно смешивали с инертной подложкой в соотношении 1 : 15 и таблетировали. В качестве инертной подложки использовали борную кислоту марки “х. ч.”. Аналогично готовили стандартные образцы с известным содержанием циркония. Для приготовления стандартов использовали диоксид циркония марки “ос. ч.”. Содержание воды в образцах определяли по результатам прокаливанию при температуре 1123 К.

Синтезированные образцы исследовали методом дифрактометрии на приборе ДРОН-3 в отфильтрованном CuK_α-излучении. Съемку осуществляли по точкам с интервалом 0.05 град и экспозицией 6 и 10 с. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS.

Определение среднего размера областей когерентного рассеяния D оценивали по формуле Семякова–Шеррера [12].

Термохимические исследования проводили с использованием термогравиметрического анализатора “TGS-2” (Perkin-Elmer) и дифференциального сканирующего калориметра DСК-111 фирмы “SETARAM”. Калибровку калориметра проводили по эталонному веществу – индию, марки “ос. ч.”. Величину теплового эффекта удаления воды из алюмоциркониевых гидроксидов рассчитывали по формуле:

$$\Delta H, \text{Дж/моль} = \Delta H_{\text{эТ}} sM / s_{\text{эТ}} \Delta m,$$

где $\Delta H_{\text{эТ}}$ – тепловой эффект плавления индия, Дж; s – площадь пика для анализируемого образца, отн. ед.; M – молярная масса воды; $s_{\text{эТ}}$ – площадь пика для индия, отн. ед.; Δm – потери массы воды в выделенном интервале температур, г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены основные характеристики АЦГ, полученных электрохимическим соосаждением. Как видно из данных табл. 1, состав АЦГ зависит от условий осаждения. Они содержат от 2.44 до 4.18 моль воды в пересчете на 1 моль оксида металла, что в 2–2.5 раза выше, чем для описанных в литературе индивидуальных и сложных гидроксидов, полученных химическим осаждением. Зависимость содержания воды в составе АЦГ от величины pH осаждения имеет экстремальный характер с максимумом при pH 8–9, соответствующим формированию частиц гетерогенной фазы с незаряженной поверхностью. Температура осаждения сильно влияет на состав АЦГ: с повышением температуры от 303 до 343 К содержание воды в составе исследованных образцов снижается в 1.8 раз, при этом влияние температуры при

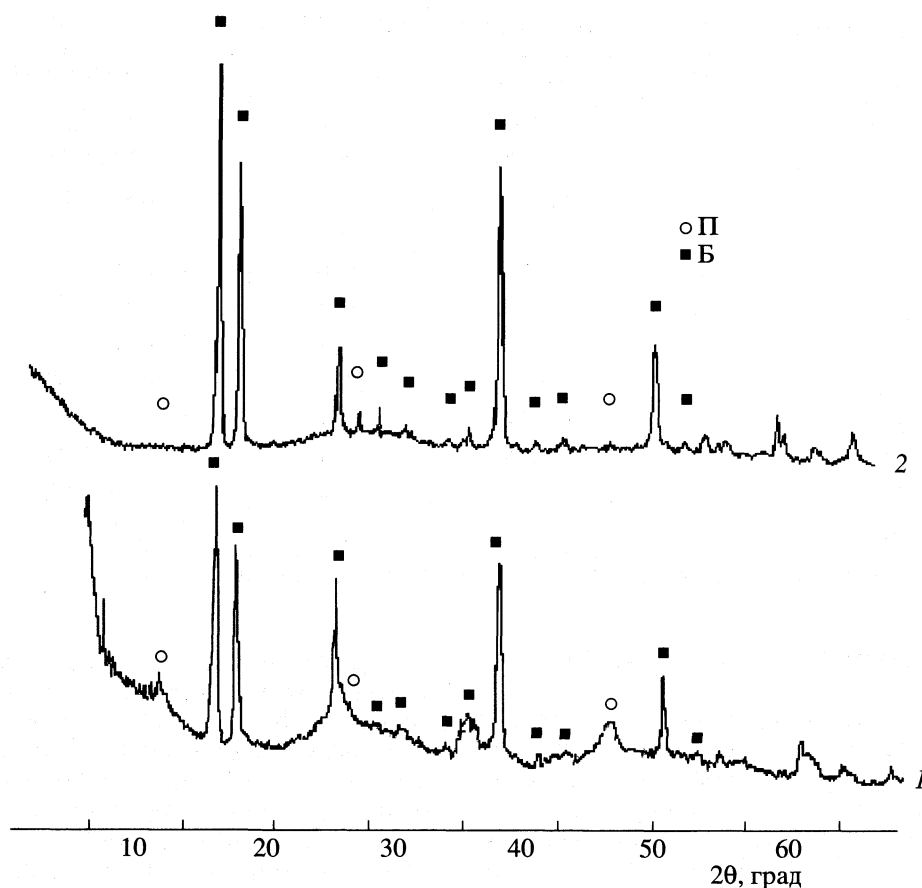


Рис. 1 Дифрактограммы образцов АЦГ № 10 (1) и № 11 (2); П и Б – пики, отвечающие структурам псевдобемита и байерита соответственно.

осаждении в области рН 6 более существенно, чем при рН 10.

Полученные экспериментальные данные показали, что процесс переноса ионов натрия через катионселективную мембрану при осаждении бинарных систем протекает более сложно по сравнению с индивидуальными гидроксидами. Содержание ионов натрия, определяющее степень очистки оксидов, зависит от условий получения (рН и температуры) и изменяется в диапазоне от 0.51 до 4.99 мас. %. При этом обнаружено, что минимальное содержание Na_2O при одновременном максимальном содержании воды в составе АЦГ характерно для образцов, синтезированных при рН 8–9, что соответствует формированию частиц гетерогенной фазы с незаряженной поверхностью.

На рис. 1 приведена характерная дифрактограмма для АЦГ, высушенного при 403 К. Как видно из рис. 1, в области малых углов отражения наблюдается завышенный уровень фона, что указывает на присутствие значительного количества аморфной фазы гидроксидов алюминия и циркония. Этот факт не противоречит данным [13–15], согласно которым, гидроксид циркония в данных

условиях синтеза, как правило, рентгеноаморфен, а гидроксид алюминия может существовать как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях.

Наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы с межплоскостными расстояниями 4.71, 4.37, 3.20 и 2.22, 1.72 Å относятся к структуре байерита. Проведенные расчеты параметров кристаллической решетки показали, что байерит характеризуется моноклинной симметрией с параметрами ячейки $a = 5.062$, $b = 8.671$, $c = 4.713$, $\beta = 90.27^\circ$. Кроме байеритной фазы, во всех исследуемых образцах в большей или меньшей степени обнаружено присутствие псевдобемита, о чем свидетельствуют рефлексы с $d/n = 6.13$, 3.03 и 1.86 Å. Известно, что формирование байерита происходит только в щелочной среде при рН 10 [16]. Аномальное появление байеритной фазы в образцах, синтезированных в слабокислой среде, обусловлено, вероятно, особенностями процесса осаждения, связанными с воздействием направленного электрического поля, препятствующего агрегированию образующихся первичных частиц.

Таблица 2. Результаты термохимических исследований образцов 2–13

№	ΔT_1 , К	Δm_1 , %	ΔT_2 , К	Δm_2 , %	ΔT_3 , К	Δm_3 , %	T_1 , К	T_2 , К	T_3 , К	ΔH_2 , кДж/моль
2	380–455	6.74	455–595	12.7	595–775	8.5	427	576	705	52
4	385–405	3.11	405–595	36.0	595–775	<1	414	573	705	62
5	385–505	6.74	505–595	25.2	595–775	<1	398	574	700	59
7	385–415	2.73	415–595	21.9	595–775	<1	414	574	700	55
8	385–525	5.86	525–575	15.5	575–775	9.2	406	580	703	40
11	295–435	4.6	435–645	21.2	645–775	4.3	346	535	683	–
12	385–465	5.56	465–595	14.0	595–775	12.4	430	577	688	39
13	295–425	4.30	425–615	18.8	615–815	7.1	343	534	680	–

Обозначения: Δm_i – изменение массы в диапазоне ΔT_i ; T_i – температура i -го максимума.

Результаты термохимического анализа, приведенные в табл. 2, подтверждают данные дифрактометрических исследований. Кривые ДТГ и ДСК, полученные для образцов АЦГ, имеют три эндотермических пика различной формы и интенсивности. Как было показано в работе [15], эндотермический эффект в области 393 К при дегидратации гидроксида алюминия обусловлен удалением физически связанной воды. Присутствие в структуре “связанной” воды, которая может перераспределяться в процессе нагрева, может привести к сдвигу эндотермического эффекта в область 433–473 К. Высокотемпературные эндоэффекты в области 703–723 К обусловлены удалением воды из структуры псевдобемита.

Согласно [4], экзотермический эффект кристаллизации метастабильной тетрагональной фазы ZrO_2 регистрируется на термограммах при 723 К. Эффекту кристаллизации, как правило, предшествуют два эндотермических эффекта в областях 393–413 и 543–593 К. Первый эндоэффект обусловлен удалением воды из структуры ксерогеля гидроксида циркония. Наличие второго эндотермического эффекта и его положение во многом определяются природой исходного соединения циркония. Так, например, для диоксида циркония, синтезированного из водного раствора оксихлорида циркония электрохимическим методом, эндоэффект, наблюдаемый в области 593 К, приписывается удалению ионов хлора [4].

На основании анализа полученных экспериментальных результатов в сопоставлении с литературными данными можно предположить, что в процессе термического разложения АЦГ до 393 К удаляется физически адсорбированная вода из ксерогелей гидроксидов циркония и алюминия. Наличие второго эндоэффекта в интервале 455–595 К обусловлено удалением координационно-связанной воды из структуры байерита, сопровождающимся формированием $\eta-Al_2O_3$. В этом же температурном диапазоне происходит дегид-

ратация гидроксида циркония с образованием кубической модификации диоксида циркония. Эндотермический эффект в области 595–775 К связан с дегидратацией псевдобемита в $\gamma-Al_2O_3$. Согласно [4], при 723 К происходит фазовое превращение кубического диоксида циркония в тетрагональный, сопровождающееся экзотермическим эффектом. Таким образом, можно полагать, что третий низкоинтенсивный пик на кривых ДСК при ~700 К – результат наложения двух эффектов, обусловленных дегидратацией псевдобемита и фазовым переходом диоксида циркония.

Представленные на рис. 2 дифрактограммы подтверждают трансформацию структуры гидроксидов при термической обработке в кристаллические фазы t -, c -диоксида циркония и γ - и η -оксидов алюминия. Следует отметить, что, в соответствии с литературными данными и картотекой ASTM (JCPDS), дифрактограммы индивидуальных фаз η -, $\gamma-Al_2O_3$ и t -, $c-ZrO_2$ характеризуются набором дифракционных максимумов, большинство из которых имеют одинаковое угловое положение. Наиболее характерные рефлексы высокой интенсивности для диоксида циркония кубической сингонии проявляются при 49 и 59 град, для тетрагональной – при $2\theta = 30$ град, а η - и $\gamma-Al_2O_3$ – при 35, 45 и 66 град. Как видно из рис. 2, для всех исследованных алюмоциркониевых систем после прокаливания при 823 К наблюдались четко выраженные рефлексы, характерные для кубической и тетрагональной фаз диоксида циркония, а также рефлексы фаз η - и $\gamma-Al_2O_3$. Прокаливание при температуре 1023 К в течение 2 ч (рис. 2) не приводит к значительным изменениям в фазовом составе алюмоциркониевых оксидов. Дальнейший отжиг при 1273 К (рис. 2) не вносит видимых изменений в дифрактограммы; в образцах по-прежнему устойчивы метастабильные фазы t - и c -диоксида циркония и γ -оксида алюминия.

Исключение составляет лишь образец № 1, синтезированный при 303 К и рН 6, в котором

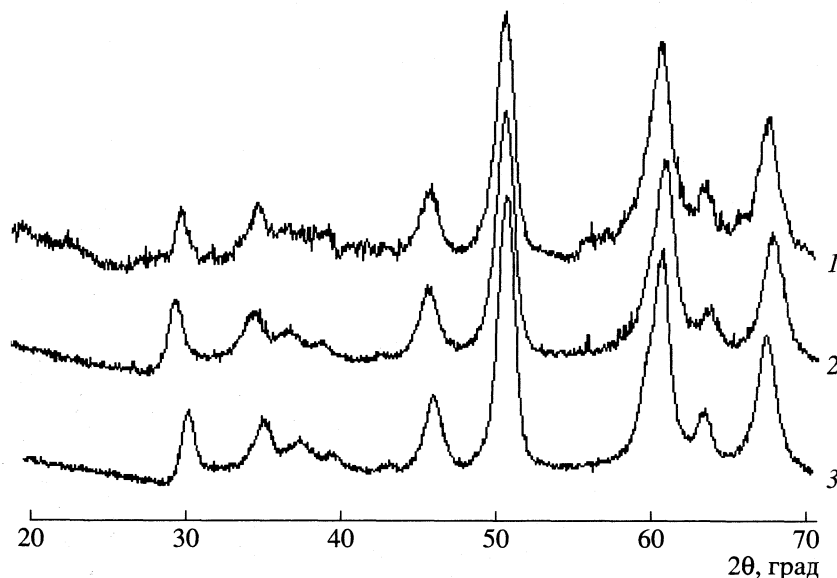


Рис. 2. Дифрактограммы АЦО № 12 после прокаливания при различных температурах: 1 – 823, 2 – 1023, 3 – 1273 К.

присутствует значительное количество аморфной фазы вплоть до 1023 К. И лишь после прокаливания при 1273 К на дифрактограмме наблюдаются рефлексы, характерные для фаз t -, c - ZrO_2 и γ - Al_2O_3 . Как следует из табл. 1, этот образец отличается соотношением оксидов алюминия и циркония, а также высоким содержанием в нем воды. Согласно [1], присутствие и сохранение воды в структуре высокодисперсных оксидов до высоких температур является дополнительным фактором, стабилизирующим неравновесные фазы. Удержание воды в гидрофильных системах до высоких температур происходит, по-видимому, по двум причинам: 1) развитая поверхность в высокодисперсных системах (в этом случае связь в системе вода–твердая оксидная фаза носит физический (адсорбция, капиллярная конденсация) характер); 2) “встраивание” воды в структуру гидрофильного оксида.

Известно, что величина D определяется химической природой вещества и способом его получения. Широкий температурный интервал устой-

чивости метастабильных состояний – признак образования высокодисперсных частиц. Результаты расчета D для образцов алюмоциркониевых оксидов приведены в табл. 3.

Авторами [3] было установлено, что метастабильные фазы ZrO_2 устойчивы до тех пор, пока величина D не достигает некоторого критического значения ($\sim 230 \pm 20$ Å), выше которого устойчивой становится только моноклинная модификация. Значения D при температурах образования фаз t - и c -диоксида циркония и η - и γ -оксида алюминия представлены в табл. 3, из которой следует, что с ростом температуры прокаливания величина D изменяется незначительно. На основании анализа представленных данных можно сделать вывод, что для алюмоциркониевых оксидов уже на ранних стадиях отжига достаточно быстро формируются устойчивые метастабильные фазы ZrO_2 и Al_2O_3 .

Известно [3], что процесс легирования ZrO_2 добавками оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий к радиусу иона циркония, ведет к стабилизации симметричных стабилизированных высокотемпературных модификаций (тетрагональной или кубической) диоксида циркония, которые представляют наибольший интерес для функционального использования. Повышенная стабильность тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония также может быть связана с встраиванием алюминия в структуру диоксида циркония с образованием твердых растворов. В данном случае, встраиваясь в структуру ZrO_2 , алюминий выступает в роли дополнительного стабилизатора. Подобный стабилизирую-

Таблица 3. Значения D для образцов АЦГ, прокаленных при 1273 К

№	D , Å	№	D , Å	№	D , Å
1	223	6	162	10	132
2	163	7	141	12	141
4	129	8	146	13	151
5	157	9	157		

Примечание. Для образца № 12 при температуре прокаливания 823 и 1023 К значение $D = 152$ и 137 Å.

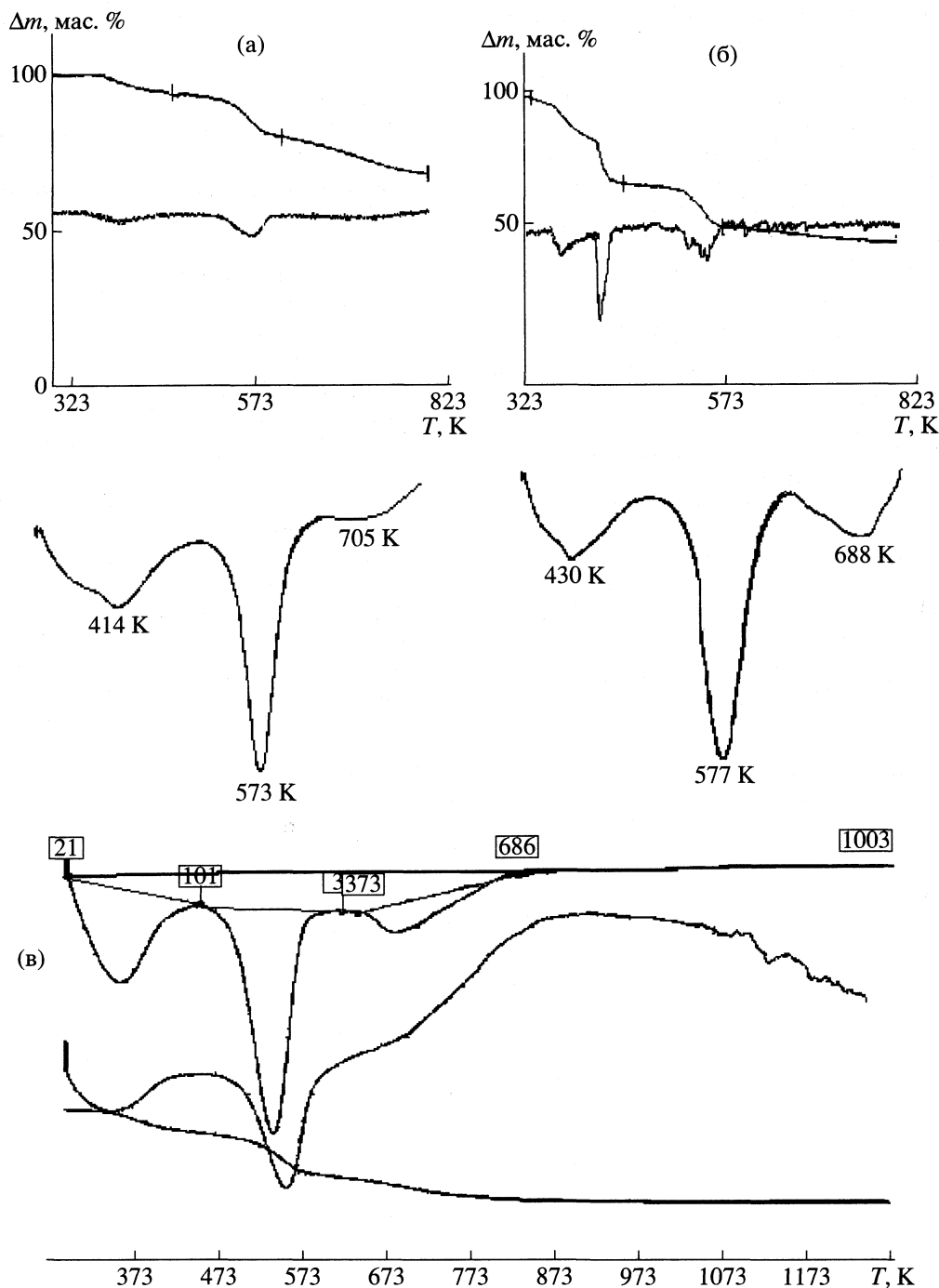


Рис. 3. Дериватограммы и ДСК-кривые алюмоциркониевых гидроксидов образцов № 4 (а) и № 12 (б); в – кривые ДТГ, ДТА и ТГ для образца № 2.

щий эффект ранее был отмечен авторами [4] для оксида иттрия. Как видно из данных табл. 3, алюмоциркониевые оксидные системы, полученные электрохимическим соосаждением и прокаленные при 1273 К, имеют средний размер областей когерентного рассеяния меньше критического и находятся в метастабильном состоянии, характеризую-

щимся одновременным присутствием структур t -, c - ZrO_2 и η , γ - Al_2O_3 .

Таким образом, алюмоциркониевые оксиды, полученные электрохимическим соосаждением в анодной камере мембранного электролизера, характеризуются высокой устойчивостью метастабильных фаз в широком интервале температур,

что обусловлено особенностями процесса получения, приводящего к образованию высокодисперсных оксидов с развитой поверхностью. Электрохимическая предыстория получения образцов определяет возможность “встраивания” воды в структуру образцов, а также вероятность образования частиц гетероядерной фазы, что способствует формированию упорядоченных кристаллических структур и тормозит процесс фазового превращения в стабильное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синицкий А.С., Кецко В.А., Пентин И.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 3. С. 484.
2. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Л.: Наука, 1970. 372 с.
3. Олейников Н.Н., Муравьева Г.П., Пентин И.В. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 5. С. 754.
4. Каракчиев Л.Г., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. и др. // Там же. 2003. Т. 48. № 10. С. 1589.
5. Bellotto M., Rebours B., Euzen P. // Materials Science Forum. 1998. V. 278–281. P. 572.
6. Tanabe K. // Mater. Chem. and Phys. 1985. V. 13. № 4. P. 347.
7. Butler E.P., Drennan V. // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. V. 65. № 10. P. 474.
8. Hei T.C., Zhou Y. // Mater. Chem. and Phys. 1990. V. 25. № 3. P. 269.
9. Lamberov A.A., Liakumovich A.G., Romanova R.G., Gibadullin I. Kh. // J. Mol. Catalysis. A: Chem. 2000. V. 158. P. 475.
10. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 3. С. 472.
11. Романова Р.Г., Ламберов А.А., Петрова Е.В. // Журн. прикладной химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1642.
12. Рентгенографический и электроно-оптический анализ / С.А. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Уч. пособие для вузов. 4-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
13. Шкрабина Р.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1293.
14. Иванова А.С. // Журн. прикладной химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1790.
15. Иванова А.С., Литвак Г.С., Мороз Э.М. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1990. Вып. 5. С. 62.
16. Красий Б.В., Андрущенко Л.Н. // Журн. прикладной химии. 1988. Т. 61. № 4. С. 752.

УДК 541(14+64)+546.774'221

ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИКО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2006 г. Б. М. Румянцев*, Т. С. Журавлева*, С. Б. Бибииков*, А. С. Голубь**,
Н. Д. Лененко**, Ю. Н. Новиков**

Российская академия наук

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва*

***Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

E-mail: rum@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 19.05.2005 г.

Фотопроводящие наноконпозиты получены с использованием метода монослоевого диспергирования кристаллического дисульфида молибдена и совмещения образующихся наночастиц с различными полимерными матрицами (*p*- и *n*-типа, а также непроводящими). По сдвигу спектров поглощения при изменении концентрации наночастиц MoS₂ обнаружено, что эти частицы проявляют квантово-размерный эффект, определяемый эффективностью их стабилизации, существенно зависящей от типа полимерной матрицы. При исследовании фотоэлектрической чувствительности пленок *n*-композитов на основе полиметилфенилсилоксана, модифицированного электронным акцептором 2,4,7-тринитрофлуороеноном, установлено, что стабилизированные в этой матрице наночастицы дисульфида молибдена проявляют акцепторные свойства с энергией сродства $E_a > 2$ эВ (в согласии с тем, что для пленок композитов на основе *p*-проводящего поли-*N*-эпоксипропилкарбазола, допированного дифенилгидразоном *n*-диэтиламинобензальдегида (эффективным донором), происходит усиление собственной фоточувствительности *p*-матрицы в полосе ее поглощения ($\lambda < 400$ нм)). Для наиболее крупных частиц дисульфида молибдена с поглощением в области $\lambda > 600$ нм, образующихся в этой матрице при содержании MoS₂ > 2 мас. %, выявлено ослабление акцепторных свойств, что приводит к снижению чувствительности и квантового выхода фотогенерации дырок и к захвату их в ловушки. Обсужден механизм фотогенерации носителей тока, включающий фотоперенос электрона с образованием электрон-дырочных пар.

Фотопроводящие полимерные наноконпозиты представляют интерес для использования в структурах записи и отображения оптической информации, в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии и других оптоэлектронных устройствах [1–3]. Особенно перспективны композиты фотопроводящих полимеров с наночастицами неорганических полупроводников, в которых достигается наиболее высокая эффективность первичного разделения зарядов на развитой границе раздела полимер–полупроводник [4]. Наблюдаемый для наночастиц квантово-размерный эффект [5] позволит варьировать спектральные характеристики пленок композитов, а увеличение силы осциллятора – повысить поглощение.

Наиболее подробно исследованы оптоэлектронные характеристики таких систем с участием наночастиц CdS и CdSe [4]. Другими перспективными неорганическими полупроводниками для таких полимерных систем, по нашему мнению, являются дихалькогениды металлов VI группы, Дейст-

вительно, спектр поглощения MoS₂ простирается от УФ- до ближней ИК-области (1040 нм) и перекрывается со значительной частью спектра солнечного излучения [6]. Показано, что в фотоэлектрохимических ячейках с использованием MoS₂ и WS₂ удается получить высокую эффективность преобразования солнечной световой энергии в электрическую (до 10–15%), высокий выход фотогенерации заряженных носителей тока и высокую стабильность к фотокоррозии [6]. Кроме того, для наночастиц MoS₂ обнаружен и исследован квантово-размерный эффект, который выражается в сильном коротковолновом сдвиге спектра поглощения и люминесценции при уменьшении размера наночастиц [5, 7].

В настоящей работе изучены фотогенерационные характеристики полимерных композитов с участием частиц дисульфида молибдена, полученных новым методом монослоевого диспергирования [8]. В качестве матриц использовались различные полимеры – непроводящие и проводящие (*p*- и *n*-типа) с введенными активными добав-

ками для более эффективного транспорта и сбора фотогенерированных носителей заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дисперсный MoS_2 получали путем монослоевого диспергирования (расслаивания) интеркаляционного соединения LiMoS_2 в воде (1 г/л) при ультразвуковой обработке [8] с последующим осаждением частиц MoS_2 в кислой среде (рН 2), центрифугированием и промывкой водой. Для получения пленок композитов частицы MoS_2 суспендировали в водном или органическом растворителе, смешивали с раствором полимера в том же растворителе и наносили на проводящие стеклянные подложки (ITO, SnO_2) методом полива с последующей сушкой при 100°C в течение 5 ч.

Для приготовления композитов использовали раствор поливинилового спирта (P_1) в воде (непроводящая полимерная матрица), поли-N-эпоксипропилкарбазол (P_2) с добавкой 40 мас. % N,N'-дифенилгидразона *n*-диэтиламинобензальдегида (Д) в ацетонитриле (*p*-проводящая матрица) и раствор полиметилфенилсилоксана с 2,4,7-тринитрофлуореноновыми фрагментами в боковой цепи (P_3 -Т) [9] в среде ацетонитрил-тетрагидрофуран (*n*-проводящая матрица). Толщина пленок обычно составляла 1–4 мкм, а при определении длины пробега заряженных носителей – варьировалась от 0.5 до 10 мкм.

Фотоэлектрическую чувствительность S и квантовый выход фотогенерации заряженных носителей β измеряли электрофотографическим методом при зарядке поверхности пленок в поле положительного (или отрицательного) коронного разряда. Величину β определяли по скорости начального спада потенциала dU/dt ($t = 0$), индуцированного возбуждающим светом с интенсивностью I ,

$$\beta = k(dU/dt)_{t=0} [dI\lambda P_{\text{погл}} f(l/d)]^{-1}. \quad (1)$$

Здесь k – коэффициент, учитывающий диэлектрическую постоянную пленки, геометрические размеры и размерности всех величин; d – толщина пленки; λ – длина волны падающего света; $P_{\text{погл}}$ – доля поглощенной световой энергии (с учетом отражения и рассеяния света); $f(l/d)$ – эффективность сбора генерированных носителей, $l = \mu E\tau$ – путь, проходимый носителем с подвижностью μ за время жизни τ в направлении электрического поля E (дрейфовая длина). Если $l \gg d$, то $f(l/d) = 1$ (полный сбор носителей), и величина β не зависит от толщины слоя d . Значение S определяли по величине экспозиции, необходимой для снижения начального потенциала пленки $U(t = 0)$ в 2 раза (экспозиция полуспада потенциала $H = It_{1/2}$) при фиксированной величине $U : S = H^{-1} [\text{м}^2/\text{Дж}]$ ($U = \text{const}$). Последнее условие учитывает

обычно наблюдающуюся полевую зависимость S и β для полимерных пленок. Ошибка измерения S составляет 5–10%, β – 20%. Тип носителей заряда и фотопроводимости определяли из сравнения фотоэлектрической чувствительности (ФЭЧ) при положительной (S^+) и отрицательной (S^-) зарядке освещаемой поверхности в условиях неоднородного возбуждения образца сильно поглощаемым светом.

При интегральном возбуждении использовали галогенную лампу КГМ-100-12 с тепловыми и стеклянными светофильтрами. Максимальная интенсивность возбуждения на поверхности образца составляла $I = 10\text{--}20 \text{ Вт/м}^2$. При монохроматическом возбуждении использовали ртутную лампу среднего давления ДРК-120 и монохроматор МДР-2.

Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра Specord.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Композиты с непроводящей матрицей $\text{P}_1 + \text{MoS}_2$. Обнаружено, что наибольшую временную устойчивость проявляют суспензии MoS_2 в воде и ацетонитриле, меньшую – в тетрагидрофуране, ацетоне и спирте. Спектры поглощения пленок композитов $\text{P}_1\text{--MoS}_2$, полученных из водных растворов, при разных концентрациях наночастиц ($c = 2\%\text{--}100 \text{ мас. \%}$) приведены на рис. 1 (кривые 1–3). Спектры поглощения с $c \leq 40 \text{ мас. \%}$ сдвинуты в коротковолновую область по сравнению со спектром пленки MoS_2 . При $c = 40 \text{ мас. \%}$ появляется дополнительное плечо в области 500–800 нм. Согласно [5, 7], за коротковолновое поглощение ответственны наночастицы с размером $r < 3 \text{ нм}$, а более крупные ($r > 3\text{--}5 \text{ нм}$) поглощают также и в длинноволновой области. Появление длинноволновой полосы указывает на укрупнение наночастиц в результате их агрегирования. Слабая фотоэлектрическая чувствительность ($S \sim 10^{-3} \text{ м}^2/\text{Дж}$, $U = 20 \text{ В}$) обнаружена для образцов с $c < 3 \text{ мас. \%}$ при интегральном возбуждении светом лампы накаливания.

n-Проводящие композиты ($\text{P}_3\text{-T}$) + MoS_2 . В отличие от пленок $\text{P}_1 + \text{MoS}_2$, концентрационное изменение формы спектров пленок на основе $\text{P}_3\text{-T}$ выражено гораздо слабее, и длинноволновый край поглощения не превышает 600–650 нм в диапазоне $c = 0\text{--}20 \text{ мас. \%}$ (рис. 1, кривые 4 и 5). Это свидетельствует о меньшем среднем размере частиц MoS_2 вследствие их эффективной стабилизации в матрице $\text{P}_3\text{-T}$.

На рис. 2 приведена зависимость $S_\lambda^-(c)$ при неоднородном возбуждении ($\lambda = 366 \text{ нм}$). Для пленок композитов с MoS_2 наблюдается немонотонная зависимость $S^-(c)$: с изменением c от 0 до 6 мас. %

величина S^- снижается более чем в 10^2 раз, а при дальнейшем увеличении c от 6 до 20 мас. % наблюдается ее рост (рис. 2). Общий характер зависимости $S_\lambda^-(c)$ сохраняется и в случае приведения величин $S_\lambda^-(c)$ к одинаковым значениям начального потенциала зарядки $U = 100$ В (см. рис. 2, кривая 2). Сама полимерная матрица P_3 -Т обладает электронной проводимостью, связанной с наличием акцепторных Т-фрагментов в боковой цепи и значительной собственной ФЭЧ (S^-) (рис. 2, кривые 1, 2 при $c = 0$).

На рис. 2 (кривая 3) показано также концентрационное изменение начального потенциала зарядки пленок U , определяемого величиной темновой проводимости пленок σ_T . Изменение $U(c)$ с ростом c немонотонно. При $c = 6 - 7$ мас. % наблюдается максимум $U(c)$, соответствующий минимальному значению σ_T . Для $c > 7$ мас. % величина потенциала U существенно снижается (соответственно σ_T возрастает). Близость значений концентраций, соответствующих экстремальным величинам зависимостей S^- и σ_T , указывает на то, что стабилизированные наночастицы MoS_2 влияют на подвижность электронов и их дрейфовую длину, а не на эффективность фотогенерации.

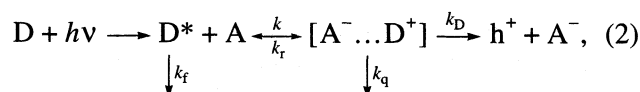
Снижение подвижности электронов с ростом c от 0 до 6 мас. % свидетельствует о том, что стабилизированные наночастицы MoS_2 являются глубокими центрами захвата электронов с более высокой энергией сродства E_a , чем у Т-фрагментов полимера ($E_a = 2.0$ эВ) [9]. Некоторый рост величин S_λ и σ_T при $c > 7$ мас. % (рис. 2) может быть связан с образованием альтернативной транспортной сети при достаточно высоком содержании наночастиц. Аналогичная немонотонная зависимость проводимости, обусловленная подвижностью дырок, наблюдалась в пленках композитов с двумя донорами, отличающимися потенциалами ионизации [10]. Сильные акцепторные свойства наночастиц MoS_2 можно объяснить высоким удельным содержанием поверхностных состояний, связанным с большой удельной поверхностью наночастиц.

p-Проводящие композиты ($P_2 + D$) + MoS_2 . Спектр поглощения пленок композитов ($P_2 + D$) + MoS_2 включает полосу поглощения матрицы $P_2 + D$ (250–450 нм) и полосу поглощения частиц MoS_2 ($\lambda > 400$ нм) (рис. 3, кривые 5–7). С ростом концентрации MoS_2 наблюдается общее увеличение поглощения. Усиление длинноволнового поглощения ($\lambda > 600$ нм) свидетельствует о появлении крупных частиц MoS_2 уже при $c \geq 2\%$. В коротковолновой области повышение концентрации MoS_2 приводит к усилению поглощения пленок как за счет поглощения частиц, так и за счет рассеяния света на крупных кластерах, число которых увеличивается с ростом c .

Исследование ФЭЧ (рис. 3, кривые 1–4) и квантового выхода фотогенерации заряженных носителей тока β (рис. 4, кривые 1–6) при положительной зарядке освещенной поверхности показало, что максимальные значения этих величин (до $S^+ = 100$ м²/Дж и $\beta = 2 \times 10^{-2}$, $U = 6 \pm 1$ В) наблюдаются при возбуждении в полосе поглощения матрицы (250–450 нм) (рис. 3, кривые 1–3). При этом спектральные зависимости $S^+(\lambda)$ и $\beta(\lambda)$ при разных c подобны аналогичным зависимостям для самой матрицы $P_2 + D$ (рис. 3, кривая 1). С ростом c (при $c < 2$ мас. %) величины S^+ (рис. 3) и β увеличиваются без изменения формы спектральной зависимости. Эти факты, по-видимому, свидетельствуют о том, что введение добавки MoS_2 при $c < 2$ мас. % приводит к усилению собственной ФЭЧ активной *p*-матрицы за счет появления новых центров генерации. Такое усиление вряд ли может быть связано с рассеянием возбуждающего света на крупных частицах MoS_2 . Действительно, при $c = 0$ и $D_\lambda \geq 0.5$ (рис. 3, кривая 5) поглощение образца составляет $P = 1 - 10^{-D} \geq 66\%$, и любое увеличение оптической плотности не может увеличить поглощение более, чем на 34% (100–66%). Поскольку $S \sim P$, то и возрастание ФЭЧ с ростом концентрации не может быть более 34%, что не соответствует экспериментальным данным (рис. 3, кривые 2 и 3).

Исследование спектральной зависимости ФЭЧ полимерной матрицы $P_2 + D$ и чистого P_2 (рис. 3, кривые 1 и 4) показывает, что она обусловлена фотогенерацией свободных носителей (дырок) при возбуждении донорных транспортных центров – карбазолильных фрагментов P_2 и частиц D .

При добавлении наночастиц MoS_2 , обладающих выраженными акцепторными свойствами, с концентрацией $c \leq 2$ мас. % при возбуждении в полосе поглощения матрицы наблюдается увеличение квантового выхода фотогенерации дырок β (рис. 4, кривые 2–6). Такое увеличение может быть связано с прямым фотопереносом электрона от возбужденного донора D^* к акцепторной частице MoS_2 (А) с образованием соответствующей электрон-дырочной пары (ЭДП) $[A^- \dots D^+]$:



где k_r – константа излучательной гибели D^* , k – константа фотопереноса электрона, k_r , k_q , k_D – константы геминальной рекомбинации, безызлучательной гибели и термополевой диссоциации ЭДП.

Оценка энергии Гиббса при $I_D = 6.8$ эВ (или $I_{P_2} = 7.4$ эВ), $E_a > 2$ эВ, энергии поляризации среды зарядами $(P_e + P_h) \approx 3$ эВ [11], кулоновской энергии в ЭДП $W_k(r_0) < 0.2$ эВ (при радиусе ЭДП

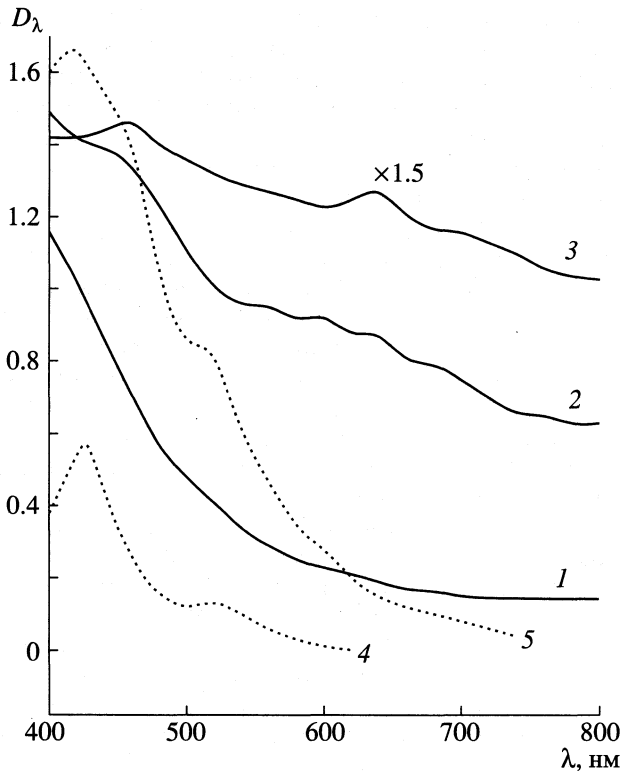


Рис. 1. Спектры поглощения пленок композитов $\Pi_1 + \text{MoS}_2$ из водного раствора (1–3) и n -композитов ($\Pi_3\text{-T}$) + MoS_2 из раствора в ацетонитриле (4 и 5) для различных концентраций MoS_2 (c , мас. %): 1 – 2, 2 – 40, 3 – 100, 4 – 8, 5 – 20.

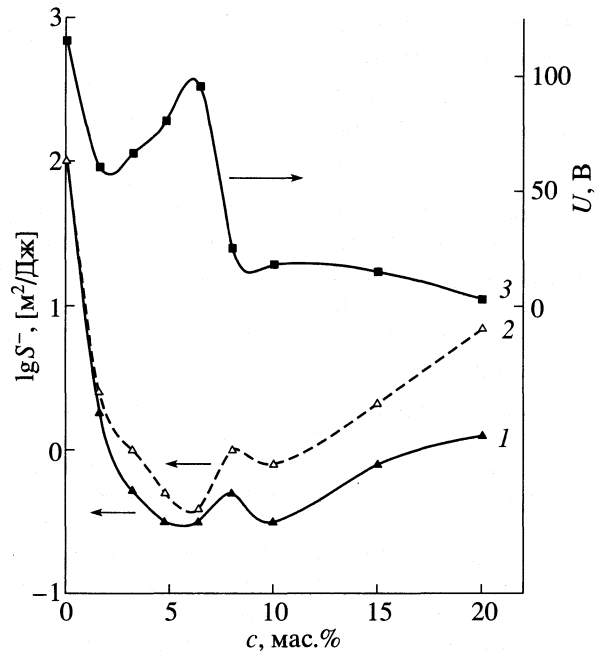


Рис. 2. ФЭЧ пленок n -композитов ($\Pi_3\text{-T}$) + MoS_2 при отрицательной зарядке освещенной поверхности S_λ^-

($\lambda = 366$ нм) (1); величина S_λ^- ; приведенная к постоянному значению потенциала зарядки $U = 100$ В (2) и максимальный потенциал зарядки пленок U (3) от концентрации MoS_2 .

$r_0 > 3$ нм) и энергии возбуждения $E_b(h\nu) > 2.7$ эВ подтверждает эффективность такого процесса:

$$\Delta G = I_D - E_a - (P_e + P_h) + W_k(r_0) - E_b(h\nu) < 0.$$

Согласно схеме (2), квантовый выход фотогенерации определяется скоростью фотопереноса электрона $k[A]$:

$$\beta = \{k[A]/(k[A] + k_f)\}P(E, T), \quad (3)$$

где $P(E, T) = k_D/(k_D + k_{T\text{эф}})$ – вероятность термополевой диссоциации ЭДП, $k_{T\text{эф}} = (k_f k_f)/(k_f + k[A]) + k_q$. Из (3) следует, что при $k[A] \ll k_f$ величина $\beta \sim [A]$, что согласуется с экспериментом (рис. 4, кривые 2–6).

Для пленок композитов и матрицы $\Pi_2 + \text{D}$ наблюдаются полевые зависимости величины $\beta(E) \sim E^n$ ($n = 1.0\text{--}1.2$) (рис. 5). Это свидетельствует о том, что в обоих случаях лимитирующей стадией фотогенерации действительно является термополевая диссоциация ЭДП, в которой электрон локализуется на частице акцептора, а дырка подвижна благодаря прыжкам по органическим донорным частицам полимерной транспортной матрицы. При этом диффузия дырки зависит от электрического поля E и температуры T . Анализ полевых зависимостей $\beta(E)$ для полимерной матрицы в достаточно широком диапазоне напря-

женности электрического поля E (рис. 5, кривые 4, 5, 7) в рамках теории Онсагера позволил оценить радиус ЭДП: $r_0 = 4.5 \pm 0.5$ нм.

Аналогичный характер полевых зависимостей $\beta(E)$ для пленок композитов (рис. 5, кривые 1–3, б) позволяет предположить, что величина r_0 в этом случае имеет то же значение. Отсюда следует, что независимо от сорта акцепторных частиц радиус ЭДП определяется термализацией подвижных дырок при почти точечной локализации электронов. Такой характер гибридной ЭДП может быть связан как с достаточно глубокой локализацией электронов на уровнях поверхностных состояний частиц MoS_2 , так и с малым размером этих частиц, обладающих эффективными акцепторными свойствами ($r < r_0$). Отличие в области низких полей ($E < 10^4$ В/см) связано со снижением дрейфовой длины носителей для пленок композитов (рис. 5, кривые 1–3). Проверено, что полевые зависимости $\beta(E)$ для пленок матрицы $\Pi_2 + \text{D}$ (рис. 5, кривые 4 и 5) не связаны с неполным сбором генерированных носителей (см. (1)): дрейфовая длина дырок в матрице $l > 10$ мкм, что больше толщины использованных пленок ($d = 1.0\text{--}4.0$ мкм). Этот вывод в соответствии с (1) получен путем измерения величины $\beta(E)$ для пленок p -матрицы различ-

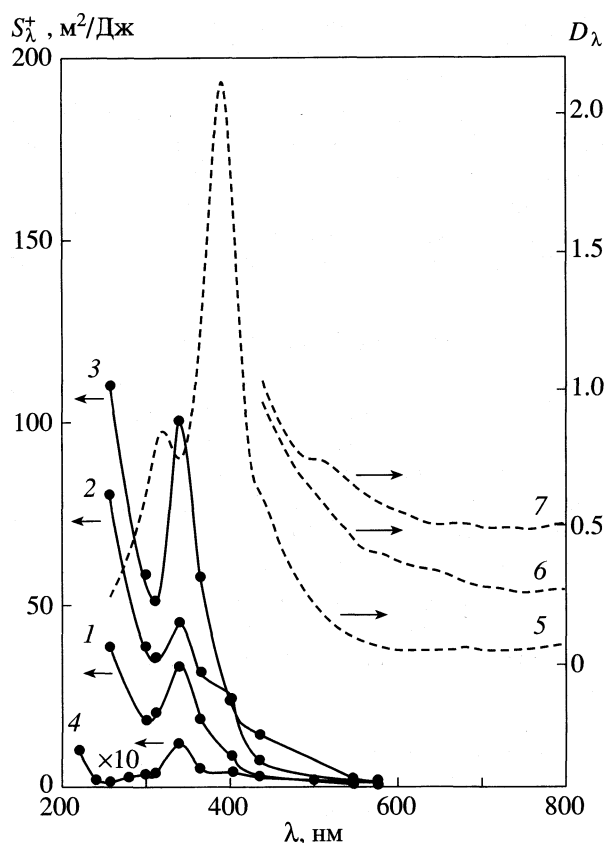


Рис. 3. Спектральная зависимость ФЭЧ при положительной зарядке освещенной поверхности S_{λ}^{+} (1–4) и спектры поглощения пленок p -композигов $(\Pi_2 + \text{D}) + \text{MoS}_2$ (5–7) для различных концентраций MoS_2 (c , мас. %): 1 – 0, 2 и 6 – 3, 3 – 2, 4 – чистый Π_2 , 5 – 1, 7 – 4. Начальный потенциал зарядки $U = 6 \pm 1$ В.

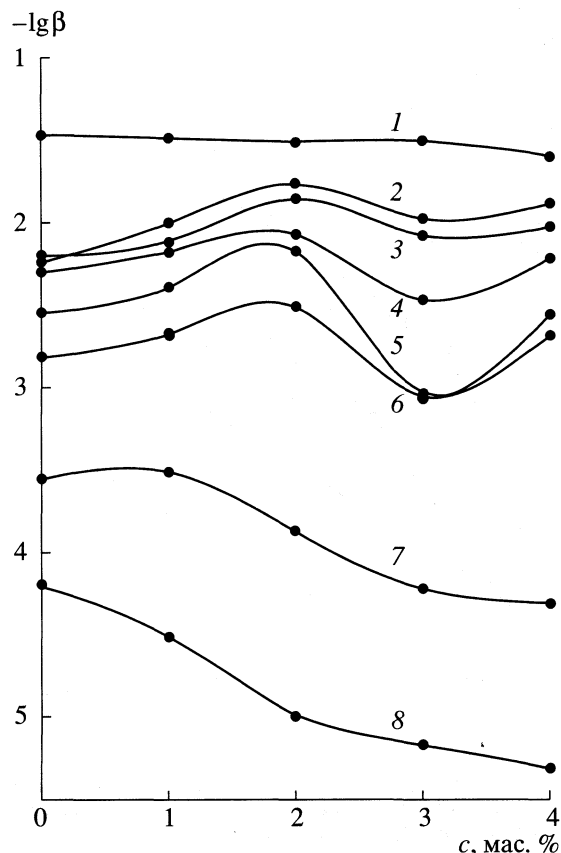


Рис. 4. Квантовый выход фотогенерации заряженных носителей β для пленок p -композигов $(\Pi_2 + \text{D}) + \text{MoS}_2$ при положительной зарядке освещенной поверхности от концентрации MoS_2 при различных значениях $\lambda_{\text{возб}}$: 1 – 257, 2 – 340, 3 – 300, 4 – 312, 5 – 366, 6 – 403, 7 – 450–600, 8 – 600–800 нм. Начальный потенциал зарядки $U = 6 \pm 1$ В.

ной толщины (от 0.5 до 10 мкм) при неоднородном возбуждении сильнопоглощающим светом.

С ростом концентрации MoS_2 (при $c > 2$ мас. %), приводящим к агрегированию наночастиц, наблюдается замедление роста ФЭЧ и снижение величины β (рис. 4). При этом также уменьшается дрейфовая длина l заряженных носителей в электрическом поле, что подтверждается наблюдением остаточного потенциала и усилением полевой зависимости $\beta(E)$ в малых полях (рис. 5). Остаточный потенциал возникает в результате захвата генерированных дырок на уровне с более низким потенциалом ионизации по сравнению с транспортными центрами матрицы. Отсюда следует, что увеличение размера наночастиц приводит к ослаблению их акцепторных свойств, связанному со снижением удельного содержания поверхностных состояний.

При возбуждении пленок композигов в длинноволновой области ($\lambda > 450$ нм) величины ФЭЧ и β существенно снижаются для всех c : более, чем

на порядок в сине-зеленой области (450–600 нм) (до $S^+ = 0.2\text{--}2.0$ м²/Дж и $\beta = (0.2\text{--}2.0) \times 10^{-3}$, $U = 6 \pm 1$ В) и более, чем на 2 порядка в красной и ИК-областях спектра (до $S^+ = 0.01\text{--}0.15$ м²/Дж и $\beta = (0.1\text{--}1.7) \times 10^{-4}$, $U = 6 \pm 1$ В) (рис. 4). При этом, хотя ФЭЧ и поглощение пленок композигов возрастают с ростом c , максимальное значение величины β (при $c = 0\text{--}1$ мас. %) не превосходит, а значения для остальных $c (>1$ мас. %) существенно ниже соответствующих значений для самой матрицы ($c = 0$) в этой спектральной области (рис. 4, кривые 7, 8). Таким образом, наличие крупных кластеров MoS_2 с поглощением в длинноволновой области, которые появляются при $c \geq 2$ мас. % (рис. 3, кривые 6 и 7), не приводит к возрастанию квантового выхода фотогенерации, по-видимому, вследствие захвата дырок на глубокие уровни кластеров.

В длинноволновой области слабое поглощение и ФЭЧ p -матрицы, вероятнее всего, обусловлены образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) в основном состоянии между донор-

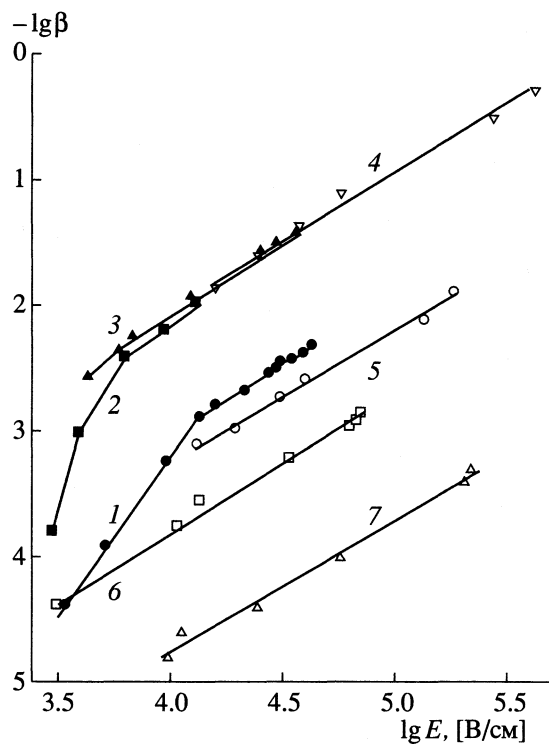


Рис. 5. Полевые зависимости квантового выхода фотогенерации заряженных носителей β для пленок p -композигов ($\text{P}_2 + \text{D}$) + MoS_2 при положительной зарядке освещенной поверхности для различных концентраций MoS_2 (с, мас. %): 1 – 1, 2 – 3, 3 и 6 – 2, 4, 5 и 7 – 0; $\lambda_{\text{возб}} = 257$ (2–4), 366 (1, 5), 400–600 (6), 700–800 нм (7).

ными частицами и акцепторной примесью $\text{A}(\text{O}_2)$, образующейся при темновом и фотоокислении карбазолилсодержащих полимеров [12]. Полевые зависимости $\beta(E)$ в длинноволновой области для пленок композитов и матрицы (рис. 5, кривые 6 и 7 соответственно) подобны и отличаются

только величиной, определяемой начальным выходом ЭДП, процессами захвата и рекомбинации носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов”), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32886 и № 05-03-33052) и МНТЦ (проект 2207).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borsenberger P.M., Weiss D.S. // Photoreceptors for Xerography. N. Y.: Marcell Dekker, 1998. P. 12.
2. Давиденко Н.А., Иценко А.А. // Журн. теорет. и эксперим. химии. 2002. Т. 38. № 2. С. 84.
3. Huynh W.U., Dittmer J.J., Teclerian N. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 115326.
4. Henglein A. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1861.
5. Khairutdinov R.F., Rubtsova N.A., Costa S.M.B. // J. Luminescence. 1996. V. 68. P. 299.
6. Kam K.K., Parkinson B.A. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 463.
7. Peterson M.W., Nenadovic M.T., Rajh T. et al. // Ibid. 1988. V. 92. P. 1400.
8. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 138.
9. Пашкин И.И., Школьник М.И., Евин И.А. и др. Полисилоксан для сенсibilизации органических электрофотографических слоев: А. с. 976 421 СССР // Б. И. 1982. № 43.
10. Pfister G., Grammatica S., Mort J. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1360.
11. Поун М., Свенберг Ч. // Электронные процессы в органических кристаллах / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. Т. 2. С. 291.
12. Pfister G., Williams D.J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 6. P. 2416.

УДК 541.124/127:542.853/855

О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ПРОБОЕ ЖИДКОСТИ

© 2006 г. М. А. Маргулис, О. Б. Овчинников, И. М. Маргулис

ФГУП “Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 07.07.2005 г.

Экспериментально показано, что лазерный пробой жидкости инициирует в ней химические реакции, вызванные образованием в искре радикалов и возбужденных частиц. Обнаружено, что под действием лазерного пробоя в воде осуществляется расщепление молекул воды и растворенного в воде азота, что приводит к образованию HNO_2 и HNO_3 , а в водном растворе FeSO_4 осуществляется реакция окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Предположено, что механизм процесса аналогичен установленному при действии ионизирующих излучений, а также при химическом действии кавитации, возникающей при распространении мощных ультразвуковых волн (такой механизм химического действия лазерной искры предложено называть косвенным). Определен энергетический выход продуктов этих реакций, величина которого приблизительно такого же порядка, как и для окислительно-восстановительных звукохимических реакций. Показано, что под действием лазерного пробоя в воде инициируется цепная реакция стереоизомеризации малеиновой кислоты в фумаровую, которая катализируется микроколичеством алкилбромидов. Установлено, что энергетический выход образовавшихся молекул фумаровой кислоты в лазерной искре на ~5 порядков выше, чем выход продуктов описанных выше окислительно-восстановительных реакций в лазерной искре.

При прохождении луча лазера достаточно высокой мощности через фокусирующую линзу в газе или в жидкости вспыхивает искра в области фокуса. Это явление назвали оптическим пробоем. При этом в жидкости возникают пульсирующие пузырьки – лазерная кавитация. Лазерный пробой в среде во многом близок по природе к электрическому пробоем. При оптических частотах для пробоя газов требуются огромные напряженности электрического поля в световой волне – $\sim 10^8$ – 10^9 В/м [1], а для пробоя в очищенной жидкости – еще на несколько порядков выше. При лазерном пробое в жидкостях, содержащих большое число микропузырьков, пробивные напряженности, естественно, значительно снижаются.

Химическое действие лазерного излучения обычно связывают с возникновением фотохимических реакций. Отличием лазерно-химического действия от обычного фотохимического является возникновение многоквантовых процессов, обусловленных образованием высокой концентрации возбужденных частиц [2] (в классических фотохимических процессах осуществляются одноквантовые процессы). В данной работе излагаются результаты изучения химического действия лазерного пробоя на воду и водные растворы, при котором наблюдаются дополнительные отличия лазерно-химических процессов от фотохимических.

Существует несколько способов создания в жидкости низкотемпературной плазмы, например, с помощью высоковольтного разрядника в

жидкости создают дуговой разряд [3]. Другой широко распространенный способ – создание в жидкости кавитации – колебаний пузырьков, например, при прохождении мощных ультразвуковых волн. При деформации и расщеплении кавитационных пузырьков на их поверхности образуются нескомпенсированные электрические заряды, вследствие чего возникают высокие электрические напряженности и соответственно микроразряды [4]. Электрический разряд внутри пузырька приводит к возбуждению, ионизации и диссоциации присутствующих в пузырьке газов и паров жидкости. При создании кавитации в специальных условиях возможен другой механизм образования низкотемпературной плазмы: при очень интенсивных колебаниях одиночного неподвижного сферического пузырька (single bubble), пульсирующего в поле ультразвуковой (УЗ) волны, его сильное сжатие приводит к разогреву парогазовой смеси до температур более 10^4 К. Однако при обычной, многопузырьковой кавитации сильного сжатия пузырьков не происходит, и возникновение плазмы обусловлено электрическими микроразрядами внутри пузырьков [4, 5].

Оптический пробой жидкости во многом аналогичен электрическому пробоем, он осуществляется в результате попадания микропузырьков в фокальную область, где создается электрическая напряженность, превышающая критическую. Оптический разряд обладает характерными особенностями, отличающими его от описанных выше.

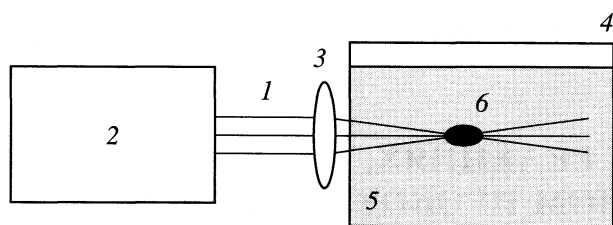


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Пояснения в тексте.

Для подвода оптической энергии к плазме не нужны конструктивные элементы: электроды, волновод и т.д. Оптическое излучение транспортируется световым лучом непосредственно через среду, поэтому лазерную искру можно зажечь в любом месте, вдали от каких-либо поверхностей. Продукты реакции при этом получают чистыми, свободными от загрязнений.

Еще одна особенность такого рода плазмы – очень высокая температура в лазерной искре (15000–20000 К) даже в стандартных условиях, существенно более высокая, чем в других видах разрядов (в дуговом разряде – 10000 К, при многопузырьковой УЗ-кавитации ионы имеют температуру ниже 1000 К [5]). При этом температуру плазмы в лазерной искре можно регулировать, изменяя состав газа. Причина столь высоких температур плазмы при оптическом пробое связана с ее прозрачностью для оптического излучения. Особенно высокие температуры (до 25000–30000 К) развиваются в гелии при атмосферном давлении, поскольку его потенциал ионизации очень высок [1]. Перечисленные особенности лазерной искры представляются весьма привлекательными и перспективными для приложений в химии и химической технологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Пучок света 1 от импульсного лазера 2 на АИГ: Nd^{3+} с длиной волны 1.06 мкм с энергией в импульсе до 140 мДж через короткофокусную линзу 3 поступал в реактор 4. В исследуемой жидкости 5 в фокальной области 6 создавался лазерный пробой. В ряде экспериментов реактор 4 представлял собой стеклянную четырехгорлую колбу с рубашкой для термостатирования (см. рис. 2а), снабженную термометром, обратным холодильником, трубкой для подачи газа и отвода его, а также системой для дегазации жидкости, луч лазера проходил через полую трубку, к торцу которой была приклеена стеклянная линза 2, соприкасавшаяся с уровнем жидкости. В опытах с малеиновой кислотой реактором 4 служила прямоугольная кювета фотоэлектроколориметра с оптической длиной 50 мм (см. рис. 2б, 2в), а кон-

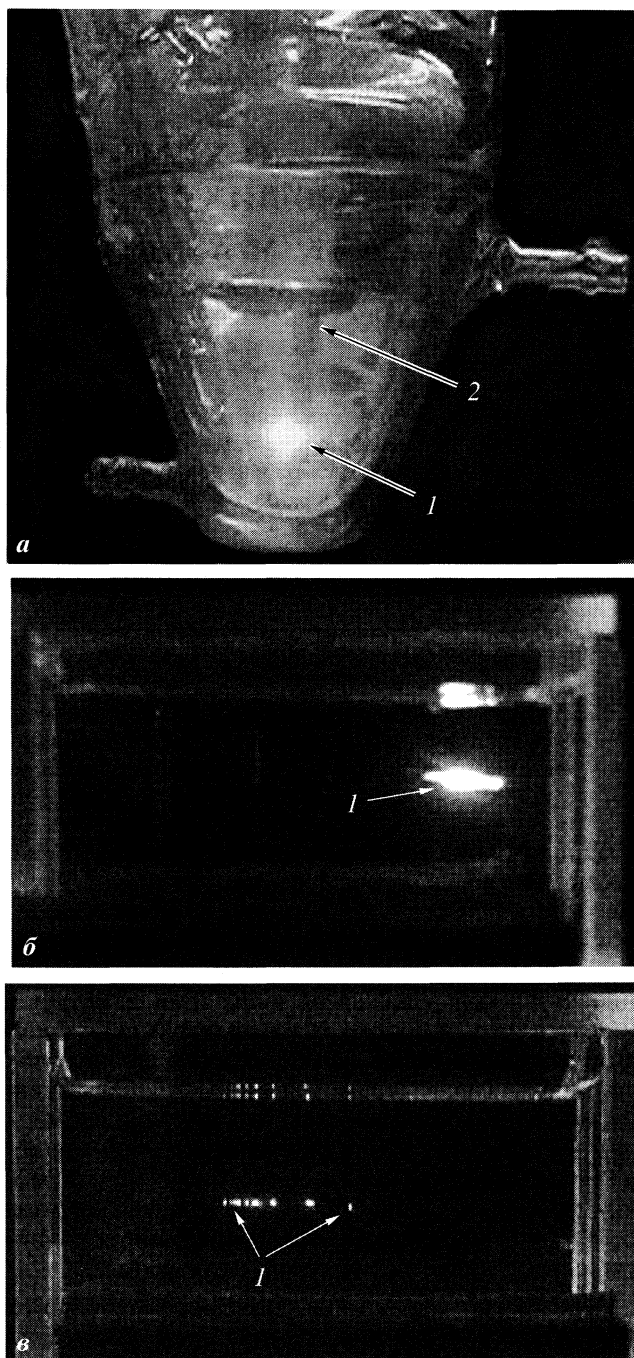


Рис. 2. Форма лазерной искры при различных фокусных расстояниях линз f : а – 2, б – 4, в – 6 см; 1 – лазерная искра, 2 – фокусирующая линза.

трольный раствор помещали в аналогичную кювету, расположенную над рабочей кюветой.

Длительность светового импульса равнялась 10 нс, время между импульсами – 1.2 с. Энергию лазерного импульса определяли калориметрическим методом с помощью измерителя энергии лазерного излучения ИМО-2Н.

Анализ HNO_2 проводили колориметрическим методом с использованием усовершенствованного реактива Грисса (для его приготовления брали одинаковые объемы 1%-ного раствора сульфаниловой кислоты в 30%-ной уксусной кислоте, 0.1%-ного раствора α -нафтиламина в 30%-ной уксусной кислоте и 10%-ного раствора KBr [6]), к 50 мл исследуемого раствора добавляли 10 капель реактива. Концентрацию ионов железа (III) определяли известным [7] колориметрическим методом с использованием роданида аммония. Количество образовавшейся фумаровой кислоты определяли весовым методом (с учетом растворимости фумаровой кислоты в воде). Во всех опытах использовали дважды дистиллированную воду при 21°C .

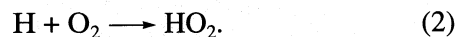
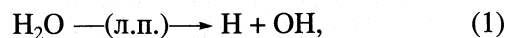
Были проведены эксперименты с целью определения оптимальной формы лазерной искры. С помощью трех фокусирующих линз с фокусными расстояниями 2, 4 и 6 см в воде создавались искры различной формы: сферическая, иглообразная и в виде последовательности малых искр (рис. 2). Изучаемые реакции протекали во всех случаях, когда удавалось зажечь искру, а наилучшие результаты были получены с использованием линзы с фокусным расстоянием 4 см; в описанных ниже экспериментах использовали именно эту линзу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

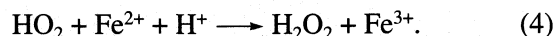
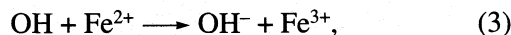
На воздухе при комнатной температуре под действием лазерного излучения в воде образуются оксиды азота, которые образуют азотистую и азотную кислоту. Накопление этих продуктов происходит по линейному закону. При облучении 25 мл раствора импульсами лазера с энергией 120 мДж и временем между импульсами 1.2 с скорость образования нитрита составила 1.8×10^{-8} моль л^{-1} мин^{-1} . При оптическом пробое в 0.001 М растворе FeSO_4 в 0.4 М H_2SO_4 мы наблюдали окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Накопление продуктов происходит также по линейному закону и не зависит от концентрации Fe^{2+} , а скорость образования Fe^{3+} равнялась 1.3×10^{-8} моль л^{-1} мин^{-1} . Насколько нам известно, ранее такого типа реакции при воздействии лазерного излучения на воду не наблюдались.

Описанные реакции обусловлены образованием плазменного пузырька в фокальной области при оптическом пробое жидкости. Действительно, при прохождении сфокусированного лазерного луча через дистиллированную воду таким образом, что фокус оказывается выше уровня жидкости, а также при тщательной дегазации жидкости, чтобы искры не возникало, химических изменений в воде не происходит. Экспериментальные данные приводят нас к выводу о том, что механизм химических процессов, возникающих в результате лазерного пробоя, во многом близок хи-

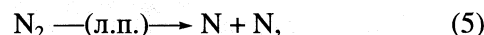
мическим процессам при радиолизе воды и водных растворов [8] или при воздействии ультразвуковой кавитации [6]. Схему происходящих при этом процессов можно представить в следующем виде:



Здесь индекс л.п. обозначает лазерный пробой. При наличии в растворе ионов Fe^{2+} в кислой среде осуществляется окисление растворенного вещества по схеме:



В отличие от радиолиза воды при воздействии лазерного излучения на воду, содержащую растворенный воздух, в образующемся плазменном пузырьке, кроме процессов (1)–(3), так же как и при воздействии УЗ-кавитации, происходит расщепление молекулы азота:



и в раствор переходят радикалы H , OH , N , а также достаточно сложная смесь продуктов их частичной рекомбинации и реакций с водой: H_2 , H_2O_2 , N_2 , NH , HO_2 , HNO_2 и HNO_3 [9]. Отметим, что при радиолизе воды и водных растворов реакция (5) отсутствует.

Механизм химического действия лазерной искры, при котором вначале расщепляются молекулы растворителя (воды), и затем образовавшиеся радикалы проникают в жидкость и взаимодействуют с растворенным веществом, мы будем называть косвенным (по аналогии с косвенным механизмом химического действия радиолиза и УЗ-кавитации).

Мы предприняли попытку провести под действием сфокусированного пучка лазерного излучения известную звукохимическую реакцию изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую, которая катализируется алкилбромидом [6, 9]. Выбор этой реакции связан, во-первых, с цепным характером процесса и, во-вторых, с отсутствием фотохимической стереоизомеризации, например, при реакции с бромной водой, которая, естественно, могла бы происходить непосредственно под действием как лазерного излучения, так и света. Проведенные эксперименты показали, что при лазерном пробое в 25%-ном водном растворе малеиновой кислоты, содержащем *n*-бутилбромид, осуществляется стереоизомеризация малеиновой кислоты, и в виде мелких белых кристалликов выпадает фумаровая кислота. При воздействии несфокусированного лазерного излучения или под действием света реакция не происходила. Было отчетливо видно, что продукт реакции выделялся непосредственно из области лазерного пробоя (искры) в виде белых хлопьев, направленных

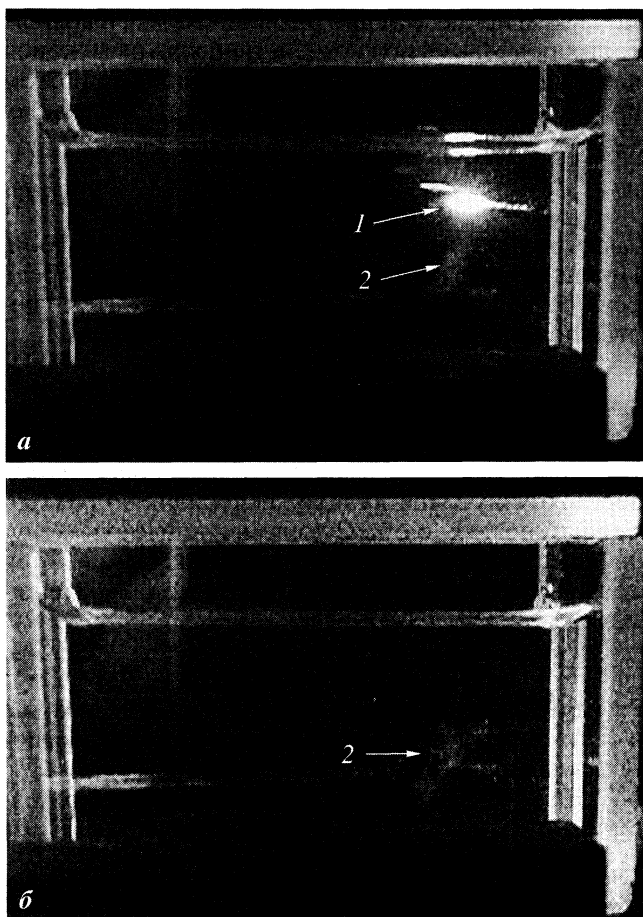
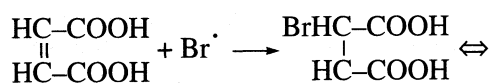


Рис. 3. Образование фумаровой кислоты, выпадающей в виде белого осадка из 25%-ного раствора малеиновой кислоты, насыщенного бутилбромидом под действием лазерной искры; а – лазерная искра (1) и часть выпадающего осадка (2), б – выпадающий осадок (2) спустя 30 мс после того, как искра погасла.

радиально по отношению к искре (рис. 3), а затем осадок быстро оседал на дно кюветы. В остальной части кюветы химических изменений не происходило. По аналогии с выводами [6, 9], при оптическом пробое в фокальной области осуществляется расщепление алкилбромидов с образованием атомов Br, а остальные стадии являются обычными, “темновыми”, и схему этого цепного процесса можно представить в виде:



Инициирование химических реакций, в принципе, возможно также при пульсациях кавитаци-

онного пузырька, образующегося при лазерном пробое жидкости, когда в момент его наибольшего сжатия парогазовая смесь нагревается до высоких температур. Зависимости радиуса лазерного кавитационного пузырька от времени при расширении и последующем сжатии симметричны [10], в отличие от наблюдаемых для пузырька, движущегося в поле акустической волны и характеризующегося медленным изотермическим расширением и быстрым сжатием. Поскольку часть поглощенной энергии расходуется на теплопроводность, излучение ударных волн, создание кумулятивных струй, а также на химические процессы и переизлучение, максимальная температура и давление, достигающиеся при сжатии лазерного кавитационного пузырька, не могут быть выше, чем в момент лазерного пробоя. Спектральные измерения Вильямса с сотр. [11] показали, что температура плазмы в момент лазерного пробоя составляет 16000 К, а в момент максимального сжатия кавитационного пузырька она равна 7800 К, т.е. уменьшается более чем в 2 раза. Поэтому, хотя при пульсациях кавитационного пузырька также могут инициироваться химические реакции, количество образующихся при этом продуктов должно быть на много порядков меньше, чем продуктов, образующихся непосредственно в момент оптического пробоя.

Оценим энергетический выход продуктов описанных выше химических реакций. При облучении 25 мл раствора импульсами лазера с энергией 120 мДж и временем между импульсами 1.2 с скорость образования нитрита составила 3.2×10^{-8} моль л^{-1} мин $^{-1}$. Учтем отражение световой волны от границ раздела: воздух–стекло (4%) и стекло–вода (4%). Учтем также линейное поглощение энергии световой волны в воде (в e раз на расстоянии 7 см) [12]. Соответственно при прохождении лазерным лучом в воде расстояния 1.5 см поглощается 20% световой энергии. Следовательно, к искре подводится $0.96 \times 0.96 \times 0.8 = 73\%$ от начальной энергии лазера. Считается, что основная часть подведенной к искре лазерной энергии поглощается в ней (80–90%), а остальная часть рассеивается и проходит через фокальную область. Таким образом, в плазменном пузырьке поглощается 0.73×0.85 , т.е. 62% от всей энергии лазерного излучения. Поглощенная энергия расходуется на образование ударной волны (50–60% от этой энергии), испарение жидкости, излучение света, нагрев плазмы и расширение кавитационного пузырька, а также на химические процессы.

Для определения энергетического выхода мы будем относить количество образовавшихся продуктов химических реакций именно к поглощенной энергии (62% от энергии падающей волны), поскольку непоглощенная энергия не участвует в химических превращениях. Этот подход аналогичен используемому при изучении фотохимичес-

Энергетические выходы продуктов, образующихся в лазерной искре (I), при многопузырьковой (II) и однопузырьковой (III) кавитациях (отнесенные к поглощенной энергии)

Метод	$K_{\text{NO}_2^-} \times 10^{10}$	$K_{\text{Fe}^{3+}} \times 10^{10}$	$K_{\text{OH}^-} \times 10^{10}$	$K_{\Phi} \times 10^7$	$K_{\text{Hv}} \times 10^6$
I	1.2	0.9		63	6.0
II	0.17	4.1	0.25	1.4	10^{-5} – 10^{-6}
III (20 °C)	4.4		0.78		0.47
III (3 °C)	10.6		0.88		3.6

Примечание. При многопузырьковой кавитации химико-акустический КПД в атмосфере воздуха и азота приближенно считали одинаковым. Энергетический выход фотонов (K_{Hv}) – в Дж/Дж, остальные величины – в моль/Дж; Φ – фумаровая кислота с RBr.

ких процессов закону Гротгуса–Дрейпера, а также подходу при исследовании звукохимических процессов [6, 9], при котором также учитывается только энергия, поглощенная системой. Так как в настоящее время отсутствуют экспериментально определенные коэффициенты рекомбинации радикалов в атмосфере воздуха, мы будем определять энергетические выходы, относя их к 1 Дж поглощенной энергии лазерного излучения.

Энергетический выход ионов нитрита оказался равным $K_{\text{NO}_2^-} = 1.2 \times 10^{-10}$ молей на 1 Дж энергии лазера, поглощенной в искре. Аналогичные расчеты показывают, что выход ионов Fe^{3+} : $K_{\text{Fe}^{3+}} = 9 \times 10^{-11}$ моль/Дж (см. таблицу). Для многопузырькового кавитационного поля мы использовали данные [9]. Выход ионов Fe^{3+} в атмосфере азота равен: $K_{\text{Fe}^{3+}} = 3.98 \times 10^{-3}$: $(100 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}) = 4.1 \times 10^{-10}$ моль/Дж поглощенной акустической энергии.

Сопоставление эффективности химического действия лазерной искры с химическим действием многопузырьковой кавитации приводит к выводу о том, что при одинаковой поглощенной мощности энергетические эффективности их при осуществлении окислительно-восстановительных реакций оказываются приблизительно одного порядка. Для реакции изомеризации малеиновой кислоты эффективность лазерной искры оказалась в ~7 раз выше, чем при воздействии многопузырьковой кавитации. Напомним, что механизм химического действия многопузырьковой кавитации связан с возникновением электрического пробоя внутри пузырьков при их деформации и расщеплении [5].

В работе [13] рассмотрено химическое действие “одиночного” пузырька, которое связано с разогревом парогазовой смеси в течение периода акустических колебаний до $\sim 10^4$ К при его сжатии. Определены энергетические выходы ионов нитрита NO_2^- и радикалов OH при колебаниях “одиночного” пузырька в воде, насыщенной воздухом, при амплитуде звукового давления 1.5 атм и частоте УЗ-волн 52 кГц. При 22°C максимальный ра-

диус кавитационного пузырька был равен $R_m = 28.9$ мкм, и количество образовавшихся за период продуктов (N) составило: ионов $\text{NO}_2^- - 3.7 \times 10^6$, радикалов $\text{OH} - 6.6 \times 10^5$. В фазе расширения кавитационный пузырек запасает энергию акустического поля, и суммарная запасенная пузырьком энергия определяется соотношением:

$$E_1 = (4\pi R_m^3/3)(p_h + p_{ac} - p_s), \quad (7)$$

где $p_h = 1$ атм – гидростатическое давление, p_{ac} – среднее за время быстрого сжатия звуковое давление ($p_{ac} \approx 0.3$ атм), p_s – давление насыщенных паров жидкости, $p_s \ll p_h$. Энергетический выход продукта равен

$$K = N/(6.02 \times 10^{23} E_1). \quad (8)$$

Подставляя численные значения, получим $K_{\text{NO}_2^-} = 4.4 \times 10^{-10}$ моль/Дж акустической энергии, $K_{\text{OH}} = 7.8 \times 10^{-11}$ моль/Дж. При 3°C пузырек сжимается более эффективно, поскольку уменьшается давление паров жидкости, препятствующее “схлопыванию”, $R_m = 30.5$ мкм, и за период лазерного облучения образуется число ионов $\text{NO}_2^- - 9.9 \times 10^6$ и число радикалов $\text{OH} - 8.2 \times 10^5$, т.е. $K_{\text{NO}_2^-} = 1.06 \times 10^{-9}$ моль/Дж акустической энергии, $K_{\text{OH}} = 8.8 \times 10^{-11}$ моль/Дж (см. таблицу).

При облучении сфокусированным лазерным лучом 25 мл 25%-ного раствора малеиновой кислоты, насыщенного *n*-бутилбромидом, в течение 60 мин импульсами с энергией 140 мДж и временем между импульсами 1.2 с, выделилось 0.19 г (1.64×10^{-3} моля) фумаровой кислоты (с учетом ее растворимости в 25 мл воды – 0.15 г (1.1×10^{-3} моля)). Таким образом, образуется сверхстехиометрическое количество фумаровой кислоты, и это соответствует цепному механизму реакции. Энергетический выход этой реакции оказался на 4–5 (!) порядков выше, чем для окислительно-восстановительных реакций при сфокусированном лазерном облучении и дополнительно подтверждает цепной механизм процесса (см. таблицу). От-

метим, что энергетический выход цепной реакции стереоизомеризации малеиновой кислоты в фумаровую под действием УЗ-волн в присутствии алкилбромидов также на 3–4 порядка превышает энергетический выход окислительно-восстановительных звукохимических реакций [6, 9]. Можно полагать, что при попадании частиц, обладающих высокой энергией или полученных в результате воздействия частиц высоких энергий (молекул, ионов, электронов, радикалов, возбужденных частиц и т.д.), также могут возникать реакции подобного типа.

Согласно оценкам [12], суммарная энергия фотонов, вылетающих из лазерной искры, составляет $\sim 6 \times 10^{-6}$ от энергии, поглощенной в искре. При однопузырьковой кавитации энергетический выход фотонов составляет 4.7×10^{-7} при 22°C и 3.6×10^{-6} при 3°C [13] (см. таблицу). Для многопузырьковой кавитации эффективность преобразования акустической энергии в световую весьма мала – 10^{-11} – 10^{-12} [6, 9, 14].

Для лазерной искры и для “однопузырьковой” кавитации оказались близкими энергетический выход NO_2^- и эффективность преобразования поглощенной энергии в световую. В обоих случаях возникает равновесная плазма с температурой $\sim 10^4$ К. Поэтому можно полагать, что эти процессы по своей природе достаточно близки.

Авторы благодарят С.В. Егереву за предоставленную возможность проводить эксперименты с мощным лазером, а также Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 03-02-16232) и Государственную программу под-

держки ведущих научных школ (грант НШ-1176-2003-2) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 437 с.
2. Бебб Х., Голд А. // Действие лазерного излучения / Под ред. Ю.П. Райзера. М.: Мир, 1968. С. 85.
3. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 151 с.
4. Маргулис М.А. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 263.
5. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 3. № 5. С. 1.
6. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Sci. Publ., 1996. 543 p.
7. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М.: Госхимиздат, 1951.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985. 375 с.
9. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высш. школа, 1984. 272 с.
10. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. В печати.
11. Baghdassarian O., Chu H.-C., Tabbert B., Williams G.A. // Proc. IV Int. Symp. on Cavitation CAV2001. June 20–23, 2001. Inst. of Technology, Pasadena, California, USA. Session A2.001. P. 1.
12. Vogel A., Noack J., Nahen K. et al. // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. P. 271.
13. Didenko Y., Suslick K. // Nature. V. 418. 2002. P. 394.
14. Курочкин А.К., Смородов Е.А., Валитов Р.Б., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1239.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.621

**ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
СРЕДНЕЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ ЗВУКОВОГО ДИАПАЗОНА
НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕЭКСТРАКЦИИ КИСЛОТЫ**

© 2006 г. Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

E-mail: EGolubina.PhysChem@nirhtu.ru

Поступила в редакцию 13.07.2005 г.

Исследована кинетика реэкстракции при наложении колебаний на межфазную поверхность. Приведены результаты для систем толуол– HNO_3 –вода и ди-(2-этил)гексилфосфорная кислота–вода (Д2ЭГФК). Показано, что подвод механической энергии непосредственно в межфазную область позволяет увеличить скорость массопереноса. Установлено, что эффект ускорения реэкстракции при наложении механических колебаний обусловлен в основном тремя факторами: увеличением площади межфазной поверхности, снижением толщины диффузионного слоя и диспергированием. Показано, что увеличение амплитуды колебаний приводит к повышению эффективного коэффициента массопереноса, а его зависимость от квадрата амплитуды в изученной области линейна. Выявлено влияние адсорбции экстрагента, осложняющей массоперенос двух (азотной и Д2ЭГФК) кислот.

Исследование кинетики и механизма экстракции при воздействии внешних полей представляет интерес как в научном отношении, так и в практическом. При наложении на систему ультразвукового поля процесс извлечения вещества осуществляется с более высокой скоростью [1–3], более эффективно [4–6]. Ультразвук может инициировать или активировать протекание химических превращений с образованием экстрагируемых соединений. Например [7], в системе трибутилфосфат–растворитель/ HNO_3 при облучении ультразвуком с частотой 20 кГц происходит образование азотистой кислоты, которая распределяется между фазами. Кинетика образования HNO_2 при звуковом воздействии в двухфазной системе характеризуется наличием индукционного периода, величина которого зависит от концентрации HNO_3 и интенсивности ультразвука.

Другой подход воздействия на экстракционный процесс реализован в работах [8–10]. Механические колебания межфазной поверхности, осуществляемые путем возвратно-поступательного движения ленты из одной фазы через межфазную поверхность в другую, изменяют свойства динамического межфазного слоя и, как следствие, интенсивность межфазного массообмена.

Ранее нами показано [11], что реэкстракция кислоты в системах органический растворитель – минеральная кислота – вода интенсифицируется при генерировании волн на межфазной поверхности контактируемых жидкостей. В частности, в системе толуол– HNO_3 –вода при частоте генерируемых волн 5.9 кГц коэффициент массопереда-

чи возрастает в 5–8 раз. Повышение скорости реэкстракции, наблюдаемое на определенной частоте, указывает на резонансный характер явления и связано с “подкачкой” в межфазный слой энергии, которая наиболее эффективна на частотах, близких к резонансным [12].

Однако эксперименты были выполнены на системах с нейтральными экстрагентами. При интерпретации результатов основное внимание уделялось постановке эксперимента, влиянию конструкции вибрирующего элемента ячейки на повышение скорости реэкстракции. В настоящей работе исследованы системы с органической кислотой и предпринята попытка объяснить причины интенсификации процесса реэкстракции при генерировании на межфазной поверхности волн резонансной частоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на установке, описанной в [11], которая включала генератор низкочастотных сигналов, кондуктометр, стеклянную ячейку конической формы с площадью межфазной поверхности $6.07 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ и вибратор, представляющий собой высокочастотную (2–18 кГц) электродинамическую головку с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем. С другого конца стержня прикреплен вибрирующий элемент из фторопласта в виде треугольной призмы, обращенной к поверхности раздела фаз ребром. Сигнал с кондуктометра регистрировали компьютером, пересчитывали в концентрацию, по изменению ко-

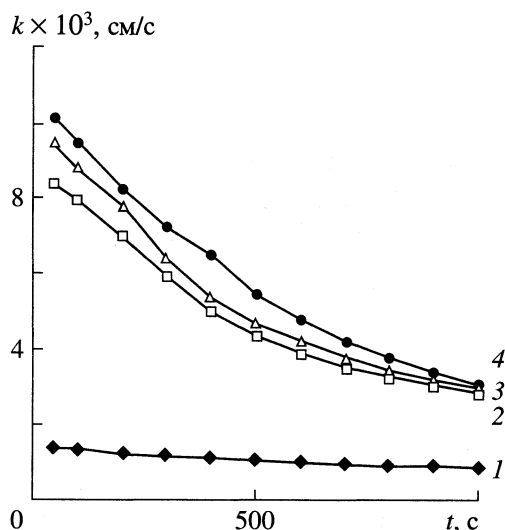


Рис. 1. Зависимости эффективного коэффициента массопередачи от времени рекстракции при частоте механических колебаний 5.9 кГц и различных напряжениях: 1 – 0, 2 – 0.027, 3 – 0.064, 4 – 0.1 В.

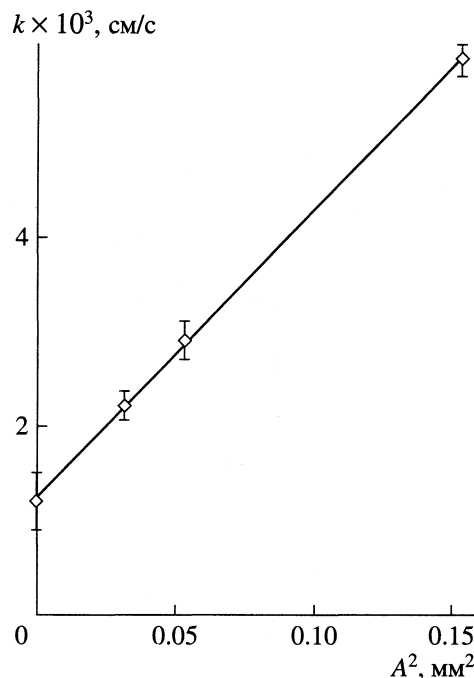


Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента массопередачи от квадрата амплитуды колебаний.

торой обычным образом [8–10] рассчитывали коэффициент массопередачи. Величину смещения вибрирующего элемента определяли по изменению его положения, измеряемого катетометром, подавая известное напряжение на клеммы электродинамической головки. Измерение проводили дважды при различной полярности напряжения на клеммах, изменяемого от 0 до 1.5 В с шагом 0.1 В. Зависимость величины смещения от приложенного напряжения линейна в указанном диапазоне. Все используемые реактивы имели квалификацию “х.ч.” Техническую ди-(2-этил-гексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) очищали по известной методике [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование влияния амплитуды колебаний на процесс рекстракции показывает, что повышение напряжения на клеммах электродинамической головки, как и следовало ожидать, приводит к возрастанию эффективного коэффициента массопередачи (рис. 1). Хотя его величина несколько снижается во времени, тем не менее, она остается более высокой, чем в отсутствие возмущений межфазной поверхности. Например, через 1000 с от начала опыта эффективный коэффициент массопередачи (k) более чем в 2 раза превышает характерное значение при отсутствии воздействия на межфазную поверхность. Зависимость эффективного коэффициента массопередачи от квадрата амплитуды колебаний (A^2) линейна (рис. 2), что подтверждает известную зависимость между энергией, переносимой волной, и указанным параметром [14].

Заметное влияние на скорость процесса рекстракции оказывает геометрия вибрирующего элемента. Представленные на рис. 3 зависимости показывают, что при замене вибрирующего элемента с углом наклона грани 42° вибрирующим элементом с углом наклона грани 24.4° приводит к снижению эффективного коэффициента массопередачи.

Процесс рекстракции азотной кислоты сопровождается едва заметным визуальным спонтанным эмульгированием. Измеряя колориметром оптическую плотность достаточно толстого слоя экстракта, находящегося в контакте с водой, можно проследить за ее изменением во времени (рис. 4). Наложение на систему механических колебаний приводит к более высокой оптической плотности органической фазы в начале рекстракции, а также к изменению времени, при котором начинается расслаивание эмульсии (с 24 мин без колебаний до 19 мин при наложении на межфазную поверхность колебаний резонансной частоты). При увеличении концентрации кислоты в экстракте максимум на зависимости оптической плотности от времени сдвигается в область больших времен.

Для оценки влияния данного явления на процесс интенсификации рекстракции при наложении механических колебаний была исследована система толуол–Д2ЭГФК (0.005 М)– HNO_3 –вода. При данной концентрации экстрагента эмульгирование в системе практически не происходит.

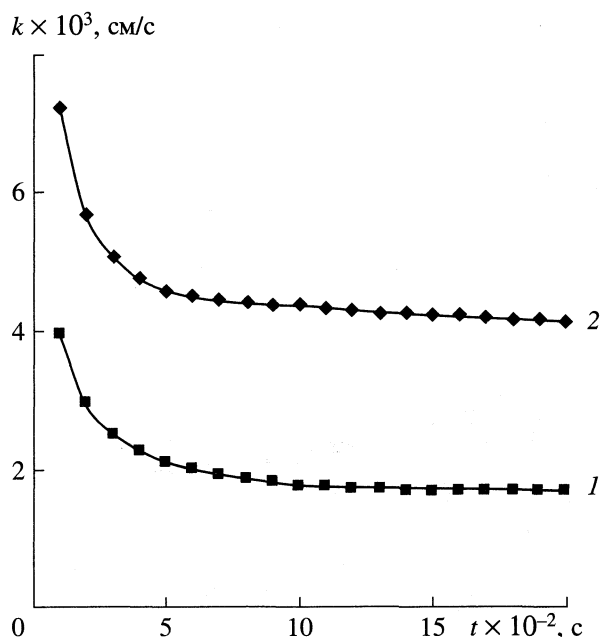


Рис. 3. Зависимости эффективного коэффициента массопередачи от времени рекстракции при частоте механических колебаний 5.9 кГц и различных углах наклона грани вибрирующего элемента: 1 – 24.4, 2 – 42.0 град.

Если сравнивать эффективные коэффициенты массопередачи (рис. 5) при наложении колебаний резонансной частоты (5.8 кГц) и в их отсутствие, то можно заметить, что они отличаются в ~2.5–3 раза, в то время как для системы без экстрагента в 5–8 раз. По-видимому, это указывает на определенный вклад спонтанного эмульгирования в повышение скорости рекстракции кислоты в системах без экстрагента. Зависимость эффективного коэффициента массопередачи от времени для системы с Д2ЭГФК (рис. 5) представляет собой кривую с осцилляциями, причем время первого минимума связано с исходной концентрацией экстрагента (рис. 6).

Интерпретируя результаты экспериментальных исследований, выделим из числа возможных факторов, влияющих на физико-химические свойства динамического межфазного слоя, три: увеличение межфазной поверхности, снижение толщины диффузионного слоя и диспергирование.

Оценочный расчет показывает, что появление волн с амплитудой 0.01 см на первоначально плоской поверхности приводит к увеличению площади межфазной поверхности на ~20%, что не сопоставимо по величине с наблюдаемым эффектом повышения скорости рекстракции при генерировании волн резонансной частоты.

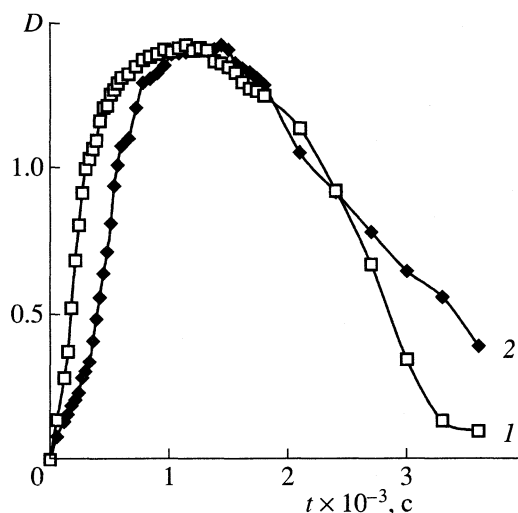


Рис. 4. Зависимости усредненной оптической плотности органической фазы от времени при рекстракции кислоты без колебаний (1) и на частоте 5.9 кГц (2).

Если считать, что волны на межфазной поверхности являются продольно-поперечными, и частицы жидкости совершают движение по эллиптической орбите, то рост амплитуды колебаний должен приводить к увеличению скорости. Возбуждение тангенциального движения жидкости происходит при наличии эффекта Марангони вследствие возникновения локальных градиентов межфазного натяжения, обусловленных неравномерным распределением на поверхности вещества, обладающего поверхностной активностью. Несмотря на то, что источником тангенциального движения элементов жидкости в нашем случае служит генерирование волн на межфазной поверхности, тем не менее, возбуждение продольных волн можно считать искусственно создаваемым регулируемым эффектом Марангони. На существование влияния данного фактора показывают эксперименты с различной геометрией вибрирующего элемента, представленные в [6], а также данные рис. 3.

При резонансе амплитуда поверхностной волны может превысить критическое значение, и произойдет диспергирование, существенно изменяющее структуру и свойства межфазного слоя. Реальная межфазная поверхность может существенно возрасти, уменьшится длина диффузионного пути сольвата, флокуляция капель и коалесценция будут способствовать ускорению процесса рекстракции. С другой стороны, встречный поток экстрагента и разбавителя в межфазном слое и, возможно, разделение зарядов вследствие диссоциации рекстрагируемого электролита и распределяемого экстра-

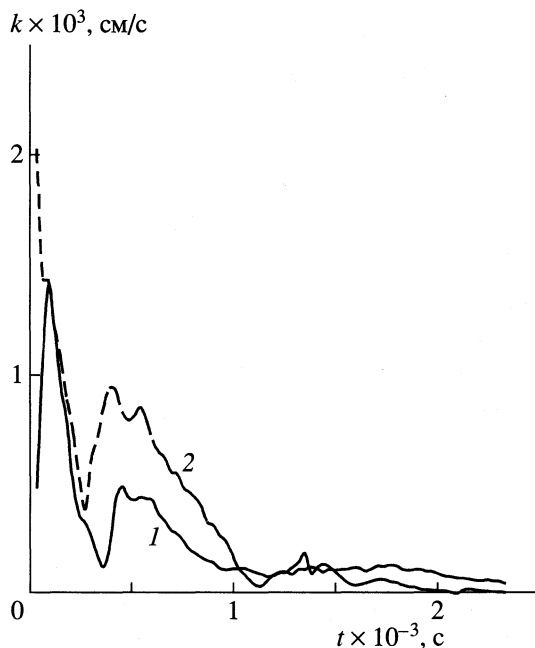


Рис. 5. Зависимости эффективного коэффициента массопередачи от времени при рекстракции азотной кислоты без внешних воздействий (1) и на частоте 5.8 кГц (2).

гента должны приводить к снижению скорости переноса через межфазный слой. Такой механизм не поддается пока количественной оценке, но представляется наиболее реалистичным.

Возможны количественные оценки изменения толщины диффузионного пограничного слоя. Как и следовало ожидать, на резонансной частоте толщина диффузионного пограничного слоя (δ) минимальна.

f , кГц	0	5.0	5.5	5.8	5.9	6.0
δ , мкм	42.45	34.03	31.20	28.80	25.60	27.36

При рекстракции кислоты с Д2ЭГФК процесс осложняется адсорбцией экстрагента. Так как в качестве принимающей фазы используется вода, а Д2ЭГФК несколько растворима в ней, то при контакте с экстрактом в принимающую фазу одновременно переносятся две кислоты (азотная и Д2ЭГФК). Однако, являясь поверхностно-активной, Д2ЭГФК адсорбируется на межфазной поверхности, вызывая дополнительное сопротивление массопереносу обеих кислот. Вместе с тем неравномерность распределения Д2ЭГФК на межфазной поверхности вызывает появление градиентов поверхностного натяжения, которые при достижении определенного значения, приводят к спонтанной поверхностной конвекции, что должно увеличивать эффективный коэффициент массопередачи. Конкуренция двух указанных явле-

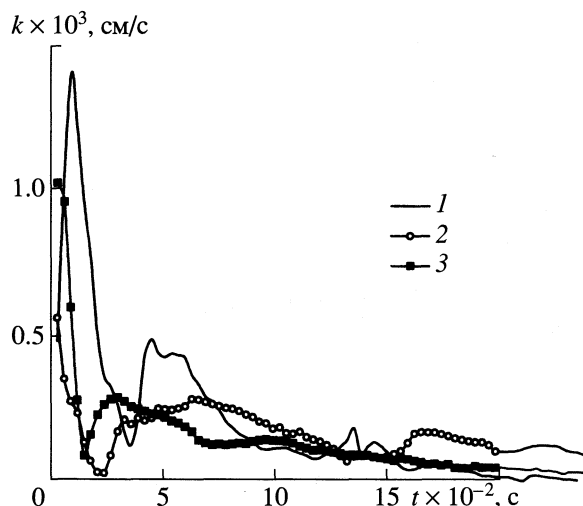


Рис. 6. Влияние исходной концентрации экстрагента (1 – 0.005, 2 – 0.010, 3 – 0.025 М Д2ЭГФК) на скорость рекстракции кислоты.

ний (адсорбция ПАВ и блокировка поверхности) со спонтанной поверхностной конвекцией и, возможно, неустойчивостью Релея, в итоге приводит к тому, что находимый из опытов эффективный коэффициент массопередачи вначале возрастает, затем снижается и далее это повторяется, но уже менее выражено (рис. 5).

Таким образом, подвод механической энергии непосредственно в межфазную область позволяет увеличить скорость массопереноса. Эффект ускорения рекстракции при наложении механических колебаний обусловлен в основном тремя факторами: увеличением площади межфазной поверхности, снижением толщины диффузионного слоя и диспергированием.

Работа частично профинансирована грантом № 65-к-9/86 Губернатора Тульской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riera E., Golás Y., Blanco A. et al. // *Ultrasonics & Sonochemistry*. 2004. V. 11. № 3–4. P. 241.
2. Маргулис М.А. // *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38. № 3. С. 163.
3. Brodard P., Vauthey E. // 21 Intern. Conf. on Photochemistry, Nara, July 26–31, 2003 : ICP 21. Nara, 2003. С. 227.
4. Luque de Castro M.D., Caballo-Lopez A. // *J. Chromatogr. A*. 2003. № 1–2. P. 51.
5. Mäntysalo M., Mäntysalo E. // *Ultrasonics*. 2000. V. 38. № 1–8. P. 723.

6. Хмелев В.Н., Попова О.В. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве. Барнаул: Изд. Алт. гос. техн. ун-та. им. И.И. Ползунова, 1997. 160 с.
7. Nikitenko S.I., Moisy Ph., Venault L., Madic C. // *Ultrasonics & Sonochemistry*. 2000. V. 7. № 3. P. 135.
8. Тарасов В.В., Пичугин А.А. // *Успехи химии*. 1988. Т. 57. № 6. С. 990.
9. Тарасов В.В. // *Докл. РАН*. 1996. Т. 350. № 5. С. 647.
10. Тарасов В. В., Ларин Г. Г. // *Теор. основы хим. технологии*. 2000. Т. 34. № 2. С. 188.
11. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 3. С. 555.
12. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // *Там же*. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286.
13. McDowell W. I., Rerdue P.T., Case G.N. // *J. Inorg. And Nucl. Chem*. 1976. V. 38. № 11. P. 2127.
14. Пейн Г. *Физика колебаний и волн*. М.: Мир, 1979. 390 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536.7

**ПРИБЛИЖЕНИЕ “КОНТАКТОВ” ДЛЯ РАСЧЕТА СКОРОСТЕЙ
ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ
В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ**

© 2006 г. Ю. К. Товбин

Государственный научный центр Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 11.08.2005 г.

Получены выражения для расчета тепловых скоростей движения стержнеобразных молекул в щелевидных порах в рамках модели решеточного газа, которая описывает широкий диапазон изменений концентраций флюида (от газообразного до жидкого состояния) и температур, включая критическую область. Поступательное и вращательное движения молекул описаны в рамках теории переходного состояния для неидеальных реакционных систем, учитывающей влияния соседних молекул на высоту активационного барьера. Латеральные взаимодействия при расчете локальных распределений компонентов смеси и скоростей молекул в равновесных состояниях учтены в приближении изолированных контактов. Уравнения модели отражают сильную анизотропию распределения компонентов смеси по нормали к поверхностям стенок поры (за счет влияния адсорбционных сил) и вдоль оси поры при наличии капиллярной конденсации.

Во многих сорбционных, каталитических, мембранных и т.д. процессах [1–3] в пористых телах важная роль отводится транспорту молекул. Как правило, высокая удельная поверхность в этих телах связана с большим вкладом узких пор, в которых потенциал стенок создает сильно анизотропное распределение молекул по сечению, что влияет на агрегатное состояние флюида и соответственно на механизм его транспорта. (Для инертных газов и простейших молекул азота, кислорода, метана к узким относятся поры шириной до 15 нм [4].)

Потоки молекул в узких порах можно анализировать методом молекулярной динамики [5–8], но он чрезвычайно трудоемок. В работах [9, 10] был предложен альтернативный подход, основанный на использовании модели решеточного газа (МРГ) [11, 12] с целью адаптации гидродинамических уравнений переноса к описанию транспорта молекул в узких порах. Построенные уравнения переноса [9, 10] учитывают главные особенности молекулярного распределения в узких порах – сильную анизотропию распределения молекул по нормали к поверхностям стенок поры (за счет влияния адсорбционных сил) и вдоль оси поры на границе раздела газовой и жидкой фаз при наличии капиллярной конденсации.

В данной работе выражения для тепловых скоростей движения компонентов смесей молекул сферической формы соизмеримых размеров, размер которых совпадает с размером ячейки в МРГ [11], распространяются на смеси стержнеобраз-

ных молекул разной длины. Скорости теплового движения стержнеобразных молекул будем рассматривать в рамках теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных систем [11, 12]). Теория должна отражать взаимные ориентации стержней разных размеров и возможность их упорядоченного состояния, а также учет межмолекулярных взаимодействий компонентов в плотных неоднородных фазах внутри пор. Аналогичные проблемы существуют для растворов и жидких кристаллов в объемной фазе [13–15]. Стержнеобразные молекулы представляют собой простейший случай молекул, имеющих форму прямоугольных параллелепипедов [16, 17]. Равновесная теория адсорбции прямоугольных параллелепипедов в узких щелевидных порах построена в работах [16, 17]. Исходной информацией служили известные потенциальные функции межмолекулярных взаимодействий и взаимодействий молекул со стенками поры [13, 18–20]. Латеральные взаимодействия при расчете локальных распределений компонентов смеси и скоростей молекул в равновесных состояниях учитывались в приближении изолированных контактов. Это приближение использовалось ранее для расчета равновесных характеристик в объемных фазах и на границе раздела жидкость – пар [13]. Для скоростей химических реакций оно было предложено в [21] и использовалось в [22, 23]. Для транспортных задач с участием стержнеобразных молекул данное приближение ранее не использовалось.

Модель. В МРГ пространство щелевидной поры разбивается на моноатомные слои шириной λ_c параллельно стенке поры, далее каждый слой делится на ячейки, размер которых порядка объема $v_0 = \lambda_c^3$, где λ_c – линейный размер ячейки (или узла) равный линейному размеру компонента смеси с наименьшим значением λ_c [11]. Для простоты такой же размер приписывается вакансии и адсорбционному центру (узла). Тогда объем поры $V_p = Nv_0 = HN_1v_0$, где N – число ячеек в поре шириной H , N_1 – число узлов в слое. В единицах λ_c измеряются размеры компонента m смеси, $1 \leq m \leq \psi$, где ψ – число компонентов смеси. Длина стержня равна b_m ; остальные измерения стержня являются единичными. Поэтому число узлов, занимаемое компонентом m , также равно b_m , а полная “поверхность” молекулы m состоит из Π_m единичных контактов:

$$\Pi_m = (z - 2)b_m + 2,$$

где z – число ближайших узлов решеточной структуры.

Пусть L_m – число возможных ориентаций стержня m [16, 17]; индекс λ ($1 \leq \lambda \leq L_m$) нумерует конкретную ориентацию стержня. Считается, что число $L_m = L$ одинаково для всех центров поверхности. “Молекулу m в ориентации λ ” будем называть “частицей i ” ($m, \lambda \longleftrightarrow i$, т.е., совокупность пар индексов m и λ соотносится одному индексу i). Упорядочим пары индексов m и λ так, что первые значения индекса i (от 1 до L_1) относятся к первому компоненту, следующие значения индекса i (от $L_1 + 1$ до L_2) относятся ко второму компоненту и т.д. Тогда $1 \leq i \leq \Phi$, где

$$\Phi = \sum_{m=1}^{\psi} s_m,$$

s_m – число различных ориентаций стержня m (для несимметричных стержней $s_m = 2L_m$).

Каждый узел может быть блокирован только одной частицей: стержнем m , либо вакансией v . Свободный узел v считается за частицу сорта $(\Phi + 1)$, $m_{\Phi+1} = 1$, $\Pi_v = z$. Введем также понятие поверхности молекулы m за исключением грани γ , контактирующей со стенкой поры: $\Pi_m^v = \Pi_m - S_{m\gamma}$ ($\gamma = 1$ отвечает $S_{m1} = b_m$ и $\gamma = 2$ отвечает $S_{m2} = 1$).

Выберем некоторый сегмент стержня i и будем от него отсчитывать другие узлы, занятые той же частицей. Будем считать, что данная частица занимает узел с номером f ($1 \leq f \leq N$, N – число узлов решеточной структуры в объеме поры), в котором находится выбранный сегмент частицы i , а участок решетки, занятый данной частицей i , обозначим через $\{f\}$. В щелевидной поре номеру узла f отвечает номер слоя k и номер узла в дан-

ном слое l : $f \longleftrightarrow (k, l)$; соответственно, участку $\{f\}$ отвечает своя совокупность значений $\{k, l\}$. Способ выбора сегмента частицы, фиксирующего ее положение, не играет принципиальной роли, так как его можно поменять, используя внутренние координаты сегментов больших частиц.

Каждый узел f при заполнении его стержнем i может быть охарактеризован локальной константой Генри [11]: $a_{\{f\}}^i = F_{\{f\}}^i \beta \exp\{\beta Q_{\{f\}}^i\} / F_i^0$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, где $F_{\{f\}}^i$ и F_i^0 – статистические суммы частицы i для локального фрагмента $\{f\}$ и в термостате (в котором газ считается идеальным), k_B – константа Больцмана. Энергия связи $Q_{\{f\}}^i$ частицы i с узлом $\{f\}$ определяется через вклады обеих стенок поры:

$$Q_{\{f\}}^i = E_i(f) + E_i(H - f + 1), \quad 1 \leq f \leq t,$$

где $E_i(f)$ – потенциал взаимодействия частицы i со стенкой поры.

По локальным константам Генри все узлы решетки можно подразделить на группы с одинаковыми свойствами. Число таких групп обозначим через t . Если стенки щелевидной поры однородны, то все узлы одного слоя эквивалентны, поэтому номер слоя f совпадает с номером находящегося в нем узла. Когда размер компонентов совпадает с размером монослоя, то при четном числе монослоев $t = H/2$, а при нечетном числе монослоев $t = (H + 1)/2$. Для больших частиц, занимающих несколько монослоев, число типов узлов зависит от их ориентаций (оно естественно меньше).

Элементарные движения молекул. Элементарные движения стержней представляют собой смещения центра масс и вращения относительно центра масс. Смещение центра масс стержня i трактуется как его поступательное движение (перескок) между соседними ячейками f и g . Разреженным газам соответствует величина плотности флюида $\theta \leq 10^{-3}$. Для них длина свободного пробега во много раз перекрывает ширину пор. В жидкой фазе длина свободного пробега соизмерима с размером молекулы. Чтобы одновременно описать свойства разреженной газовой и плотной жидкой фаз вместо концепции о длине свободного пробега молекул в МРГ вводится понятие вероятности миграции или скорости перескока U_{fg}^{iv} частицы i из узла f на расстояние χ в свободный узел g , которое может быть применено во всем диапазоне плотностей θ от 10^{-4} до 1 [11, 12].

Следует различать процесс переориентации частицы i в частицу k при вращении ее относительно центра инерции и относительно стенки поры. В первом случае вращения можно рассматривать независимо от поступательного движения стержня, если начало отсчета движущейся систе-

мы координат совпадает с центром инерции стержня. Во втором случае оба типа движения взаимосвязаны.

При вращении стержней будем рассматривать только “ближайшие” дискретные ориентационные состояния, между которыми возможны “прямые” повороты (переходы). Например, пусть на решетке с z ближайшими соседями ориентация стержня задается направлением связи от центрального узла f к одному из ближайших узлов g ($g \in z$). Плоскость, перпендикулярная к заданной связи и проходящая через узел f , отделяет направления, находящиеся в том же полупространстве, что и рассматриваемая связь fg . Тогда прямыми считаются дискретные переходы между направлениями, относящимися к тому же полупространству.

Число ближайших дискретных состояний стержня i обозначим через $s_i(1)$. Поворот из узла g в соседний узел g_1 связан с изменением состояния занятости стержня, центр масс которого находится в узле f : сорт i превращается в сорт k , $k \in s_i(1)$. Обозначим через φ угол между связями fg и fg_1 . Все вращения стержня i будем разделять на ориентации с углами, большими и меньшими, чем угол $\varphi/2$. В первом случае процесс вращения относится к “внутренним” при сохранении индекса i для фиксированной ориентации λ . Он характеризует “качания” молекул относительно центра масс при малых отклонениях от ориентации i . Во втором случае процесс вращения относится к “внешним”, при которых индекс i для молекулы m меняется от $L_m + 1$ до L_{m+1} . Обозначим через $W_f(i \rightarrow k)$ среднюю скорость элементарного процесса переориентации стержня i , находящегося в узле f , в стержень k , центр масс которого остается в том же самом узле f . В общем случае координата геометрического центра многоатомных молекул не совпадает с координатой центра масс, что делает индексацию узлов при описании динамики стержней более сложной. (Для описания равновесного распределения реальное положение нумеруемого сегмента молекулы не играет роли.)

Наличие непроницаемых стенок поры влияет на характер движения молекул двояким образом: ограничивает углы поворота вокруг центра масс для молекул, находящихся вблизи стенок, у молекул также появляется возможность изменять ориентационные состояния за счет вращения вокруг атомов (или функциональных групп) поверхности. При этом молекулы характеризуются моментами инерции, отсчитываемыми от места контакта с поверхностью. Такого рода вращательные движения одновременно с ориентацией молекул меняют положение центра инерции, и их вклад должен учитываться при анализе потоков, перемещающих центры инерции.

Расчет скоростей. Скорости элементарных движений будем описывать в рамках теории пере-

ходного состояния для неидеальных систем. Ранее вращения больших молекул в МРГ не рассматривались. Получим выражения для скорости вращательных движений, используя основную идею теории переходного состояния о связи между концентрацией θ^* (числом активированных комплексов (АК) в единице объема) со скоростью элементарного процесса $U = \theta^* \nu$, где ν – частота пересечения активационного барьера (с^{-1}). Величина ν для вращательного движения $\nu = u_r/\varphi$, u_r – средняя угловая скорость вращения при прохождении активационного барьера, имеющая размерность [радиан/с], φ – длина дуги в радианах. Средняя скорость для вращательного движения в заданном направлении выражается как $u_r = (k_B T/2\pi I^*)^{1/2}$, где I^* – момент инерции АК [24]. Концентрацию АК на вершине барьера после замены одной степени свободы движения “качания” (которое аналогично колебательному движению) на вращательное движение можно записать следующим образом: $\theta^* = \theta F_r$, $F_r = (2\pi I^* k_B T)^{1/2} \varphi/h$. Отсюда получаем, что $U = \theta k_B T/h$. Или, вводя обычным образом удельную скорость элементарного процесса $k_i = U/\theta_i$ для движения стержня i , имеем, что $k_i = \theta k_B T/h\theta_i$. (Данный вывод полностью аналогичен выводу формулы для поступательного движения [25], для которого величина ν выражается через отношение u_r/δ , где u_r – средняя скорость движения АК массы m^* , равная $u_r = (k_B T/2\pi m^*)^{1/2}$, δ – длина активационного барьера. Для поступательного движения также $\theta^* = \theta F_r$, $F_r = (2\pi m^* k_B T)^{1/2} \delta/h$, после чего также имеем, что $k_i = \theta k_B T/(h\theta_i)$ [25].)

Отношение $\theta/\theta_i = F^*/F_i$ [11, 12, 24, 25] (F^* и F – суммы по состояниям АК и молекулы в основном состоянии) приводит к стандартному выражению для константы скорости элементарного движения $k_i = k_B T F^*/F_i h$ для газовой фазы. В результате тип движения конкретизируется только в выражениях для сумм по состояниям АК и молекулы в основном состоянии. Для разреженной фазы $F^*/F_i = F_r$. Для неидеальных реакционных систем это отношение меняется, дополнительно требуется учет влияния соседних молекул, которое проявляется через латеральные взаимодействия и вакансионные области в плотной фазе, допускающие реализацию данного типа элементарного движения.

Для одноузельных мигрирующих частиц вакансионная область состоит как минимум из одной соседней вакансии, в которую перемещаются молекулы [11, 12]. Для перемещения на более далекие расстояния $\chi > 1$ требуется вакансионная область для траектории перескока молекулы, состоящей из связанной последовательности вакансий длиной χ . Для одноузельных вращающихся частиц смена ориентации рассматривалась как изменение внутреннего состояния частиц без необходимости участия вакансий [11, 12].

Разным элементарным движениям стержня требуются соответствующие вакансионные области. Для смещения центра инерции на один узел вакансионные области совпадают с величинами $S_{m\gamma}$: в направлении движения длинной оси стержня должна быть одна вакансия, а в направлении движения боковой грани стержня – b_i вакансий. Если смещения стержня происходят на расстояние $\chi > 1$, то вакансионная область охватывает траекторию, состоящую из последовательности вакансий длиной χ , а в сечении этой траектории число вакансий равно $S_{m\gamma}$.

Вакансионная область для вращения $i \rightarrow k$ состоит из полного числа свободных узлов, которые стержень пересекает при переходе из состояния i в состояние k . Обозначим его через $S(i \rightarrow k)$. В начальном и конечном положении стержень блокирует b_m вакансий, поэтому $S(i \rightarrow k) > b_m$. Для вращения молекул относительно стенки поры вакансионная область должна состоять из $S_w(i \rightarrow k)$ вакансий, обеспечивающих поворот стержня по некоторой дуге от состояния i до k . В общем случае $S(i \rightarrow k) > S_{m\gamma}$, а $S_w(i \rightarrow k) > S(i \rightarrow k)$.

Равновесное распределение молекул в поре. Для расчета тепловых скоростей молекул необходимо знание равновесного распределения молекул в поле потенциала стенок поры. Основная сложность использования полученных ранее равновесных уравнений [16, 17] связана с расчетом статистических весов отдельных конфигураций при усреднении по множеству реализуемых конфигураций соседних молекул. Задача существенно упрощается при использовании так называемого приближения “изолированных контактов” [13, 21, 26]. Суть его состоит в том, что рассматривают энергетические вклады контактных пар ближайших соседних молекул без учета реального способа расположения самих молекул. Энергетический параметр ϵ_{ij}^{kn} характеризует взаимодействие между k и n контактными участками соседних молекул i и j , $1 \leq k \leq \Pi_i$, $1 \leq n \leq \Pi_j$. Притяжению контактов отвечает положительное значение параметра. Энергии взаимодействия с вакансией равны нулю. В отличие от авторов работ [13, 21, 26] будем считать, что индекс контакта k есть номер участка, заданный по некоторому правилу обхода поверхности Π_i молекулы i . В конечных выражениях энергетически одинаковые контакты можно сгруппировать так же, как и в [13, 21, 26].

В данном приближении уравнения [16, 17] для равновесного распределения молекул в щелевидных порах переписутся как

$$a_f^i P_i \theta_{b_i, v}(f) = x_i(f) \prod_{k=1}^{\Pi_i} \sum_{j=1}^{\Phi+1} \sum_{n=1}^{\Pi_j} t_{ij}^{kn}(fg) \exp\{-\beta(\epsilon_{ij}^{kn})\}, \quad (1)$$

$$\theta_{ii}^{kk}(fg) \theta_{jj}^{nn}(fg) = [\theta_{ij}^{kn}(fg)]^2 \exp\{\epsilon_{ii}^{kk} + \epsilon_{jj}^{nn} - 2\epsilon_{ij}^{kn}\}, \quad (2)$$

$$\theta_{b_i, v}(f) = \theta_v(f) \prod_h t_{hh+1}^{vv}(f),$$

где $x_i(f) = N_i(f)/N(f)$ определяет мольную долю компонента i в слое f ; $N_i(f)$ – число стержней i в слое f ;

$$N(f) = \sum_{i=1}^{\Phi} N_i(f);$$

$t_{ij}^{kn}(fg) = \theta_{ij}^{kn}(fg)/\theta_i^k(f)$ – условная вероятность пребывания контакта n стержня j (находящегося в узле g) рядом с контактом k стержня i (находящегося в узле f); $\theta_{ij}^{kn}(fg)$ – аналогичная полная вероятность, $\theta_i^k(f)$ – вероятность найти контакт k стержня i в узле f . По индексам f, i, k однозначно определяется номер слоя, содержащий контакт k стержня i , и номер слоя с соседним узлом, содержащим контакт n стержня j (и тем самым номер слоя g , содержащий конечный сегмент стержня j). Функция $\theta_{b_i, v}(f)$ характеризует вероятность образования вакансионной области, куда может поместиться стержень b_i ; в (2) индекс h нумерует $(b_i - 1)$ узлов, блокируемых стержнем i , $\theta_v(f)$ – вероятность того, что узел в слое f свободен, $t_{hh+1}^{vv}(f)$ – условная вероятность нахождения свободного узла $(h + 1)$ рядом со свободным узлом h .

Нормировочные соотношения введенных функций определяются следующим образом:

$$\sum_{i, k} \sum_{j, n} \theta_{ij}^{kn}(fg) = 1, \quad \sum_{j, n} \theta_{ij}^{kn}(fg) = \theta_i^k(f)/M(f),$$

$$M(f) = \sum_i x_i(f) \Pi_i, \quad \sum_{j, n} t_{ij}^{kn}(fg) = 1, \quad (3)$$

$$\sum_{i, k} \theta_i^k(f) = M(f), \quad \sum_{i=1}^{\Phi} x_i(f) = 1.$$

Решение системы (1)–(3) определяет средние парциальные значения заполнения поры, которые характеризуются мольной долей (числовая плотность) стержней i :

$$x_i = N_i/N = C_i v_0 = \sum_{f=1}^H x_i(f)/H,$$

где величина $C_i = N_i/V_p$ равна числу молекул N_i в единице объема, или объемной долей $\omega_i = b_i N_i/N =$

= $b_i C_i v_0$. Полное заполнение объема определяется как

$$\omega = \sum_{i=1}^{\Phi} \omega_i.$$

Связь между полной концентрацией молекул C и степенью заполнения

$$x = \sum_{i=1}^{\Phi} x_i.$$

дается формулой $C = x/v_0$. Полные изотермы определяют связь между давлениями в термостате $\{p\}$ (символ $\{p\} \equiv p_1, \dots, p_{\Phi}$ обозначает полную совокупность всех парциальных давлений компонентов смеси p_i , $1 \leq i \leq \Phi$) и парциальными заполнениями $\{\theta_i\}$ или $\{\omega_i\}$.

Поступательное движение частиц. Для средней скорости поступательного движения стержней из узла f в свободный узел g на расстояние χ получим [11, 12, 21, 22]

$$U_{fg}^{iv}(\chi) = k_{fg}^{iv}(\chi) V_{fg}^{iv}(\chi),$$

$$k_{fg}^{iv} = (2\pi m_i \beta)^{-1/2} \exp(-\beta E_{fg}^{iv}(\chi)) / \chi, \quad (4)$$

$$V_{fg}^{iv}(\chi) = \langle \theta_{fg}^{iv} \rangle \Lambda_{fg}^i, \quad \langle \theta_{fg}^{iv} \rangle = \theta_{f(1)}^{iv*} \prod_l t_{l,l+1}^{vv*},$$

где $k_{fg}^{iv}(\chi)$ – константа скорости перескока, выражаемая через среднюю скорость теплового движения частицы i ; m_i – масса частицы i , $E_{fg}^{iv}(\chi)$ – энергия активации перескока, зависящая от расстояния до стенки и направления движения стержня. Вдали от потенциала стенки поры энергии активации равна нулю.

Концентрационная зависимость скорости миграции частицы выражается множителем V_{fg}^{iv} . В нем учитываются два фактора: $\langle \theta_{fg}^{iv} \rangle$ и Λ_{fg}^i . Величина $\langle \theta_{fg}^{iv} \rangle$ – вероятность реализации свободной траектории без ее блокировки другими частицами от ячейки f до ячейки g . Это траектория из узлов f , (1) = $f+1$, (2) = $f+2$, и т.д. до узла g , имеющая в сечении число вакансий равное S_{fg} (что отмечено символом *); направление движения от узла f к узлу g для заданной ориентации стержня i однозначно определяет полный размер вакансионной области, которая состоит из участка траектории длиной $\chi - 1$ (описывается множителями с индексами l) и вакансионной области для сдвига стержня на один узел. Если $\chi = 1$, то $g = (1)$ и произведение по Π_l отсутствует. Функция Λ_{fg}^i учитывает влияние латеральных взаимодействий окру-

жающих частиц, расположенных вокруг всей траектории от узла f до g с сечением S_{fg} по которой происходит перескок частицы i . В модели контактов [21] при учете квазихимического приближения для пар контактов имеем

$$\Lambda_{fg}^i = \prod_{k=1}^{\Pi_i} \sum_{j=1}^{\Phi+1} \sum_{n=1}^{\Pi_j} t_{ij}^{kn}(fh) \exp(\beta \delta \epsilon_{ij}^{kn}) \times$$

$$\times \prod_{d=1}^{\Pi_v} \sum_{j=1}^{\Phi+1} \sum_{n=1}^{\Pi_j} t_{vj}^{dn}(gh) \exp(\beta \delta \epsilon_{vj}^{dn}), \quad (5)$$

где $\delta \epsilon_{ij}^{kn} = \epsilon_{ij}^{*kn} - \epsilon_{ij}^{kn}$, ϵ_{ij}^{*kn} – энергетический параметр взаимодействия контакта k молекулы i при образовании АК миграции с соседним контактом n молекулы j , находящейся в узле h . В первом произведении символ h относится к соседям j “центральной” частицы i . Символ звездочка у первого знака произведения означает, что из множества контактов $k \in \Pi_i$ молекулы i исключаются контакты, соседние с вакансионной областью, в которую смещается частица i в направлении узла g . В то время как звездочка у второго знака произведения означает, что из множества контактов $d \in \Pi_v$ вакансионной области исключаются только контакты от самой мигрирующей частицы i в направлении узла f (во втором произведении символ h относится к соседям, окружающим вакансионную область).

Среднюю скорость движения между узлами f и g обозначим через w_{fg}^i , она связана со средней скоростью перескоков $U_{fg}^{iv}(\chi)$:

$$w_{fg}^i = \chi U_{fg}^{iv}(\chi) / \theta_f^i, \quad (6)$$

здесь χ – средняя длина перескока. Знание скорости теплового движения частиц позволяет получить выражение для локального коэффициента переноса метки, который зависит от плотности смеси и межмолекулярного взаимодействия метки со всеми соседями. Для меченой частицы сорта i имеем следующее выражение:

$$D_{fg}^{i*} = z_{fg}^{i*} \chi^2 U_{fg}^{iv}(x) / \theta_f^i, \quad (7)$$

где $z_{fg}^{i*}(\chi)$ – число возможных перескоков между соседними узлами f и g .

Вращение частиц относительно центра инерции. Пусть реализуется вращение частицы i вокруг своих главных осей вращения, проходящих через центр инерции в узле f . В конденсированной фазе частица совершает вращение после термофлуктуационного достижения энергии активации вращения и получения момента импульса, а также под влиянием полного внешнего момента сил, действующих на данную частицу i за счет адсорб-

ционного потенциала. Скорость процесса переориентации может быть описана по аналогии с традиционным способом [11, 12] без детализации конкретного вклада столкновений с соседними частицами. В этом случае скорость переориентации $i \rightarrow k$ стержня в узле f выражается в виде

$$\begin{aligned} W_f(i \rightarrow k) &= k_f^i(i \rightarrow k) V_f^i(i \rightarrow k), \\ k_f^i(i \rightarrow k) &= (2\pi I_{ik} \beta)^{-1/2} \exp(-\beta E_f^i(i \rightarrow k)) / \varphi, \\ V_f^i(i \rightarrow k) &= \langle \theta_f^i(i \rightarrow k) \rangle \Lambda_f^i(i \rightarrow k), \quad (8) \\ \langle \theta_f^i(i \rightarrow k) \rangle &= \theta_f^{iv*} \prod_l t_{l,i+1}^{vv*}. \end{aligned}$$

Здесь $k_f^i(i \rightarrow k)$ – константа скорости переориентации молекулы m из состояния $\lambda_1 (i \leftarrow m, \lambda_1)$ в состояние $k (k \leftarrow m, \lambda_2)$ и $E_f^i(i \rightarrow k)$ – энергия ее активации; I_{ik} – главный момент инерции частицы i , отвечающий ее повороту вокруг оси, проходящей через центр инерции с переходом в состояние k (для стержня $I_{ik} = I$, где $I = ML^2/12$ в континуальном приближении, M – масса стержня, L – его длина, или $I = \sum_{A \neq B} m_A m_B L_{AB}^2 / M$, L_{AB} – расстояние между атомами A и B в атомарно-дискретной модели стержня [27]).

Как и выше, $V_f^i(i \rightarrow k)$ – концентрационная зависимость скорости переориентации $i \rightarrow k$, состоящая из двух сомножителей: $\theta_f^i(i \rightarrow k)$ и $\Lambda_f^i(i \rightarrow k)$. Величина $\langle \theta_f^i(i \rightarrow k) \rangle$ – вероятность реализации вакансионной области $S(i \rightarrow k)$, размер и форма которой достаточны для реализации процесса переориентации $i \rightarrow k$; формально уравнение для данной вероятности в выражении (8) отличается от формулы (4) отсутствием индекса узла g и символа вакансии в нем, так как вращение происходит относительно оси, проходящей через узел f ; справа символы вакансий сохранены – при любом повороте на угол φ требуется совокупность вакансий длиной $b_i > 1$ (что отмечено символом *), составляющих элемент объема с углом раствора φ .

Функция $\Lambda_f^i(i \rightarrow k)$ учитывает влияние окружающих частиц на процесс переориентации частицы i . Для вращательного движения выражение (5) заменяется на аналогичное

$$\begin{aligned} \Lambda_f^i(i \rightarrow k) &= \prod_{k=1}^{\Pi_i} \sum_{j=1}^{\Phi+1} \sum_{n=1}^{\Pi_j} t_{ij}^{kn}(fn) \exp(\beta \delta \epsilon_{ij}^{kn}) \times \\ &\times \prod_{d=1}^{\Pi_v} \sum_{j=1}^{\Phi+1} \sum_{n=1}^{\Pi_j} t_{vj}^{dn}(fn) \exp(\beta \delta \epsilon_{vj}^{dn}). \quad (9) \end{aligned}$$

Как и выше, в первом произведении символ h относится к соседям j “центральной” частицы i в узле f , тогда как во втором произведении – к соседям в конце “траектории” поворота, окружающим вакансионную область, в которой появляется частица k . Звездочка у первого знака произведения означает, что из множества контактов $k \in \Pi_i$ молекулы i исключаются контакты b_m , соседние с вакансионной областью $S(i \rightarrow k)$, в которой происходит поворот от частицы i к частице k . Звездочка у второго знака произведения означает, что из множества контактов $d \in \Pi_v$ вакансионной области $S(i \rightarrow k)$ исключаются контакты b_m центральной частицы k , обращенные к частице i .

Среднюю угловую скорость вращательного движения (или частоту вращения) обозначим через w_f^i , она связана со средней скоростью перекоков $W_f(i \rightarrow k)$ как $w_f^i = \varphi W_f(i \rightarrow k) / \theta_f^i$.

Для стержней при переходе из ориентационного состояния i в “ближайшее” состояние k в качестве реперной плоскости “0” следует рассматривать плоскость, перпендикулярную аксиальному вектору вращения из состояния i в состояние k и находящуюся посередине указанных связей. Для вращательного движения можно ввести аналогичный коэффициент вращательной диффузии метки. Он характеризует тепловую скорость переориентации частиц между разными ориентационными состояниями в равновесных условиях. По аналогии с выражением (7) можно получить следующее выражение для коэффициента вращательной диффузии метки:

$$D_f^{i*} = z_f^*(i \rightarrow k) \varphi^2 W_f(i \rightarrow k) / \theta_f^i, \quad (10)$$

где $z_f^*(i \rightarrow k)$ – число возможных поворотов $i \rightarrow k$ для ячейки f . Данное число зависит от потенциального рельефа системы. Если реализуются “прямые” повороты, то по принятому выше определению сортов частиц $z_f^*(i \rightarrow k) = 1$. Размерность коэффициента вращательной диффузии [радиан²/с].

Вращение частиц относительно стенки поры. При вращении молекул относительно стенки ее центр инерции смещается, т.е. процессы смещения и вращения стержня “зацепляются” друг за друга. Уравнения (8), (9) непосредственно переформулируются для скоростей элементарных вращений стержней относительно контакта со стенкой поры: меняется только форма вакансионной области $S_w(i \rightarrow k)$, обеспечивающая поворот стержня по некоторой дуге от состояния i до k , и в выражении для константы скорости переориентации $k_{fw}^i(i \rightarrow k)$ (8) вместо I_{ik} использует-

ся момент инерции молекулы I_{ik}^w относительно атомов стенки.

Средняя тепловая скорость поступательного движения из узла f в свободный узел g выражается через скорость вращения относительно стенки как

$$w_{fg}^i = \chi_{fg}^i(i \rightarrow k) W_{fw}(i \rightarrow k) / \theta_f^i, \quad (11)$$

где $\chi_{fg}^i(i \rightarrow k)$ – проекция смещения центра инерции частицы i в направлении связи fg при повороте $i \rightarrow k$; функция $W_{fw}(i \rightarrow k)$ описывается модифицированными формулами (8), (9) с использованием $k_{fw}^i(i \rightarrow k)$ и $S_w(i \rightarrow k)$.

Учет ограничений на углы вращения в пристеночных слоях, обусловленных непроницаемостью стенки поры, меняет форму свободного объема вакансий, необходимого для данного типа вращения. При этом часть сомножителей от контактов соседних частиц в (4), которые “замещаются” атомами стенки, отсутствует. Их вклад заменяется потенциалом стенки, что учитывается в выражении для энергии активации $E_{fg}^{iv}(\chi)$.

Таким образом, получены выражения для скорости теплового поступательного и вращательного движений стержнеобразных молекул в рамках теории переходного состояния. Равновесное распределение молекул отражает особенности кооперативного поведения стержнеобразных молекул со специфическими взаимодействиями и их упорядочение, обусловленное формой “твердых сердцевин”. Теория учитывает смену механизмов этих элементарных движений в разных фазах: от парных столкновений для газа до термофлуктуационного преодоления активационного барьера в плотных фазах.

В области малых плотностей скорости теплового движения численно равны константам скорости элементарных движений, выражения для которых переходят в соответствующие уравнения для разреженного газа в объемной фазе и для малых заполнений в адсорбированном состоянии. Для больших плотностей резко уменьшается вероятность образования соответствующих вакансионных областей. Так как $S_w(i \rightarrow k) > S(i \rightarrow k) > S_{mp}$, то с изменением локальной плотности возможность смены ориентации резко уменьшается сначала вблизи стенок с притягивающим потенциалом, а затем в центральной части поры (для стенок без притягивающего потенциала ситуация обратная).

Выражения для коэффициентов поступательного и вращательного переноса метки во всем диапазоне плотностей смеси рассчитаны на основе информации о межмолекулярных взаимодействиях. Эти коэффициенты обеспечивают самосогласованное описание потоков меченых частиц в

широком диапазоне концентраций и температур, включая область фазовых переходов, в том числе и критическую область, что позволяет использовать их для расчетов потоков в условиях капиллярной конденсации частиц в узких порах. Полученные коэффициенты согласуются с известными выражениями молекулярно-кинетической теории смеси газов в случае предельно малой области концентраций ($\theta \sim 10^{-4} - 10^{-3}$) и для жидкостей ($\theta \sim 1.0$), а также обеспечивают правильные температурные зависимости кинетических коэффициентов в разреженных газовых и жидких смесях [18].

В данной работе использовалось усредненное описание влияния соседних молекул. Этот подход обеспечивает правильную концентрационную зависимость элементарных скоростей смещений и вращений в однокомпонентном флюиде стержнеобразных молекул, а также для плотных фаз в многокомпонентных смесях стержней. Случай газовых плотностей смесей стержнеобразных молекул должен быть рассмотрен более детально: для обеспечения согласия со строгой кинетической теорией газов необходим явный учет столкновений молекул со своими соседями [28], что планируется выполнить в дальнейшем. При вращении стержней относительно стенки “зацепление” поступательных и вращательных движений происходит без детального учета столкновений с соседями.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32072а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976.
3. Мэйсон Э. Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986.
4. Товбин Ю.К. // Матер. конф., посвященные 100-летию М.М. Дубинина. М.: ИФХ РАН, 2001. С. 27.
5. Todd B.D., Evans D.J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 9804.
6. MacElroy J.M.D. // Ibid. 1994. V. 101. P. 5274.
7. Palmer B.J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 196.
8. Товбин Ю.К. // Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1997. С. 128.
9. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 83.
10. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 76.
11. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990.
12. Tovbin Yu.K. // Progr. Surf. Sci. 1990. V. 34. № 1-4. P. 1.
13. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982.

14. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
15. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 262 с.
16. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1467.
17. Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Комаров В.Н. // Там же. 2001. № 5. С. 752.
18. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961.
19. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
20. Steele W.A. The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon Press, 1974.
21. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1995. Т. 345. № 5. С. 639.
22. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 6. С. 96.
23. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 733.
24. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. 520 с.
25. Глестон С., Лейдлер К. Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
26. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1528.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. I. Механика. М.: Наука, 1965. 204 с.
28. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1717.

УДК 544.723

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ В ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОЙ ПОРИСТОЙ СИСТЕМЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2006 г. В. В. Сизов

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 24.05.2005 г.

Для компьютерного моделирования адсорбции в пространственно-неоднородных пористых системах предложен вариант метода Монте-Карло в каноническом/большом каноническом ансамблях. В отличие от традиционного метода Монте-Карло в большом каноническом ансамбле для областей пространства поры, не имеющих прямой связи с объемной фазой, моделирование проведено в локальных условиях канонического ансамбля.

В работе [1] мы рассмотрели адсорбцию леннард-джонсовского флюида в системе из двух щелевидных пор, соединенных квазиодномерным каналом. Использование метода Монте-Карло (МК) в большом каноническом ансамбле для описания процесса адсорбции в пространственно неоднородной пористой системе привело к неоднозначному описанию адсорбционного гистерезиса при переходе адсорбированного флюида из состояния плотной жидкости в более упорядоченное (квазикристаллическое) состояние. Кроме того, было отмечено появление артефакта в виде “псевдогазовой” ветви на изотерме адсорбции, что отвечало заполнению соединительного канала при полном отсутствии адсорбированных молекул в щелевидных порах.

Эти факты указывают на необходимость разработки модификации метода МК, более приспособленной для описания адсорбции в сложных пористых системах. Для сохранения возможности проведения моделирования при постоянстве химического потенциала адсорбата модифицированный метод должен сохранять все основные черты метода МК в большом каноническом ансамбле, приобретая способность адекватного описания систем (в том числе, адсорбционных), в которых различные области пространства неравноценны с точки зрения связи с объемной фазой.

В настоящее время сформировались два подхода к разработке “комбинированных” методов моделирования. Первый из них основан на использовании метода молекулярной динамики в качестве основного. При этом различные варианты метода МК играют сугубо вспомогательную роль. В качестве примера комбинированных методов такого типа можно привести метод молекулярной динамики (МД) в большом каноническом ансамбле (GCMD) и его варианта с двойным контрольным объемом (DCV-GCMD) [2–5]. В рамках

второго подхода предпочтение отдается использованию только одного метода моделирования (например, МК), а не комбинации двух методов. Это снимает целый ряд неоднозначностей, связанных с практической реализацией перехода от МК- к МД-рассмотрению изучаемой системы в ходе одного расчета. Примером такого подхода служат методы “двойного ансамбля” (DE) [6, 7].

В настоящей работе модифицированный метод МК используется для изучения пространственно неоднородной адсорбционной системы. В качестве такой системы мы рассматриваем сложную пору, образованную двумя плоскими порами шириной 1.27 нм с графитоподобными стенками. Плоские поры соединены квазиодномерным каналом эффективной шириной 0.93 или 1.31 нм. Более подробное описание модельной пористой системы приведено в работе [1]. Молекулы адсорбата описывались потенциалом Леннард-Джонса с параметрами, соответствующими метану ($\epsilon/k_B = 148.1$ К, $\sigma = 0.373$ нм).

Поскольку при двумерной периодичности рассматриваемой системы соединительный канал не может иметь прямой связи с объемной фазой, то логично предположить, что эта область системы не может быть напрямую связана с гипотетическим резервуаром, в неявном виде используемым в методе МК для большого канонического ансамбля. Поэтому прямой сброс молекул адсорбата в соединительный канал, а также удаление молекул из канала могут приводить к физически некорректным результатам. Следовательно, описание адсорбции в соединительном канале проводится в рамках канонического ансамбля (NVT -зона), в то время как адсорбция в плоских порах моделируется методом МК в большом каноническом ансамбле (μVT -зона). Схема реализации описанного метода приведена на рис. 1.

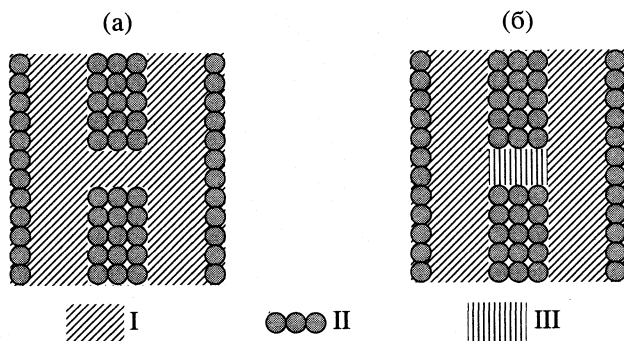


Рис. 1. Схемы реализации традиционного (а) и модифицированного (б) методов МК для модельной пористой системы; I – μVT -зона, II – твердый адсорбент, III – NVT -зона.

Предлагаемый метод позволяет проводить моделирование адсорбции при наличии диффузионных ограничений. Для более простых случаев адсорбции новый метод дает результаты, практически идентичные полученным с помощью традиционного метода МК. Существенным отличием от большинства методов моделирования, использующих контрольный объем для поддержания градиента химического потенциала, является применение контрольного объема для обеспечения физической корректности строящейся фазовой траектории в условиях заторможенного обмена веществом между порой и объемной фазой.

Поскольку для рассматриваемых адсорбционных систем предложенный метод продемонстрировал более высокую статистическую эффективность, чем традиционный метод МК, длину расчета ограничили 30 миллионами конфигураций (по сравнению с 30–60 миллионами конфигураций для традиционного метода МК). Для проведения моделирования использовалось программное обеспечение, разработанное авторами настоящей работы.

Изотермы адсорбции строились в координатах “плотность флюида – химический потенциал флюида”. Частичная плотность адсорбированного флюида $\rho = N/V$ (N – число адсорбированных в поре молекул флюида, V – объем поры) рассчитывалась на основании математического ожидания числа молекул $\langle N \rangle$, найденного методом МК, и величины доступного объема V_{acc} , определяемого как объем пространства поры, ограниченного поверхностью максимального сближения молекул флюида с твердой поверхностью, с поправкой на собственный объем молекул флюида [1]. Используемая методика расчета доступного объема поры позволила провести корректное сравнение систем связанных пор со щелевидными порами не только по локальной структуре адсорбата, но и по основной интегральной характеристике адсорбции – плотности адсорбированного флюида.

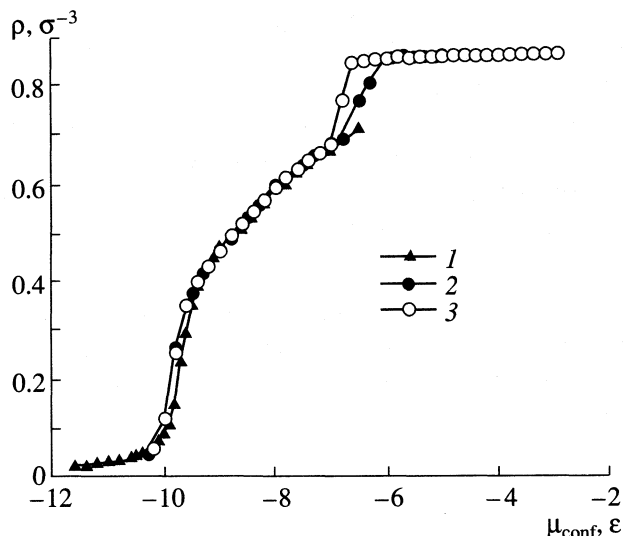


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1, 2) и десорбции (3), рассчитанные традиционным (1) и модифицированным (2, 3) методами МК.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции метана, рассчитанные при температуре 111 К традиционным и модифицированным методами МК для пористой системы с соединительным 0.93 нм-каналом. Единственным отличием изотермы, полученной с помощью модифицированного метода, оказывается отсутствие “псевдогазовой” ветви при низком давлении, отвечающей адсорбции флюида в соединительном канале. Следовательно, применение модифицированного метода МК полностью снимает проблему появления физических некорректных состояний в ходе моделирования.

Исчезновение “псевдогазовой” ветви является предсказуемым следствием применения нового метода. Менее ожидаемым представляется изменение типа петли гистерезиса (рис. 2) по сравнению с традиционным методом МК. По-видимому, существование аномального гистерезиса на изотермах, рассчитанных методом МК в большом каноническом ансамбле [1], связано с особенностями структуры адсорбированного флюида в области пересечения соединительного канала и щелевидной поры. Вследствие недостаточной статистической эффективности метода МК при высокой плотности флюида процесс десорбции из щелевидных пор мог описываться не вполне корректно. Модифицированный метод МК, имеющий более высокую статистическую эффективность по сравнению с традиционным методом МК, мог преодолеть эту некорректность. Кроме того, на основании имеющихся данных нельзя полностью исключить того, что аномальный гистерезис мог быть вызван неэргодичностью системы.

Таким образом, предложенный вариант метода МК позволяет описывать процессы, протекаю-

щие при адсорбции флюида в пористых средах, имеющих ограничения (например, диффузионные) на перенос вещества в определенные области пористого пространства. Кроме того, предложенный метод для широкого круга задач эквивалентен методам группы GCMD и имеет перед ними неоспоримое преимущество в простоте реализации.

Работа выполнена при поддержке гранта Минпромнауки РФ (НШ-676.2003.3) и Программы "Университеты России" Минобразования РФ (грант УР.05.01.310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сизов В.В., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 106.
2. Heffelfinger G.S., van Swol F. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 10. P. 7548.
3. Furukawa S., Shigeta T., Nitta T. // J. Chem. Eng. Japan. 1996. V. 29. № 4. P. 725.
4. Quirke N. // Mol. Simul. 1996. V. 16. № 2. P. 193.
5. Thompson A.P., Ford D.M., Heffelfinger G.S. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 15. P. 6406.
6. Kobayashi Y., Mizukami K., Oumi Y. et al. // Mol. Simul. 2000. V. 25. № 1. P. 187.
7. Kobayashi Y., Takami S., Kubo M., Miyamoto A. // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194-197. P. 319.

УДК 541.128

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ

© 2006 г. А. А. Маерле, И. Ф. Московская, В. В. Ющенко, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 15.09.2005 г.

В связи с особой значимостью, которую в настоящее время приобретает проблема водородной энергетики, системы металл–водород, в том числе Fe–H₂, вызывают повышенный интерес исследователей. Массивное металлическое железо, как известно, поглощает молекулярный H₂ с образованием твердых растворов внедрения [1], причем содержание водорода в таких системах не превышает 0.1 мас. %. С другой стороны, объемные гидридные соединения FeH_x, где $x \leq 1$, образуются в системах железо–водород лишь при достаточно высоких давлениях [2–4], при которых они термодинамически устойчивы. Между тем, для малых кластеров металлического железа, содержащих до нескольких десятков атомов Fe, с использованием техники молекулярных пучков в [5, 6] было показано, что такие кластеры при 110 К в условиях глубокого вакуума могут удерживать ~2 атома H на атом Fe. В настоящей работе авторы сообщают об аналогичном эффекте, обнаруженном при восстановлении наноструктурированного оксида железа и заключающемся в “сверхстехиометрическом” поглощении водорода в этом процессе.

Для получения наноструктурированного оксида железа был использован метод матричной изоляции путем термоокислительного *in-situ* разложения Fe-содержащего прекурсора, предварительно адсорбированного в пористой неорганической матрице. В качестве прекурсора был взят трехъядерный додекакарбонил железа Fe₃(CO)₁₂. В качестве матрицы использовали кристаллические пористые материалы – молекулярные сита, обладающие пространственно упорядоченной системой каналов и полостей: микропористый цеолит NaY (диаметр пор 0.8 нм) и мезопористый силикат MCM-41 (3.0 нм); использовали также аморфный силикагель Силохром С-120 (30 нм).

Карбонильный прекурсор Fe₃(CO)₁₂ вводили в матрицу в виде толуольного раствора с таким расчетом, чтобы общее содержание Fe в образцах не превышало 1 мас. %. После удаления растворителя образцы окисляли в токе воздуха при 550°C в течение 6 ч; далее образовавшийся в порах носителя оксид железа восстанавливали в токе Ag, содержащего 3.5 об.% H₂. Кроме того, для сравне-

ния исследовали образец массивного оксида Fe₂O₃. Восстановление проводили в режиме линейного подъема температуры (8 К/мин) до 1000°C, регистрируя при этом скорость поглощения водорода. Общее количество поглощенного водорода определяли по площади под полученными таким образом кривыми температурно-программированного восстановления (ТПВ).

На кривых ТПВ для исследованных образцов обнаруживаются две температурные области восстановления оксида железа с максимумами при 480 и 800°C, тогда как восстановление массивного Fe₂O₃ в Fe₃O₄ протекает при 380–397°C и Fe₃O₄ в металлическое Fe – при 465–597°C. [7]. Столь значительный сдвиг температур восстановления оксидов железа свидетельствует по данным [8–10], о наноструктурированном характере оксидной фазы в порах матрицы и нахождении ее частиц именно в порах, а не на внешней поверхности.

Общее количество H₂, поглощенного при восстановлении оксида железа в полученных образцах, а также массивного Fe₂O₃, приведено ниже:

Матрица	NaY	MCM-41	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ *			
Fe, мас. %	0.12	0.41	0.69	0.15	0.13	0.31	70
H ₂ /Fe	3.5	2.5	1.7	4.3	3.6	2.8	1.5
H/Fe**	4	2	0.5	5	4	2	–

* – в массивном оксиде.

** – с вычетом расхода на восстановление.

Как следует из приведенных данных, количество H₂, поглощенного в опытах по ТПВ массивного оксида Fe₂O₃, совпадает со стехиометрической величиной его полного восстановления до металлического железа – 1.50. Поскольку в контрольных экспериментах по ТПВ, которые были проведены с исходными матрицами, поглощение H₂ отсутствовало во всем исследованном температурном интервале (20–1000°C), то разность между общим количеством поглощенного H₂, найденным экспериментально для Fe-содержащих образцов, и его количеством, требуемым для полного восстановления, соответствует удерживанию водорода нанокластерами металлического желе-

за. Количественная оценка этого удерживания в виде атомного отношения H/Fe приведена выше.

Аналогичная оценка, полученная авторами [6] в условиях глубокого вакуума для кластеров металлического железа Fe₁₀, составляет H/Fe = 1.8, что достаточно близко к нашим результатам, которые, однако, были получены в режиме температурно-программированного восстановления наночастиц оксида железа при парциальном давлении H₂ ~3.5 кПа. Из наших данных видно, что при минимальном содержании металлического железа в цеолитной матрице его нанофаза может удерживать до 6–8 мас. % водорода.

Таким образом, эффект связывания молекулярного водорода нанокластерами металлического железа обнаруживается не только в условиях вакуума, но и в обычных условиях, причем образующиеся гидридоподобные соединения содержат значительно бóльшие количества водорода, чем объемные фазы.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32045-а) и в рамках

Программы поддержки ведущих научных школ РФ (гранты НШ-1275.2003.3 и РИ-112/001/056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978.
2. *Badding J.V., Hemley R.J., Mao H.K.* // *Sci.* 1991. V. 253. P. 421.
3. *Antonov V.E., Cornell K., Fedotov V.K. et al* // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 264. P. 214.
4. *Tkacz M.* // *Ibid.* 2002. V. 330–332. P. 25.
5. *Knickerbein M.B., Koretsky G.M., Jackson K.A. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 10692.
6. *Knickerbein M.B.* // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. P. 221.
7. *Okamoto Y., Kikuta H., Ohto Y. et al.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 105. P. 2051.
8. *Lobree L., Hwang I-C., Reimer J., Bell A.* // *J. Catalysis.* 1999. V. 186. P. 242.
9. *Stockenhuber M., Joyner R.W., Dixon J.M. et al.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001. V. 44–45. P. 367.
10. *Kohn R., Paneva D., Dimitrov M. et al.* // *Ibid.* 2003. V. 63. P. 125.

УДК 539(193+194)

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР CCl_3 -РЕОРИЕНТАЦИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{CCl}_3\text{CXClN}=\text{CClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$ ($X = \text{H}$ и Cl)

© 2006 г. В. П. Фешин*, Г. Б. Сойфер**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, Пермь

**Пермский государственный университет

E-mail: info@psu.ru

Поступила в редакцию 27.09.2005 г.

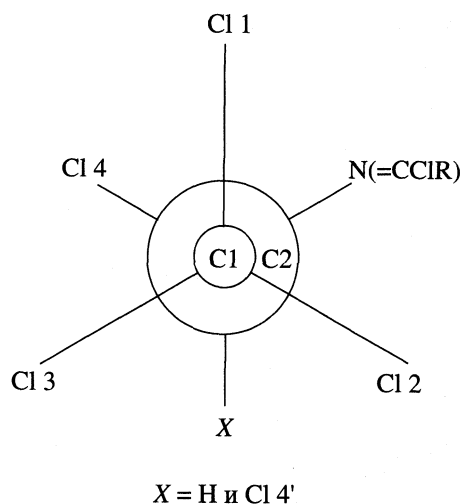
По результатам выполненных расчетов методом RHF/6-31G* рассмотрено влияние факторов, тормозящих реориентационное движение группы CCl_3 в изолированных молекулах соединений $\text{CCl}_3\text{CXClN}=\text{CClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$ с $X = \text{H}$ и Cl . При использовании ранее данных ЯКР C1-35 проведено сравнение внутримолекулярного и кристаллического вкладов в потенциальный барьер CCl_3 -реориентаций. Обсуждены характер и величина препятствий, формирующих реориентационные барьеры в названных соединениях.

Специфика реориентационного движения группы CCl_3 , присоединенной к тетракоординированному атому углерода, анализировалась на основании изучения методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) C1-35 в ряде кристаллических соединений [1, 2], в том числе в соединениях $\text{CCl}_3\text{CXClN}=\text{CClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$ с $X = \text{H}$ (I) и Cl (II) [2], рассматриваемых здесь. Для группы CCl_3 одного из них ($X = \text{H}$) ранее был определен реориентационный барьер в кристалле, тогда как в другом ($X = \text{Cl}$) такие реориентации не наблюдались вплоть до температуры плавления образца [2]. Целью настоящей работы является, во-первых, выявление того, какую часть полного потенциального барьера CCl_3 -реориентаций в кристаллическом соединении I составляет внутримолекулярный вклад, а во-вторых, выяснение роли внутримолекулярных препятствий в блокировании реориентаций группы CCl_3 в кристалле соединения II.

Для решения поставленной задачи выполнены неэмпирические квантовохимические расчеты молекул I и II методом Хартри-Фока RHF/6-31G* по программе GAUSSIAN 94W [3]. Расчеты проведены для двух максимально различающихся по энергии молекулярных конформаций, принадлежащих равновесному (РС) и переходному (ПС) состояниям молекулы в процессе поворотного движения группы CCl_3 вокруг связи C–C. Первая из этих конформаций с шахматной конфигурацией связей в группировке CCl_3CXClN , представленная на рисунке, отвечает полной оптимизации молекулярной геометрии и имеет соответственно минимальную энергию. Конформация переходного состояния, будучи промежуточной между двумя равновесными, характеризуется заслоненным положением связи C–Cl из группы CCl_3 и связи C–Cl из фрагмента CXCl, что приводит к более

высокой энергии молекулы. Для расчета геометрии молекулы в переходном состоянии фиксировалась конформация с син-перипланарным расположением двух вицинальных связей C–Cl (конкретно принимался равным нулю двугранный угол C1C1C2C14 – см. обозначения на рисунке) при оптимизации всех остальных геометрических параметров.

Результаты расчетов приведены в таблице, из которой видно, что в стабильной конформации молекул I и II связи C1–C11 и C2–X находятся в анти-перипланарном взаиморасположении (с торсионным двугранным углом C11C1C2X, близким к 180 град). Другие конформационные особенности равновесного состояния молекул I и II и переход-



Ньюменовская проекция вдоль связи C1–C2 молекул $\text{CCl}_3\text{CXClN}=\text{CClR}$ ($X = \text{H}$, Cl и $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$) в равновесном состоянии.

Расчитанные методом RHF/6-31G* длины связей (d), валентные и торсионные углы (ω , τ), а также полные энергии (E) в равновесном (РС) и переходном (ПС) состояниях молекул $\text{CCl}_3\text{CXClN} = \text{CClR}$ с $X = \text{H}, \text{Cl}$ и $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$. Нумерация атомов показана на рисунке

Параметр	$\text{CCl}_3\text{CHClN} = \text{CClR}$		$\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{N} = \text{CClR}$
	РС	ПС	РС
Связь	$d, \text{Å}$		
C(1)–C(2)	1.560	1.605	1.583
C(1)–Cl(1)	1.766	1.767	1.771
C(1)–Cl(2)	1.777	1.774	1.773
C(1)–Cl(3)	1.771	1.785	1.766
C(2)–Cl(4)	1.792	1.793	1.785
C(2)–H	1.077	1.071	–
C(2)–Cl(4')	–	–	1.785
C(2)–N	1.415	1.424	1.413
N=C(3)	1.238	1.241	1.243
C(3)–Cl(5)	1.754	1.751	1.745
Угол	ω , град		
Cl(1)C(1)C(2)	111.5	114.1	109.5
Cl(2)C(1)C(2)	108.3	112.9	109.4
Cl(3)C(1)C(2)	109.8	106.4	111.5
C(1)C(2)Cl(4)	111.5	115.0	108.8
C(1)C(2)H	105.7	104.6	–
C(1)C(2)Cl(4')	–	–	108.8
C(1)C(2)N	110.0	113.6	106.3
C(2)NC(3)	136.0	130.8	130.3
NC(3)Cl(5)	126.0	124.8	124.5
Угол	τ , град		
Cl(1)C(1)C(2)Cl(4)	–66.2	0.0	–61.5
Cl(1)C(1)C(2)H	–178.7	–111.3	–
Cl(1)C(1)C(2)Cl(4')	–	–	180.0
Cl(1)C(1)C(2)N	66.4	134.1	59.3
Cl(2)C(1)C(2)N	–54.0	10.8	–59.4
C(1)C(2)NC(3)	–102.7	–85.2	179.9
C(2)NC(3)Cl(5)	–0.7	2.3	0.1
Энергия	$-E$, а.е.		
Молекула	2899.577664	2899.562622	3358.462247

Примечание. Атомы C3 и Cl5 относятся к фрагменту $\text{N}=\text{CCl}$.

ного для I отражаются в соответствующих торсионных углах (см. таблицу).

Что же касается молекулы II, то ее переходное состояние, связанное с фиксированием равного нулю двугранного угла Cl1C1C2Cl4 , не реализуется. Действительно, такую структуру молекулы II, когда $X = \text{Cl}$, не удастся оптимизировать, поскольку при нулевом значении этого двугранного

угла согласно результатам расчета происходит разрыв связи $\text{C1}–\text{Cl1}$. Последнее означает, что группа CCl_3 при поворотном движении вокруг связи $\text{C}–\text{C}$ не может пройти заслоненное положение относительно атомов хлора группы CCl_2 без нарушения целостности молекулы. Таким образом, внутримолекулярные причины стерического характера полностью препятствуют реориента-

ционному движению группы CCl_3 в изолированной молекуле II, содержащей перхлорэтильную группировку CCl_3CCl_2 , т.е. для таких реориентаций соответствующий потенциальный барьер оказывается слишком большим. Естественно, CCl_3 -реориентации не наблюдаются и в кристаллическом состоянии соединения II [2].

Для соединения I на основании результатов расчетов определена разность между полными энергиями (E) изолированной молекулы в переходном и равновесном состояниях. Эта разность характеризует величину внутримолекулярного потенциального барьера ($V_{\text{внутр}}$) CCl_3 -реориентаций, которая равна 39.5 кДж/моль.

Величина барьера внутреннего вращения в изолированной молекуле I обусловлена, по-видимому, в значительной степени пространственными препятствиями, приводящими к структурным изменениям в этой молекуле при ее трансформации из равновесного состояния в переходное. Как видно из таблицы, такой процесс сопровождается удлинением связи C1–C2 и увеличением каждого из углов C2C1C11 и C1C2C14 на ~3 град при взаимном отталкивании атомов C11 и C14, связанном с их заслоненным расположением в переходном состоянии; примерно на 4 град возрастает каждый из углов C2C1C12 и C1C2N также из-за взаимодействия атомов C12 и N в конформации переходного состояния, в которой двугранный угол C12C1C2N составляет ~11 град.

Итак, можно заключить, что при присоединении группы CCl_3 к тетракоординированному атому углерода торможение CCl_3 -реориентаций, возникающее в результате взаимодействия этой группы с другими заместителями, выражается в довольно значительной величине внутримолекулярного потенциального барьера. В случае больших размеров заместителей, геминальных отно-

сительно группы CCl_3 (как атомы хлора в группировке CCl_3CCl_2), возникает полное блокирование реориентационного движения.

Ясно, что в кристалле величина реориентационного барьера для группы CCl_3 дополнительно возрастает за счет межмолекулярных контактов. Суммарное действие внутримолекулярных факторов и кристаллического окружения на CCl_3 -реориентации определяет величину полного потенциального барьера V_0 , который в соединении I по данным ЯКР-спектроскопии C1-35 равен 56.1 кДж/моль [2]. Тогда вклад кристалла в реориентационный барьер составляет $V_{\text{кр}} = V_0 - V_{\text{внутр}} = 16.6$ кДж/моль, что находится в пределах кристаллического влияния, наблюдаемого в молекулярных твердых телах, содержащих трихлорметильную группу [4–6]. В то же время внутримолекулярная часть (39.5 кДж/моль) полного потенциального барьера реориентаций группы CCl_3 в кристаллическом соединении I достигает 70%, в чем проявляется влияние тетракоординации атома углерода на формирование препятствий для реориентационного движения связанной с ним атомной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashimoto M., Weiden N., Weiss A. // Z. Naturforsch. 1980. В. 35а. S. 1045.
2. Гордеев А.Д., Осипенко А.Н., Соифер Г.Б. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 4. С. 737.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 94. Revision E.3, Gaussian. Inc. Pittsburgh PA. 1995.
4. Фешин В.П., Соифер Г.Б. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1443.
5. Золотарев И.В., Осипенко А.Н., Соифер Г.Б. // Вестн. Перм. ун-та. 2003. Вып. 1. Физика. С. 47.
6. Измestьев И.В., Осипенко А.Н., Соифер Г.Б., Фешин В.П. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 10. С. 14.

УДК 541.139; 543.422.25

ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЙ МАГНИТНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ НА ЯДРАХ ОЛОВА ПРИ ФОТОЛИЗЕ (1-ФЛУОРЕНИЛ)ТРИМЕТИЛОЛОВА

© 2006 г. А. Л. Бучаченко*, В. А. Рознятовский**, В. Л. Иванов*, Ю. А. Устынюк*

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

E-mail: ivanov@photo.chem.msu.ru

**Центр магнитной томографии и спектроскопии, Москва

Поступила в редакцию 11.11.2005 г.

В реакции фотолиза (9-флуоренил)триметилолова обнаружен магнитный изотопный эффект на ядрах ^{117}Sn и ^{119}Sn , сопровождающийся фракционированием магнитных и немагнитных изотопов олова. Установлено, что магнитные изотопы аккумулируются в исходном соединении, а немагнитные – в продукте фотолиза – гексаметилдистаннане.

Магнитный изотопный эффект, проявляющийся как зависимость скорости химических реакций от спина и магнитного момента ядер реагентов, наблюдается в спин-селективных реакциях парамагнитных частиц (атомов, радикалов, ион-радикалов, ионов металлов, молекул в триплетных и высокоспиновых состояниях) и приводит к фракционированию изотопов по их магнитным моментам. Он был открыт в 1976 г. на примере изотопов углерода [1], а затем обнаружен для многих других изотопных пар и триад ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$; $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$; $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$; $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$; $^{72}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$; $^{199},^{201}\text{Hg}/^{200},^{202}\text{Hg}$; $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$; $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) [2–4].

В нашей работе [5] при фотолизе (1-нафтилметил)триметилолова был впервые обнаружен магнитный изотопный эффект на ядрах олова, сопровождающийся фракционированием магнитных и немагнитных изотопов олова. В данной работе мы изучили разделение изотопов олова при фотолизе (9-флуоренил)триметилолова с целью убедиться в общности эффекта ядерно-спиновой селективности на ядрах олова.

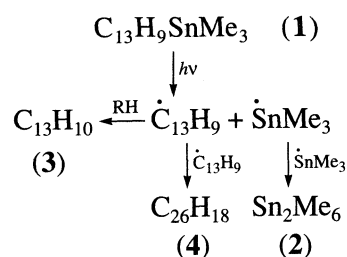
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(9-Флуоренил)триметилово (1) было получено и очищено по методике [6]. Фотолиз соединения 1 с концентрацией 0.1 М в ТГФ- d_8 проводился в вакуумированных пирексовых ампулах диаметр 5 мм для измерений спектров ЯМР при комнатной температуре светом ртутной лампы ДРШ-250 с фильтром ЖЗС-18, пропускающим линии 313 и 333 нм. Ампула помещалась в кварцевую кювету, наполненную водой, и вращалась под лучом света со скоростью 2 мин $^{-1}$. Контроль облучения проводился по спектрам поглощения. Растворитель (ТГФ- d_8) фирмы “Мерк” с обогащением по дейтерию 99.95% использовался без

предварительной очистки. Анализ реакционной смеси в ходе фотолиза проводился по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C на спектрометре Брукер AVANCE-600 по методике, описанной и использованной нами ранее [7, 8].

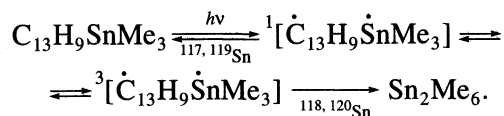
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При фотолизе (9-флуоренил)триметилолова (1) до конверсии ~60% среди продуктов обнаруживаются лишь гексаметилдистаннан (2), а также флуорен (3) и 9,9'-дифлуоренил (4). Флуорен образуется за счет отрыва атома водорода (дейтерия) флуоренильным радикалом атома водорода (дейтерия) от молекул растворителя. 9,9'-Дифлуоренил возникает за счет сдвигания флуоренильных радикалов. На начальных этапах фотолиза оба эти продукта образуются примерно в равных соотношениях. С ростом конверсии количество 4 нарастает быстрее, чем 3. Это указывает, по всей видимости, на то, что 3 частично возникает также за счет фотоиндуцированного протолиза 1 небольшой примесью воды, которая первоначально присутствовала в растворителе.



Изотопный состав по олову соединений 1 и 2 как функция конверсии представлен на рисунке.

Как и ранее, при фотолизе (1-нафтилметил)триметилолова, происходит фракционирование изотопов: магнитные изотопы ^{119}Sn и ^{117}Sn остаются преимущественно в исходном соединении **1**, а продукт **2** обедняется этими изотопами. И распределение изотопов, и состав продуктов свидетельствуют, что первичным актом реакции является фотодиссоциация:



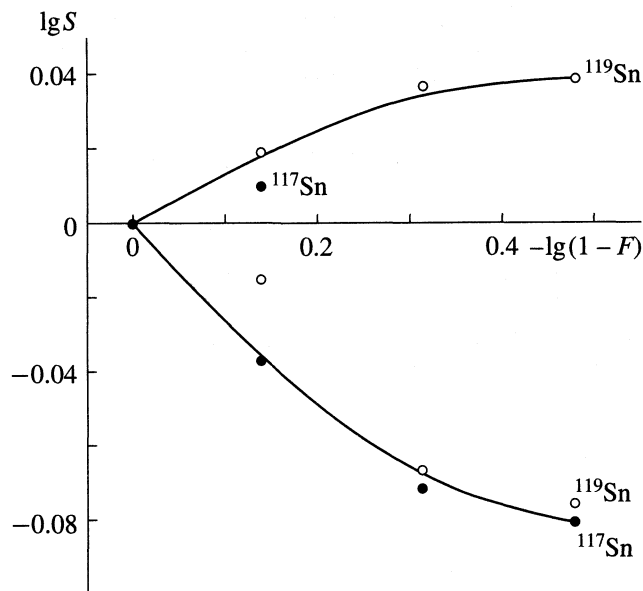
Спин-селективным нанореактором является радикальная пара $[\dot{\text{C}}_{13}\text{H}_9\dot{\text{S}}\text{nMe}_3]$ в триплетном спиновом состоянии. Запрещенная по спину рекомбинация такой пары возможна только после ее спиновой конверсии в синглетное состояние. Радикальные пары, содержащие магнитные ядра олова, благодаря магнитному взаимодействию этих ядер с неспаренным электроном, испытывают быструю конверсию в синглетное состояние и рекомбинируют, регенерируя исходную молекулу **1** и принося в нее избыток магнитных ядер. Спиновая конверсия радикальных пар с немагнитными ядрами олова запаздывает, и эти пары с большей вероятностью распадаются на свободные радикалы: радикал $\dot{\text{C}}_{13}\text{H}_9$ дает продукты **3** и **4**, а $\dot{\text{S}}\text{nMe}_3$ рождает молекулы **2**, принося в них избыток немагнитных ядер $^{118, 120}\text{Sn}$. Таким образом, радикальная пара, будучи нанореактором, селективным по электронному спину, становится также молекулярным устройством, различающим магнитные и немагнитные ядра олова.

Теория магнитного изотопного эффекта предсказывает линейную зависимость изотопного обогащения S от химической конверсии F :

$$\lg S = \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \lg(1 - F), \quad (1)$$

здесь $S = [^{117, 119}\text{Sn}]/[^{117, 119}\text{Sn}]_0$, т.е. отношение содержания изотопов в исходном соединении **1** в ходе реакции к содержанию изотопов в том же соединении до реакции; α – коэффициент изотопного фракционирования, определяющий отношение скорости реакции молекул, содержащих магнитный изотоп, к скорости реакции молекул немагнитных изотопов.

Эта зависимость всегда для всех изотопных эффектов строго выполняется [2]. Исключение составляет лишь магнитный изотопный эффект олова. Для него зависимость $\lg S$ от $\lg(1 - F)$ нелинейна и стремится к некоторому пределу. Причина нелинейной зависимости – обменные реак-



Зависимости изотопного состава S от химической конверсии F в координатах уравнения (1) для исходной молекулы ($\lg S > 0$) и гексаметилдистаннана ($\lg S < 0$).

ции между гексаметилдистаннаном **2** и исходным соединением **1**, которые сопровождаются выравниванием изотопного состава, частично уничтожая спин-селективное изотопное фракционирование. Наиболее вероятно, что эти обменные реакции также являются радикальными и потому фотостимулируемыми. Избежать обменных реакций можно, добавляя в генерирующую систему соединения, являющиеся акцепторами радикалов.

Из начальной зависимости $\lg S$ от $\lg(1 - F)$ при малых конверсиях (рисунок) можно оценить коэффициент изотопного фракционирования α ; он оказался равным 1.16. Величина эффекта совпадает с полученной нами ранее (1.15) для (1-нафтилметил)триметилолова [5]. Следует отметить, что магнитно-изотопный эффект для ядер олова значительно превышает аналогичную величину для атома углерода ^{13}C , полученную при фотолизе дибензилкетона [1].

Таким образом, при фотолизе (9-флуоренил)триметилолова наблюдается фракционирование изотопов олова: магнитные изотопы (^{117}Sn , ^{119}Sn) аккумулируются в исходной молекуле, а немагнитные (^{118}Sn , ^{120}Sn) – в продуктах фотолиза.

Авторы признательны Н.Н. Землянскому и И.В. Борисовой за синтез и предоставление (9-флуоренил)триметилолова, а также профессору А.Х. Воробьеву за помощь в приготовлении образцов для проведения фотолиза и измерений

спектров. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32652).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Галимов Е.М., Ершов В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 2. С. 379.
2. Buchachenko A.L. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 9995.
3. Buchachenko A.L., Kouznetsov D.A., Shishkov A.V. // Ibid. 2004. V. 108. P. 702.
4. Бучаченко А.Л., Кузнецов Д.А., Архангельский С.Е. и др. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 6. С. 828.
5. Buchachenko A.L., Roznyatovsky V.A., Ivanov V.L., Ustyunuk Y.A. // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. № 1. P. 4.
6. Knjazhanski S.Ya., Moreno G., Cadenas G. et al. Tetrahedron. 1999. V. 55. № 6. P. 1639.
7. Рознятовский В.А., Устынюк Ю.А., Воробьев А.Х. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1281.
9. Рознятовский В.А., Рознятовский В.В., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 10. С. 2102.

Сдано в набор 16.12.2005 г.

Подписано к печати 10.04.2006 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 8.3 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 342 экз.

Зак. 1361

Учредитель Российская академия наук

Издатель – Научно-производственное объединение «Издательство “Наука”», 117997 Москва, Профсоюзная, 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6