

ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 12

Декабрь 2010



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 12 2010 Декабрь

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

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

*Главный редактор
В.В. Лунин*

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

*Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru*

**Москва
Издательство “Наука”**

СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 12, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические расчеты взаимодействия галогенидов скандия с алюминием
А. Б. Шубин, К. Ю. Шуныев 2205
- Термодинамические закономерности полиморфизма оксида бериллия
Я. О. Шабловский 2211
- Excess Thermodynamic Parameters of Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, 1-Propanol and 2-Butanol + Chloroform at 288.15–323.15 K and Comparison with the Flory Theory
М. Rezaei-Sameti, Н. Poukhani, М. Rakhshi 2217
- Синтез и термодинамические свойства фторманганита стронция $\text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{12.5-\delta}\text{F}_2$
М. Л. Ковба, Ю. Я. Сколис, А. М. Абакумов, Й. Хадерманн, И. С. Сухушина 2227
- Расчет химических равновесий в системах гепарин–аргинин– H_2O – NaCl и MCl_2 –гепарин–аргинин– H_2O – NaCl ($\text{M}: \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) в физиологическом растворе
Л. С. Николаева, А. Н. Семенов, Л. И. Бурова 2233
- Энергии Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия
Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, И. В. Берлинский 2241

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Окисление феруловой кислоты с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов
Т. В. Поварницына, Н. Р. Попова, К. Г. Боголицын, А. Л. Белоглазова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 2245

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Энтальпии растворения L-пролина и его взаимодействия с метанолом, 2-пропанолом, этиленгликолем и глицерином в водном растворе при 298.15 K
В. П. Королев, О. А. Антонова, Н. Л. Смирнова 2250
- Кинетика окисления билирубина и его белкового комплекса пероксидом водорода в водных растворах
А. В. Соломонов, Е. В. Румянцев, Е. В. Антина 2255
- Солюбилизация жирных кислот в системах на основе блоксополимеров и неионогенных ПАВ
А. Б. Миргородская, Е. И. Яцкевич, Л. Я. Захарова 2260
- Концентрационные эффекты в нуклеофильных реакциях третичных аминов в водных растворах.
Алкилирование аминов этиленхлоргидрином
О. А. Казанцев, Д. С. Барута, К. В. Шишин, А. П. Сивохин, Д. М. Каморин 2265

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Молекулярно-динамическое моделирование топологии водородно-связанных кластеров в суб- и сверхкритическом *n*-бутаноле
Д. В. Ивлев, А. А. Дышин, М. Г. Киселев, А. М. Колкер 2271
- ИК-спектры в матрицах и квантово-химические расчеты продуктов взаимодействия малых кластеров никеля с молекулами воды
Л. В. Серебrenников, Д. И. Давлятин, А. В. Головкин 2276

Мультипараметрический сенсор для катионного анализа <i>Е. В. Луковская, А. А. Бобылева, А. А. Мизерев, О. А. Федорова, Ю. В. Федоров, А. А. Моисеева, А. В. Анисимов</i>	2282
Электронно-стимулированное окисление индия в вакууме <i>О. Г. Аишотов, Д. А. Крымшોકалова, И. Б. Аишотова</i>	2287

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние размера частиц нанопорошков карбида вольфрама на их окисление <i>А. С. Курлов, А. И. Гусев</i>	2291
Создание новых наноразмерных каталитических мембранных реакторов гидрирования с аккумулированным водородом: предпосылки и экспериментальное обоснование <i>А. П. Солдатов, М. В. Цодиков, О. П. Паренаго, В. В. Тепляков</i>	2298
Влияние природы наночастицы и полимерной матрицы на морфологические характеристики полимерных наноструктур <i>С. В. Валуева, А. И. Киппер, Л. Н. Боровикова, Н. А. Матвеева</i>	2306
Сенсорные свойства нанокompозитных оксидов $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ при детектировании водорода в воздухе <i>Т. В. Бельшева, Е. Ю. Спиридонова, В. Ф. Громов, Г. Н. Герасимов, Л. И. Трахтенберг</i>	2312
Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом <i>А. П. Сафронов, Е. Г. Калинина, Т. А. Смирнова, Д. В. Лейман, А. В. Багазеев</i>	2319

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние высокочастотного электромагнитного поля на адсорбционную способность ионогенных поверхностно-активных веществ <i>О. П. Михайлова, И. Е. Стась, Б. П. Шипунов</i>	2325
Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование <i>С. Н. Ланин, Д. А. Пичугина, А. Ф. Шестаков, В. В. Смирнов, С. А. Николаев, К. С. Ланина, А. Ю. Васильков, Фам Тиен Зунг, А. В. Белецкая</i>	2330
Начальная стадия солевой пассивации металлов <i>Ю. А. Попов, Н. А. Ковальчуков, Г. Н. Шикин, В. А. Попова</i>	2341
Адсорбция мономеров комплексов металлов с основаниями Шиффа, строение и свойства полимерной пленки, образующейся на поверхности графита <i>Б. Н. Афанасьев, Ю. А. Положенцева, А. М. Тимонов</i>	2347
Кинетика катионного обмена аморфизованного терскита <i>Н. В. Чуканов, А. И. Казаков, И. В. Пеков, А. А. Григорьева</i>	2353
Исследование методом ИК-спектроскопии адсорбции этилгидроксиэтилцеллюлозы на поверхности оксидов титана и железа под действием механоактивации <i>Н. А. Булычев, В. Н. Фомин, Е. Б. Малюкова, Н. Б. Урьев</i>	2359
Влияние размерного фактора на характеристики адсорбции на микрочастицах <i>Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович</i>	2366
Десорбция и реакционная способность буганола, адсорбированного на активированном в плазме водорода литий-железо-фосфате (LISICON) <i>А. И. Пылинина, И. И. Михаленко, Т. В. Ягодновская, В. Д. Ягодновский</i>	2372

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Химическое осаждение никеля на ионообменниках и активных углях

*С. В. Хорольская, Е. В. Золотухина, Л. Н. Полянский, С. В. Пешков,
Т. А. Кравченко, В. А. Крысанов*

2377

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изучение динамики процессов релаксации и перегруппировки Фриса в ацетатах фенолов и изомерных им ацетильных производных в растворах методом ЯМР-релаксации

И. Г. Мамедов, А. М. Магеррамов, М. Р. Байрамов, Е. В. Мамедова

2382

Низкотемпературная эмиссия синглетного кислорода с поверхности оксидов переходных металлов

О. В. Матросова, Ю. Н. Руфов, М. В. Вишнецкая

2387

Влияние давления в интервале 0.1–160 МПа на изотермическую сжимаемость и объемную вязкость этиленгликолевых растворов тетрагидрофурана при 298 К

М. Н. Родникова, В. М. Троицкий, Д. Б. Каюмова, И. А. Солонина, М. А. Гунина

2390

Высокочастотная диэлектрическая проницаемость нитрилов ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$

*Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев, И. О. Манютин, А. Б. Зиновьева,
И. Н. Коновалова, Н. В. Степанова*

2394

ХРОНИКА

Юрий Григорьевич Папулов (к 75-летию со дня рождения)

2397

Памяти В.М. Жулина

2399

Сдано в набор 16.06.2010 г.	Подписано к печати 28.09.2010 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отт. 5.1 тыс.	Уч.-изд. л. 25.1	Бум. л. 12.5
	Тираж 201 экз.	Зак. 842		

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099 Москва, Шубинский пер., 6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ С АЛЮМИНИЕМ

© 2010 г. А. Б. Шубин, К. Ю. Шуняев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: fortran@list.ru

Поступила в редакцию 30.06.2009 г.

Методом термодинамического моделирования изучены фундаментальные закономерности восстановления трифторида и трихлорида скандия алюминием в широком интервале температур и давлений (1100–1400 К, $1-10^6$ Па для ScF_3 и 800–1200 К, $1-10^5$ Па для ScCl_3). В результате расчетов равновесных составов систем сделаны выводы о содержании конденсированных и газообразных компонентов, определены температуры полного восстановления тригалогенидов с образованием двухфазного сплава, содержащего насыщенный раствор скандия в алюминии и интерметаллид Al_3Sc . Установлено, что результаты моделирования согласуются с имеющейся экспериментальной информацией.

Сплавы скандия с алюминием представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Хорошо известно, что добавление малых количеств скандия в некоторые алюминиевые сплавы существенно улучшает их механические и технологические характеристики [1, 2]. Это относится как к двойной (собственно Al–Sc), так и к ряду многокомпонентных систем [3, 4]. Лигатура алюминий–скандий, используемая для введения добавки Sc, обычно содержит ~2 мас. % скандия (алюминий–остальное). Согласно диаграмме состояния Al–Sc, этот состав отвечает двухфазной области, включающей твердый раствор скандия в алюминии, а также интерметаллическое соединение Al_3Sc , вплоть до температур ~928 К (при этом растворимость скандия в твердом алюминии не превышает 0.4 мас. %). Выше этой температуры в равновесии находятся твердый интерметаллид Al_3Sc и жидкий насыщенный раствор скандия в алюминии. Линия ликвидуса для данного состава сплава соответствует приблизительно 1093 К.

В [5] нами произведена критическая оценка экспериментальной термодинамической информации (в том числе полученной авторами) по интерметаллическим соединениям (ИМС) системы Al–Sc. Полученные данные для интерметаллида Al_3Sc демонстрируют удовлетворительную сходимость для методов электродвижущих сил и калориметрии, а также близки к результатам расчетов по полуэмпирической модели Миедема.

В данной работе уточненные термодинамические характеристики Al_3Sc использованы для моделирования получения упомянутого выше двухфазного сплава из чистых безводных галогенидов скандия путем их восстановления избытком ме-

таллического алюминия, в широком интервале температур и давлений. Моделирование проведено с помощью программного комплекса “Терга” (автор проф. Б.Г. Трусов). Данная система расчетов разработана на основе известных строгих термодинамических алгоритмов [6, 7], заложенных в хорошо известную программу “Astra”, которая широко использовалась ранее.

Кроме непосредственного сплавления алюминия и скандия, известные способы получения лигатур Al–Sc включают как прямое восстановление галогенида (например, фторида) скандия алюминием [8], так и осаждение (или электроосаждение) скандия на расплавленный алюминий из солевого расплава, содержащего соединения скандия. В качестве примера можно привести методы получения лигатуры Al–Sc из расплавов, содержащих хлориды и фториды щелочных [9, 10] и щелочноземельных металлов [11], а также фторид или оксид скандия.

Цель данной работы – расчет термодинамически равновесных составов систем, включающих алюминий, а также чистые галогениды скандия (фторид или хлорид). При этом предполагается использование уточненных авторами термодинамических характеристик сплавов системы Al–Sc, а также некоторых данных о свойствах ионов скандия в расплавленных солях [12, 13].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТОВ

Основные термодинамические принципы расчета равновесных свойств систем сложного состава хорошо известны (см., например, монографию [14]) и реализованы во многих программных па-

Таблица 1. Термохимические свойства соединений системы Al–Sc, принятые для расчетов

ИМС	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, Дж/моль	S_{298}° , Дж/(моль К)	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$, Дж/моль	$T_{ф.п.}$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, Дж/моль	a	b	$-c$	d	e	$C_p(\text{liq})$, Дж/(моль К)
Al ₃ Sc	170400	119.82	14 694	1593	67 158	16.39	245.95	188.07	50.55	21.87	146.7
Al ₂ Sc	143400	91.47	11 064	1693	51 970	21.29	159.27	119.62	32.70	13.74	114.9
AlSc	102200	63.12	7433	1573	30 258	24.33	78.33	57.13	16.85	6.18	76.8
AlSc ₂	123000	97.89	11 236	1468	39 652	54.84	65.85	41.21	14.16	3.88	114.4

Обозначения. $\Delta_f H_{298}^\circ$ – стандартная энтальпия образования при 298.15 К, S_{298}° – стандартная энтропия при 298.15 К, $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ – изменение энтальпии при нагреве вещества от 0 до 298.15 К, $T_{ф.п.}$ – температура плавления (разложения) вещества, $\Delta H_{ф.п.}$ – энтальпия плавления (разложения) вещества; a, b, c, d, e – коэффициенты температурной зависимости удельной теплоемкости (при постоянном давлении 0.1 МПа) C_p , которая может быть в заданном температурном интервале описана полиномом: $C_p(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \times 10^5 T^{-2}$, где $y = T \times 10^{-3}$; $C_p(\text{liq})$ – удельная теплоемкость при температуре, превышающей температуру плавления.

кетах. Необходимые исходные данные для расчетов обычно представляются в виде стандартных наборов таблиц термодинамических функций или полиномов. В ряде случаев (например, при рассмотрении сложных систем, содержащих металлические расплавы) в алгоритмы расчетов могут вноситься упрощающие предположения как при оценке “недостающих” исходных данных, так и при моделировании взаимодействия компонентов.

В частности, использованный нами способ расчетов, реализованный с помощью программы “Тетра”, не учитывает растворимости скандия в жидком алюминии, которая достаточно высока. Проведенные нами ранее [5] вычисления показали, что активность алюминия при относительно небольшом содержании Sc в жидком сплаве (до 10–15 мол. %) меняется незначительно. Это обстоятельство позволяет (с известным приближением) использовать при термодинамическом моделировании свойства чистого металлического алюминия. Данное приближение снижает точность расчетов, однако, при сравнительно малых содержаниях скандия его использование представляется правомерным. Упомянутое вычисление термодинамической активности алюминия в бинарном расплаве Al–Sc выполнено [5] с использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ). Метод ИРПВ близок к модели идеальных ассоциированных растворов и был широко и достаточно успешно использован ранее, в частности, при расчете комплекса термохимических свойств ряда расплавов алюминий–редкоземельный металл [5, 15, 16].

Термодинамические характеристики ряда исходных веществ (Sc, ScF₃, ScCl₃), заимствованы из работы [17] и внесены в базу данных (БД) программы термодинамического моделирования. Термохимические свойства алюминия и его галогенидов и субгалогенидов, имеющиеся в БД,

практически совпадают с принятыми справочными значениями и использованы без изменения.

Наиболее достоверные, по нашему мнению, данные о термохимических свойствах интерметаллических соединений в системе Al–Sc взяты из сообщения [5]. Эти характеристики в том виде, в каком они использованы при расчетах и внесены в БД, представлены в табл. 1.

Термодинамические свойства ряда субхлоридов и субфторидов скандия, использованные в данной работе, приведены в монографии [7]. Известны хлоридные комплексы, образованные трихлоридом скандия и хлоридом алюминия [18], преимущественно состава ScAl₂Cl₉. Образование этих соединений используется при проведении неравновесных процессов газофазного транспорта и разделения трихлоридов скандия, иттрия и ряда других редкоземельных металлов (РЗМ). Однако, в силу нестойкости таких образований в исследуемых температурных интервалах для равновесных систем, термодинамические свойства этих комплексов не были приняты во внимание при расчетах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Трифторид скандия. Система, взятая для термодинамического моделирования, включала 10 моль металлического алюминия, 1 моль фторида скандия (ScF₃), а также 0.25 моль инертного газа (аргон) для обеспечения заданного давления при низких температурах. При полном восстановлении скандия температура ликвидуса получаемого двухфазного сплава лежит несколько выше 1400 К. Учитывали возможное содержание следующих компонентов. Газообразные: Ar, F, F₂, Al, Sc, AlF, AlF₂, AlF₃, Al₂F₆, ScF, ScF₂, ScF₃. Конденсированные: Al, Sc, AlF₃, ScF₃, Al₃Sc, Al₂Sc, AlSc, AlSc₂. Ионные формы: e⁻, F⁻, Al⁺, AlF₂⁻, AlF₄⁻, Sc⁺.

Таблица 2. Равновесный состав (мол. доли) основных продуктов восстановления чистого трифторида скандия избытком алюминия при давлении 0.1 МПа

T, K	Al (к)	AlF (г)	AlF ₂ (г)	AlF ₃ (г)	Al ₂ F ₆ (г)	AlF ₃ (к)	ScF ₃ (г)	Al ₃ Sc (к)
1100	0.7273	6.3×10^{-5}	1.0×10^{-7}	4.0×10^{-6}	0	0.1212	0	0.1212
1200	0.7270	0.0005	1.8×10^{-6}	5.4×10^{-5}	5.4×10^{-7}	0.1210	0	0.1212
1300	0.7256	0.0026	2.1×10^{-5}	0.0005	1.0×10^{-5}	0.1198	0	0.1212
1400	0.7160	0.0170	0.0003	0.0050	0.0002	0.1100	2.0×10^{-6}	0.1212

Обозначение: (к) – конденсированная (твердая или жидкая) фаза, (г) – газовая фаза.

Моделирование производили в температурном диапазоне 1100–1400 К в интервале давлений 1–10⁶ Па. Согласно данным модельных равновесных расчетов, не учитывающих кинетику реакций, восстановление трифторида скандия избытком алюминия до триалюминиды (Al₃Sc) термодинамически выгодно во всем рассмотренном интервале температур и давлений. В табл. 2 приведены равновесные составы смесей в рассмотренном температурном интервале при нормальном давлении (0.1 МПа). Вещества, мольная доля которых пренебрежимо мала, не показаны в табл. 2. Можно видеть, что доля монофторида алюминия с ростом температуры непрерывно растет.

В то же время, известно [8], что прямое восстановление трифторида скандия алюминием с получением сплава проводят ступенчато при температурах 865–1300°C (1138–1573 К). Это объясняют низким давлением паров фторидов алюминия (в том числе субфторида AlF) при сравнительно небольших температурах. Наряду с этой причиной использования высокотемпературных процессов, следует назвать и обычные кинетические затруднения для реакций таких химически устойчивых соединений, как ScF₃ ($\Delta_f H^\circ = -1629$ кДж/моль), особенно до расплавления металлического алюминия. Так или иначе, этот вариант изготовления лигатур алюминий–скандий работает с заметной скоростью (общее время процесса – от нескольких минут до нескольких часов) лишь при температурах, лежащих в верхней части интервала, взятого нами для моделирования.

На рис. 1 приведена расчетная зависимость мольной доли газообразного субфторида алюминия (AlF) от давления в реакционной среде при температуре начала процесса [8]: 1138 К. Можно видеть, что практически весь субфторид находится в газовой фазе при давлениях ниже 100 Па. При повышении общего давления доля газообразного субфторида резко падает, что замедляет протекание процесса. Не случайно одним из условий наиболее быстрого и полного проведения процесса восстановления является осуществление его в вакууме [8].

Трихлорид скандия. Для моделирования взаимодействия избытка алюминия с чистым три-

хлоридом скандия исследовали систему, включающую 10 моль металлического алюминия, 1 моль безводного трихлорида скандия (ScCl₃), а также 0.25 моль инертного газа (Ar). При полном восстановлении скандия алюминием температура ликвидуса получаемого двухфазного сплава лежит около 1400 К. Расчеты производили для интервала давлений 1–10⁵ Па в температурном диапазоне 800–1200 К. Учитывали возможное содержание следующих компонентов. Газообразные: Ar, Cl, Cl₂, Al, Al₂, Sc, AlCl, AlCl₂, AlCl₃, Al₂Cl₆, ScCl, ScCl₂, ScCl₃. Конденсированные: Al, Sc, AlCl₃, ScCl₃, Al₃Sc, Al₂Sc, AlSc, AlSc₂. Ионные формы: e⁻, Cl⁻, Al⁺, Sc⁺. Температура плавления чистого трихлорида скандия 1240 К [17]. Температура кипения этого вещества лежит лишь на несколько градусов выше. Это обуславливает (приблизительно выше 1100 К) над твердым и жидким ScCl₃

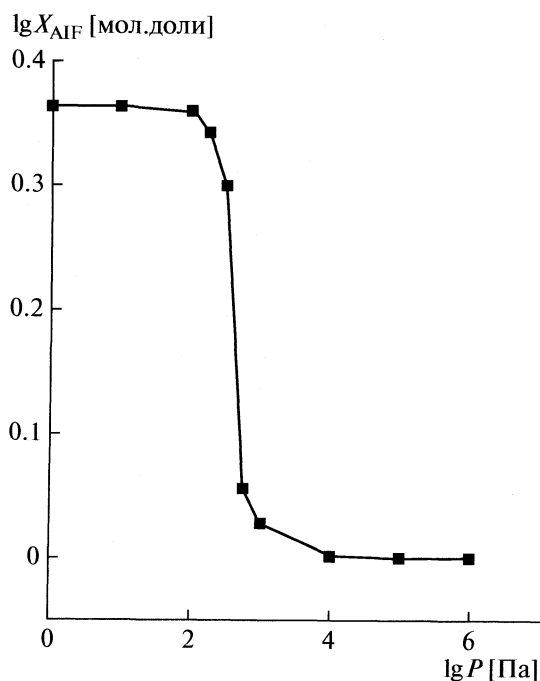


Рис. 1. Зависимость мольной доли газообразного монофторида алюминия (AlF) от давления при взаимодействии алюминия и ScF₃ (1138 К).

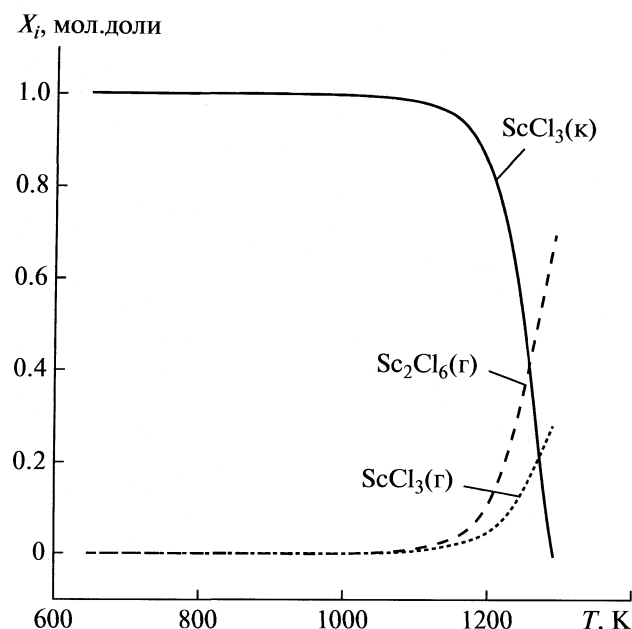


Рис. 2. Температурные зависимости мольной доли конденсированных (к) и газообразных (г) компонентов при нагревании трихлорида скандия.

достаточно высокое давление пара, состоящего преимущественно из газообразного трихлорида (ScCl_3 (г)) и его димера (Sc_2Cl_6 (г)). Равновесный состав системы, состоящей только из хлоридов скандия, приведен на рис. 2. Как будет показано далее, в присутствии алюминия реакция восстановления практически подавляет образование газообразных компонентов, содержащих скандий.

В табл. 3 приведены численные результаты термодинамического моделирования взаимодействия $\text{Al}-\text{ScCl}_3$ (мольные доли основных компонентов, принятых в расчет, в равновесной системе). Ряд веществ не показаны в таблице, так как их доли очень малы и близки к нулю. Это относится, в том числе, ко всем хлоридам скандия низшей валентности (Sc(I) и Sc(II)). В изученном интервале температур и давлений равновесные концентрации газообразного трихлорида скандия и его димера Sc_2Cl_6 также сравнительно невелики. Отдельно проведенные расчеты, в которых низ-

шие и газообразные хлориды скандия вообще не учитывались, показали, что это практически не оказывает влияния на параметры процесса и концентрации основных компонентов.

Измерения равновесных потенциалов скандия в хлоридных расплавах, выполненные ранее, позволяют утверждать, что разряд ионов Sc^{3+} в таких солевых средах происходит в одну стадию: $\text{Sc(III)} \rightarrow \text{Sc(0)}$. Это обстоятельство было установлено в работах [12, 13] и впоследствии подтверждено анализом вольт-амперных кривых как для хлоридных [19, 20], так и для хлоридно-фторидных расплавов [20], содержащих ионы скандия. Одностадийная схема восстановления тем более вероятна, если скандий восстанавливается не до чистого металла, а переходит в состав сплава [21]. Эти соображения подтверждаются результатами выполненного термодинамического моделирования.

Можно видеть, что основной процесс восстановления трихлорида скандия алюминием при обычном давлении протекает в температурном интервале 1000–1100 К, т.е. задолго до достижения температуры плавления и температуры кипения ScCl_3 , которые весьма близки друг к другу.

На рис. 3 показаны графические данные по равновесному содержанию основных реагирующих компонентов: ScCl_3 и Al_3Sc при давлении 0.1 МПа в изученном температурном интервале. Легко видеть, что мольная доля трихлорида скандия в системе уменьшается практически до 0 при температуре около 1100 К. В то же время, мольная доля Al_3Sc возрастает и при этой же температуре достигает величины, близкой к постоянной. Численное неравенство мольных долей трихлорида и триалюминида объясняется израсходованием части алюминия с образованием двухфазного сплава ($L + \text{Al}_3\text{Sc}$), где L – насыщенный раствор скандия в жидком алюминии.

Влияние общего давления в системе на процесс восстановления чистого трихлорида скандия продемонстрировано на рис. 4. Легко видеть, что температура полного восстановления (T_{FR}) трихлорида скандия существенно возрастает с ростом давления. Это обусловлено прежде всего подавлением образования газовой фазы высших и низших хлоридов алюминия.

Таблица 3. Равновесный состав (мол. доли) основных продуктов восстановления чистого трихлорида скандия избытком алюминия

T, K	$\text{Al} (\kappa)$	$\text{AlCl} (\text{r})$	$\text{AlCl}_2 (\text{r})$	$\text{AlCl}_3 (\text{r})$	$\text{Al}_2\text{Cl}_6 (\text{r})$	$\text{ScCl}_3 (\kappa)$	$\text{ScCl}_3 (\text{r})$	$\text{Sc}_2\text{Cl}_6 (\text{r})$	$\text{Al}_3\text{Sc} (\kappa)$
800	0.8890	2.5×10^{-7}	5.2×10^{-7}	4.7×10^{-5}	3.2×10^{-7}	0.0886	2.5×10^{-9}	3.0×10^{-10}	4.8×10^{-5}
900	0.8878	7.2×10^{-6}	2.0×10^{-5}	0.0009	1.7×10^{-5}	0.0879	1.8×10^{-7}	5.7×10^{-8}	0.0010
1000	0.8751	0.0001	0.0003	0.0098	0.0003	0.0809	7.0×10^{-6}	5.1×10^{-6}	0.0106
1100	0.7250	0.0030	0.0077	0.1108	0.0020	0	0.0003	0.0002	0.1200
1200	0.7163	0.0100	0.0170	0.1050	0.0006	0	0.0008	0.0003	0.1190

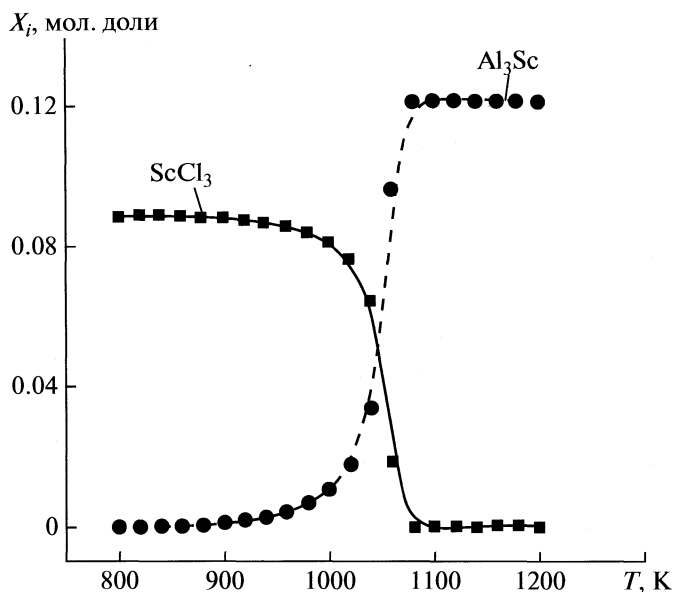


Рис. 3. Восстановление трихлорида скандия алюминием при возрастании температуры при обычном давлении (10^5 Па).

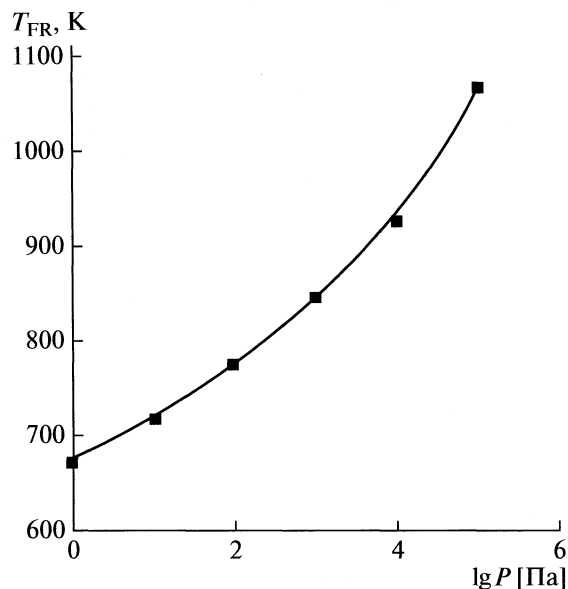


Рис. 4. Зависимость температуры полного восстановления трихлорида скандия алюминием от равновесного давления в системе.

Заметим, что, согласно нашим расчетам, твердый алюминий практически не восстанавливает трихлорид скандия. Это подтверждается опытными данными работы [22], где кривые отклонения тока на твердом алюминии снимали в хлоридном расплаве LiCl-KCl-ScCl_3 с достаточно высокой долей ScCl_3 (5 мол. %), причем удалось определить электрохимические потенциалы твердого алюминиевого электрода, который покрывали тонким слоем скандия только за счет электролиза расплава. Здесь следует учесть, однако, и то, что энергия Гиббса образования трихлорида скандия в смешанном солевом расплаве отличается от таковой для чистого трихлорида [12]. Поэтому указанное экспериментальное подтверждение наших расчетов можно считать приближенным.

Отметим, что расплав в работе [22] не содержал фторид-ионов, которые существенно изменяют электрохимические потенциалы алюминия и скандия, что приводит к смещению параметров равновесия в смешанных хлоридно-фторидных системах.

Таким образом, в работе проведено термодинамическое моделирование восстановления галогенидов скандия ScX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) при различных температурах и давлениях. Полученные данные о составе реакционных смесей относятся к равновесным условиям.

Несмотря на то, что в реальных условиях имеют место существенное влияние на скорость реакций кинетических и других факторов, по результатам расчетов могут быть сделаны важные выводы:

1. Восстановление трифторида скандия алюминием в равновесных условиях термодинамически выгодно во всем исследованном интервале температур и давлений. Понижение давления в системе, способствующее образованию газообразного субфторида алюминия, способствует протеканию реакции.

2. Чистый трихлорид скандия при обычном давлении восстанавливается жидким алюминием с образованием двухфазного сплава ($\text{L} + \text{Al}_3\text{Sc}$) при температурах выше 1000 К. При этом восстановление полностью завершается при 1065 К. Твердый алюминий вступает в реакцию восстановления с чистым трихлоридом скандия лишь при давлениях ниже 100 Па.

3. Восстановление скандия из ScCl_3 алюминием является, преимущественно, одностадийным процессом: $\text{Sc}(\text{III}) \rightarrow \text{Sc}(0)$. Это подтверждается данными электрохимических экспериментов.

Полученные результаты представляют, главным образом, фундаментальный интерес. Известно, что чистый трихлорид скандия гигроскопичен, склонен к гидролизу и вообще говоря, неудобен в обращении. Чистый ScF_3 может быть использован для прямого восстановления алюминием [8], однако, целесообразно применять его в смеси с менее тугоплавкими компонентами.

Представляющие более существенный практический интерес солевые системы, используемые для получения двухфазного сплава ($\text{Al} + \text{Al}_3\text{Sc}$) и, далее, промышленных лигатур, включают преимущественно смешанные хлоридно-фторидные расплавы [9–11], состоящие из галогенидов ще-

лочных и щелочноземельных металлов. При моделировании протекания реакций в таких системах в реальных условиях следует учитывать также и побочные процессы (например, коррозию алюминия в расплаве с участием щелочного металла), которые сильно ограничивают время работы из-за образования шламов и возгонов.

Моделирование таких систем должно учитывать термохимические характеристики значительно большего набора компонентов, а также термодинамику взаимодействия соединений скандия с солевыми расплавами. Таким образом, полученные в данной работе фундаментальные закономерности являются этапом при переходе к расчетам равновесных составов более сложных систем с участием тригалогенидов скандия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 08-03-00941 и 09-03-473).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дриц М.Е., Торопова Л.С., Быков Ю.Г. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С. 173.
2. Robson J.D., Jones M.J., Prangnell P.V. // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 1453.
3. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Бочвар Н.Р. и др. // Металлы. 2007. № 4. С. 94.
4. Филатов Ю.А., Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. // Технология металлов. 2007. № 7. С. 25.
5. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю., Куликова Т.В. // Металлы. 2008. № 5. С. 9.
6. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
7. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТ-РА.OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
8. Скороваров Д.И., Голобородов В.Н., Ласкорин Б.Н. и др. Способ получения лигатур алюминий–скандий. А.с. СССР 873692. Оpubл. 30.11.1983.
9. Шубин А.Б., Зобнин С.С., Яценко С.П. Способ получения лигатуры скандий–алюминий. Патент РФ № 2124574. Оpubл. 10.01.99.
10. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002.
11. Яценко С.П., Яценко А.С., Хохлова Н.А. // Расплавы. 2008. № 6. С. 85.
12. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П., Бретцер-Портнов И.В. // Там же. 1991. № 6. С. 102.
13. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Яценко С.П. // Там же. 2000. № 5. С. 67.
14. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный Мир, 2002.
15. Куликова Т.В., Ильиных Н.И., Моисеев Г.К. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 1975.
16. Куликова Т.В., Майорова А.В., Ильиных Н.И., Шуняев К.Ю. // Расплавы. 2008. № 4. С. 8.
17. Леонидов В.Я., Аристова Н.М., Бергман Г.А. и др. Система ключевых термодинамических величин для скандия и его соединений. Препринт ОИВТ РАН № 1–410. М.: 1997.
18. Jiang J., Ozaki T., Machida K., Adachi G. // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 264. P. 157.
19. Стангрит Ю.П., Юркинский В.П. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. С. 1300.
20. Копонов А., Polyakov E. // Electrochimica Acta. 1998. V. 43. P. 2537.
21. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термодинамика сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Челябинск: Металлургия, 1989.
22. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Яценко С.П. и др. // Металлы. 1999. № 6. С. 121.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА
ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

© 2010 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shablov@gstu.by, ya-shablovsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

Выполнен термодинамический анализ качественных и количественных закономерностей полиморфизма BeO. Предложены выражения температурных зависимостей его изобарной теплоемкости и поляризации решетки в низкотемпературной окрестности точки перехода “вюрцитовая модификация – рутиловая модификация”. Получены уравнения, описывающие кривизну линии этого перехода и взаимосвязь температурных зависимостей термодинамических характеристик оксида бериллия.

Оксид бериллия BeO выделяется среди прочих термостойких и химически инертных веществ своей высокой теплопроводностью, близкой к теплопроводности металлов [1, 2]. Помимо этого, внимание химиков привлекают обширные возможности структурного модифицирования твердых растворов оксида бериллия [3], а также возможность его наноструктурирования [4].

Как и всякое кристаллическое вещество, оксид бериллия обладает полиморфизмом. В обычных условиях наблюдается низкотемпературная модификация (НТМ), известная в минералогии как бромеллит и имеющая гексагональную полярную структуру типа вюрцита (пространственная симметрия $R\bar{6}_3mc$). В работе [5] было предсказано, что при давлении $p > 40$ ГПа у оксида бериллия должна существовать модификация с более высокой симметрией структуры. В дальнейшем модельные представления [5] неоднократно пересматривались, причем каждая последующая оценка барической границы устойчивости вюрцитовой модификации BeO соответствовала все более высоким давлениям [6].

Усилия по поиску гипербарической структурной модификации BeO отвлекли внимание исследователей от того факта, что при атмосферном давлении оксид бериллия испытывает при температуре $T_\lambda = 2102 \pm 5$ К переход в высокотемпературную модификацию (ВТМ), структура которой имеет тетрагональную пространственную симметрию $P4_2/mnm$ (структура рутила). Указанное полиморфное превращение было обнаружено еще в середине прошлого века [7], но до сих пор не изучалось ни теоретиками, ни экспериментаторами. Между тем, по своей кристаллохимической природе полиморфизм BeO не имеет аналогов среди известных соединений со структурой вюрцита и

потому представляет исключительный интерес. Цель настоящей работы – термодинамический анализ закономерностей полиморфизма оксида бериллия.

Будем рассматривать переход НТМ → ВТМ как переход $g \rightarrow g^*$, где g – группа симметрии НТМ, g^* – группа симметрии ВТМ. Полиморфное превращение однозначно определяется конечным множеством f элементов симметрии кристаллической структуры, утрачиваемых (либо приобретаемых) ею при этом превращении:

$$f = g^* \setminus g. \quad (1)$$

Множеству f соответствует набор тензорных инвариантов j_m ($m = 1, 2, \dots$), описывающих анизотропные свойства, которыми обладает НТМ, но не обладает ВТМ в силу того, что эти свойства запрещены симметрией ВТМ:

$$j_m \in (F \setminus F^*), \quad (2)$$

где F и F^* – множества инвариантов групп g и g^* . Инвариант низшего ранга в наборе (2) – основной инвариант \mathfrak{I} – характеризует главный эффект, обусловленный понижением симметрии структуры, и таким образом определяет кристаллохимическую природу соответствующего полиморфного превращения.

Физико-химическое свойство полиморфного вещества, характеризуемое величиной \mathfrak{I} , проявляется только в низкосимметричной модификации; для высокосимметричной модификации того же вещества $\mathfrak{I} \equiv 0$. Это позволяет рассматривать полиморфное превращение как фазовый переход (ФП), полагая, что для одной структурной фазы $\mathfrak{I} \equiv 0$ (высокосимметричная модификация), а для другой $\mathfrak{I} > 0$ (низкосимметричная модификация). Как правило, модификация с более

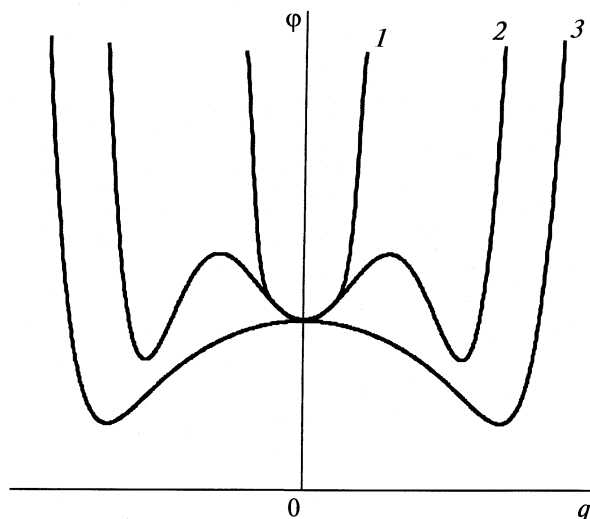


Рис. 1. Возможные профили термодинамического потенциала полиморфного кристалла (пояснения в тексте).

высокосимметричной структурой существует при более высокой температуре T . В таком случае

$$\mathfrak{F}|_{T < T_\lambda} > 0; \quad \mathfrak{F}|_{T \geq T_\lambda} \equiv 0.$$

При этом с понижением температуры кристалла от точки его полиморфного превращения $T = T_\lambda$ величина \mathfrak{F} возрастает. Выбрав в качестве реперного некоторое значение

$$\bar{\mathfrak{F}} = \mathfrak{F}|_{T \ll T_\lambda},$$

можно ввести вспомогательный параметр $q = \mathfrak{F}/\bar{\mathfrak{F}}$ и разложить термодинамический потенциал ϕ полиморфного кристалла в низкотемпературной окрестности точки $T = T_\lambda$ в ряд по степеням этого малого параметра:

$$\phi = [\phi] + \tilde{A}q + \frac{aq^2}{2} + \frac{\tilde{B}q^3}{3} + \frac{bq^4}{4} + \frac{\tilde{H}q^5}{5} + \frac{hq^6}{6} + \dots, \quad (3)$$

где $[\phi] = \phi|_{q=0}$.

Любые изменения симметрии анизотропной структуры в теоретической кристаллохимии рассматриваются в свете общего принципа Кюри [8]: диссимметрия, появившаяся в системе, должна наличествовать в причинах, обусловивших эту диссимметрию. Вместе с тем, на практике полиморфные превращения индуцируются изотропными воздействиями — охлаждением (нагревом) и гидростатическим сжатием. Противоречие между понижением симметрии анизотропной структуры кристалла при его полиморфном превращении и изотропией внешнего воздействия, вызывающего это превращение, нивелируются за счет того, что при переходе в НТМ кристаллы разбиваются на домены. Симметрия структуры отдельного до-

мена ниже симметрии структуры ВТМ, но расположение доменов в кристалле НТМ подчинено элементам симметрии, утраченным при полиморфном переходе, вследствие чего симметрия кристалла в целом до и после перехода неизменна. Явление доменизации хорошо известно, однако обычно подразумевается, что оно свойственно сегнетоэлектрикам и магнетикам. В действительности, в силу принципа Кюри доменизация имеет место у всех полиморфных кристаллов. Применительно к нашему рассмотрению это означает, что разложение (3) должно быть инвариантно относительно замены $q \rightarrow -q$ и потому может содержать только четные степени q . Если в разложении (3) пренебречь невыписанными слагаемыми, то с учетом сказанного приближенное выражение термодинамического потенциала в низкотемпературной окрестности точки полиморфного превращения будет иметь вид

$$\phi \approx [\phi] + \frac{aq^2}{2} + \frac{bq^4}{4} + \frac{hq^6}{6}. \quad (4)$$

В свете развиваемой термодинамической формализации существование стабильной структурной модификации эквивалентно наличию у профиля $\phi(q)$ минимума при некотором значении $q = q'$. Для высокосимметричной модификации $q' = 0$ (т.е. $\phi(q)$ имеет единственный центральный минимум), а в области устойчивости низкосимметричной модификации профиль $\phi(q)$, являясь четной функцией q , имеет два симметричных боковых минимума. Три различных возможных профиля $\phi(q)$ показаны на рис. 1, где кривая 1 изображает профиль термодинамического потенциала высокосимметричной модификации, а кривые 2 и 3 — профили термодинамического потенциала низкосимметричной модификации. Соответственно, полиморфный переход “высокосимметричная модификация \leftrightarrow низкосимметричная модификация” может произойти тремя путями.

1. Последовательная трансформация кривая 1 \leftrightarrow кривая 2 \leftrightarrow кривая 3 (предкритический ФП I рода).

2. Изменение соотношения между глубинами минимумов $\phi(q)$: в обеих структурных фазах профиль $\phi(q)$ качественно одинаков (кривая 2), устойчивой модификации соответствует более глубокий минимум (некритический ФП I рода).

3. Смена выпуклости $\phi(q)$ в результате трансформации кривая 1 \leftrightarrow кривая 3 (критический ФП или, что то же, ФП III рода).

При этом вариант 3 является вырожденным случаем варианта 1 [9].

В соответствии с требованиями термодинамической устойчивости в выражении (4) следует

считать h положительной константой, а для множителей a и b , исходя из линейности термодинамического потенциала по температуре [10], будем иметь:

для варианта 1

$$a = a_T(T - T_\lambda^+), \quad (5)$$

a_T и b – положительные константы;

для варианта 2

$$b = b_T(T - T_\lambda^-), \quad (6)$$

a и b_T – положительные константы.

Здесь T_λ^+ и T_λ^- – температуры предкритического и некритического ФП I рода соответственно; давление p подразумевается заданным.

Оба варианта 1 и 2 соответствуют ФП I рода. Для их разграничения будем руководствоваться тем, что взаимное соотношение структур кристаллических модификаций вещества не может быть произвольным. Преимущество кристаллических модификаций при структурном превращении обеспечивается тем, что группы симметрии структур всех модификаций имеют общую кристаллографическую надгруппу \mathcal{G} , т.е.

$$g \subset \mathcal{G}, \quad g^* \subseteq \mathcal{G}. \quad (7)$$

Возможны два случая:

$$g \subseteq g^* \quad (8)$$

либо

$$g \cap g^*, \quad g \not\subset g^*. \quad (9)$$

В случае (8) переходу НТМ → ВТМ соответствует переход подгруппа → группа. Строгость соотношения (8) обеспечивает однозначность и двустороннюю воспроизводимость термодинамического пути перехода $g \rightarrow g^*$ на фазовой диаграмме вещества. В то же время, в случае (9) переходу НТМ → ВТМ соответствует переход между смежными подгруппами. Соотношение (9) – нестрогое, вследствие чего термодинамический путь перехода $g \rightarrow g^*$ неоднозначен. Таким образом, при выполнении соотношения (8) переход $g \rightarrow g^*$ является энантиотропным, а в случае (9) этот переход может быть как энантиотропным, так и монотропным. Последнее означает, что вариант (8) соответствует предкритическому ФП I рода (либо его вырожденному случаю – критическому ФП), тогда как вариант (9) соответствует некритическому ФП.

Для изучаемого полиморфного превращения оксида бериллия

$$g = 3m, \quad g^* = 4/mmm,$$

следовательно, для оксида бериллия

$$\mathcal{G} = m\bar{3}m. \quad (10)$$

Вывод (10) о наличии у ВеО кубической модификации, служащей прафазой его вюрцитовой и рутиловой модификаций, согласуется с имеющимися экспериментальными данными [11, 12] о существовании у ВеО полиморфного перехода из модификации со структурой вюрцита (В4) в кубическую модификацию со структурой галита (В1). Упомянутые наблюдения следовало бы рассматривать как ответ на поставленный двумя десятилетиями ранее вопрос [5] о гипербарической высокосимметричной модификации оксида бериллия. Вопреки этому авторы последних теоретических публикаций [13–15] проигнорировали результаты [11, 12]. Вероятной причиной представляется то, что обнаруженный переход В4–В1 оказался не скачкообразным, как это неоднократно предсказывалось, а сильно размытым: при давлениях $137 < p < 175$ ГПа имело место сосуществование вюрцитовой и галитовой фаз. Между тем, размытость обнаруженного перехода свидетельствует о том, что по отношению к вюрцитовой фазе оксида бериллия его галитовая фаза является не “обычной” смежной модификацией, а именно структурной прафазой, отвечающей кристаллографической надгруппе прочих структурных модификаций ВеО.

Из (7) и (10) в свете проведенного выше термодинамического анализа вытекает следующее: НТМ и ВТМ оксида бериллия являются соответственно результатами тригонального и тетрагонального искажений его кубической “прафазы”. Переход НТМ–ВТМ представляет собой некритический ФП I рода, а основным инвариантом \mathfrak{Z} при этом переходе служит поляризация P кристаллической решетки. Наряду с этим, в области температур $2150 < T, K < 2800$ прогнозируется предкритический либо критический переход ВеО из тетрагональной модификации в кубическую. Это означает, что температура T_λ^+ в формуле (5) соответствует точке упомянутого прогнозируемого полиморфного превращения оксида бериллия, а температура T_λ^- в формуле (6) соответствует точке его наблюдаемого полиморфного превращения НТМ – ВТМ.

Из (4), (6) следует, что температурные зависимости поляризации P и изобарной теплоемкости C_p оксида бериллия в низкотемпературной окрестности точки перехода НТМ – ВТМ выражаются приближенными равенствами

$$P \approx \bar{P} \left(B_h(T_\lambda^- - T) + (B_h^2(T_\lambda^- - T)^2 - A_h)^{1/2} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

$$\frac{C_p}{T} \approx \frac{[C_p]}{T} + hB_h^2 \left(B_h(T_\lambda^- - T) + (B_h^2(T_\lambda^- - T)^2 - A_h)^{1/2} \right)^{1/2} + hB_h^3(T_\lambda^- - T) \left(1 - \frac{B_h}{(B_h^2(T_\lambda^- - T)^2 - A_h)^{1/2}} \right), \quad (12)$$

$$\text{где } \bar{P} = P|_{T \ll T_\lambda}, B_h = \frac{b_T}{2h}, A_h = \frac{a}{h}.$$

В выражении (12) квадратными скобками обозначена аддитивная регуляризирующая составляющая теплоемкости, “нечувствительная” к полиморфному превращению (сравнить с (3), (4)). Это слагаемое представляет собой теплоемкость структурной прафазы – кубической модификации BeO. Здесь упомянутая регулярная составляющая теплоемкости не рассматривается, поскольку термодинамические характеристики кубических кристаллов рассчитываются известными методами (см., например, [16]). Помимо этого, мы не приводим здесь выражение для теплоемкости ВТМ оксида бериллия. Для получения такого выражения необходим термодинамический анализ полиморфного превращения “рутиловая модификация – кубическая модификация”, которое требует самостоятельного исследования.

Обсудим теперь поведение коэффициента объемного теплового расширения α и объемной сжимаемости оксида бериллия. Его молярная энтропия S и молярный объем V являются функциями вида $S = S(\theta)$, $V = V(\theta)$, где $\theta = T - T_\lambda^-$. Руководствуясь этим, выразим величины $\alpha = V_0^{-1}(\partial V/\partial T)_p$ и $\beta = -V_0^{-1}(\partial V/\partial p)_T$, где V_0 – молярный объем при стандартных условиях (для оксида бериллия $V_0 = 8.25 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ [17]). Воспользовавшись соотношением $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$, получим:

$$\alpha = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_T, \quad (13)$$

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_T.$$

Поскольку здесь НТМ и ВТМ оксида бериллия рассматриваются как термодинамически стабильные фазы, температура полиморфного превращения T_λ^- зависит только от давления, так что

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_T = -\frac{dT_\lambda^-}{dp}. \quad (14)$$

С учетом (14) равенства (13) принимают вид

$$\alpha = \frac{\gamma^- C_p}{V_0 T}, \quad (15)$$

$$\beta = \alpha \gamma^-, \quad (16)$$

где $\gamma^- = \frac{dT_\lambda^-}{dp}$. Записав уравнение (16) в форме

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \gamma^- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

и проинтегрировав его по давлению, получаем дополнительное линейное соотношение

$$V = V_0 + S \gamma^-. \quad (17)$$

Поскольку величина γ^- зависит только от давления, из (15)–(17) следует, что при заданном $p = \text{const}$ температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения, объемной сжимаемости и приведенной теплоемкости C_p/T , а также температурные зависимости молярного объема и молярной энтропии оксида бериллия совпадают с точностью до постоянного множителя. Величина этого множителя определяется наклоном линии $T_\lambda^-(p)$ при заданном значении $p = \text{const}$. Получим уравнение линии $T_\lambda^-(p)$.

Структура BeO слабо меняется при изменении давления [7, 18]. Это позволяет, произвольно выбрав на кривой $T_\lambda^-(p)$ реперную точку $(p^\circ, T_\lambda^\circ)$, записать в линейном приближении для окрестности этой точки вытекающее из уравнения Клапейрона-Клаузиуса выражение

$$\gamma^- = T_\lambda^\circ \left[\left\{ V \right\}_\lambda^\circ + \frac{d\{V\}_\lambda^\circ}{dp} \right] (p - p^\circ) \Big/ \left[\left\{ \Theta \right\}^\circ + \frac{d\Theta^\circ}{dp} \right] (p - p^\circ). \quad (18)$$

Здесь Θ – теплота перехода, скобки $\{ \}_\lambda$ обозначают скачок соответствующей величины при переходе “НТМ – ВТМ”, а верхний индекс “ \circ ” относит величины к реперной точке. Интегрируя (18), получаем:

$$T_\lambda^-(p) = T_\lambda^\circ \left[1 + \Gamma (p - p^\circ) \right] + A \ln |1 + B(p - p^\circ)|, \quad (19)$$

где

$$\Gamma = \frac{\Gamma'}{\Gamma''}, \quad A = \frac{\Gamma'' \{V\}_\lambda^\circ - \Gamma' \Theta^\circ}{(\Gamma'')^2}, \quad B = \frac{T_\lambda^\circ \Gamma''}{\Theta^\circ},$$

$$\Gamma' = \frac{V_0 \left(\{ \beta \}^\circ + \{ \alpha \}^\circ \gamma^\circ \right)}{T_\lambda^\circ}, \quad \Gamma'' = V_0 \{ \alpha \}^\circ + \gamma^\circ \{ C_p \}^\circ.$$

Имеющиеся в литературе данные о температурных зависимостях изобарной теплоемкости и коэффициента объемного теплового расширения оксида бериллия позволили произвести проверку уравнения (15). Экспериментальные значения α и C_p/T [19–21], взятые при одной и той же температуре ($40 \leq T, \text{ К} \leq 720$), служили координатами точек, наносимых на плоскость $(C_p/T; \alpha)$ рис. 2. Зависимость $\alpha(C_p/T)$, полученная таким построением, оказалась прямолинейной, как это и предусматривается уравнением (15). Проведенное построение позволило определить начальный наклон линии перехода “НТМ – ВТМ”: при

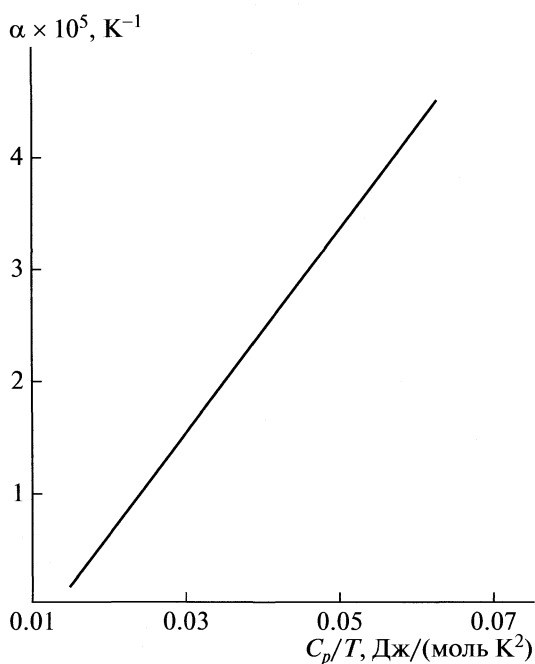


Рис. 2. Взаимосвязь приведенной теплоемкости C_p/T и коэффициента объемного теплового расширения оксида бериллия.

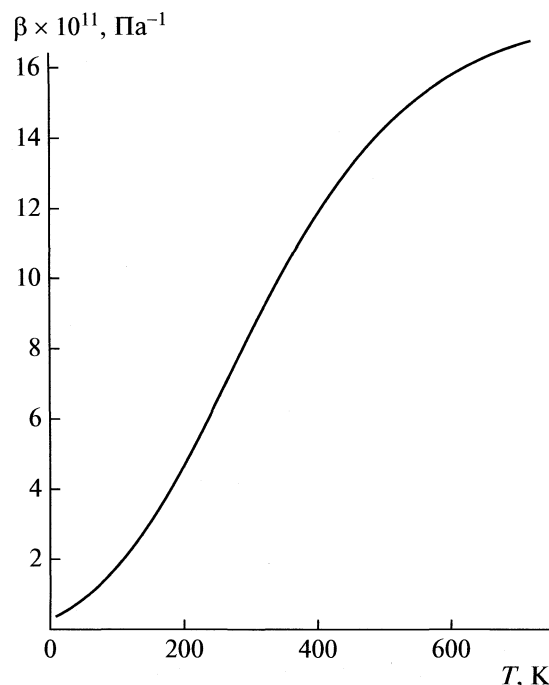


Рис. 3. Температурная зависимость объемной сжимаемости оксида бериллия при атмосферном давлении.

атмосферном давлении $\bar{\gamma} = 7.48 \text{ К/МПа}$. Это, в свою очередь, дало возможность с помощью вытекающего из (15) и (16) уравнения

$$\beta = \frac{(\bar{\gamma})^2 C_p}{V_0 T} \quad (20)$$

рассчитать температурную зависимость объемной сжимаемости оксида бериллия при атмосферном давлении по известной из опыта зависимости $C_p(T)$ [19, 20].

Таким образом, в ходе проведенного исследования выполнен термодинамический анализ качественных и количественных закономерностей полиморфизма оксида бериллия. Основное внимание уделено его полиморфному превращению “вюрцитовая модификация – рутиловая модификация”. Получены следующие результаты. Существование гипербарической кубической модификации оксида бериллия непосредственно вытекает из теоретико-группового соотношения структур его вюрцитовой и рутиловой модификаций (7), (10). Температурные зависимости поляризации и изобарной теплоемкости оксида бериллия в низкотемпературной окрестности точки перехода “вюрцитовая модификация – рутиловая модификация” выражаются приближенными равенствами (11), (12). Взаимная корреляция температурных зависимостей коэффициента объемного теплового расширения, объемной сжимаемости и приведенной теплоемкости C_p/T , а также темпе-

ратурных зависимостей молярного объема и молярной энтропии оксида бериллия описывается уравнениями (15)–(17), (20). Кривизна линии перехода “вюрцитовая модификация – рутиловая модификация” определяется равенством (19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников П.П., Беляев Р.А. // Журн. прикл. химии. 1960. Т. 33. № 9. С. 1921.
2. Беляев Р.А. Окись бериллия. М.: Атомиздат, 1980. 224 с.
3. Кийко В.С., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 440 с.
4. Еняшин А.Н., Макурин Ю.Н., Софронов А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 979.
5. Cohen M. // International Journal of Quantum Chemistry. 1986. V. 29. № 4. P. 843.
6. Ивановский А.Л., Шейн И.Р., Макурин Ю.Н. и др. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 3. С. 263.
7. Smith D., Cline C., Austerman S. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. № 3. P. 393.
8. Шубников А.В. // Вопросы минералогии и геохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 128.
9. Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 629.
10. Шабловский Я.О. // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1217.

11. *Mori Y., Ikai T., Takarabe K.* // Photon Factory Activity Report. Part B (High pressure science). 2003. № 20. P. 215.
12. *Mori Y., Niiya N., Ukegawa K. et al.* // Physica Stat. Sol. (B). 2004. V. 241. № 14. P. 3198.
13. *Cai Y., Wu S., Xu R., Yu J.* // Physical Review. B. 2006. V. 73. № 18. P. 184104-1.
14. *Sebahaddin A., Murat D.* // Solid State Commun. 2009. V. 149. № 9-10. P. 345.
15. *Vai-Ru Y., Jun-Wei Y., Hua-Zhong G. et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. № 14-15. P. 1940.
16. *Кацнельсон М.И., Трефилов А.В.* Динамика и термодинамика кристаллической решетки. М.: ИздАТ, 2002. С. 113.
17. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. С. 29.
18. *Hazen R., Finger L.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 11. P. 3728.
19. *Victor A., Douglas T.* // J. Research of the National Bureau of Standards. Ser. A — Physics and Chemistry. 1963. V. 67A. № 4. P. 325.
20. *Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю.* Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). Л.: Энергия, 1973. С. 42.
21. *Сирота Н.Н., Кузьмина А.М., Получанкина Л.П.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 2. С. 369.

УДК 536.7

EXCESS THERMODYNAMIC PARAMETERS OF BINARY MIXTURES OF METHANOL, ETHANOL, 1-PROPANOL AND 2-BUTANOL + CHLOROFORM AT 288.15–323.15 K AND COMPARISON WITH THE FLORY THEORY

© 2010 M. Rezaei-Sameti^a, H. Iloukhani^b, M. Rakhshi^b^aDepartment of applied chemistry, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran^bDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Bu-Ali Sina, Hamedan 65174, Iran
E-mail: mrsameti@gmail.com

Received November 16, 2009

Abstract – In this work we used the experimental result for calculating the thermal expansion coefficients α , and their excess values α^E , and isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy and comparison the obtain results with Flory theory of liquid mixtures for the binary mixtures {methanol, ethanol, 1-propanol and 2-butanol + chloroform} at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 and 323.15 K. The excess thermal expansion coefficients α^E and the isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$ for binary mixtures of {methanol and ethanol + chloroform} are S-shaped and for binary mixtures of {1-propanol and 2-butanol + chloroform} are positive over the mole fraction. The isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$, are negative over the mole fraction range for binary mixture of {1-propanol and 2-butanol + chloroform}. The calculated values by using the Flory theory of liquid mixture show a good agreement between the theory and experimental.

INTRODUCTION

Research activities of our laboratory comprise, among others, the systematic measurements of volumetric properties of different groups of organic compounds [1–8]. Excess thermodynamic properties of mixtures are useful in the study of molecular interactions and arrangements; they reflect the interactions that occur between solute–solute, solute–solvent and solvent–solvent species. In general, positive excess molar volumes may be due to the comensation between strong like interactions (such as those present in alcohols) and equally strong unlike H-bond integrations (such as those present between alcohols and ether). Negative excess molar volume will occur when unlike interactions prevail over self-association, particularly when packing effects such as free molar volume and interstitial accommodation may be neglected.

EXPERIMENTAL

In this paper densities, ρ and excess molar volumes have been measured by Mirjana Lj. Kijevcjanin et al. [9–12] for the binary mixtures formed by {methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-butanol + chloroform} at 288.15–323.15 K for the liquid region and at ambient

pressure for the whole composition range and corresponding pure substances.

RESULTS AND DISCUSSION

At the first time for comparison the experimental parameters with the Flory theory we calculated the thermal expansion coefficients α , and their excess values α^E , and isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$ for the binary mixtures {methanol, ethanol, 1-propanol and 2-butanol + chloroform} at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, 318.15 and 323.15 K.

Thermal expansion coefficient and their excess values

The temperature dependence of density of the pure components was fitted to the equation:

$$\rho(T), \text{ g cm}^{-3} = \sum_{i=0}^4 a_i T^i. \quad (1)$$

The parameters a_i for the pure components are listed Table 1. The thermal expansion coefficient, α , as in

Table 1. Coefficient a_i of Eq. (1) for the fits of the pure components densities

Component	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
Methanol	5.71125	-0.062822	0.00030876	-6.83621×10^{-7}	5.66667×10^{-10}
Ethanol	1.39343	-0.005431	0.00002175	-4.47533×10^{-6}	3.33333×10^{-11}
1-Propanol	1.92702	-0.012561	0.00005780	-1.24927×10^{-7}	1×10^{-10}
2-Butanol	9.27666	-0.110634	0.00054783	-1.21075×10^{-6}	1×10^{-9}
Chloroform	7.44417	-0.075080	0.00037094	-8.33301×10^{-7}	7×10^{-9}

the case of pure components was obtained by analytical differentiation of the density fitting equation:

$$\alpha = -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)_P. \quad (2)$$

The thermal expansion coefficients of pure components at different temperature are presented in Table 2. The average uncertainty in the thermal expansion coefficient is estimated to be $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. The basic

expression relating the molar volume of a mixture and its excess molar volume is:

$$V = \sum_{i=1}^N x_i V_i + V_m^E, \quad (3)$$

where V_i and x_i correspond to the molar volume and to the mole fraction concentration of component i .

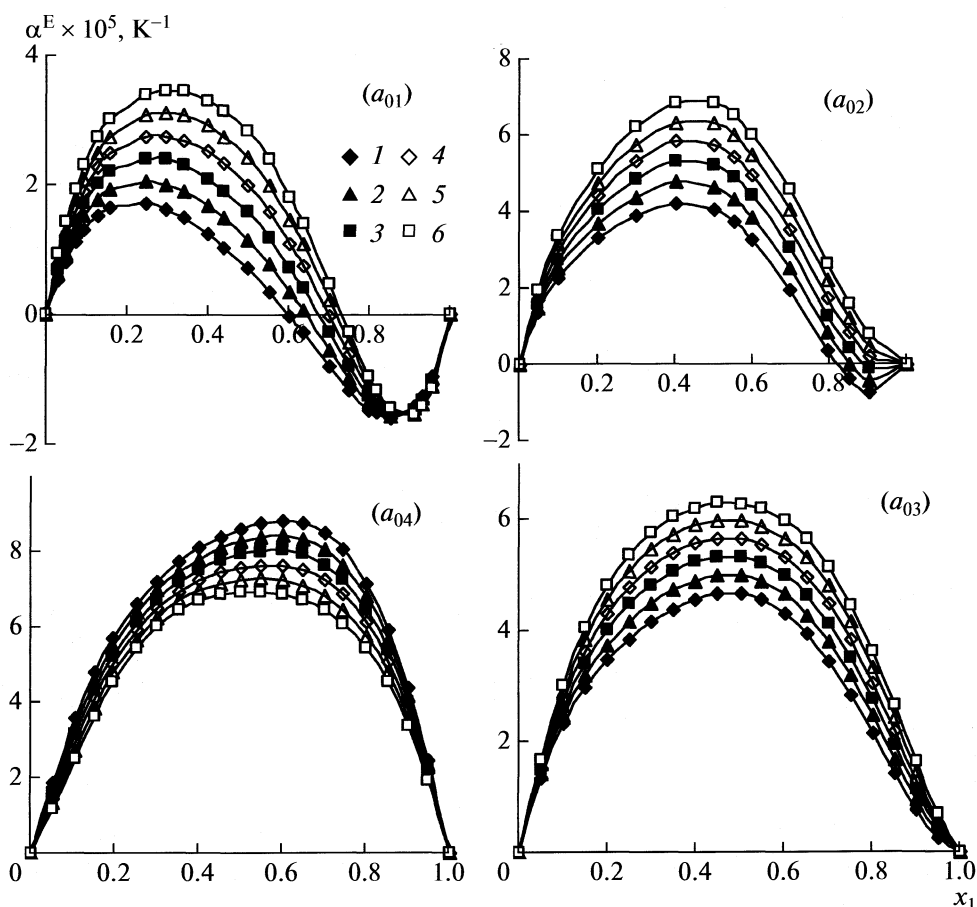


Fig. 1. Plot of excess thermal expansion coefficient α^E , against mole fraction for $\{(a_{01})$ methanol + chloroform, (a_{02}) ethanol + chloroform, (a_{03}) 1-propanol + chloroform, (a_{04}) 2-butanol + chloroform $\}$ at (1) 288.15, (2) 293.15, (3) 298.15, (4) 303.15, (5) 308.15, (6) 313.15 K.

Table 2. Flory and related parameters of pure components at different temperature

T, K	$10^4\alpha, K^{-1}$	$\rho, g\ cm^{-3}$ [9–12]	$V^*, cm^3\ mol^{-1}$	T^*, K^{-1}	\tilde{v}	\tilde{T}
Methanol						
288.15	11.79	0.796093	31.5514	4762.1902	1.2756	0.0605
298.15	11.87	0.791400	31.6045	4785.5546	1.2810	0.0613
298.15	11.99	0.786694	31.6421	4801.6807	1.2871	0.0621
303.15	12.13	0.781966	31.6744	4815.1674	1.2936	0.0630
308.15	12.26	0.777213	31.7116	4830.3052	1.3000	0.0638
313.15	12.36	0.772443	31.7640	4851.1652	1.3058	0.0646
Ethanol						
288.15	9.85	0.793721	46.2381	5004.2742	1.2553	0.0576
298.15	9.95	0.789454	46.2767	5018.2059	1.2610	0.0584
298.15	10.07	0.785164	46.3115	5029.2484	1.2669	0.0593
303.15	10.20	0.780853	46.3402	5038.6895	1.2731	0.0602
308.15	10.34	0.776510	46.3654	5046.6555	1.2796	0.0611
313.15	10.48	0.772138	46.3877	5053.5515	1.2862	0.0620
1-Propanol						
288.15	9.94	0.807690	60.1193	5248.2247	1.2377	0.0549
298.15	10.12	0.803703	60.1489	5257.1566	1.2432	0.0558
298.15	10.36	0.799692	60.1665	5262.3443	1.2491	0.0567
303.15	10.65	0.795650	60.1760	5265.0362	1.2552	0.0576
308.15	10.94	0.791576	60.1814	5266.5018	1.2616	0.0585
313.15	9.94	0.787466	60.1864	5267.7986	1.2681	0.0594
2-Butanol						
288.15	9.94	0.81064	73.7613	5220.1828	1.2396	0.0552
298.15	10.12	0.80659	73.7159	5209.1972	1.2466	0.0563
298.15	10.36	0.80247	73.5908	5179.9657	1.2551	0.0576
303.15	10.65	0.79827	73.4319	5144.6437	1.2644	0.0589
308.15	10.94	0.79397	73.2851	5113.3869	1.2738	0.0603
313.15	11.19	0.78959	73.1932	5094.6719	1.2825	0.0615
Chloroform						
288.15	12.58	1.49808	61.7610	4609.2061	1.2903	0.0625
298.15	12.71	1.48864	61.8398	4625.2069	1.2968	0.0634
298.15	12.86	1.47915	61.9114	4639.3236	1.3036	0.0643
303.15	13.02	1.46961	61.9880	4654.0695	1.3105	0.0651
308.15	13.15	1.46003	62.0828	4671.8106	1.3170	0.0660

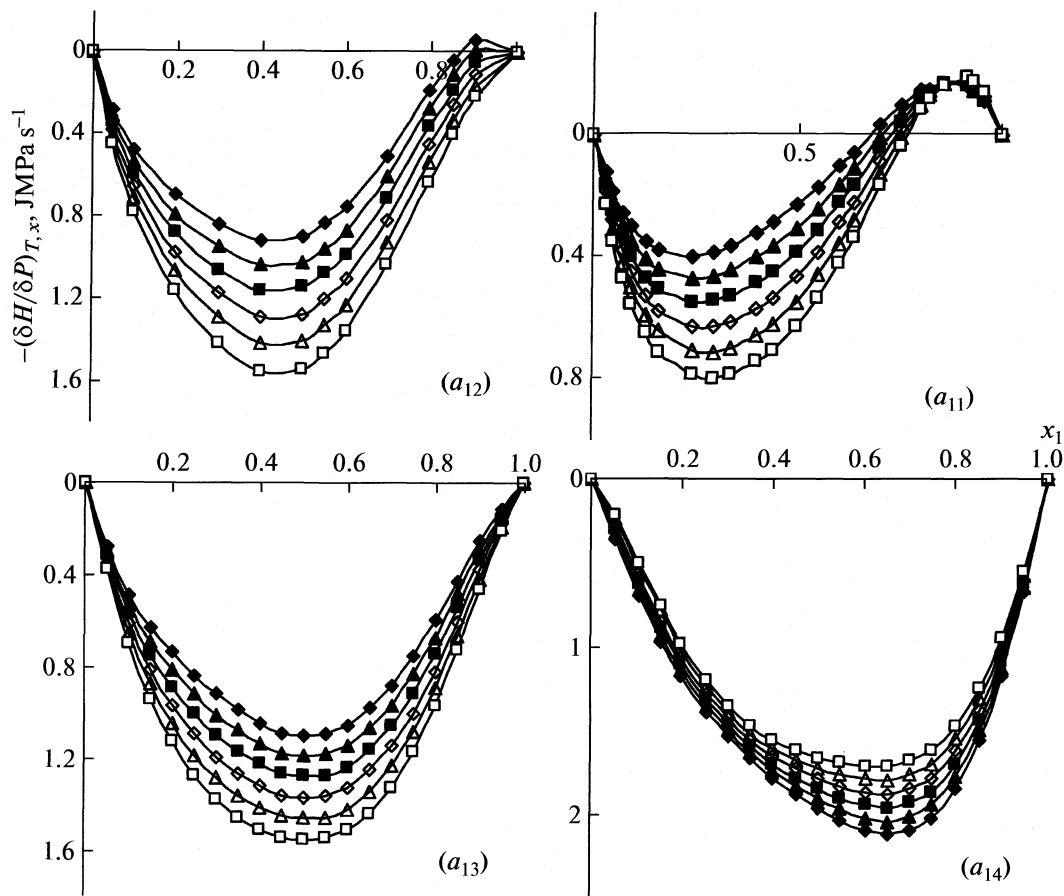


Fig. 2. Plot of isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$, against mole fraction for $\{(a_{11})$ methanol + chloroform, (a_{12}) , ethanol + chloroform, (a_{13}) 1-propanol + chloroform, (a_{14}) 2-butanol + chloroform $\}$ (1)–(6) see Fig. 1.

By differentiating Eq. (3) and dividing by V and reversing for order of terms:

$$\alpha = (1/V) \left[(\partial V_m^E / \partial T)_{P,x_i} + \partial \sum_{i=1}^N (x_i V_i) / \partial T \right] \quad (4)$$

we then obtain:

$$\alpha = V^{-1} \left[(\partial V_m^E / \partial T)_{P,x_i} + \sum_{i=1}^N \alpha_i x_i V_i \right], \quad (5)$$

where α and α_i are the thermal expansion coefficient of the mixture and a pure component, respectively. From this expression, the excess thermal expansion coefficient can be rewritten as:

$$\alpha^E = \alpha - \sum_{i=1}^n \phi_i \alpha_i, \quad (6)$$

where

$$\phi_i = x_i V_i / \sum_{i=1}^2 x_i V_i. \quad (7)$$

And ϕ_i is the volumetric fraction of the components of the mixture. This property can be described as the variation of density with temperature due to the non-ideality of the mixture. The thermal expansion coefficient α , and excess thermal expansion coefficient α^E , are for all binary mixtures calculated and results graphically represented in Fig. 1.

The excess thermal expansion coefficients α^E , for binary mixtures {methanol and ethanol + chloroform} are S-shaped dependence of composition with positive values in the chloroform rich-region and negative values at the opposite extreme and increase with increasing temperatures from 288.15 to 313.15 K. The excess thermal expansion coefficients α^E are positive over the mole fraction range for binary mixtures {1-propanol and 2-butanol + chloroform} and increase with increasing temperatures from 288.15 to 313.15 K.

Table 3. Excess thermal expansion coefficients (α^E) and Isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpies for binary mixtures of methanol + chloroform at different temperatures calculated by Flory theory

x_1	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
$(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}, \text{ J MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$						
0.0298	-0.104	-0.125	-0.147	-0.169	-0.191	-0.215
0.0492	-0.180	-0.214	-0.248	-0.282	-0.317	-0.354
0.0724	-0.264	-0.309	-0.356	-0.402	-0.449	-0.498
0.0942	-0.316	-0.370	-0.427	-0.483	-0.539	-0.599
0.1282	-0.379	-0.446	-0.513	-0.581	-0.649	-0.718
0.1586	-0.417	-0.491	-0.565	-0.641	-0.717	-0.794
0.2444	-0.449	-0.536	-0.624	-0.714	-0.804	-0.895
0.2956	-0.442	-0.533	-0.627	-0.722	-0.818	-0.915
0.3383	-0.422	-0.516	-0.611	-0.709	-0.807	-0.905
0.3980	-0.377	-0.472	-0.569	-0.668	-0.768	-0.868
0.4393	-0.341	-0.435	-0.532	-0.630	-0.728	-0.829
0.4983	-0.283	-0.373	-0.465	-0.559	-0.654	-0.751
0.5505	-0.213	-0.296	-0.380	-0.466	-0.554	-0.642
0.6022	-0.129	-0.204	-0.278	-0.354	-0.430	-0.506
0.6352	-0.080	-0.144	-0.210	-0.276	-0.344	-0.413
0.6999	0.028	-0.018	-0.065	-0.113	-0.161	-0.209
0.7500	0.108	0.077	0.046	0.014	-0.017	-0.048
0.7996	0.177	0.160	0.144	0.128	0.112	0.097
0.8193	0.175	0.174	0.170	0.164	0.153	0.143
0.8534	0.208	0.205	0.202	0.199	0.197	0.196
0.9100	0.203	0.208	0.214	0.220	0.227	0.234
0.9300	0.186	0.193	0.200	0.208	0.216	0.224
0.9542	0.149	0.155	0.162	0.169	0.177	0.184
$\alpha^E \times 10^6, \text{ K}^{-1}$						
0.0298	4.60	5.53	6.44	7.32	8.21	9.08
0.0492	7.89	9.33	10.75	12.13	13.47	14.84
0.0724	11.21	13.17	15.09	16.96	18.82	20.63
0.0942	13.49	15.86	18.20	20.48	22.69	24.92
0.1282	16.11	19.01	21.86	24.64	27.35	30.01
0.1586	17.55	20.81	24.02	27.17	30.26	33.27
0.2444	18.25	22.34	26.33	30.27	34.12	37.88
0.2956	17.20	21.66	26.05	30.34	34.56	38.68
0.3383	15.72	20.43	25.06	29.63	34.09	38.43
0.3980	12.87	17.88	22.77	27.60	32.34	36.95
0.4393	10.55	15.63	20.66	25.60	30.42	35.17
0.4983	6.73	11.81	16.81	21.73	26.56	31.33
0.5505	2.67	7.53	12.32	17.05	21.68	26.22
0.6022	-1.89	2.60	6.97	11.28	15.51	19.63
0.6352	-4.80	-0.77	3.23	7.15	11.01	14.78
0.6999	-10.81	-7.72	-4.71	-1.73	1.19	4.07
0.7500	-15.11	-12.95	-10.80	-8.72	-6.66	-4.67
0.7996	-18.49	-17.26	-16.09	-14.87	-13.73	-12.63
0.8193	-18.96	-18.28	-17.58	-16.83	-16.02	-15.22
0.8534	-19.90	-19.59	-19.28	-18.98	-18.72	-18.46
0.9100	-17.96	-18.27	-18.62	-18.96	-19.29	-19.62
0.9300	-16.03	-16.48	-16.93	-17.36	-17.80	-18.23
0.9542	-12.55	-12.96	-13.42	-13.87	-14.32	-14.73

Table 4. Excess thermal expansion coefficients (α^E) and Isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpies for binary mixtures of ethanol + chloroform at different temperatures calculated by Flory theory

x_1	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
$(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$, J MPa ⁻¹ s ⁻¹						
0.0485	-0.275	-0.310	-0.346	-0.382	-0.419	-0.455
0.0997	-0.507	-0.575	-0.636	-0.702	-0.768	-0.835
0.1993	-0.769	-0.871	-0.975	-1.079	-1.185	-1.291
0.2999	-0.949	-1.076	-1.206	-1.336	-1.467	-1.601
0.4002	-1.065	-1.205	-1.349	-1.495	-1.642	-1.787
0.4984	-1.054	-1.199	-1.345	-1.495	-1.646	-1.797
0.5504	-0.984	-1.126	-1.270	-1.413	-1.565	-1.714
0.6001	-0.892	-1.029	-1.168	-1.309	-1.450	-1.594
0.6949	-0.609	-0.731	-0.855	-0.980	-1.108	-1.234
0.7940	-0.229	-0.332	-0.436	-0.542	-0.650	-0.759
0.8503	-0.056	-0.137	-0.222	-0.308	-0.396	-0.482
0.9001	0.072	0.010	0.055	-0.120	-0.186	-0.252
$\alpha^E \times 10^6$, K ⁻¹						
0.0485	13.78	15.21	16.61	17.99	19.34	20.64
0.0997	24.66	27.34	29.87	32.39	34.87	37.27
0.1993	36.75	41.08	45.35	49.51	53.58	57.54
0.2999	43.87	49.43	54.93	60.27	65.48	70.60
0.4002	47.58	53.94	60.24	66.38	72.40	78.21
0.4984	45.81	52.59	59.24	65.75	72.13	78.34
0.5504	41.99	48.76	55.44	61.95	68.41	74.68
0.6001	36.57	43.28	49.88	56.35	62.66	68.85
0.6949	21.45	27.72	33.91	39.98	45.96	51.75
0.7940	2.75	8.22	13.61	18.94	24.18	29.33
0.8503	-5.63	-0.99	3.62	8.17	12.64	17.02
0.9001	-10.06	-6.41	-2.78	0.79	4.32	7.76

Isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy

The isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy can be derived accurately from volumetric measurements by application of the following expression:

$$(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x} = V_m^E - T(\partial V_m^E/\partial T)_{P,x}. \quad (8)$$

This quantity represents the dependence of the excess molar enthalpy of mixing with pressure at fixed composition and temperature. The isothermal coefficient

of pressure excess molar enthalpy, $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$, for all binary mixtures calculated and results graphically represented in Fig. 2. The isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$, S-shaped dependence on composition with negative values in the chloroform rich-region and decrease with increasing temperatures from 288.15 to 313.15 K. The isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$, are negative over the mole fraction

Table 5. Excess thermal expansion coefficients (α^E) and Isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpies for binary mixtures of 1-propanol + chloroform at different temperatures calculated by Flory theory

x_1	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
$(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}, \text{ J MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$						
0.0493	-0.273	-0.292	-0.311	-0.332	-0.351	-0.371
0.0992	-0.519	-0.564	-0.607	-0.652	-0.698	-0.742
0.1499	-0.679	-0.746	-0.815	-0.882	-0.950	-1.018
0.2002	-0.812	-0.896	-0.980	-1.066	-1.153	-1.237
0.2496	-0.936	-1.031	-1.130	-1.227	-1.323	-1.420
0.2999	-1.043	-1.142	-1.249	-1.352	-1.455	-1.560
0.3493	-1.126	-1.230	-1.338	-1.444	-1.549	-1.656
0.4004	-1.203	-1.304	-1.414	-1.520	-1.623	-1.729
0.4502	-1.264	-1.366	-1.468	-1.579	-1.682	-1.786
0.5001	-1.285	-1.385	-1.488	-1.599	-1.702	-1.807
0.5497	-1.283	-1.383	-1.486	-1.598	-1.702	-1.805
0.5999	-1.245	-1.348	-1.451	-1.564	-1.669	-1.774
0.6497	-1.155	-1.257	-1.361	-1.465	-1.580	-1.688
0.7001	-1.040	-1.141	-1.244	-1.346	-1.459	-1.565
0.7499	-0.889	-0.985	-1.081	-1.179	-1.285	-1.383
0.7998	-0.706	-0.791	-0.876	-0.964	-1.058	-1.148
0.8503	-0.501	-0.568	-0.637	-0.707	-0.778	-0.855
0.9002	-0.295	-0.342	-0.389	-0.436	-0.483	-0.538
0.9500	-0.126	-0.147	-0.169	-0.191	-0.213	-0.239
$\alpha^E \times 10^6, \text{ K}^{-1}$						
0.0493	14.09	14.85	15.56	16.29	16.93	17.61
0.0992	25.50	27.23	28.88	30.53	32.12	33.63
0.1499	33.36	36.03	38.61	41.12	43.53	45.88
0.2002	39.14	42.55	45.79	48.97	52.07	55.04
0.2496	43.72	47.50	51.34	54.94	58.42	61.82
0.2999	47.38	51.37	55.50	59.33	63.05	66.68
0.3493	50.13	54.23	58.45	62.35	66.15	69.84
0.4004	52.26	56.31	60.56	64.47	68.23	71.90
0.4502	53.51	57.55	61.49	65.64	69.39	73.01
0.5001	53.45	57.45	61.40	65.60	69.32	72.97
0.5497	52.18	56.23	60.22	64.46	68.24	71.89
0.5999	49.42	53.54	57.62	61.95	65.81	69.56
0.6497	44.93	49.11	53.23	57.28	61.58	65.43
0.7001	39.06	43.25	47.36	51.40	55.70	59.55
0.7499	31.95	35.97	39.92	43.82	47.93	51.62
0.7998	23.90	27.53	31.08	34.60	38.33	41.71
0.8503	15.47	18.42	21.33	24.18	27.00	30.00
0.9002	7.73	9.78	11.79	13.76	15.69	17.79
0.9500	1.91	2.86	3.81	4.76	5.68	6.70

Table 6. Excess thermal expansion coefficients (α^E) and Isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpies for binary mixtures of 2-butanol + chloroform at different temperatures calculated by Flory theory

x_1	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
$(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}, \text{ J MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$						
0.0514	-0.343	-0.309	-0.273	-0.234	-0.196	-0.157
0.1045	-0.722	-0.671	-0.620	-0.565	-0.509	-0.453
0.1518	-1.027	-0.974	-0.916	-0.856	-0.754	-0.733
0.1962	-1.263	-1.210	-1.155	-1.097	-1.037	-0.976
0.2512	-1.505	-1.454	-1.400	-1.342	-1.283	-1.224
0.2998	-1.676	-1.625	-1.570	-1.512	-1.452	-1.391
0.3507	-1.837	-1.782	-1.725	-1.665	-1.602	-1.540
0.3995	-1.969	-1.910	-1.846	-1.780	-1.710	-1.643
0.4502	-2.092	-2.023	-1.951	-1.875	-1.795	-1.716
0.4978	-2.190	-2.112	-2.031	-1.945	-1.856	-1.770
0.5460	-2.280	-2.194	-2.102	-2.007	-1.909	-1.812
0.6008	-2.360	-2.266	-2.166	-2.062	-1.954	-1.847
0.6498	-2.400	-2.302	-2.196	-2.087	-1.977	-1.865
0.7008	-2.370	-2.270	-2.165	-2.055	-1.944	-1.832
0.7446	-2.296	-2.199	-2.098	-1.993	-1.885	-1.775
0.7984	-2.090	-2.003	-1.911	-1.817	-1.720	-1.624
0.8507	-1.761	-1.688	-1.612	-1.535	-1.454	-1.375
0.9000	-1.321	-1.269	-1.215	-1.159	-1.099	-1.041
0.9486	-0.739	-0.711	-0.681	-0.649	-0.618	-0.585
$\alpha^E \times 10^6, \text{ K}^{-1}$						
0.0514	20.39	18.74	17.08	15.41	13.79	12.19
0.1045	40.02	37.58	35.15	32.72	30.28	27.93
0.1518	54.53	51.87	49.16	46.45	43.23	41.13
0.1962	65.50	62.79	60.06	57.31	54.57	51.89
0.2512	76.10	73.40	70.65	67.89	65.13	62.44
0.2998	83.18	80.44	77.65	74.81	72.00	69.23
0.3507	89.01	86.11	83.19	80.23	77.26	74.37
0.3995	93.35	90.22	87.05	83.83	80.61	77.48
0.4502	96.90	93.41	89.89	86.32	82.73	79.24
0.4978	99.38	95.52	91.64	87.71	83.80	79.97
0.5460	101.12	96.92	92.66	88.39	84.13	79.96
0.6008	101.86	97.33	92.76	88.16	83.58	79.10
0.6498	100.95	96.26	91.51	86.79	82.07	77.44
0.7008	97.56	92.87	88.17	83.45	78.76	74.16
0.7446	92.43	87.94	83.43	78.93	74.44	69.99
0.7984	82.25	78.26	74.24	70.22	66.22	62.28
0.8507	67.79	64.52	61.23	57.97	54.68	51.46
0.9000	49.63	47.29	44.93	42.57	40.19	37.86
0.9486	27.13	25.85	24.57	23.27	21.99	20.71

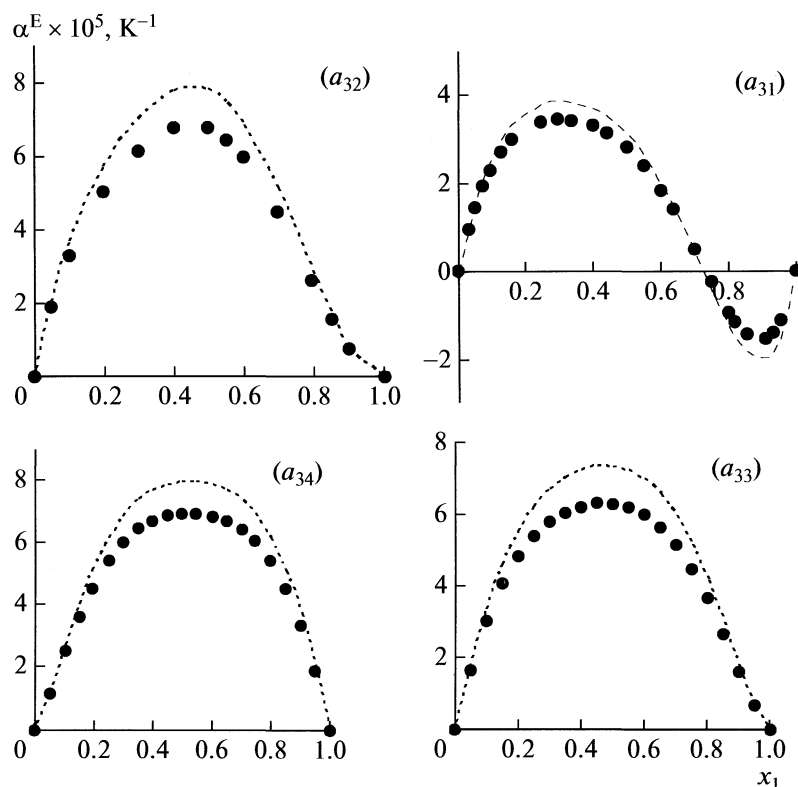


Fig. 3. Plot of excess thermal expansion coefficients α^E , against mole fraction for $\{(a_{31})$ methanol + chloroform, (a_{32}) , ethanol + chloroform, (a_{33}) 1-propanol + chloroform, (a_{34}) 2-butanol + chloroform $\}$ at 313.15 K. The points are experimental lines are calculated by using Flory theory.

range for binary mixture of {1-propanol and 2-butanol + chloroform} and increasing with increasing temperatures from 288.15 to 313.15 K.

THE FLORY THEORITICAL MODELS

The Flory [13–17] model has been commonly employed to analyze the molar volume of the mixture and the excess molar volume parting from the equation of the state in function of the reduced variables:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}}, \quad (9)$$

where

$$\tilde{v} = \frac{V}{V^*} = \left[\frac{1 + 4/3\alpha T}{1 + \alpha T} \right]^3, \quad (10)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{4/3}}. \quad (11)$$

Theoretical values of $\partial V_m^E/\partial T$ were calculated from the Flory theory using:

$$T \frac{\partial V_m^E}{\partial T} = \left[\sum_{i=1}^2 x_i V_i^* \tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right) - \sum_{i=1}^2 x_i V_i^* \left(\tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right) \right)_i \right], \quad (12)$$

where

$$\tilde{T} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} = \frac{\tilde{v}(1 - \tilde{v}^{1/3})}{(4/3)\tilde{v}^{1/3} - 1}. \quad (13)$$

In the present study the value of the reduced volume for the liquids and their mixtures \tilde{v} was determined for α value of the mixtures using the Eq. (10). The Flory parameters for pure components at different temperatures are given in Table 2.

The excess thermal expansion coefficients (α^E) and isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpies $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$, for binary mixtures {methanol, ethanol, 1-propanol and 2-butanol + chloroform} at different temperatures are calculated by Flory theory. The results are given in Tables 3–6. The comparison between theoretical and experimental of the excess thermal expansion coefficient (α^E) and isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpies $(\partial H_m^E/\partial P)_{T,x}$, at the temperature 313.15 K are shown in Figs. 3, 4. Comparisons between the experimental

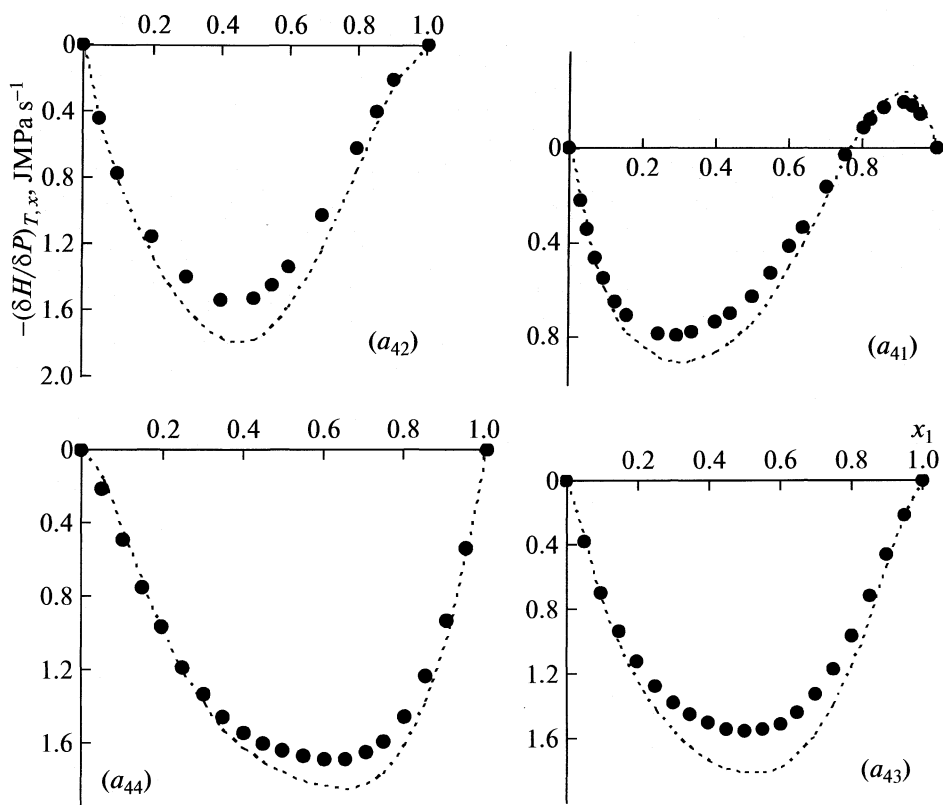


Fig. 4. Plot of isothermal coefficient of pressure excess molar enthalpy $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$, against mole fraction for $\{(a_{41})$ methanol + chloroform, (a_{42}) ethanol + chloroform, (a_{43}) 1-propanol + chloroform, (a_{44}) 2-butanol + chloroform $\}$ at 313.15 K. Notes see Fig. 3.

and theoretical data are obtained by Flory theory show a good agreement.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support received from the Bu- Ali sina and Malayer University.

REFERENCES

1. M. Rezaei-Sameti, H. Iloukhani, *Monatsh Chem.*, **140**, 451 (2009).
2. M. Rezaei-Sameti, H. Iloukhani, M. Rakhshi, *J. Mol. Liq.* **149**, 96 (2009).
3. H. Iloukhani, M. Rakhshi, *J. Mol. Liq.* **149**, 86 (2009).
4. H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, J. Basiri-Parsa, *J. Chem. Thermodyn.*, **38**, 975 (2006).
5. H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, H.A. Zarei, *Thermochim. Acta.* **438**, 9 (2005).
6. H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1928 (2005).
7. H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 1151 (2005).
8. H. Iloukhani, M. Samiey, *J. Chem. Thermodyn.*, **39**, 206 (2007).
9. M.L. Kijevcanin, M.M. Djuris, I.R. Radovic, B.D. Djordjevic, S.P. Sýerbanovic, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1136 (2007).
10. M.L. Kijevcanin, S.P. Sýerbanovic, I.R. Radovic, B.D. Djordjevic, A.Z. Tasic, *Fluid Phase Equilib.*, **152**, 78 (2007).
11. M.L. Kijevcanin, I.M. Puric, I.R. Radovic, B.D. Djordjevic, S.P. Sýerbanovic, *J. Chem. Eng. Data.*, **52**, 2067 (2007).
12. G.D. Smiljanic, M.L. Kijevcanin, B.D. Djordjevic, D.K. Grozdanic, S.P. Sýerbanovic, *J. Chem. Eng. Data.* **53**, 1965 (2008).
13. P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
14. P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3507 (1964).
15. P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964).
16. P.J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
17. I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solution*, North Holland, Amsterdam 1957.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФТОРМАНГИТА СТРОНЦИЯ $\text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{12.5-\delta}\text{F}_2$**

© 2010 г. М. Л. Ковба*, Ю. Я. Сколис*, А. М. Абакумов*,
Й. Хадерманн**, И. С. Сухушина*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: max@td.chem.msu.ru

**EMAT, Университет Антверпена, Бельгия

Поступила в редакцию 07.12.2009 г.

В системе $\text{SrO}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{SrF}_2$ при 900°C и $p(\text{O}_2) = 1$ атм установлено существование соединения $[\text{SrF}_{0.8}\text{O}_{0.1}]_{2.5}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}] = \text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{12.5-\delta}\text{F}_2$. Кристаллическая структура фторманганита стронция определена по данным рентгеновской порошковой дифракции, электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения, и может быть описана в моноклинной сингонии с четырьмя индексами Миллера $hklm$: $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_1^* + m\mathbf{q}_1$, $\mathbf{q}_1 = \mathbf{c}_2^* = \gamma\mathbf{c}_1^*$, $\gamma \approx 0.632$, $a \approx 9.72 \text{ \AA}$, $b \approx 9.55 \text{ \AA}$, $c_1 \approx 2.84 \text{ \AA}$, $c_2 \approx 4.49 \text{ \AA}$, угол моноклинности $\gamma \approx 95.6^\circ$. Методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом уточнен состав фторманганита и определены значения термодинамических функций реакции его образования из соседних по диаграмме состояния фаз (SrMn_3O_6 , Mn_2O_3 , SrF_2 и кислорода): ΔG° , кДж/моль = $-(111.7 \pm 1.9) + (89.5 \pm 1.5) \times 10^{-3}T$.

Уникальные магнитные свойства, обнаруженные у сложных оксидов марганца состава $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln – редкоземельные элементы, A – щелочно-земельные элементы), обусловлены наличием в этих соединениях ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и возможностью переноса электрона между ними через цепочку связей $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ [1, 2]. Электрофизические характеристики изучаемых соединений зависят в первую очередь от их катионной и кислородной стехиометрии. Разработка научно обоснованных технологий синтеза таких соединений требует надежных сведений об их термодинамических свойствах и о фазовых соотношениях как в многокомпонентных, так и в образующих их бинарных системах. Изучение термодинамических свойств соединений в системе $\text{SrO}-\text{Mn}_2\text{O}_3$ методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом предполагает наличие в исследуемых оксидных электродах добавок SrF_2 . При их синтезе, (930°C и $p(\text{O}_2) = 1$ атм) обнаружено взаимодействие добавляемого фторида с образцами, богатыми оксидом марганца, установлено существование нового соединения, фторманганита стронция состава $[\text{SrF}_{0.8}\text{O}_{0.1}]_{2.5}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}] = \text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{12.5-\delta}\text{F}_2$ [3] и определены термодинамические функции реакции его образования из соседних по диаграмме состояния фаз (SrMn_3O_6 , Mn_2O_3 , SrF_2 и O_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и фазовые равновесия. Синтез образцов осуществляли керамическим методом в потоке кислорода, очищенного от следов углекислого газа и

влаги последовательным пропусканием его через колонки с KOH и P_2O_5 . Навески исходных веществ [SrCO_3 , SrF_2 и Mn_2O_3 (все квалификации “ос.ч.”)] перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки диаметром 15 мм, толщиной 5–10 мм. Таблетки в алундовых тиглях помещали в кварцевый реактор, обезгаживали в вакууме ($\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.) при медленном нагревании до 300°C , а затем прокачивали в потоке кислорода при 930°C в течение 60–70 ч. После охлаждения в атмосфере кислорода все процедуры повторяли 2–3 раза до достижения постоянного фазового состава (общее время отжига составляло 250–300 ч). Фазовый анализ прокаленных образцов осуществляли на основе рентгенографических данных, полученных с помощью камеры Гинье FR-552 и автоматического дифрактометра Huber G670 на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении с использованием металлического германия в качестве внутреннего стандарта.

Результаты рентгенофазового анализа прокаленных при температурах $930-950^\circ\text{C}$ образцов показали, что ни один из известных манганитов стронция (SrMn_2O_4 , SrMnO_3 и SrMn_3O_6), ни их равновесные смеси не взаимодействуют с добавляемым фторидом стронция; не реагирует с SrF_2 и чистый Mn_2O_3 . В то же время в области диаграммы $\text{SrMn}_3\text{O}_6-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{SrF}_2$ установлено существование нового, не известного ранее соединения, равновесно сосуществующего с перечисленными выше фазами. При длительном хранении на воздухе образуется гидратированная форма данного соединения.

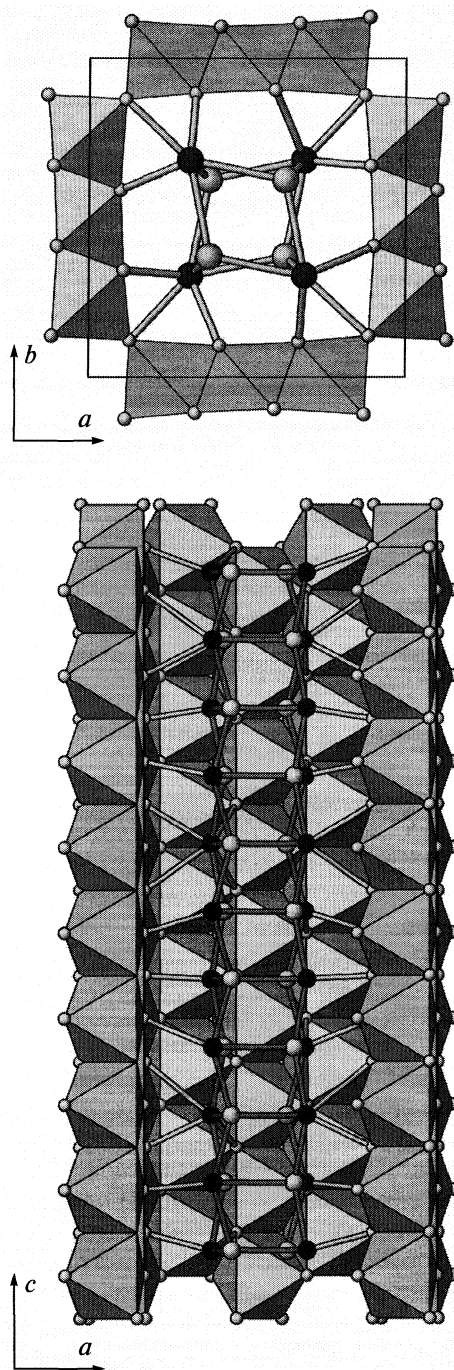


Рис. 1. Кристаллическая структура $[\text{SrF}_{0.8}\text{O}_{0.1}]_{2.5}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$. Показаны октаэдры MnO_6 , черные сферы – атомы Sr, белые сферы – атомы O и F.

Однофазный образец фторманганита получен двумя разными способами;

1) из смеси $1.5\text{SrCO}_3 + \text{SrF}_2 + 3\text{Mn}_2\text{O}_3$ по методике, описанной выше, и

2) из смеси $1.5\text{SrMn}_3\text{O}_6 + \text{SrF}_2 + 1.5\text{MnO}_2$ отжигом в запаянной кварцевой ампуле, предварительно заполненной кислородом и содержащей допол-

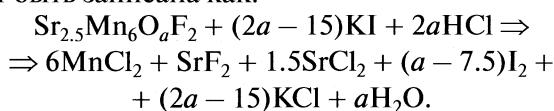
нительный алундовый тигель с MnO_2 для создания избыточного давления кислорода, при 800°C в течение 200 ч с промежуточным перетирированием.

Вместе с этим, нельзя полностью исключить возможность образования и последующего испарения в процессе синтеза незначительных количеств MnF_2 , обладающего при 900°C заметной летучестью. Например, по реакции типа: $\text{SrCO}_3 + 2.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{SrF}_2 + (0.75-0.4\delta)\text{O}_2 \Rightarrow 0.8\text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{12.5-\delta}\text{F}_2 + \text{CO}_2\uparrow + 0.2\text{MnF}_2\uparrow$. Также не исключена и возможность пирогидролитического разложения фторидных или оксофторидных фаз. В пользу этого свидетельствует появление на рентгенограммах образцов $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{SrF}_2$ после длительного (>500 ч) отжига следов фторманганита стронция. Все это может приводить к несовпадению состава исходной шихты с составом получаемой фазы и требует независимо ее определения.

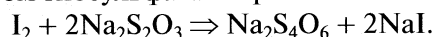
Кристаллическая структура. Кристаллическая структура фторманганита определена по данным рентгеновской порошковой дифракции, электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. Методика этих исследований и полученные экспериментальные результаты подробно изложены нами в [3]. Кристаллические структуры как гидратированной – $[\text{SrF}_{0.8}(\text{OH})_{0.2}]_{2.5}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$, так и безводной – $[\text{SrF}_{0.8}\text{O}_{0.1}]_{2.5}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$ форм следует рассматривать как композитные несоразмерно модулированные структуры, состоящие из двух подсистем (рис. 1). Подсистема $[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$ представляет собой трехмерный каркас, состоящий из октаэдров MnO_6 , связанных общими ребрами в блоки из трех рутилоподобных цепей. Блоки цепей связываются вершинами октаэдров MnO_6 , образуя каркас с туннелями размером 3×3 октаэдра MnO_6 . Вторая подрешетка образована четырьмя катионно-анионными колонками –Sr–X–Sr–X– состава $[\text{SrX}]$ ($X = \text{F}^-, \text{O}^{2-}, \text{OH}^-$), представляющими собой квазиодномерный фрагмент структуры типа хлорида натрия. Обе подсистемы имеют одинаковые периоды повторяемости в плоскости ab и различные периоды повторяемости вдоль оси c . Соотношение между векторами обратной решетки \mathbf{c}_1^* и \mathbf{c}_2^* первой и второй подсистем задается вектором модуляции $\mathbf{q}_1 = \mathbf{c}_2^* = \gamma\mathbf{c}_1^*$, $\gamma \approx 0.632$. Соотношение между объемами элементарных ячеек первой и второй подсистем равно γ -компоненте вектора модуляции \mathbf{q}_1 , что задает состав соединения как $[\text{SrX}]_{4\gamma}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$ или $[\text{SrX}]_{2.5263}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$. Дифрактограммы безводной формы проиндексированы нами в моноклинной сингонии с четырьмя индексами Миллера $hklm$: $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}_1^* + m\mathbf{q}_1$, $\mathbf{q}_1 = \mathbf{c}_2^* = \gamma\mathbf{c}_1^*$, $\gamma \approx 0.632$, $a \approx 9.72 \text{ \AA}$, $b \approx 9.55 \text{ \AA}$, $c_1 \approx 2.84 \text{ \AA}$, $c_2 \approx 4.49 \text{ \AA}$, угол моноклинности $\gamma \approx 95.6^\circ$.

Химический состав. Состав фторманганита стронция, рассчитанный из структурных данных, подтвержден различными аналитическими методами. Соотношение Sr : Mn = 0.41(2), полученное методом локального рентгеноспектрального анализа, для массивных образцов совпадает с соотношением Sr : Mn = 0.421, рассчитанным из структурных данных [3] (0.4167 в исходной шихте). Выполненные в [3] термогравиметрические исследования, свидетельствуют о том, что при нагреве исследуемого соединения в токе осушенного кислорода, в интервале температур 190–350°C происходит необратимая потеря 0.5% массы образца. Это соответствует потере 0.22 молей воды на одну формульную единицу фторманганита стронция, появлению анионных вакансий в подрешетке [SrX], и приводит к увеличению угла моноклинности с $\gamma \approx 90.225(2)^\circ$ для гидратированной формы до $\gamma \approx 95.6^\circ$ для безводной.

Формальная степень окисления марганца определена методом йодометрического титрования. Навески исследуемого однофазного образца (массой ≈ 30 мг) восстанавливали раствором иодида калия в соляной кислоте. Реакция восстановления, в предположении состава $Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b$ может быть записана как:



Выделившийся йод оттитровывали 0.02064 н. раствором тиосульфата натрия:



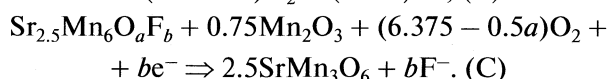
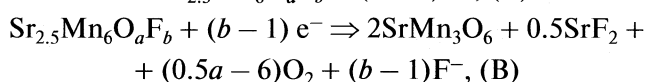
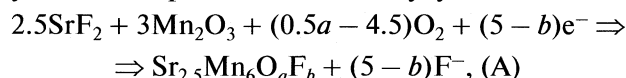
Расчет величин a проводили, исходя из соотношения $1Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b \rightarrow (2a - 15)Na_2S_2O_3$. Из данных трех параллельных опытов найдено среднее значение $a = 12.34 \pm 0.02$, что соответствует формальной степени окисления марганца $+ (3.62 \pm 0.02)$ и хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований.

Термодинамические свойства. Изучение термодинамических свойств фторманганита стронция и независимое определение содержания в нем фтора (индекс 2 основан на структурных данных и составе исходной шихты) было выполнено методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом по методике, подробно описанной в [4, 5]. Измерения температурных зависимостей ЭДС электрохимических ячеек осуществляли в потоке осушенного кислорода ($p(O_2) = 1$ атм). Конструкция прибора и детали электрохимического эксперимента приведены в [5, 6].

По данным рентгеноструктурных исследований соединение $Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b$ не обладает заметной катионной нестехиометрией. Это позволяет использовать в качестве электродов электрохимических ячеек равновесные смеси фаз, принадлежащих трем различным гетерогенным областям.

-
- (-) Pt, O₂ | SrO, SrF₂ | SrF₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, Mn₂O₃, SrF₂ | Pt, O₂ (+), (A)
 - (-) Pt, O₂ | SrO, SrF₂ | SrF₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, SrMn₃O₆, SrF₂ | Pt, O₂ (+), (B)
 - (-) Pt, O₂ | SrO, SrF₂ | SrF₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, SrMn₃O₆, Mn₂O₃ | Pt, O₂ (+). (C)
-

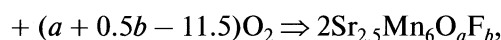
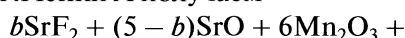
Потенциалобразующие полуреакции для исследуемых электродов этих ячеек будут иметь вид:



Потенциалобразующая полуреакция на электродах сравнения будет:



Тогда для ячейки А получаем



$$\Delta G_A^\circ = 2(5 - b)FE_A,$$

а реакции ячеек В и С будут, соответственно, реакциями распада фторманганита. Используя их различные комбинации можно было бы рассчитать термодинамические свойства фторманганита и определить величину индекса b . К сожалению, определение температурных зависимостей ЭДС этих электрохимических ячеек связано со значительными техническими трудностями (величины E превышают значения в 500 мВ, а замена электрода сравнения на электрод |CaO, CaF₂| лишь увеличивает погрешность получаемых величин).

Поэтому нами были использованы электрохимические ячейки:

-
- (-) Pt, O₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, SrMn₃O₆, SrF₂ | SrF₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, Mn₂O₃, SrF₂ | Pt, O₂ (+), (I)
 - (-) Pt, O₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, SrMn₃O₆, Mn₂O₃ | SrF₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, Mn₂O₃, SrF₂ | Pt, O₂ (+), (II)
 - (-) Pt, O₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, SrMn₃O₆, SrF₂ | SrF₂ | Sr_{2.5}Mn₆O_aF_b, SrMn₃O₆, Mn₂O₃ | Pt, O₂ (+). (III)

Таблица 1. Коэффициенты уравнений $E, мВ = A + BT$ для ячеек I–III

Ячейка	n	N	$A \pm t_{0.05}S_A$	$-(B \pm t_{0.05}S_B) \times 10^3$	$E_{1173\text{ К}} \pm t_{0.05}S_E$
I	$0.25(b-1)(5-b)$	29	1509.5 ± 40.2	1210.8 ± 32.8	89.2 ± 3.6
II	$0.2b(5-b)$	27	995.9 ± 26.8	797.6 ± 22.2	60.3 ± 2.6
III	$b(b-1)$	30	572.2 ± 22.0	458.2 ± 18.2	34.7 ± 2.0

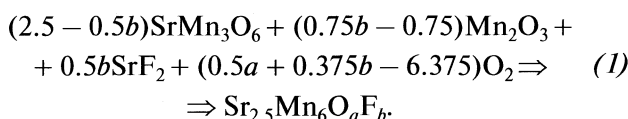
Обозначения: n – число молей ионов фтора (и электронов), участвующих в потенциалобразующей реакции, N – число экспериментальных точек.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции реакции (2)

Ячейка	n	$-\Delta H_T^\circ, \text{ кДж}$	$-\Delta S_T^\circ, \text{ Дж/К}$	$-\Delta G_{1173\text{ К}}^\circ, \text{ кДж}$
I	0.75	109.2 ± 2.9	87.6 ± 2.3	6.4 ± 0.3
II	1.2	115.3 ± 3.1	92.3 ± 2.5	7.0 ± 0.3
III	2	110.4 ± 4.2 (111.7 ± 1.9)	88.4 ± 3.5 (89.5 ± 1.5)	6.7 ± 0.4 (6.6 ± 0.2)

В скобках приведены средневзвешенные значения. Обозначения см. табл. 1.

Составленные как комбинации исследуемых электродов ячеек А, В и С. Комбинируя, попарно, полуреакции А, В и С (с учетом знаков электродов и требований баланса электронов) получаем, что потенциалобразующей реакцией ячеек I–III будет реакция образования $\text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_a\text{F}_b$ из соседних по диаграмме состояния фаз:



При этом количества электронов n , участвующих в потенциалобразующих реакциях ячеек I–III различны, определяются только величиной b и в расчете на один моль фторманганита равны:

$$\begin{aligned} n_{\text{I}} &= 0.25(b-1)(5-b), & \text{ячейка I} - \text{В} \parallel \text{А}, \\ n_{\text{II}} &= 0.2b(5-b), & \text{ячейка (II)} - \text{С} \parallel \text{А}, \\ n_{\text{III}} &= (b-1)b, & \text{ячейка III} - \text{В} \parallel \text{С}. \end{aligned}$$

Следовательно, $\Delta G_{(1)}^\circ = -n_{\text{I}}FE_{\text{I}} = -n_{\text{II}}FE_{\text{II}} = -n_{\text{III}}FE_{\text{III}}$.

Это позволяет использовать результаты электрохимических измерений не только для расчета термодинамических функций реакции (1), но и для независимого определения величины b . Используя выражения для n и величины ЭДС (например, $E_{1173\text{ К}}$) изученных ячеек (табл. 1), можно составить три уравнения:

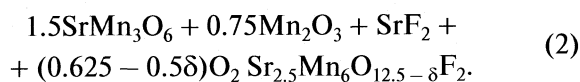
$$\begin{aligned} 0.25(b-1)(5-b)(89.2 \pm 3.6) &= \\ &= 0.2b(5-b)(60.3 \pm 2.6), \\ 0.25(b-1)(5-b)(89.2 \pm 3.6) &= \\ &= b(b-1)(34.7 \pm 2.0), \end{aligned}$$

$$0.2b(5-b)(60.3 \pm 2.6) = b(b-1)(34.7 \pm 2.0).$$

В результате решения этих уравнений получено: из сопоставления ЭДС ячеек I и II $b_1 = (2.192 \pm \pm 0.176)$; из ячеек I и III $b_2 = (1.955 \pm 0.091)$; из

ячеек II и III $b_3 = (2.035 \pm 0.075)$, средневзвешенная величина $b = (2.02 \pm 0.06)$. Использование для расчета значений $E_{1210\text{ К}}$ (середина температурного интервала) дает величину $b = 1.97 \pm 0.1$, а обработка тех же данных методом множественной линейной регрессии – величины $b = 1.99 \pm 0.4$ и $1.97 \pm \pm 0.55$ соответственно. Это подтверждает возможности метода ЭДС и надежность структурных данных.

Результаты структурных, аналитических и электрохимических исследований состава новой фазы хорошо согласуются между собой. Это позволяет записать формулу безводной модификации фторманганита стронция в виде $\text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{12.5-8}\text{F}_2$. Величина кислородного индекса 12.5 соответствует возможности заполнения кислородом всех гидроксильных позиций в структуре гидратированной формы $[\text{SrF}_{0.8}(\text{OH})_{0.2}]_{2.5}[\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$. В условиях синтеза и электрохимического эксперимента содержание кислорода в исследуемом фторманганите соответствует формуле $-\text{Sr}_{2.5}\text{Mn}_6\text{O}_{12.34}\text{F}_2$. Все это дает возможность записать реакцию (1) в более определенной форме:



Термодинамические функции реакции (2), вычисленные на основании температурных зависимостей ЭДС ячеек I–III, (табл. 2) хорошо согласуются между собой, что дает возможность рекомендовать их средневзвешенные значения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Работа электрохимической ячейки с твердым фтор-ионным электролитом (MF_2) и электрода-

ми на основе твердых растворов или равновесных смесей оксидов $\langle M_I O \rangle$ и $\langle M_{II} O \rangle$ подробно проанализирована в [4, 5]. При этом, одним из обязательных условий является ограниченная (не изменяющая активности основных компонентов) растворимость кислорода и оксидов в MF_2 и MF_2 в электродах $\langle M_I O \rangle$ и $\langle M_{II} O \rangle$. Тогда величина ЭДС такой ячейки будет равна разности химических потенциалов подвижного компонента (фтора) в правом и левом электродах:

$$E = \frac{1}{F} (\mu^{\gamma'} \langle F^x \rangle - \mu^{\gamma} \langle F^x \rangle), \quad (3)$$

вне зависимости от их конкретного фазового состава. Далее, выражая химические потенциалы фтора через химические потенциалы оксидов и фторидов, входящих в состав абстрактных оксидных и фторидных фаз:

$$\mu \langle F^x \rangle = \frac{1}{2} (\mu \langle MF_2 \rangle - \mu \langle M^x \rangle);$$

$$\mu \langle M^x \rangle = \mu \langle MO \rangle - \mu \langle O^x \rangle;$$

$$\mu \langle O^x \rangle = \mu^\circ \langle O^x \rangle - (RT/2) \ln p(O_2),$$

и полагая наличие в электродах одноименных катионов, свободных фторидов и равенства парциальных давлений кислорода, авторы [4, 5] получают выражение

$$E = \frac{1}{2F} (\mu^\circ \langle MO \rangle - \mu^{\gamma'} \langle MO \rangle).$$

Последнее выражение однозначно связывает измеряемые величины ЭДС с изменением энергии Гиббса потенциалообразующей реакции.

В нашем случае, когда фтор присутствует и в свободном фториде стронция и в исследуемой оксидной (оксофторидной) фазе целесообразно рассмотреть взаимосвязь между измеряемой величиной E и изменением энергии Гиббса возможной потенциалообразующей реакции более подробно. Выразим химические потенциалы фаз, входящих в состав электродов, через суммы химических потенциалов образующих их элементов:

$$\mu^\circ(Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b) = 2.5\mu(Sr) + 6\mu(Mn) + a\mu(O) + b\mu(F), \quad (4)$$

$$\mu^\circ(SrMn_3O_6) = \mu(Sr) + 3\mu(Mn) + 6\mu(O), \quad (5)$$

$$\mu^\circ(Mn_2O_3) = 2\mu(Mn) + 3\mu(O), \quad (6)$$

$$\mu^\circ(SrF_2) = \mu(Sr) + 2\mu(F), \quad (7)$$

$$\mu^\circ(O_2) = 2\mu(O). \quad (8)$$

Подставляя уравнения (6)–(8) в уравнение (4), после не сложных преобразований, для химического потенциала фтора в электроде А получаем:

$$\mu^A(F) = \frac{1}{b-5} [\mu^\circ(Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b) - 2.5\mu^\circ(SrF_2) - 3\mu^\circ(Mn_2O_3) - (0.5a - 4.5)\mu^\circ(O_2)].$$

Аналогичные уравнения для исследуемых электродов ячеек В и С имеют вид:

$$\mu^B(F) = \frac{1}{b-1} [\mu^\circ(Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b) - 0.5\mu^\circ(SrF_2) - 2\mu^\circ(SrMn_3O_6) - (0.5a - 6)\mu^\circ(O_2)],$$

$$\mu^C(F) = \frac{1}{b} [\mu^\circ(Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b) - 2.5\mu^\circ(SrMn_3O_6) - 0.75\mu^\circ(Mn_2O_3) - (0.5a - 6.375)\mu^\circ(O_2)].$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (3), получаем: например для ячейки I:

$$E_I = - \frac{1}{0.25(b-1)(5-b)F} \times [\mu^\circ(Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b) - (2.5-b)\mu^\circ(SrMn_3O_6) - (0.75b-0.75)\mu^\circ(Mn_2O_3) - 0.5\mu^\circ(SrF_2) - (0.5a+0.375b-6.375)\mu^\circ(O_2)].$$

Очевидно, что величина, стоящая в квадратных скобках, это изменение энергии Гиббса реакции образования $Sr_{2.5}Mn_6O_aF_b$ из сосуществующих фаз. Аналогичные уравнения получаются и для E_{II} и E_{III} , при этом количество электронов – знаменатель дроби перед скобкой зависит только от содержания фтора в исследуемом фторманганите стронция. Все это свидетельствует о правомерности использования выбранного нами метода и достоверности полученных данных.

Отдельно рассмотрим возможность использования электрода С. Очевидно, что он не находится в равновесии со SrF_2 и на границе “электрод/электролит” должна протекать реакция образования фторманганита. Однако скорость такой реакции крайне мала; полированная поверхность монокристаллов SrF_2 остается после опытов практически не поврежденной, а степень “прилипания” электрода С и электролита не больше чем у электродов А или В. Во-вторых, такая реакция не изменяет фазовый состав электрода, равно как не изменяет его и возможная реакция пирогидролиза фторманганита, что в условиях реального эксперимента делает этот электрод более надежным, чем электроды А или В.

В заключение, отметим следующее. Как видно из рис. 2 при $T > 1250$ К величины E всех трех ячеек становятся равными нулю, а значит соединенные $Sr_{2.5}Mn_6O_{12.5-\delta}F_2$ становится неустойчивым относительно смеси соседних фаз. Согласно данным [7–9], при $p(O_2) = 1$ атм, Mn_2O_3 распадается на Mn_3O_4 и O_2 при чуть-чуть более высоких температурах ≈ 1260 – 1270 К. При понижении парциального давления кислорода в газовой фазе верхний температурный предел существования $Sr_{2.5}Mn_6O_{12.5-\delta}F_2$ должен понижаться. Например, для $p(O_2) = 0.21$ атм температура распада этого соединения на соседние фазы (оцененная в предположении $\delta = 0,16$) будет равна 1156 К. Отжиг фторманганита стронция в атмосфере кислорода

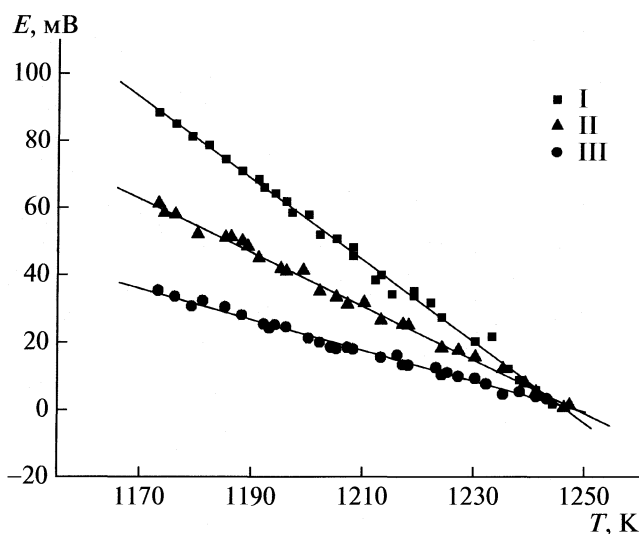


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС ячеек I–III.

и осушенного воздуха подтвердил правильность определения температур распада, что так же подтверждает надежность полученных термодинамических данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32707, 07-03-00664, 05-03-34812-МФ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jonker G.H., van Senten J.H. // *Physica*. 1950. V. 16. P. 337.
2. Wollan E.O., Koehler W.C. // *Phys. Rev.* 1955. V. 100. P. 545.
3. Abakumov A.M., Hadermann J., van Tendeloo G. et al. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 1181.
4. Levitskii V.A. // *J. Solid State Chem.* 1978. V. 25. № 1. P. 9.
5. Левицкий В.А. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1978. Т. 19. № 2. С. 107.
6. Levitskii V.A., Skolis Yu.Ya. // *J. Chem. Thermodynamics*. 1974. V. 6. № 12. P. 1181.
7. Kubashevski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Fifth Edition. Oxford: Pergamon Press, 1979. 499 p.
8. Wang M., Sundman B. // *Metall. Trans. B*. 1992. V. 23. P. 821.
9. Grundy N.A., Hallstedt B., Gauckler L.J. // *J. Phase Equilib.* 2003. V. 24. № 1. P. 21.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8.127:519.24/27

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМАХ ГЕПАРИН–АРГИНИН–H₂O–NaCl
И MCl₂–ГЕПАРИН–АРГИНИН–H₂O–NaCl
(M: Ca²⁺, Mg²⁺) В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

© 2010 г. Л. С. Николаева*, А. Н. Семенов**, Л. И. Бурова*

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

**Тверской государственный университет

E-mail: cyber@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2009 г.

Методом математического моделирования химических равновесий по репрезентативному, планируемому эксперименту рН-метрического титрования в интервале $2.30 \leq \text{pH} \leq 10.50$ в среде физиологического раствора в присутствии фонового электролита 0.154 M NaCl при температуре 37°C рассчитаны химические равновесия в системах электролитов: высокомолекулярного гепарина (Na_4hep)–аргинина (HArg)– H_2O – NaCl и MCl_2 – Na_4hep – HArg – H_2O – NaCl (M: Ca^{2+} , Mg^{2+}) при исходных концентрациях базисных компонентов $n \times 10^{-3} \text{ M}$ ($n \leq 4$).

Целью исследования является определение нового антикоагулянта крови – комплекса клинически востребованного гепарина с аргинином и оценка его активности. Проведение эксперимента в среде разбавленного физиологического раствора имеет двойное обоснование: параметры исследуемых растворов соответствуют по величине постоянной ионной силы 0.154 M NaCl и диапазону концентраций молекулярных форм 10^{-m} M ($m \geq 3$) параметрам плазмы крови и допускают описание химических равновесий моделью идеальной формы закона действующих масс при возможном элиминировании как гидратации комплексов, не вносящей значимый вклад в активность воды, так и электростатических взаимодействий ионов, перекрываемых электростатическим потенциалом сильного фонового электролита 0.154 M NaCl в соответствии с принципом Бренстеда о постоянстве ионной среды.

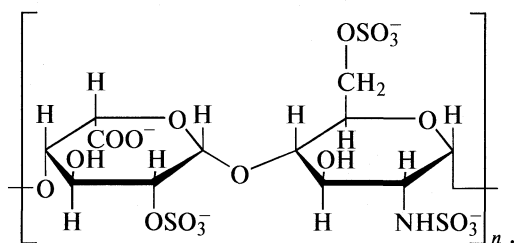
Модель равновесий системы Na_4hep – HArg – H_2O – NaCl , рассчитанная по данным рН-метрического титрования растворов в интервале $2.30 \leq \text{pH} \leq 10.50$ при различных соотношениях исходных концентраций гепарина и аргинина (четыре кривые титрования, 421 измерение) идентифицировала в физиологическом интервале рН плазмы крови $6.80 \leq \text{pH} \leq 7.40$ доминирующую протонированную форму $\text{H}_6\text{hepArg}_3^-$, образование которой может осуществляться за счет взаимодействия трех сульфаноионов мономерного звена гепарина с тремя катионами гуанидино NH_3^+ из трех молекул аргинина: $\text{hep}(\text{H}_2\text{Arg})_3^-$. Результаты моделирования равновесий в пятикомпонентных систе-

мах состава MCl_2 – Na_4hep – HArg – H_2O – NaCl (M: Ca^{2+} , Mg^{2+}) показали, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют устойчивые протонированные смешаннолигандные комплексы с гепарином и аргинином состава $\text{Mhep}(\text{H}_2\text{Arg})_3^-$ и MHhepArg_3^{2-} . Их константы образования существенно превосходят константы образования однотипных форм кальция и магния с гепарином.

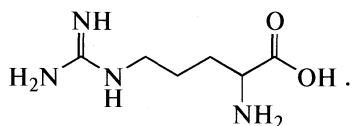
Гепарин – природный антикоагулянт крови, широко применяемый в медицине. Оценка антикоагулянтной активности лиганда – оценка снижения равновесной концентрации иона Ca^{2+} (участника реакций коагуляции крови) из-за образования комплекса Ca^{2+} с лигандом. Выбор иона Mg^{2+} для исследования обоснован его участием в снижении коагуляции крови при общей концентрации Mg^{2+} ($1.14 \times 10^{-3} \text{ M}$), сравнимой с общей концентрацией иона Ca^{2+} ($2.53 \times 10^{-3} \text{ M}$). Информация о комплексных формах иона Mg^{2+} с гепарином и аргинином необходима для последующего уточнения оценки активности комплекса гепарина с аргинином, полученной по модели в среде физиологического раствора. Уточнение достигается расчетом химических равновесий в многокомпонентном термодинамическом базисе плазмы крови с учетом конкурентных взаимодействий ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} с гепарином и аргинином.

Поиск новых нетоксичных противосвертывающих препаратов крови на основе комплексов гепарина с эндогенными лигандами плазмы крови, усиливающими его антикоагулянтную активность, актуален для нормализации гемостаза при тромбозах. В работе использовался высокомоле-

кулярный гепарин, трижды сульфатированное мономерное звено которого представляет собой дисахарид, имеющий обозначение: уроновая кислота(2S)-(1 → 4)-D-глюкозаминClcNS(6S) и составляющее 68% всех дисахаридов. Усредненная молекулярная масса дисахаридов составляет 610.8 атомных единиц (1 ЕД гепарина = 0.0077 мг гепарина). Высокая плотность отрицательного заряда ионизованной полисахаридной цепочки гепарина препятствует ее сворачиванию в клубок, поэтому анионные узлы остаются доступными для взаимодействия с противоионами [1]. Это позволяет не учитывать макромолекулярную природу гепарина. Макроциклический полимерный гепарин представляется совокупностью отдельных мономерных звеньев — дисахаридов. За базисный термодинамический компонент раствора принималась концентрация аниона трижды сульфатированного мономерного звена гепарина hep^{4-} [1]:



Аргинин — эндогенная L-гуанидопентановая аминокислота, проявляющая способность препятствовать тромбообразованию [2]. Молекула аргинина характеризуется структурой



Целесообразно исследовать комплексообразование гепарина с этой аминокислотой, смешаннолигандное комплексообразование ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с гепарином и аргинином при их совместном присутствии и оценить антикоагулянтную активность комплекса гепарина с аргинином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили с использованием в качестве источника гепарина раствор его тетранатриевой соли, упакованной во флаконы по 5 мл с концентрацией 5000 ЕД в одном мл 1 ЕД соответствует 0.0077 мг гепарина. Производитель — «Московский эндокринный завод». Квалификация препарата L-аргинина (L-гуанидопентановой кислоты) соответствовала «ч.д.а.», реактив произведен фирмой «Ajinomoto», Япония. Растворы хлоридов кальция и магния готовили растворением навески соли в бидистилляте с последующей стандартизацией при помощи комплексонометрического титрования. Квалификация исходных пре-

паратов солей кальция и магния — «ч.д.а.». Раствор соляной кислоты готовили из фиксаля и стандартизировали по тетраборнокислому натрию.

При исследовании взаимодействий гепарина и аргинина, аликвоты растворов исходных компонентов помещали в мерную колбу на 100 мл, добавляли рассчитанное количество стандартного раствора соляной кислоты и 1.50 М раствора хлорида натрия для поддержания постоянной ионной силы и доводили водой до метки. Содержимое колбы термостатировалось 30 мин в ультратермостате УТУ-2/77 при 37°C. Заданная температура поддерживалась с точностью до 0.1°C.

Для приготовления рабочих растворов, содержащих кальций, гепарин и аргинин, в мерную колбу на 100 мл помещали аликвоту исходных растворов реагентов, вводили рассчитанное количество стандартного раствора соляной кислоты и 1.50 М раствора хлорида натрия, после чего объем раствора в колбе доводили до метки бидистиллятом. Содержимое колбы термостатировалось 30 мин в ультратермостате УТУ-2/77 при 37°C. Заданная температура поддерживалась с точностью до 0.1°C. Аналогично действовали при приготовлении растворов, содержащих соль магния, гепарин и аргинин.

Измерения рН при рН-потенциометрическом титровании проводили с помощью цифрового иономера И-135 с точностью измерения величин рН 0.01. Калибровку иономера в режиме измерения рН проводили по стандартным буферным растворам со значениями рН, равными 1.65 и 9.18. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод ЭСЛ 63-07. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Перед титрованием каждой новой серии растворов проводили калибровку стеклянного электрода титрованием раствора HCl с концентрацией 5×10^{-3} М по компьютерному алгоритму калибровки стеклянного электрода в концентрационной шкале [3]. Содержимое колбы переносили в термостатированную ячейку и титровали из микробюретки стандартным раствором гидроксида натрия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведение экспериментов в среде разбавленного физиологического раствора с постоянной ионной силой 0.154 М NaCl и концентрациях компонентов в концентрационной шкале 10^{-m} ($m \geq 3$), позволяет элиминировать как гидратацию комплексов, не вносящую значимый вклад в структуру воды, так и электростатические взаимодействия ионов исследуемых электролитов, перекрываемые потенциалом сильного фонового электролита 0.154 М NaCl в соответствии с принципом Бренстеда [4] о постоянстве ионной среды:

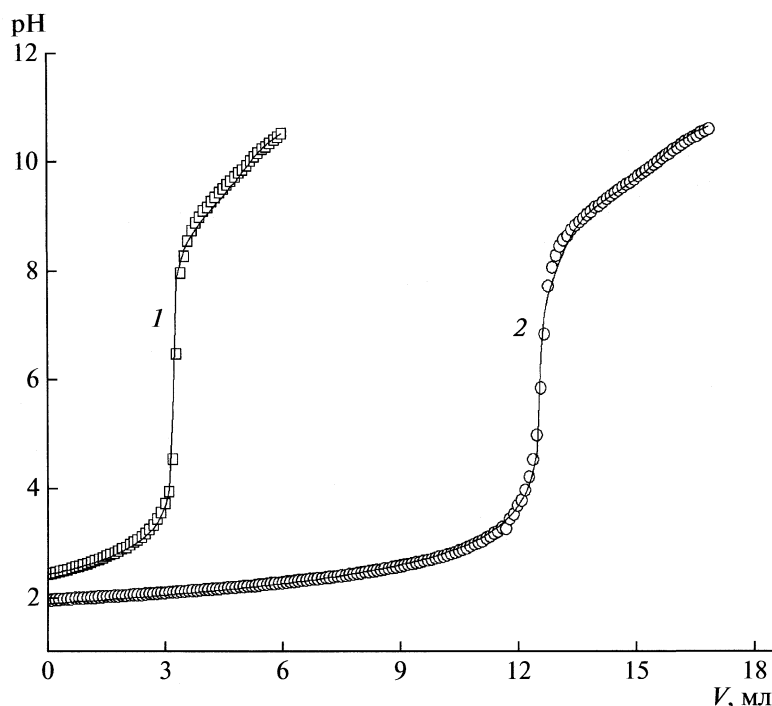


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования водных растворов HArg и HArg – Na₄hep : 1 – HArg + HCl 0.1341 М раствором NaOH в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37°C; $c_{\text{Arg}} = 1.46 \times 10^{-3}$ М; 2 – HArg – Na₄hep + HCl 0.1341 М раствором NaOH в присутствии 0.15 М NaCl и температуре 37°C, $c_{\text{Arg}} = 4.38 \times 10^{-3}$ М, $c_{\text{hep}} = 1.16 \times 10^{-3}$ М. Точки – эксперимент, линии – расчет.

коэффициенты активности всех растворенных веществ, доля которых невелика от постоянной концентрации фонового электролита, постоянны. В исследуемых растворах доля всех растворенных веществ от 0.15 М NaCl \leq 4%. В монографии [5] наглядно показано, что при добавлении в раствор слабого полиэлектролита более сильного обычного электролита ионы последнего экранируют заряд макроиона и вызывают смещение кривой потенциометрического титрования полиэлектролита к аналогичной кривой сильного электролита. Метод Бренстеда проанализирован в работе [6], принят как единственный эффективный метод для большинства систем комплексов [7], получил развитие в работе [8] и в крупных проектах баз данных по концентрационным константам устойчивости равновесий [9, 10].

Из выражения термодинамической константы K_T реакции $\alpha M + \beta L = M_{\alpha}L_{\beta}$ через равновесные концентрации $x_M, x_L, x_{M_{\alpha}L_{\beta}}$ и коэффициенты активности $f_M, f_L, f_{M_{\alpha}L_{\beta}}$ компонентов

$$K_T = (x_{M_{\alpha}L_{\beta}} / x_M^{\alpha} x_L^{\beta}) (f_{M_{\alpha}L_{\beta}} / f_M f_L) \quad (1)$$

следует, что при постоянных величинах K_T и $f_{M_{\alpha}L_{\beta}} / f_M f_L$ концентрационная константа $K = x_{M_{\alpha}L_{\beta}} / x_M^{\alpha} x_L^{\beta}$ – постоянная величина, конечно, в

условиях заданного фонового электролита (NaCl) постоянной концентрации 0.15 М. Это обосновывает описание систем Na₄hep–HArg–H₂O–NaCl и MCl₂–Na₄hep–HArg–H₂O–NaCl (M: Ca²⁺, Mg²⁺) математическими моделями химических равновесий по уравнениям идеальной формы законов действующих масс и материального баланса по базисным термодинамическим компонентам H⁺, hep⁴⁻, Arg⁻, Na⁺ для системы Na₄hep–HArg–H₂O–NaCl и по компонентам H⁺, hep⁴⁻, Arg⁻, M (M: Ca²⁺, Mg²⁺), Na⁺ для систем MCl₂–Na₄hep–HArg–H₂O–NaCl.

Исследованию систем MCl₂–Na₄hep–HArg–H₂O–NaCl (M: Ca²⁺, Mg²⁺) предшествовало изучение химических равновесий во всех составляющих подсистемах по независимым данным pH-метрии этих подсистем. Кислотно-основные свойства гепарина и его взаимодействие с ионами кальция и магния в среде физиологического раствора изучены в [11].

Исследованы химические равновесия в подсистемах: HArg–NaCl–H₂O и Na₄hep–HArg–NaCl–H₂O. На рис. 1 представлены кривые pH-метрического титрования водных растворов HArg–NaCl–H₂O и Na₄hep–HArg–NaCl–H₂O. Все расчеты моделей равновесий проводились по разработанным алгоритмам [12, 13], реализованным в универсальной компьютерной про-

Константы образования комплексных форм в системе $MCl_2-Na_4hep-HArg-H_2O-NaCl$ (M: Ca^{2+} , Mg^{2+})

Равновесие	lg β	Источник
$H^+ + OH \leftrightarrow H_2O$	13.40	[9]
$H^+ + hep^{4-} \leftrightarrow Hhep^{3-}$	3.79 ± 0.06	[11]
$Na^+ + Ca^{2+} + hep^{4-} \leftrightarrow NaCahep^-$	4.70 ± 0.10	[11]
$Ca^{2+} + H^+ + hep^{4-} \leftrightarrow CaHhep^-$	7.60 ± 0.20	[11]
$Ca^{2+} + H^+ + hep^{4-} \leftrightarrow CaOHhep^{3-}$	-6.10 ± 0.10	[11]
$Ca^{2+} + H^+ + 2hep^{4-} \leftrightarrow CaHhep_2^{5-}$	12.60 ± 0.10	[11]
$Mg^{2+} + hep^{4-} \leftrightarrow Mhep^{2-}$	2.90 ± 0.10	[11]
$Mg^{2+} + H^+ + hep^{4-} \leftrightarrow MgOHhep^{3-}$	-6.60 ± 0.10	[11]
$Mg^{2+} + H^+ + 2hep^{4-} \leftrightarrow MgHhep_2^{5-}$	11.00 ± 0.10	[11]
$Ca^{2+} - H^+ \leftrightarrow CaOH^+$	-12.70	[9]
$Mg^{2+} - H^+ \leftrightarrow MgOH^+$	-11.58	[9]
$H^+ + Arg^- \leftrightarrow HArg$	11.68 ± 0.48	Наши данные
	11.43	[9]
$2H^+ + Arg^- \leftrightarrow H_2Arg^+$	20.40 ± 0.48	Наши данные
	20.22	[9]
$3H^+ + Arg^- \leftrightarrow H_3Arg^{2+}$	22.54 ± 0.54	Наши данные
	22.30	[9]
$3H^+ + Hep^{4-} + 3Arg^- \leftrightarrow H_3HepArg_3^{4-}$	42.79 ± 0.25	Наши данные
$6H^+ + Hep^{4-} + 3Arg^- \leftrightarrow H_6HepArg_3^-$	68.58 ± 0.21	Наши данные
$Ca^{2+} + Arg^- \leftrightarrow CaArg^+$	1.60	[17]
$H^+ + Ca^{2+} + Arg^- \leftrightarrow CaHArg^{2+}$	9.70	[17]
$2H^+ + Ca^{2+} + 2Arg^- \leftrightarrow Ca(HArg)_2^{2+}$	18.80	[17]
$Ca^{2+} + 2Arg^- \leftrightarrow CaArg_2$	2.20	[17]
$Mg^{2+} + Arg^- \leftrightarrow MgArg^+$	2.00	[17]
$H^+ + Mg^{2+} + Arg^- \leftrightarrow MgHArg^{2+}$	10.30	[17]
$2H^+ + Mg^{2+} + 2Arg^- \leftrightarrow Mg(HArg)_2^{2+}$	19.00	[17]
$Mg^{2+} + 2Arg^- \leftrightarrow MgArg_2$	2.30	[17]
$Ca^{2+} + H^+ + Hep^{4-} + Arg^- \leftrightarrow CaHHepArg^{2-}$	19.54 ± 0.12	Наши данные
$Ca^{2+} + 6H^+ + Hep^{4-} + 3Arg^- \leftrightarrow CaH_6HepArg_3^+$	74.18 ± 0.18	Наши данные
$Mg^{2+} + H^+ + Hep^{4-} + Arg^- \leftrightarrow MgHHepArg^{2-}$	18.13 ± 0.11	Наши данные
$Mg^{2+} + 6H^+ + Hep^{4-} + 3Arg^- \leftrightarrow MgH_6HepArg_3^+$	71.49 ± 0.31	Наши данные

грамме AUTOEQUIL [14]. После обработки первой кривой титрования получена модель, включающая три протонированные формы: $HArg$, H_2Arg^+ и H_3Arg^{2+} . Рассчитанные оценки соответствующих констант протонирования в пределах 2% совпадают с данными [9] (таблица). Концентрационная диаграмма распределения протонированных форм в зависимости от pH представлена на рис. 2, из которого следует доминирование во всем исследуемом интервале pH формы H_2Arg^+

(протонированной формы концевой группы NH_2 – катиона гуанидино NH_3^+).

Взаимодействие гепарина с аргинином исследовано по данным pH-метрического титрования растворов $Na_4hep-HArg-H_2O-NaCl$ в интервале $2.3 \leq pH \leq 10.50$ по планируемому эксперименту при варьировании соотношений исходных концентраций гепарина и аргинина на четырех уровнях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 (четыре кривые титрования, 421 измерение) для идентификации стехио-

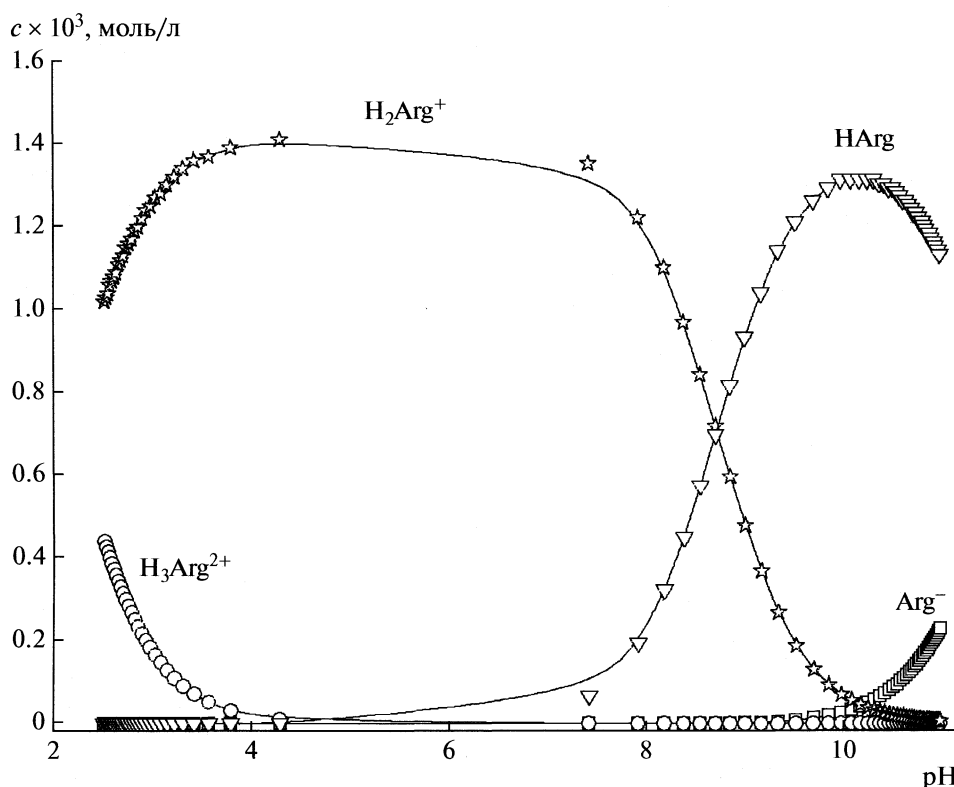


Рис. 2. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе $\text{HArg} + \text{HCl}$ в зависимости от pH в присутствии 0.15 M NaCl и температуре 37°C , $c_{\text{Arg}} = 3.78 \times 10^{-3} \text{ M}$

метрии комплексов и уменьшения смещенности их оцениваемых констант [15]. Определение значимых комплексных форм гепарина с аргинином из общей выборки допустимых молекулярных форм $\text{H}_i\text{herArg}_j$ ($i = 1-6, j = 1-4$) и вычисление соответствующих констант образования, проводилось по алгоритму автоматизированного построения адекватной модели [13]. Идентифицированы две протонированные комплексные формы $\text{H}_6\text{herArg}_3^-$, $\text{H}_3\text{herArg}_3^{4-}$ и рассчитаны оценки логарифмов констант комплексообразования (таблица).

Распределение молекулярных форм в растворе $\text{Na}_4\text{her}-\text{HArg}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ представлено концентрационной диаграммой на рис. 3. В физиологическом интервале $\text{pH } 6.80 \leq \text{pH} \leq 7.40$ определена форма $\text{H}_6\text{herArg}_3^-$, образование которой может осуществляться за счет взаимодействия трех сульфогрупп мономерного звена гепарина с тремя катионами гуанидино NH_3^+ из трех молекул аргинина $\text{her}(\text{H}_2\text{Arg})_3^+$. Катион гуанидино имеет большое сродство к сульфат-анионам гепарина согласно концепции Пирсона [16]. В работе [17] методом перекрестного электрофореза доказано взаимодействие гуанидино групп аргинина с анионами гепарина, получен комплекс гепарина с

аргинином при молярном соотношении исходных концентраций компонентов 1 : 3.

Для исследования смешаннолигандного комплексообразования ионов кальция и магния с гепарином и аргинином проведено pH-метрическое титрование пятикомпонентных систем состава $\text{MCl}_2-\text{Na}_4\text{her}-\text{HArg}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ($\text{M}: \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) по планируемому эксперименту варьирования молярных соотношений компонентов Na_4her , HArg и MCl_2 на трех уровнях (447 измерений для каждой системы) для уменьшения смещенности оцениваемых констант комплексообразования [15]. Экспериментальные данные двух исследуемых систем при трехкратном избытке исходной концентрации аргинина по отношению к исходным концентрациям гепарина и кальция 1 : 3 : 1 в титруемом растворе приведены на рис. 4. Определение значимых комплексных форм гепарина с аргинином из общей выборки допустимых молекулярных форм $\text{NaCaH}_i\text{herArg}_3$ ($i = 1-6$) и вычисление соответствующих констант образования, проводилось по алгоритму [13].

Константы образования комплексных форм исследованных подсистем и комплексов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с аргинином [18] внесены в модель как известные величины (таблица). Для каждой системы обнаружено образование устойчивых

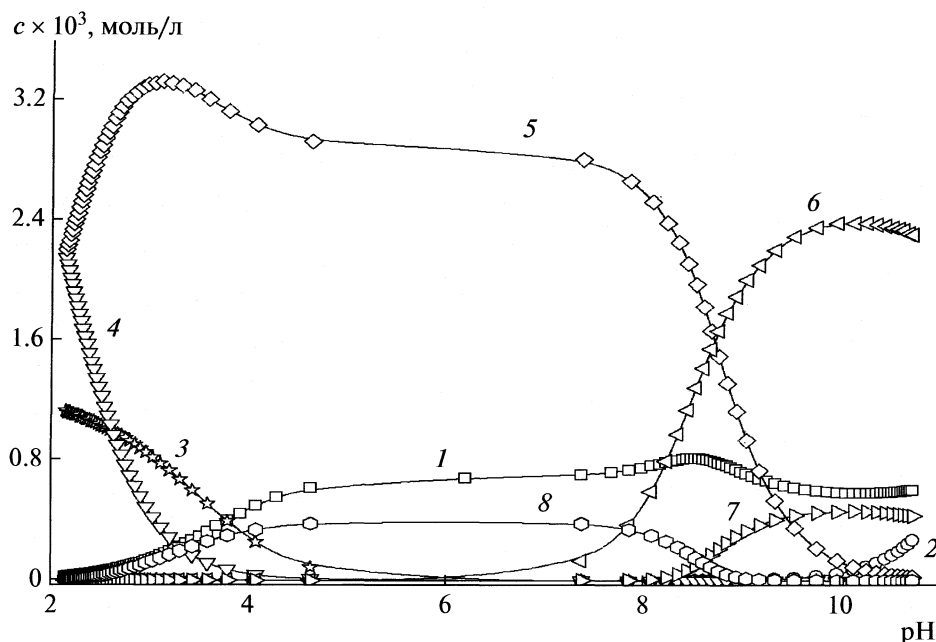


Рис. 3. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе $\text{HArg}-\text{Na}_4\text{hep} + \text{HCl}$ в зависимости от pH в присутствии 0.15 M NaCl и температуре 37°C , $c_{\text{Arg}} = 4.38 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{hep}} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ M}$: 1 – hep^{4-} , 2 – Arg^- , 3 – Hhep^{3-} , 4 – $\text{H}_3\text{Arg}^{2+}$, 5 – H_2Arg^+ , 6 – H Arg , 7 – $\text{H}_3\text{hepArg}_3^{4-}$, 8 – $\text{H}_6\text{hepArg}_3^-$.

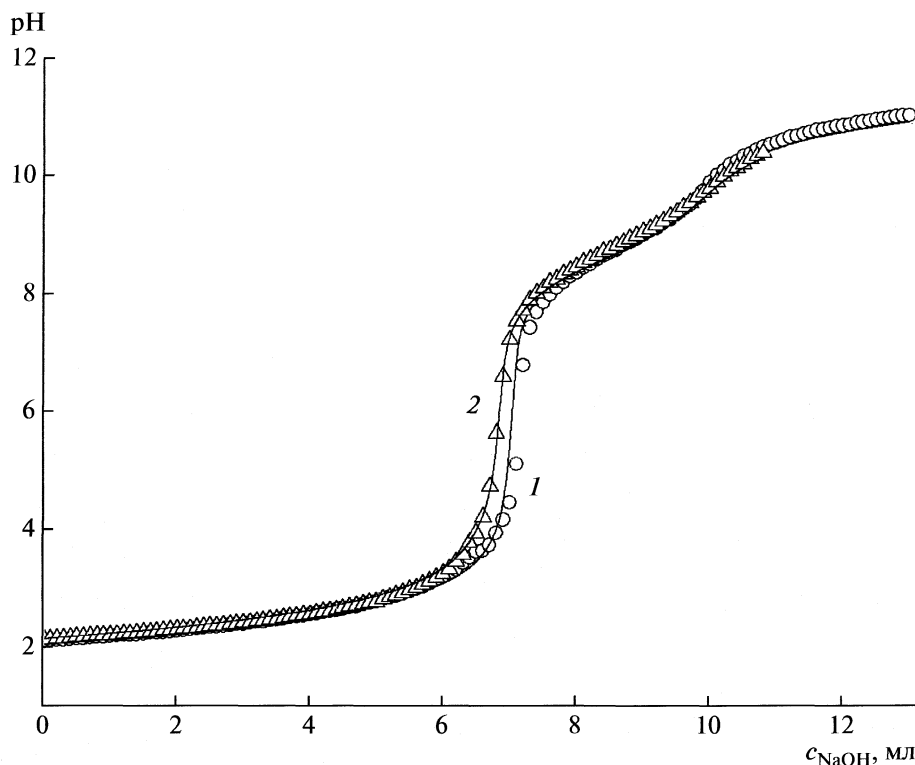


Рис. 4. Кривые pH-метрического титрования водных растворов $\text{MCl}_2-\text{Na}_4\text{hep}-\text{HArg}-\text{NaCl}$: 1 – $\text{CaCl}_2-\text{Na}_4\text{hep}-\text{HArg}-\text{HCl}$ 0.1480 M раствором NaOH в присутствии 0.15 M NaCl и температуре 37°C , $c_{\text{Arg}} = 4.29 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{Ca}^{2+}} = 1.18 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{hep}} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ M}$; 2 – $\text{MgCl}_2-\text{Na}_4\text{hep}-\text{HArg} + \text{HCl}$ 0.1480 M раствором NaOH в присутствии 0.15 M NaCl и температуре 37°C , $c_{\text{Arg}} = 4.56 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{Mg}^{2+}} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{hep}} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ M}$. Точки – эксперимент, линии – расчет.

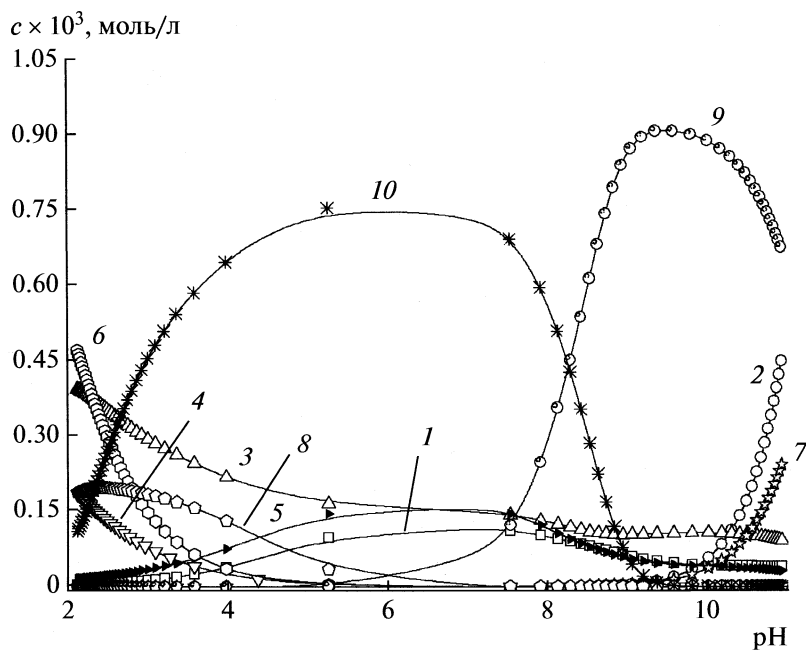


Рис. 5. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_4\text{hep--HArg}$ в присутствии 0.15 M NaCl и температуре 37°C , $c_{\text{Arg}} = 4.29 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{Ca}^{2+}} = 1.18 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c_{\text{hep}} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ M}$: 1 – hep^{4-} , 2 – Arg^- , 3 – Ca^{2+} , 4 – Hhep^{3-} , 5 – CaNahep^- , 6 – CaHhep^- , 7 – CaOHhep^{3-} , 8 – CaHhep_2^{5-} , 9 – CaHhepArg^{2-} , 10 – $\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+$.

протонированных смешаннолигандных комплексов с гепарином и аргинином состава $\text{MH}_6\text{hepArg}_3^+$ и MHhepArg^{2-} ($\text{M}: \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$). Определены оценки соответствующих констант комплексообразования (таблица). Оценки констант комплексов $\text{MH}_6\text{hepArg}_3^+$, доминирующих в интервале pH стабильности плазмы $6.80 \leq \text{pH} \leq 7.40$, существенно превосходят оценки констант комплексов кальция и магния с гепарином: $\lg\beta(\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+) = 74.18$, $\lg\beta(\text{NaCahep}^-) = 4.70$, $\lg\beta(\text{MgH}_6\text{hepArg}_3^+) = 71.49$, $\lg\beta(\text{Mghep}^{2-}) = 2.90$.

Расчеты моделей определили зависимости концентраций комплекса $\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+$ и ионов Ca^{2+} в интервале pH плазмы $6.80 \leq \text{pH} \leq 7.40$ от соотношений исходных концентраций гепарина, аргинина и иона Ca^{2+} . При соотношениях 1 : 1 : 1 концентрация $\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+$ в 3 раза меньше концентрации доминирующего комплекса NaCahep^- , концентрация ионов Ca^{2+} уменьшается в 4 раза. На рис. 5 приведена диаграмма распределения равновесных концентраций комплексных форм в системе $\text{CaCl}_2\text{--Na}_4\text{hep--HArg--H}_2\text{O--NaCl}$, рассчитанная при соотношениях 1 : 3 : 1. Анализ диаграммы показывает, что концентрация $\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+$ в 6 раз превосходит концентрацию комплекса

NaCahep^- , концентрация ионов Ca^{2+} уменьшается в 8 раз за счет образования доминирующего комплекса $\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+$. Отсутствие на рис. 5 незначимой концентрации комплекса $\text{H}_6\text{hepArg}_3^-$ показывает, что он полностью координирован ионами Ca^{2+} . Второй значимый смешаннолигандный комплекс иона Ca^{2+} CaHhepArg^{2-} существует вне области pH плазмы и не вносит вклада в снижение равновесной концентрации иона Ca^{2+} в области pH плазмы. По результатам исследования комплексообразования ионов кальция Ca^{2+} с гепарином [11] равновесная концентрация ионов Ca^{2+} в области pH плазмы снижается в 2.5 раза. Поэтому прогнозируемая антикоагулянтная активность комплекса $\text{H}_6\text{hepArg}_3^-$, в 3,2 раза превышает активность гепарина при введении в плазму крови исходных молярных концентраций Na_4hep и HArg , соотношение которых определяется стехиометрией комплекса 1 : 3.

Спектр комплексных форм для системы $\text{MgCl}_2\text{--Na}_4\text{hep--HArg--H}_2\text{O--NaCl}$ аналогичен спектру системы $\text{CaCl}_2\text{--Na}_4\text{hep--HArg--H}_2\text{O--NaCl}$. Оценки констант комплексообразования определенных форм представлены в таблице. Оценки констант образования смешаннолигандных комплексов иона Mg^{2+} меньше оценок констант одноп-

ных комплексов с ионом Ca^{2+} : $\lg\beta(\text{MgH}_6\text{hepArg}_3^+)$ на 4%, $\lg\beta(\text{MgHhepArg}^{2-})$ на 3%.

Таким образом, расчет равновесий в системах $\text{Na}_4\text{hep}-\text{HArg}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и $\text{MCl}_2-\text{Na}_4\text{hep}-\text{HArg}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (M: Ca^{2+} , Mg^{2+}) по данным рН-метрии в интервале $2.30 \leq \text{pH} \leq 10.50$ по планируемым экспериментам при различных соотношениях исходных концентраций компонентов идентифицировал в интервале рН-плазмы крови $6.80 \leq \text{pH} \leq 7.40$ новый антикоагулянт-комплекс гепарина с аргинином состава $\text{H}_6\text{hepArg}_3^-$ или $\text{hep}(\text{H}_2\text{Arg})_3^-$, с которым ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют устойчивые смешаннолигандные комплексы $\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+$ и $\text{MgH}_6\text{hepArg}_3^+$. Оценки констант комплексов существенно превосходят оценки констант комплексов кальция и магния с гепарином: $\lg\beta(\text{CaH}_6\text{hepArg}_3^+) = 74.18$, $\lg\beta(\text{NaCahep}^-) = 4.70$, $\lg\beta(\text{MgH}_6\text{hepArg}_3^+) = 71.49$, $\lg\beta(\text{Mghep}^{2-}) = 2.90$. Антикоагулянтная активность комплекса $\text{H}_6\text{hepArg}_3^-$, оцененная по показателю снижения равновесной концентрации иона Ca^{2+} в области рН плазмы по адекватной модели системы $\text{CaCl}_2-\text{Na}_4\text{hep}-\text{HArg}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ при соотношении исходных концентраций $c_{\text{Ca}^{2+}} : c_{\text{hep}} : c_{\text{Arg}} = 1 : 1 : 3$, в 3.2 раза превышает активность гепарина, оцененную аналогично по модели системы $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_4\text{hep} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ при соотношении исходных концентраций $c_{\text{Ca}^{2+}} : c_{\text{hep}} = 1 : 1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karamanos N.K., Vanky P., Tzanakakis G.N. et al. // J. Chromatography A. 1997. V. 765. P. 169.*
2. *Nakayama Hamada M., Suzuki A. et al. // J. Biochem. 2008. V. 144. № 3. P. 393.*
3. *Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1991. Т. 32. № 6. С. 577.*
4. *Brensted J.N., Pedersen K. // Z. Phys. Chem. 1922. V. 103. S. 307.*
5. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высш. школа. 1978. 238 с.*
6. *Biedermann G., Sillen L.G. // Arkiv Kemi. 1952. V. 5. P. 425.*
7. *Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.*
8. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.*
9. *Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. N.Y.: Plenum Press, 1977. V. 1. P. 1.*
10. *Stability Constants Database. Academic Software Timble. Otley, Yorks, LS21 2PW. U.K. 1993.*
11. *Семенов А.Н., Николаева Л.С., Мамонтов М.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 706.*
12. *Евсеев А.М., Николаева Л.С., Кирьянов Ю.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 5. С. 1153.*
13. *Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 7. С. 1635.*
14. *Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С. AUTOEQUIL, Свидетельство о государственной регистрации программы на ЭВМ, 2008 г. № 2008612267.*
15. *Николаева Л.С., Евсеев А.М., Авгитов Д.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2462.*
16. *Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3533.*
17. *Ляпина Л.А., Оберган Т.Ю., Пасторова В.Е. // Бюлл. эксперим. биологии и медицины. 2009. № 3. С. 300.*
18. *May P.M., Linder P.W., Williams D.R. Dalton Trans. 1977. Issue 6. P. 588.*

УДК 546.65:541.8

ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДОВ
ЛАНТАНОИДОВ И ИТТРИЯ

© 2010 г. Д. Э. Чиркст, О. Л. Лобачева, И. В. Берлинский

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

E-mail: olga-59@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2009 г.

Методом кондуктометрического титрования определены значения рН гидратообразования в растворах нитратов иттрия, церия, самария, европия, эрбия и иттербия в степенях окисления 3+. Вычислены произведения растворимости и энергии Гиббса образования гидроксидов перечисленных элементов. Обнаружено, что энергия Гиббса растворения гидроксидов лантаноидов составляет в среднем 149.83 ± 0.90 кДж/моль. На этом основании оценены энергии Гиббса образования гидроксидов остальных лантаноидов.

В современной справочной литературе [1–4] наблюдаются значительные, в некоторых случаях более 100 кДж/моль, расхождения в значениях энергий Гиббса образования гидроксидов лантаноидов. Уточнение этих величин необходимо для расчета рН гидратообразования и прогнозирования оптимальных условий для извлечения и разделения лантаноидов методом ионной флотации, так как считается, что резкое возрастание степени извлечения происходит в области рН гидратообразования [6, 7]. Поэтому предпринято определение рН гидратообразования в растворах нитратов лантаноидов и иттрия с последующим расчетом произведений растворимости и энергий Гиббса образования их гидроксидов. В работе [5] определены стандартные энергии Гиббса образования гидроксидов церия, европия и иттрия, но в данной работе эти термодинамические величины пересчитаны с уточненным значением γ_{\pm} .

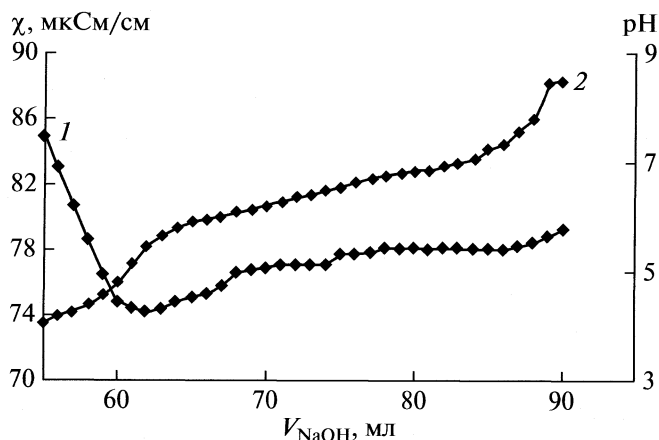
Использовали метод кондуктометрического титрования. Аликвоты по 10 мл растворов нитратов иттрия, церия, самария, европия, эрбия и иттербия в степенях окисления 3+ с концентрацией 0.001 моль/кг, подкисленные азотной кислотой до рН ~4, титровали 0.00204 н. раствором NaOH. После добавления каждой порции 0.5–1.0 мл раствора щелочи раствор перемешивали до установления постоянного значения удельной электропроводности, которую измеряли с помощью кондуктометра марки “Анион 4100”. Параллельно измеряли рН с помощью иономера “Анион 7010”. По результатам строили кривые титрования. На рисунке в качестве примера представлена кривая титрования раствора нитрата европия. В работе использовали гексагидраты нитратов церия и иттрия марки “ч.д.а.”, самария и европия марки “х.ч.”, пентагидрат нитрата эрбия марки “х.ч.”.

Раствор нитрата иттербия готовили путем растворения в азотной кислоте оксида марки “х.ч.”.

На кривых кондуктометрического титрования выделяются следующие участки.

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

2. При рН 5.0–5.5 на зависимости удельной электропроводности от объема добавленной щелочи наблюдается резкий излом с переходом к почти горизонтальному участку, что свидетельствует о связывании добавляемых анионов гидроксила в малодиссоциированное соединение. Так как образования гидроксидов не наблюдали (оптическая плотность растворов не изменялась), этот участок отвечает образованию гидроксокомплексов. По количеству миллиэквивалентов щелочи и изломов на кривых титрования определили



Зависимости удельной электропроводности раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (1) и рН (2) от объема раствора NaOH в ходе кондуктометрического титрования.

Таблица 1. Результаты экспериментального исследования в растворах, содержащих гидроксиды Ce, Sm, Eu, Er, Yb и Y

Соединение	pH _{hydr}	L	$\Delta_s G_{298}^\circ$, кДж/моль
Ce(OH) ₃	6.40 ± 0.11	$(6.43 \pm 3.20) \times 10^{-27}$	149.50 ± 1.71
Sm(OH) ₃	6.49 ± 0.07	$(5.03 \pm 1.60) \times 10^{-27}$	150.10 ± 0.17
Eu(OH) ₃	6.52 ± 0.20	$(7.17 \pm 5.04) \times 10^{-27}$	149.23 ± 3.00
Er(OH) ₃	6.44 ± 0.02	$(3.48 \pm 0.45) \times 10^{-27}$	151.02 ± 0.34
Yb(OH) ₃	6.56 ± 0.15	$(5.66 \pm 4.50) \times 10^{-27}$	149.30 ± 2.57
Y(OH) ₃	7.20 ± 0.03	$(1.33 \pm 0.28) \times 10^{-24}$	136.28 ± 0.59

ли, что в случае церия, самария и европия образуются только моногидроксикомплексы Ln(OH)²⁺, а в случае иттрия, эрбия и иттербия кроме моногидроксикомплексов образуются также дигидроксикомплексы Ln(OH)₂⁺.

3. По окончании комплексообразования наблюдается небольшой участок кривой титрования, на котором удельная электропроводность растет вследствие накопления избытка щелочи.

4. При pH ~6.5 начинается второй почти горизонтальный участок кривой титрования, отвечающий образованию гидроксидов. Последнее наблюдали визуально и подтверждали возрастанием оптической плотности растворов. На зависимости pH от объема добавленной щелочи в этой области также наблюдается близкий к горизонтальному участок, но менее четкий по сравнению с кривой кондуктометрического титрования. Значения pH, отвечающие началу этого участка, были приняты в качестве pH гидратообразования pH_{hydr}. Количество миллиэквивалентов щелочи, израсходованной на этих участках, отвечает протеканию реакций:



в случае церия, самария и европия или



в случае иттрия, эрбия и иттербия.

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

Произведения растворимости гидроксидов рассчитывали по формуле:

$$L = [\text{Me}^{3+}] (10^{\text{pH}_{\text{hydr}} - 14})^3 \gamma_{\pm}, \quad (1)$$

где концентрация катионов металлов с учетом разбавления раствора в ходе титрования составляла от 1.46×10^{-4} до 5.41×10^{-4} моль/кг, среднеионный коэффициент активности соли лантаноида принимали равным таковому для хлорида лантана

при данной концентрации согласно [8], значения составляли от 0.75 до 0.81 соответственно.

Погрешности значений pH_{hydr} рассчитывали по формуле согласно [9]:

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

где n – число точек на соответствующем участке кривой титрования, x_i – измеренные значения pH, t – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности 0.95. На основе погрешности определения pH_{hydr} находили погрешности величин произведений растворимости и энергий Гиббса растворения $\Delta_s G_{298}^\circ = RT \ln L$ гидроксидов лантаноидов и иттрия.

В табл. 1 приведены результаты экспериментального исследования: pH гидратообразования, произведения растворимости и энергии Гиббса растворения гидроксидов. Как следует из данных таблицы, иттрий существенно отличается от лантаноидов, его гидроксид термодинамически менее устойчив. У изученных нами лантаноидов свойства гидроксидов близки, pH гидратообразования в среднем составляет 6.48 ± 0.08 , а энергия Гиббса растворения 149.83 ± 0.90 кДж/моль. На основе полученного среднего значения энергии Гиббса растворения гидроксидов лантаноидов произведена оценка энергий Гиббса их образования.

Энергии Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия вычисляли по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^\circ \{ \text{Me(OH)}_3 \} &= \Delta_f G_{298}^\circ \{ \text{Me}_{\text{aq}}^{3+} \} + \\ &+ 3\Delta_f G_{298}^\circ \{ \text{OH}_{\text{aq}}^- \} - \Delta_s G_{298}^\circ \{ \text{Me(OH)}_3 \}. \end{aligned} \quad (3)$$

Значения энергий Гиббса образования ионов в растворе принимали согласно справочнику [1].

Погрешности определения энергий Гиббса образования гидроксидов рассчитывали по формуле:

$$\sigma = (\sigma_1^2 + 3\sigma_2^2 + \sigma_3^2)^{1/2}, \quad (4)$$

где σ_i – погрешности значений энергий Гиббса образования $\text{Me}_{\text{aq}}^{3+}$, OH_{aq}^- и $\Delta_s G_{298}^\circ$ соответственно. Все значения энергий Гиббса приводятся с точностью до 0.01 кДж/моль, значительно превышающей погрешность определения, как это принято в справочных изданиях [1, 2, 8]. В этом случае при уточнении энергий Гиббса образования $\text{Me}_{\text{aq}}^{3+}$, вносящих основной вклад в погрешности, возможен перерасчет определенных значений.

Вычисленные значения энергий Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия приведены в табл. 2 в сопоставлении с данными современных справочников [1–3] и работ [4, 5]. Величины, полученные нами на основе экспериментального исследования, выделены жирным шрифтом.

Таблица 2. Энергии Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия ($-\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль)

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm
Наши данные	1304.77 ± 2.28	1296.91 ± 3.43	1299.97 ± 3.02	1291.99 ± 2.09	1283.93 ± 3.56
[1]	1284.906 ± 2.092	–	1284.069 ± 2.928	1278.630 ± 2.510	1281.559 ± 3.765
[2]	1277.967	–	1366.216	1372.331	–
[3]	1286	1269	1297	1271	–
[4]	1284.2 ± 1.3	1286.4	1280.9	1283.0 ± 2.6	1273.3 ± 2.3
Ln	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Наши данные	1199.11 ± 5.49	1281.28 ± 1.79	1286.06 ± 1.86	1282.80 ± 8.42	1307.77 ± 2.05
[1]	1201.226 ± 4.602	1284.739 ± 2.175	1286.328 ± 2.175	1280.722 ± 8.368	1309.508 ± 2.384
[2]	1222.83	1365.588	1145.287	1360.389	–
[3]	1177	–	–	1757	–
[4]	1180.6	1276.2	1281.1	1294.8	1297.4
Ln	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Наши данные	1294.00 ± 3.28	1291.96 ± 3.38	1266.74 ± 3.90	1253.32 ± 8.42	1297.03 ± 3.97
[1]	1294.529 ± 3.347	1293.692 ± 3.765	1268.588 ± 3.765	1257.292 ± 8.368	1300.387 ± 4.184
[2]	–	–	–	–	1277.89
[3]	–	–	1281	–	1298
[4]	1298.9	1286.6	1262.9	–	1338.5

Примечания. Жирным шрифтом выделены значения, вычисленные нами на основе экспериментальных данных кондуктометрического титрования. Для гидроксида лантана в тексте проведена другая оценка энергии Гиббса образования, поэтому значение выделено курсивом.

Полученные нами на основе экспериментального исследования значения энергий Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия хорошо согласуются с данными [1] (для $\text{Ce}(\text{OH})_3$ в [1] нет энергии Гиббса образования) и существенно отличаются от значений, приводимых в [2, 3, 4]. Со справочником [3] согласие наблюдается только в случае гидроксида иттрия. Оцененные значения хорошо согласуются с данными [1] за исключением энергий Гиббса образования гидроксидов лантана, празеодима и неодима. Со справочниками [2, 3] и работой [4] наблюдаются значительные расхождения. Только значение энергии Гиббса образования гидроксида празеодима согласуется с данными [3], занимая промежуточное положение между данными [1] и [2]. В целом, определенные и оцененные нами величины энергий Гиббса образования гидроксидов лантаноидов и иттрия ближе к данным [1].

Примечательно, что гидроксид иттрия существенно отличается по термодинамическим свойствам от гидроксидов других лантаноидов. Все изученные нами гидроксиды лантаноидов имеют одинаковые в пределах погрешности определения рН гидратообразования, растворимость и энергии Гиббса растворения, а у гидроксида иттрия рН гидратообразования и растворимость значительно выше. В то же время соединения ит-

трия очень близки по свойствам к соединениям лантаноидов, недаром элементы от гадолиния до лютеция называют “иттриевые земли”. По значениям кристаллографического радиуса и стандартного электродного потенциала иттрий (3+) близок к тербию (3+), а по величине энергии гидратации катиона к диспрозию (3+). Таким образом, повышенную по сравнению с лантаноидами растворимость гидроксида иттрия нельзя объяснить большой энергией гидратации.

Объяснение отличия гидроксида иттрия от гидроксидов лантаноидов возможно в свете учения С.А. Шукарева о кайносимметрии [10]. В отличие от иттрия и лантана, лантаноиды являются кайносимметриками, и периодичность свойств у них должна быть выражена слабее, что приводит, в частности, к повышенной устойчивости гидроксидов. Поэтому следует с осторожностью относиться к оценке энергии Гиббса образования гидроксида лантана. Лантан (3+), так же как и иттрий (3+), является “жестким” катионом благородногазового типа. Жесткости катионов по Пирсону составляют 15.39 и 20.6 соответственно, тогда как у лантаноидов (3+) “жесткости” катионов ниже и изменяются от 8.28 у Ce^{3+} до 12.12 у Lu^{3+} [11]. Можно ожидать отличия свойств гидроксида лантана от свойств гидроксидов лантаноидов и их сходства со свойствами гидроксида ит-

трия. Поэтому оцененное для гидроксида лантана значение энергии Гиббса образования в табл. 2 приведено курсивом. Если принять энергии Гиббса растворения гидроксидов лантана и иттрия одинаковыми, то для энергии Гиббса образования гидроксида лантана получим более надежное значение -1291.22 ± 2.20 кДж/моль, которое лучше согласуется с данными [1, 3].

Таким образом, методом кондуктометрического титрования растворов нитратов лантаноидов и иттрия щелочью определены рН гидратообразования, на основе которых вычислены произведения растворимости и энергии Гиббса образования гидроксидов церия, самария, европия, эрбия, иттербия и иттрия в степенях окисления 3+. Установлено, что рН гидратообразования в исследованных растворах лантаноидов в среднем равен 6.48 ± 0.08 , а энергия Гиббса растворения изученных гидроксидов лантаноидов равна 149.83 ± 0.90 кДж/моль. На этом основании оценены энергии Гиббса образования остальных гидроксидов лантаноидов.

Работа выполнена согласно проекту № 2.1.1/973 АВЦП Министерства образования и науки РФ “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)” и при поддержке Гранта

президента Российской Федерации “Ведущие научные школы” НШ -3020.2008.03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.chem.msu.su> // База данных ТКВ. Параметры и определения.
2. HSC Chemistry Outo Kumpu Research OY (ver. 4.1.), Pori, Finland.
3. *Лидин Р.А., Андреева А.А., Молочко А.В.* // Справочник. Константы неорганических веществ. М.: Дворца, 2006.
4. *Diakonov I.I., Ragnarsdottir K.V., Tegirov, B.R.* // Chemical Geology. 1998. V. 151. № 1–4. P. 327.
5. *Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 11. С. 1.
6. *Grievies R.B., Charewicz W.R.* // Sep. Sci. 1975. V. 10. № 1. P. 77.
7. *Gassett B.B., Otis J.S., Peter F.A.* // J. Water Pollution Control Fed. 1965. V. 37. № 4. P. 460.
8. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* / Краткий справочник физико-химических величин. 2003. 240 с.
9. *Белоглазов И.Н., Эль-Салим С.З.* Обработка результатов эксперимента. М.: Руда и металлы, 2004. 142 с.
10. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Основы теоретической химии. М.: Академия, 2004. 165 с.
11. *Ralph G.* // J. Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 734.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.992.3:544.47

ОКИСЛЕНИЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

© 2010 г. Т. В. Поварницына*, Н. Р. Попова*, К. Г. Боголицын*,
А. Л. Белоглазова*, А. Н. Пряхин**, В. В. Лунин**

*Архангельский государственный технический университет

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: tpovarnitsyna@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2010 г.

Исследована кинетика каталитического окисления кислородом феруловой кислоты с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов. Изучено влияние рН и концентраций основных реагирующих компонентов на кинетику процесса. Предложена кинетическая схема окисления и найдены значения ряда кинетических параметров процесса.

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой обширный класс комплексных соединений металлов переменной валентности, которые, благодаря присущим им уникальным физико-химическим свойствам, получили широкое распространение. Наиболее важной областью применения ПОМ является гомогенный и гетерогенный катализ [1]. Полиоксометаллаты часто превосходят по активности и селективности известные катализаторы, эффективно катализируя как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные реакции, выступая в роли бифункциональных каталитических систем [2, 3]. В настоящее время они все чаще применяются в качестве катализаторов в органическом синтезе [3, 4], в процессах переработки растительной биомассы и лигносодержащих материалов [5–9]. Однако необходимо отметить, что механизм протекающих при этом процессов, особенно процессов окисления лигнинных веществ, изучен недостаточно полно.

Как было отмечено ранее [9] в качестве соединений моделирующих структурное звено лигнина можно использовать соединения, которые содержат в своем составе карбоксильные, карбонильные и фенольные группы, расположенные в пара положении ароматического кольца. В связи с этим с целью изучения механизма процесса каталитического окисления лигнинных веществ в качестве объекта исследования была выбрана феруловая кислота. В качестве катализатора использован ванадомолибдофосфат натрия, относящийся к классу полиоксометаллов насыщенного ряда структуры Кеггина.

Для установления основных закономерностей гомогенного каталитического окисления феруловой кислоты и определения оптимальных условий проведения процесса исследована кинетика

ее окисления растворенным кислородом в кислой среде. С этой целью выполнены исследования влияния рН раствора, концентрации окисляемого вещества, катализатора, растворенного молекулярного кислорода на кинетику процесса окисления феруловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику окисления феруловой кислоты растворенным молекулярным кислородом изучали спектрофотометрическим методом на приборе Specord 200 Analytic Уена. С этой целью измеряли оптическую плотность исследуемых растворов (D) во времени с интервалом 20 мин в течение 2.0–2.5 ч по характеристической полосе поглощения феруловой кислоты ($\lambda = 316$ нм).

Большинство кинетических измерений проводили в растворах с концентрацией феруловой кислоты 1 ммоль/л, катализатора 0.1 ммоль/л, постоянном значении рН 3.00 ± 0.02 , которое поддерживалось соответствующим буферным раствором. В качестве окислителя использовали растворенный кислород, который непрерывно продували через раствор. Равновесная концентрация растворенного кислорода при данных условиях составляла 1.72×10^{-4} моль/л [10]. В других сериях экспериментов данные параметры варьировали в пределах: рН от 2 до 5, концентрацию окисляемого вещества (феруловой кислоты) от 0 до 1.5 ммоль/л, концентрацию катализатора от 0 до 0.4 ммоль/л. Диапазон концентрации выбирали на основе ранее проведенных исследований [11]. Эксперименты в условиях инертной атмосферы проводили при барбатировании аргона через исследуемый раствор, при этом остаточная концентрация

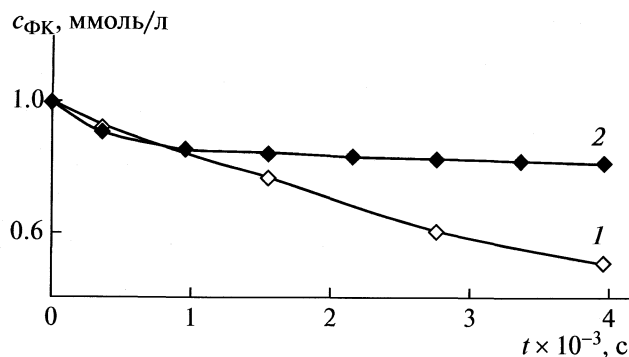


Рис. 1. Изменение концентрации феруловой кислоты во времени в процессе каталитического окисления в атмосфере кислорода (1) и аргона (2); $c_{\text{ФК}} = 1$ ммоль/л, $c_{\text{ПОМ}} = 0.1$ ммоль/л, $T = 323$ К, pH 3.

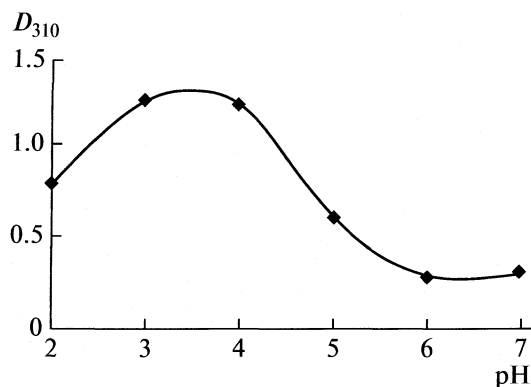


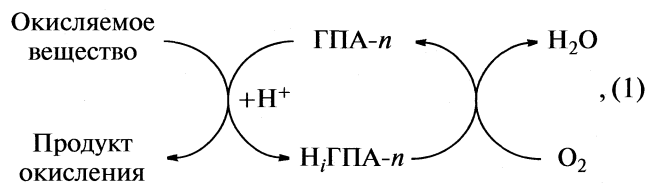
Рис. 2. Оптическая плотность растворов ванадомолибдофосфата натрия при длине волны 310 нм в зависимости от pH; $c_{\text{ПОМ}} = 0.1$ ммоль/л.

растворенного кислорода в реакционной смеси составляла $< 6.25 \times 10^{-7}$ моль/л.

Концентрацию кислорода определяли электрохимическим методом на приборе Эксперт-001-4-01 с использованием кислородного датчика. Термостатирование растворов осуществляли в термостате УТ-3 с точностью ± 0.1 К. В качестве кинетических параметров использовались начальная скорость и константа скорости реакции. Начальная скорость каталитического окисления феруловой кислоты рассчитана с помощью компьютерной программы Gurve Expert 1.3 путем дифференцирования зависимости $c_{\text{ФК}} = f(\tau)$ и расчета скорости при $\tau = 0$. Константы скорости реакции определены графическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По литературным данным [2] процессы окисления, катализируемые полиоксометаллатами протекают по двухстадийному циклическому механизму, суть которого заключается в том, что окисление вещества происходит под действием катализатора, а роль молекулярного кислорода сводится к регенерации катализатора:

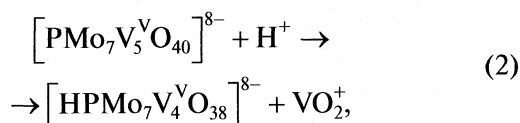


где ГПА- n — гетерополианион состава $[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]^{-(3+n)}$ ($0 \leq n \leq 12$), $\text{H}_i\text{ГПА-}n$ — $[\text{H}_i\text{PMo}_{12-n}\text{V}_{n-i}\text{V}_i\text{O}_{40}]^{-(3+n)}$ — восстановленная форма ГПА- n (гетерополисинь, $i \leq n$).

С целью экспериментальной проверки циклических превращений в процессе окисления феруловой кислоты растворенным молекулярным кислородом с использованием катализаторов на

основе полиоксометаллатов и подтверждения участия кислорода в регенерации катализатора исследована кинетика окисления в атмосфере кислорода и в атмосфере аргона. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что снижение концентрации феруловой кислоты в начальный период (первые 1000 с) не связано участием кислорода, а обусловлено с окислением феруловой кислоты под действием ванадомолибдофосфата натрия. При этом начальные скорости реакции процесса окисления имеют практически одинаковые значения, как в экспериментах, проведенных в атмосфере аргона, так и в атмосфере кислорода (v_0 соответственно равны 1.9×10^{-7} и 2.1×10^{-7} моль/(л с)), что также свидетельствует о том, что на первой стадии происходит взаимодействие окисляемого вещества с катализатором, при этом начальная скорость реакции отражает кинетику этого взаимодействия.

Необходимо отметить, что полиоксометаллаты в растворе в зависимости от условий находятся в разных формах и представляют собой сложную равновесную систему полианионов различного состава с продуктами их диссоциации [3]. На основании литературных данных и проведенных нами спектральных исследований растворов ванадомолибдофосфата натрия (рис. 2) установлено, что pH оказывает значительное влияние на стабильность комплексного $[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]^{8-}$. Так в сильноокислой среде (pH ~ 2) полиоксометаллат практически полностью подвергается деструктивной диссоциации с отщеплением оксокатиона VO_2^+ [4]:



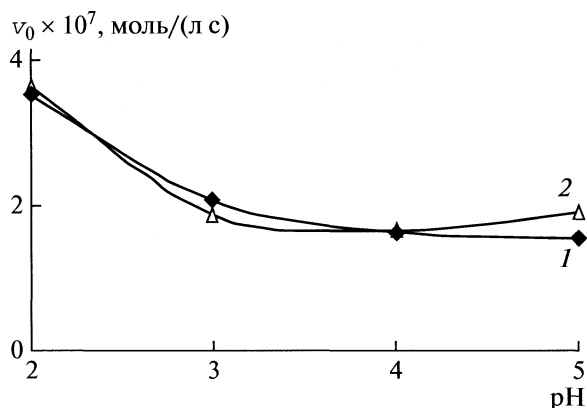


Рис. 3. Зависимости начальной скорости реакции каталитического окисления феруловой кислоты от pH в атмосфере кислорода (1) и аргона (2); $c_{\text{ФК}} = 1$ ммоль/л, $c_{\text{ПОМ}} = 0.1$ ммоль/л, $T = 323$ К.

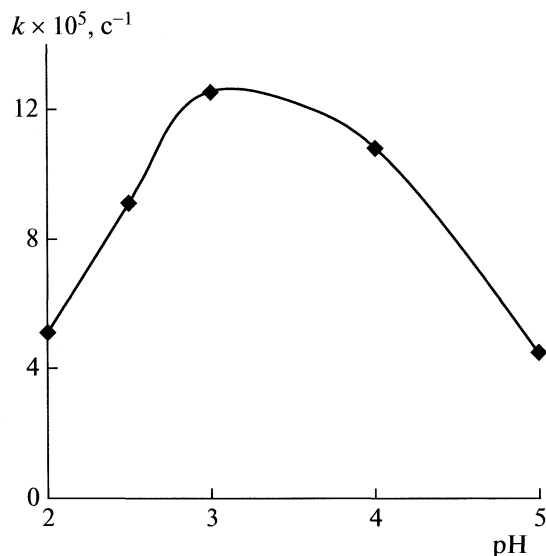
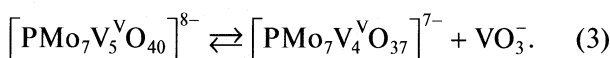


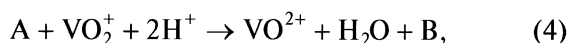
Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции каталитического окисления от pH в атмосфере кислорода; $c_{\text{ФК}} = 1$ ммоль/л, $c_{\text{ПОМ}} = 0.1$ ммоль/л, $T = 323$ К.

а при $\text{pH} > 4$ возможна диссоциация полиоксометаллата с образованием дефектного гетерополианиона и аниона ванадиевой кислоты [3]:



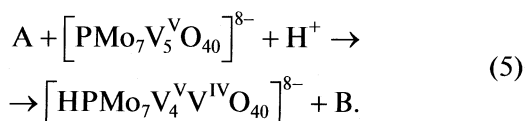
В качестве активной формы катализатора могут выступать как оксокатион VO_2^+ , так и гетерополианион состава $[\text{PMo}_7\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{8-}$ при этом относительная их активность зависит от типа реакции и условий ее проведения [3]. С целью установления оптимального значения pH каталитического окисления феруловой кислоты исследовано его влияние на кинетику процесса (рис. 3).

Образующийся в результате деструктивной диссоциации (2), ион VO_2^+ обладает более ярко выраженными окислительными свойствами ($E^\circ = 0.87$ В) по сравнению с $[\text{PMo}_7\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{8-}$ ($E^\circ = 0.68\text{--}0.72$ В) [12], и, следовательно, более активно катализирует процесс окисления феруловой кислоты:

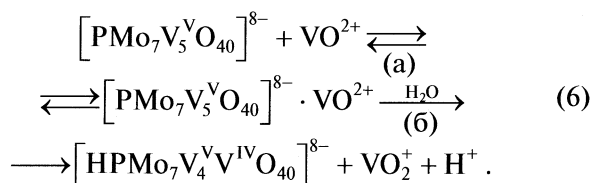


где А – феруловая кислота, В – продукт окисления.

При $\text{pH} > 2$ ГПА-л в меньшей степени подвергается деструктивной диссоциации по уравнению (2), что приводит к уменьшению образования VO_2^+ . В этом случае в качестве катализатора выступает гетерополианион $[\text{PMo}_7\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{8-}$, и реакция взаимодействия феруловой кислоты с катализатором протекает по уравнению:



Константа скорости реакции в отличие от начальной скорости характеризует кинетику скоростьлимитирующей стадии всего процесса (1). Зависимость константы скорости реакции каталитического окисления феруловой кислоты от pH имеет экстремальный характер с максимумом при pH 3 (рис. 4). Различный характер зависимостей начальной скорости (рис. 3) и константы скорости реакции (рис. 4) от pH указывает на то, что скоростьлимитирующей стадией исследуемого процесса является не стадия взаимодействия окисляемого вещества с катализатором, а стадия реокисления катализатора. Снижение константы скорости реакции при $\text{pH} < 3$ обусловлено осложнением регенерации каталитически активной частицы VO_2^+ . Действительно, согласно [13] образующийся в результате реакции (4) оксо-катион VO^{2+} практически не окисляется молекулярным кислородом в кислых водных растворах, его реокисление возможно лишь через стадию взаимодействия с исходным гетерополианионом по уравнению:



В то же время концентрация гетерополианиона $[\text{PMo}_7\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{8-}$ в растворе при pH 2 незначительна, так как он практически полностью диссоциирован. Все это приводит к осложнению процесса реокисления VO_2^+ в данных условиях.

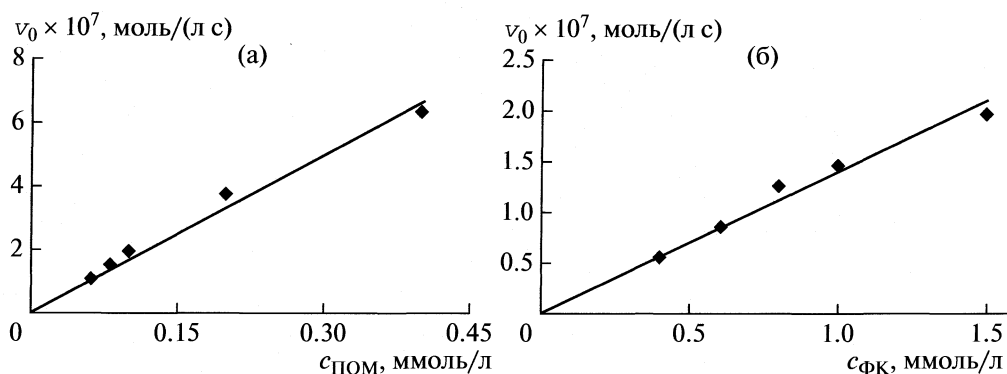
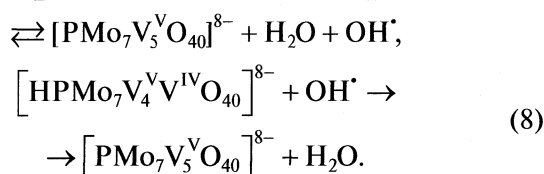
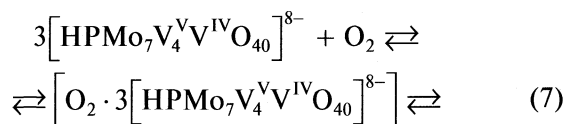


Рис. 5. Зависимости начальной скорости реакции каталитического окисления феруловой кислоты от концентрации катализатора (а) $c_{\text{ФК}} = 1$ ммоль/л, рН 3, $T = 323$ К и от концентрации окисляемого вещества (б) $c_{\text{ПОМ}} = 0.1$ ммоль/л, рН 3, $T = 323$ К.

При рН ~ 3 реокисление гетерополисини $[\text{НРМo}_7\text{V}_4^{\text{V}}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{8-}$, которая является восстановленной формой $[\text{РМo}_7\text{V}_5^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{8-}$, согласно литературным данным [13] реализуется путем переноса трех электронов в комплексе кислорода с гетерополисинию и регенерацию катализатора можно представить следующим образом:



В области рН > 4 в результате протекания реакции диссоциации полиокometаллата (3) образуются дефектные гетерополианионы $[\text{РМo}_7\text{V}_4^{\text{V}}\text{O}_{37}]^{7-}$ и

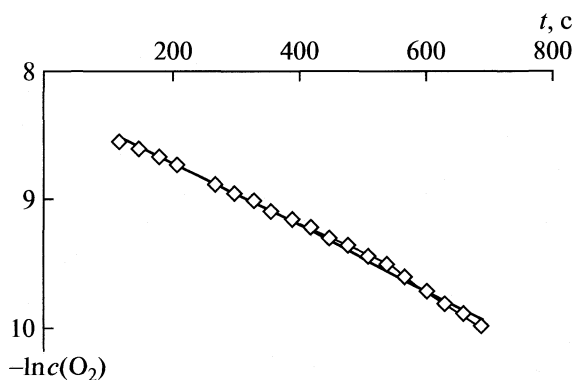


Рис. 6. Зависимость $\ln c(\text{O}_2)$ от времени в процессе каталитического окисления; $c_{\text{ФК}} = 10$ ммоль/л, $c_{\text{ПОМ}} = 1$ ммоль/л, рН 3, $T = 303$ К.

анионы ванадиевой кислоты VO_3^- , которые также могут выступать в роли катализатора, но процесс регенерации их восстановленных форм в данных условиях осложнен, что и вызывает снижение константы скорости реакции.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при значении рН 3 наиболее оптимально реализуется процесс, включающий в себя взаимодействие катализатора с окисляемым веществом и его реокисление.

Проведенные исследования влияния концентрации феруловой кислоты и катализатора на процесс окисления показали, что начальная скорость реакции прямо пропорциональна концентрации варьируемых компонентов (рис. 5). Этот факт, а также данные, полученные при определении частных порядков реакции методом Вант-Гоффа, указывают на первый порядок по окисляемому веществу и катализатору. Анализ полученных зависимостей концентрации кислорода от времени (рис. 6) указывает на то, что реакция имеет также первый порядок по кислороду.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных кинетическое уравнение процесса каталитического окисления при оптимальном значении рН можно записать в следующем виде:

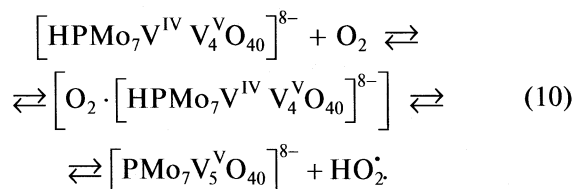
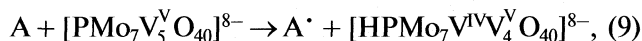
$$-d[A]/d\tau = k_{\text{эфф}}[A] = k'[\text{O}_2][\text{Kat}][A],$$

где $[A]$ – концентрация окисляемого вещества; $[\text{O}_2]$, $[\text{Kat}]$ – концентрации кислорода и катализатора соответственно; $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости первого порядка; k' – константа скорости каталитического окисления феруловой кислоты ($k' = 8.7 \times 10^3$ моль²/(л² с)).

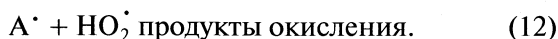
О механизме процесса каталитического окисления

На основании общепринятого механизма окисления органических веществ комплексными

соединениями металлов переменной валентности, включающего образование катион-радикала в качестве интермедиата, который в результате элиминирования H^+ превращается в карборадикал [14], а также работ [12, 13] схему механизма каталитического окисления феруловой кислоты можно представить следующим образом:



Взаимодействие образующихся промежуточных частиц между собой и с компонентами среды приводит к образованию конечных продуктов окисления:



Таким образом, окисление феруловой кислоты растворенным молекулярным кислородом в кислой среде с использованием в качестве катализатора ванадомолибдофосфата натрия протекает по двухстадийному циклическому механизму, который предусматривает окисление феруловой кислоты при взаимодействии ее с $Na_8[PMo_7V_5O_{40}]$, с последующим реокислением полиоксометаллата кислородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Архангельской области. (код проекта № 08-03-98803 p_север_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожевников И.В., Матвеев К.И. // Успехи химии. 1982. № 11. С. 1875.
2. Кожевников И.В. // Там же. 1993. Т. 56. № 5. С. 510.
3. Кожевников И.В. Катализ гетерополиосоединениями. М.: Знание, 1985. 32 с.
4. Городецкая Т.А., Кожевников И.В., Матвеев К.И. и др. // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1984. № 5. С. 1010.
5. Weinstock I.A., Atalla R.H., Reiner R.S. et al. // New J. Chem. 1996. V. 20. P. 269.
6. Evtuguin D.V., Pascoal Neto C. // Holzforshung. 1997. V. 51. № 4. P. 338.
7. Sonnen D.M., Reiner R.S., Atalla R.H., Weinstock I.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. № 36. P. 4134.
8. Попова Н.Р., Боголицын К.Г., Поварницына Т.В. // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 5.
9. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына и В.В. Лунина. Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2009. 489 с.
10. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных систем: Т. 2. Трехкомпонентные системы. Л.; М.: Госхимиздат, 1953. 671 с.
11. Bogolitsyn K.G., Popova N.R., Povarnitsyna T.V., Aizenshtadt M. A. // 10th European workshop on lignocellulose and pulp. Sweden. 2008. P. 146.
12. Evtuguin D.V., Pascoal Neto C., Rocha J., Pedrosa de Jesus J.D. // Applied Catalysis A: General. 1998. V. 167. P. 123.
13. Кожевников И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 721.
14. Кожевников И.В., Матвеев К.И. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 7. С. 1231.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.3 :547.466 :54-145.2

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ L-ПРОЛИНА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С МЕТАНОЛОМ, 2-ПРОПАНОЛОМ, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ
И ГЛИЦЕРИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 298.15 К

© 2010 г. В. П. Королев, О. А. Антонова, Н. Л. Смирнова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: korolev@isuct.ru

Поступила в редакцию 02.10.2009 г.

Энтальпии растворения L-пролина в смесях воды с метанолом, 2-пропанолом, этиленгликолем и глицерином измерены калориметрически при 298.15 К. Определены энтальпийные коэффициенты взаимодействия пролина со спиртами в водных растворах. Показано, что энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия пролина и глицерина со спиртами находятся между собой в прямо пропорциональной зависимости.

В работах [1–5] сделан вывод о необычных свойствах водных растворов пролина. Известно, что пролин является хорошим биопротектантом, так как аккумулируясь в клетках эктотермических организмов, он защищает их от обезвоживания [1, 2].

В работе [5] нами измерены энтальпии растворения L-пролина (Pro) в воде при 283–313 К. Цель настоящей работы состояла в том, чтобы в продолжение исследования термодинамических свойств L-пролина в водных растворах, измерить энтальпии растворения и определить энтальпийные коэффициенты взаимодействия L-пролина с метанолом, 2-пропанолом, этиленгликолем и глицерином в водном растворе, а также установить их взаимосвязь с аналогичными величинами для других систем. Хорошо известно, что энтальпийные коэффициенты взаимодействия в рамках теории МакМиллана–Майера [6] являются мерой межчастичных взаимодействий в растворе. Ранее они были определены для глицерина в водных растворах указанных выше спиртов [7–9], а также D,L-аланина в смеси вода – 2-пропанол [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

L-пролин квалификации (Fluka (Analytical) >99.5%), метанол “HPLC grade Fisher Scientific 99.99%”, 2-пропанол “ALDRICH anhydrous, 99.5%”, этиленгликоль “SIGMA-ALDRICH spectrophotometric grade 99+ %” и глицерин “SIGMA-ALDRICH spectrophotometric grade ≥99.5%” с содержанием воды <0.01% использовались без дополнительной очистки. Воду для исследований дважды перегоняли (удельная проводимость 10^{-5} См/см). Водно-спиртовые растворы готовили гравиметриче-

ским методом с использованием электронных аналитических весов (ОКБ Веста) с точностью 1 мг.

Энтальпии растворения измеряли на калориметре ампульного типа переменной температуры с изотермической оболочкой, объемом реакционного сосуда 60 см³ с автоматическим сбором и обработкой данных [11]. Для измерения тепловых эффектов растворения использовали сравнительный метод, при котором до каждого опыта проводили калибровку системы электрическим током.

В данной работе измерения проводили в основном в интервале молярностей m 0.01–0.06 (моль L-пролина/кг растворителя), однако вследствие плохой растворимости исследуемого вещества в 2-пропанолу измерения энтальпий растворения L-пролина проводили в интервале m от 0.003 до 0.004 моль/кг.

Энтальпии растворения L-пролина в водных растворах метанола, 2-пропанола, этиленгликоля и глицерина, содержащие 0.6–6.6 моль спирта на 1 кг воды, а также в чистом метаноле, 2-пропанолу и этиленгликоле впервые измерены калориметрически при 298.15 К. Интегральные энтальпии растворения принимались как стандартные энтальпии растворения, т.к. в работах [5, 7, 8] показано, что интегральные энтальпии растворения не зависят от концентрации, и стандартная энтальпия растворения определялась как средняя арифметическая величина в интервале молярностей от 0.01 до 0.11 моль/кг растворителя. Величины $\Delta_r H^\circ$ приведены в табл. 1 и показаны на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В воде энтальпия растворения L-пролина экзотермична и равна -3.22 ± 0.02 кДж/моль [5]. При увеличении концентрации спирта m до 6.5 моль/кг в смесях воды с метанолом, 2-пропа-

нолом и этиленгликолем энтальпии растворения растут по величине и становятся эндотермичными. Растворение L-пролина в смеси воды с глицерином экзотермично во всем интервале смешанного растворителя и становится менее экзотермичным с увеличением концентрации спирта. Значения $\Delta_r H^\circ$ также растут с уменьшением числа ОН-групп в ряду глицерин–этиленгликоль–метанол (см. рис. 1).

В работе также калориметрически измерены при 298.15 К энтальпии растворения L-пролина в чистых метаноле, 2-пропаноле и этиленгликоле. Стандартные энтальпии растворения определены как среднее двух независимых измерений, величины которых представлены в табл. 2.

На рис. 2 представлены энтальпии переноса глицина [7, 8] и пролина из воды в ее смеси с метанолом, этиленгликолем и глицерином, а на рис. 3 показаны энтальпии переноса глицина [8], D,L-аланина [10] и L-пролина из воды в ее смеси с 2-пропанолом. Взаимное расположение кривых на рис. 2 и 3 определяется как неспецифическими, так и специфическими взаимодействиями.

Для лучшего понимания взаимодействий, происходящих в исследуемых системах, были определены энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия между пролином и молекулами спиртов h_{PY} , которые характеризуют взаимодействие между растворенными компонентами. Эти коэффициенты отражают сумму энтальпийных эффектов взаимодействия между компонентами в водном растворе и также вклады эффектов сольватации растворенных веществ.

Для того чтобы определить энтальпийные коэффициенты взаимодействий мы использовали соотношение [12]:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_w^\circ + 2h_{PY}m_Y + 3h_{PY}m_Y^2, \quad (1)$$

где $\Delta H_w^\circ = -3.22$ кДж/моль – стандартная энтальпия растворения L-пролина в чистой воде [5], m_Y – моляльность Y, h_{PY} – энтальпийный коэффициент парного взаимодействия, h_{PY} – энтальпийный параметр тройного взаимодействия. Полученные величины приведены в табл. 3. Сложность интерпретации коэффициентов тройных взаимодействий h_{PY} (табл. 3) обусловлена тем фактом, что они также содержат вклад от парных взаимодействий [8], и по этой причине нами не обсуждаются.

Энтальпийные коэффициенты парных h_{PY} взаимодействий положительны и уменьшаются в ряду добавок: 2-пропанол, метанол, этиленгликоль, глицерин.

Сопоставив величины h_{PY} , отражающие взаимодействия между пролином и спиртами в воде, с коэффициентами h_{GY} , иллюстрирующими взаимодействия глицин – спирт [7, 8], мы обнаружили

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения ($\Delta_r H^\circ$, кДж/моль) L-пролина в смесях воды со спиртами при 298.15 К

$m_{\text{спирта}}$, моль/кг	$m_{\text{про}}$, моль/кг	$\Delta_r H^\circ$
Вода–Метанол		
0.820	0.0254	–2.39
1.478	0.0235	–1.71
2.928	0.0369	–0.31
4.498	0.0281	0.98
6.340	0.0355	2.28
Вода–2-Пропанол		
0.568	0.0221	–1.95
1.503	0.0266	–0.14
2.623	0.0211	2.26
3.399	0.0238	3.69
4.509	0.0241	5.14
6.291	0.0268	7.09
Вода–Этиленгликоль		
0.722	0.0241	–2.63
1.613	0.0238	–1.95
3.252	0.0136	–0.90
4.241	0.0275	–0.35
6.464	0.0203	0.57
Вода–Глицерин		
0.667	0.0218	–2.71
1.730	0.0288	–2.03
2.968	0.0221	–1.44
4.559	0.0228	–0.81
6.603	0.0319	–0.18

Таблица 2. Экспериментальные энтальпии растворения $\Delta_r H^m$ (кДж/моль) L-пролина в метаноле, этиленгликоле и 2-пропаноле при 298.15 К

Растворитель	$m_{\text{про}}$, моль/кг	$\Delta_r H^m$
Метанол	0.0327	8.50
	0.0660	8.51
Этиленгликоль	0.0236	4.45
	0.0397	4.46
2-Пропанол	0.00337	15.20
	0.00357	15.23

ли, что данные величины находятся в прямо пропорциональной зависимости:

$$h_{PY} = (1.352 \pm 0.072)h_{GY}, \quad (2)$$

$$R = 0.98, \quad sd = 75 \text{ Дж кг/моль}^2.$$

Данные h_{GY} и h_{PY} для карбамида [13], проанализированные для сравнения, отклоняются от

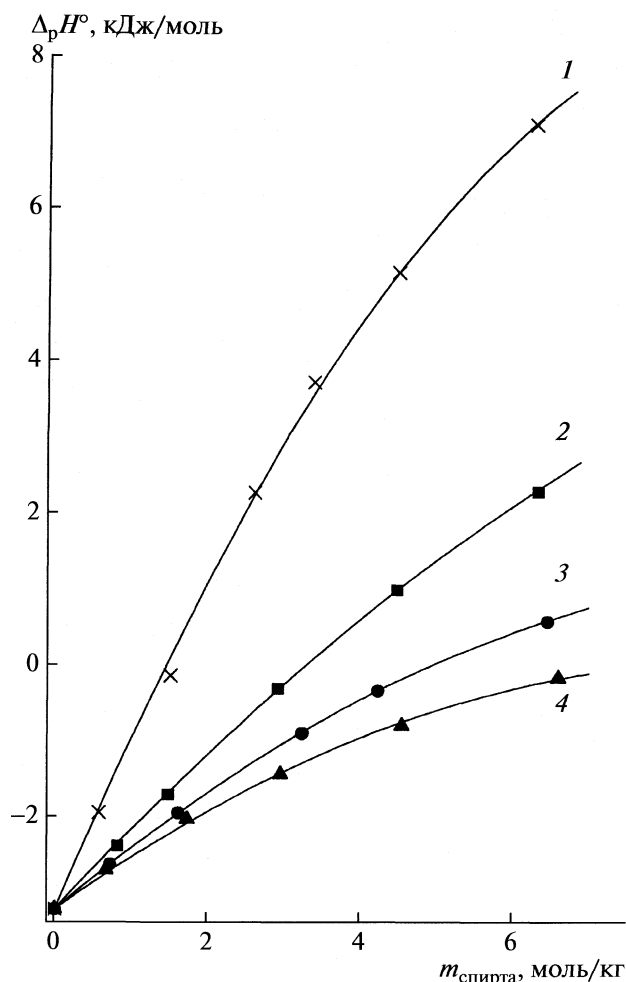


Рис. 1. Стандартные энтальпии растворения L-пролина в смесях воды с 2-пропанолом (1), метанолом (2), этиленгликолем (3) и глицерином (4).

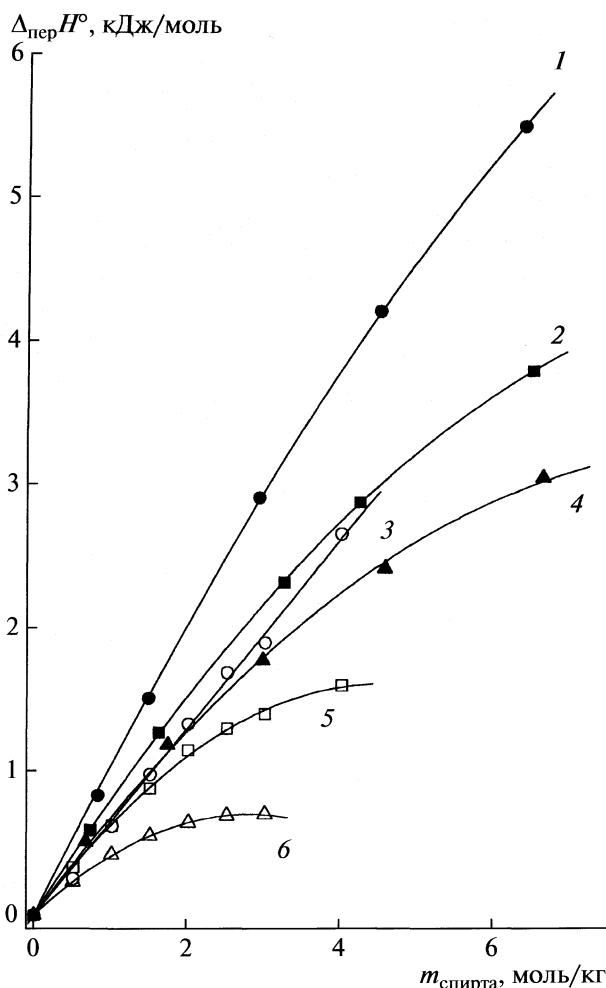


Рис. 2. Энтальпии переноса L-пролина (1, 2, 4) и глицина (3, 5, 6) [7, 8] из воды в ее смеси с метанолом (1, 3), этиленгликолем (2, 5) и глицерином (4, 6).

прямой (уравнение (2)) приблизительно на 250 Дж кг/моль², что более чем в три раза превышает стандартное отклонение зависимости (2).

Используя уравнение (2) и данные h_{GY} [7, 8] для глицина, можно предсказать величины параметров парного взаимодействия L-пролина с молекулами спиртов при 298.15 К. Эти величины приведены в табл. 4.

Таблица 3. Энтальпийные коэффициенты парных и тройных взаимодействий пролина с молекулами спиртов в воде при 298.15 К

Компонент Y	h_{PY} , Дж кг/моль ²	$-h_{PYU}$, Дж кг ² /моль ³
Метанол	543.4 ± 5.2	11.47 ± 0.64
Этиленгликоль	423.9 ± 1.7	13.49 ± 0.21
Глицерин	362.2 ± 9.4	13.46 ± 1.11
2-Пропанол	1193 ± 2.7	39.33 ± 3.33

Предполагая, что зависимость, аналогичная (2), выполняется и для других аминокислот, можно провести для них соответствующие расчеты. Например, имея величины параметров парного взаимодействия D,L-аланина с 2-пропанолом [10] и глицина со спиртами, включая 2-пропанол [7, 8], можно оценить величины соответствующих параметров взаимодействия D,L-аланина со спиртами, указанными в табл. 4. Зависимость h_{PY} из табл. 4 от числа метиленовых групп в молекулах *n*-спиртов ($CH_2 = 1.5 CH_2$) [7] имеет линейный характер и описывается уравнением:

$$h_{PY} = (-25 \pm 7) + (306 \pm 2)n_{CH_2}, \quad (3)$$

$$R = 0.99995, \quad sd = 5 \text{ Дж кг/моль}^2.$$

Свободный член уравнения (3) определяет вклад от взаимодействия между пролином и гидроксильной группой *n*-спирта h_{P-OH} в величину энтальпийных параметров взаимодействий пролина со спиртом в водном растворе. Отрицательная ве-

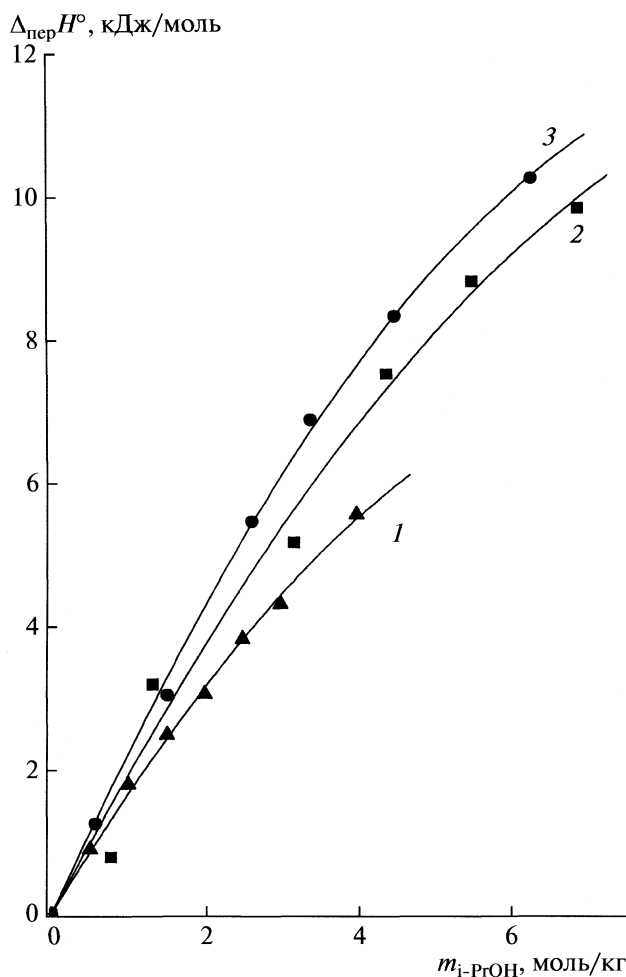


Рис. 3. Энтальпии переноса глицина (1) [8], D,L-аланина (2) [10] и L-пролина (3) из воды в ее смеси с 2-пропанолом.

личина h_{P-OH} указывает на слабое взаимодействие притяжения пролина с гидроксильной группой.

Таблица 4. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий L-пролина с молекулами спиртов в воде, рассчитанные по уравнению (2) при 298.15 К

Компонент Y	h_{PY} , Дж кг/моль ²
Метанол	431
Этанол	745
1-Пропанол	1049
2-Пропанол	1216
1-Бутанол	1350
Этиленгликоль	482
1,2-Пропандиол	744
1,2-Бутандиол	1041
1,2-Пентандиол	1324
1,3-Пропандиол	791
Глицерин	340

Энтальпийные коэффициенты h_{PY} , являясь мерой взаимодействий между аминокислотой и спиртом, зависят в значительной степени от взаимодействий исследуемых соединений с молекулами воды как растворителя, т.е. от гидратации. Сильная гидратация компонентов приводит к положительным значениям коэффициента парного взаимодействия.

Интересно сопоставить термохимическое поведение пролина в воде и спиртах с поведением неэлектролитов, неорганических и органических солей. Из энтальпии растворения пролина в воде (-3.22 кДж/моль) и данных табл. 2 следует, что перенос пролина из воды в спирты эндотермичен. Это выполняется для многих неэлектролитов [14–16] и органических электролитов [17, 18]. Напротив перенос неорганических солей из воды в спирты экзотермичен [17, 19, 20]. Так, энтальпии переноса NH_4NO_3 и NH_4I из воды в метанол или этанол составляют от -19 до -28 кДж/моль [20], NH_4NO_3 из воды в этиленгликоль -19 кДж/моль [19]. Энтальпия переноса пролина из воды в метанол равна 11.7 кДж/моль, из воды в этиленгликоль 7.7 кДж/моль. Биполярный ион иминокислоты (пролина) содержит группы NH_2^+ и COO^- . Если в неводных растворах эти группы сохраняются, то можно говорить о различном характере сольватации иона NH_4^+ и фрагмента NH_2^+ . С использованием данных [18] и настоящего исследования мы получили прямо пропорциональную зависимость для воды, метанола и 2-пропанола:

$$\Delta_p H^\circ(\text{Pro}) = (0.65 \pm 0.10)\Delta_p H^\circ(\text{Bu}_4\text{NBr}), \quad (4)$$

$$R = 0.96, \quad sd = 2.7 \text{ кДж/моль.}$$

Можно сделать вывод, что группа NH_2^+ ведет себя как ион с малой поверхностной плотностью электрического заряда. Другое менее очевидное объяснение заключается в том, что в неводных растворителях биполярный ион переходит в нейтральную форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schobert B., Tschesche H. // Biochim. Biophys. Acta. 1978. V. 541. P. 270.
- Rudolph A.S., Crowe J.H. // Biophys. J. 1986. V. 50. P. 423.
- Gibbs P.R., Radzicka A., Wolfenden R. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 4714.
- Civera M., Sironi M., Fornili S. // Chem. Phys. Letter. 2005. V. 415. № 4–6. P. 274.
- Королев В.П., Антонова О.А., Смирнова Н.Л. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 11.
- McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
- Pałecz B. // Fluid Phase Equil. 1996. V. 126. P. 299.
- Pałecz B., Piekarski H. // J. Solut. Chem. 1997. V. 26. № 6. P. 621.

9. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
10. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Там же. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
11. Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др. // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
12. Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P. // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. P. 631.
13. Pałecz B. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 17768.
14. Krestov G.A., Korolyov V.P., Batov D.V. // Thermochem. Acta. 1990. V. 169. P. 69.
15. Батов Д.В., Егорова Н.Г., Свищев А.Ф., Королев В.П. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. Вып. 11. С. 1761.
16. Kustov A.V., Antonova O.A., Korolev V.P. // J. Solut. Chem. 2002. V. 31. № 8. P. 671.
17. Полторацкий Г.М. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1984. 304 с.
18. Королев В.П. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. Вып. 1. С. 12.
19. Манин Н.Г., Королев В.П., Крестов Г.А. // Журн. хим. термодин. термохим. 1992. Т. 1. № 1. С. 27.
20. Манин Н.Г., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. P. 237.

УДК 544.42+542.943:547.93

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ БИЛИРУБИНА И ЕГО БЕЛКОВОГО
КОМПЛЕКСА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2010 г. А. В. Соломонов*, Е. В. Румянцев*, Е. В. Антина**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

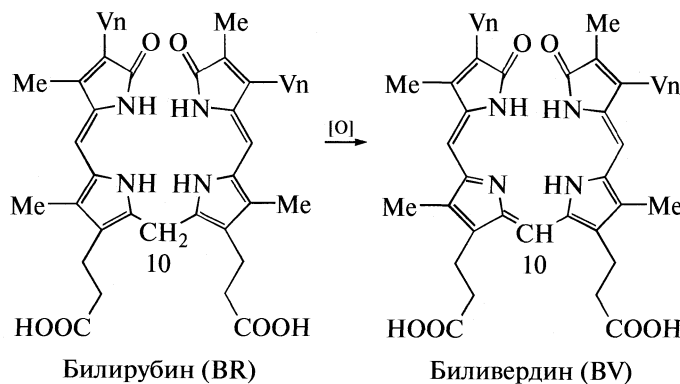
E-mail: eva@isc-ras.ru, evr@isuct.ru

Поступила в редакцию 17.11.2009 г.

Проведено сравнительное исследование реакций окисления билирубина и его комплекса с альбумином в водных растворах под действием пероксида водорода и молекулярного кислорода при различных значениях pH. Показано, что свободно-радикальное окисление пигмента как в свободной, так и связанной с белком формах при pH 7.4 не приводит к образованию биливердина, а связано с разрушением тетрапиррольного хромофора до монопиррольных продуктов. Определены эффективные и истинные константы скоростей исследуемых реакций. Сделано предположение, что возможный механизм реакции окисления связан с взаимодействием протонов NH-групп молекул билирубина с пероксильными радикалами в лимитирующей стадии с образованием радикального интермедиата с высокой реакционной способностью. Установлено, что связывание билирубина с альбумином приводит к существенному уменьшению скорости реакций окисления, что связано с кинетическим проявлением эффекта “белковой защиты”. Обнаружено, что при увеличении pH растворов наблюдается автоокисление билирубина молекулярным кислородом с образованием на промежуточной стадии биливердина.

Высокая антиоксидантная активность билирубина (BR) – природного желчного пигмента, вызывает интерес в связи с возможностями молекулярного дизайна искусственных антиоксидантов на основе его структурных аналогов. Торможение реакций свободно-радикального окисления липидов клеточных мембран в присутствии BR и его синтетических эквивалентов показано на ряде си-

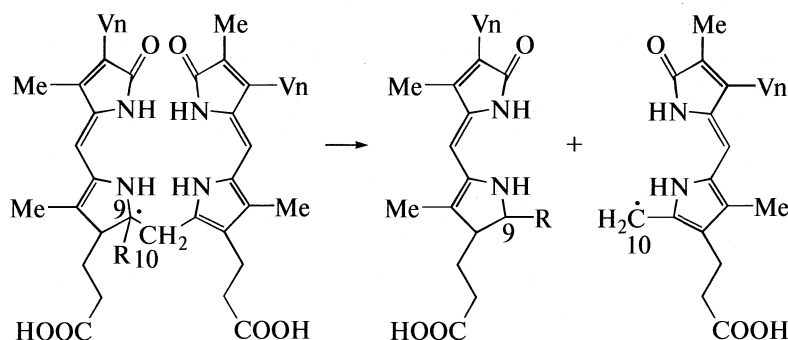
стем *in vivo* и *in vitro* [1–3]. Главной проблемой является установление механизма антиоксидантного действия BR, особенности молекулярной структуры которого создают возможности окисления пигмента по нескольким маршрутам. Так, окисление по центральному метиленовому спейсеру (положение 10) приводит к образованию биливердина (BV) – зеленого желчного пигмента [4]:



Эта реакция является обратной ферментативно-восстановлению BV до BR в катаболическом пути гема крови и широко используется не только для получения BV, но и для синтеза дипирролилметенов из дипирролилметанов и т.д. Образование BV из BR наблюдается при химическом, электрохимическом окислении, действии мягкого фото- и ионизирующего излучения [4–7]. К настоящему

времени достаточно хорошо установлено, что рассматриваемая реакция окисления в нейтральных растворах протекает по радикальному механизму, а в кислых – по гетеролитическому со всеми признаками кислотного катализа [8]. Тем не менее, анализ продуктов окисления BR в системах с неравновесным режимом образования активных форм кислорода показывает отсутствие

стадии образования BV. В частности, это было зафиксировано нами при исследовании плазмохимического окисления BR в водных растворах [9]. Даже при самых малых концентрациях продуктов радиолитического окисления BR приводит к образованию только монопиррольных продуктов.



Исходя из результатов по исследованию окисления BR в метилолеатной модели методом хемилюминисценции, в литературе [10] предложен еще один маршрут протекания реакции окисления BR через образование тетрапиррольного радикала при присоединении свободного радикала (R^\cdot) к атому углерода в положении 9:

В этом случае вероятно образование, на промежуточных стадиях, дипиррольных продуктов, в том числе их радикальных форм. Результаты по конкурентному окислению BR с использованием липидных моделей [5] показывают возможность обменного взаимодействия протонов NH-групп молекулы BR с наиболее активными свободными радикалами — пероксильными (ROO^\cdot) и гидроксильными (OH^\cdot), что приводит к образованию интермедиата с высокой реакционной способностью.

Представленные выше результаты свидетельствуют, что в зависимости от природы растворителя и окислителя возможна реализация разных маршрутов протекания реакции окисления BR. Из-за крайне низкой растворимости BR в водных растворах при физиологическом значении pH, транспорт пигмента в плазме крови осуществляется в составе макромолекулярного комплекса с альбумином. В этой связи особую ценность приобретают результаты исследований реакций окисления белкового комплекса BR как основной биохимической формы пигмента в организме.

Таким образом, важной задачей является изучение кинетики и механизма окисления свободной и связанной в белковый комплекс форм BR при использовании окислителей и в условиях, наиболее адекватно моделирующих процессы свободно-радикального окисления в живой клетке. В связи с этим в настоящей работе изучена кинетика окисления BR и его макромолекулярного комплекса с бычьим сывороточным альбумином [BR · BSA] при действии H_2O_2 в водных растворах при различных значениях pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы билирубин (“Aldrich”, США) и комплекс билирубина с бычьим сывороточным альбумином состава 1 : 1 (“Агат-Мед”, Россия).

Кинетику окисления изучали в растворах 0.2 М фосфатного буфера при pH 7.4 и растворах NaOH при других, фиксированных значениях pH. Для приготовления фосфатного буфера использовали дважды перекристаллизованные из водных растворов дигидрофосфат натрия (NaH_2PO_4) и гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4) квалификации “х.ч.”. Точность установления pH растворов контролировали при помощи ионометрического преобразователя U-500 (“Аквилон”, Россия).

Растворы H_2O_2 готовили разбавлением 30%-ного реактива (“Химмед”, Россия). Концентрацию H_2O_2 контролировали при помощи спектрофотометрического титрования по реакции взаимодействия H_2O_2 с титрованным раствором $KMnO_4$ в среде концентрированной серной кислоты в соответствии с методикой [11].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-103 (“Аквилон”, Россия), управляемого с ПК при помощи программного комплекса “Spectr 1.1”. Все эксперименты проводили в термостатируемой ячейке с модулем переноса тепла Пельтье при 298.15 ± 0.05 К.

За ходом реакции окисления BR и [BR · BSA] следили по уменьшению оптической плотности на максимумах поглощения 438 нм [$\epsilon = 52000$ л/(моль см)] и 456 нм [$\epsilon = 47000$ л/(моль см)] соответственно [12].

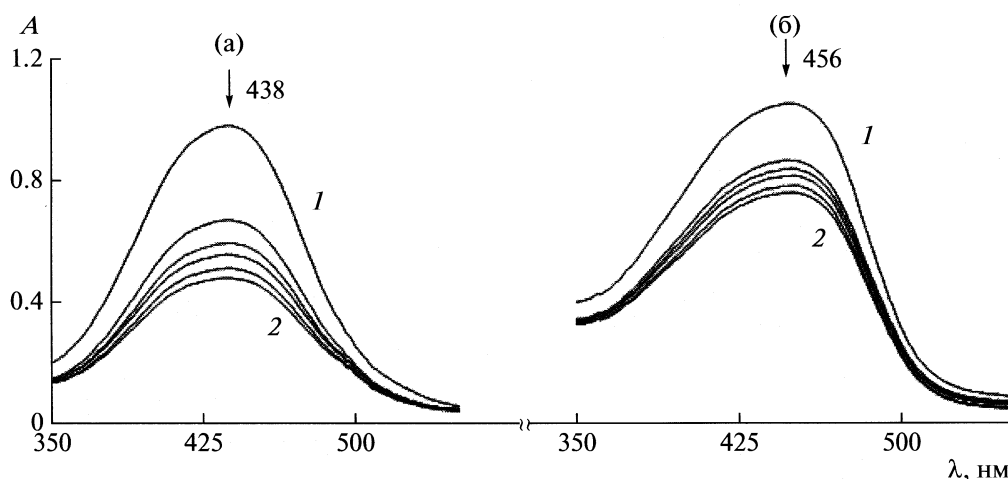


Рис. 1. Изменения в ЭСП водного раствора BR ($c^0 = 1.68 \times 10^{-5}$ моль/л) (а) и водного раствора [BR · BSA] ($c^0 = 1.86 \times 10^{-5}$ моль/л) (б) при добавлении H_2O_2 ($c^0 = 0.132$ моль/л) при $T = 298.15$ К; τ , с: 1 – 0; 2 – 3600; стрелками показано направление эволюции спектров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После добавления H_2O_2 к растворам BR в ЭСП реакционной смеси наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 438 нм (рис. 1а). В достаточно широких диапазонах концентраций окислителя ($8.0 \times 10^{-5} - 0.13$ моль/л) и BR не удается зафиксировать полос, соответствующих поглощению BV ($\lambda_{max} = 392$ нм, $lg \epsilon = 4.39$; 640 нм, $lg \epsilon = 4.02$ [12]). В дальней УФ-области происходит сильное увеличение интенсивности поглощения при ~ 210 нм, что свидетельствует о накоплении в растворе монопиррольных продуктов [1, 13]. Скорость реакции окисления описывается формальным кинетическим уравнением псевдопервого порядка:

$$-dc_{BR}/d\tau = k_{эф}c_{BR},$$

о чем свидетельствуют результаты обработки экспериментальных данных в линейных координатах:

$$\ln \frac{c^0 - c^\infty}{c^\tau - c^\infty} = a\tau + b.$$

Параметры a и b при $c_{H_2O_2}^0 = (1.01 \times 10^{-5} - 2.02 \times 10^{-5})$ моль/л для двух критических случаев $c_{H_2O_2}^0 = 0.132$ моль/л и 0.013 моль/л соответственно равны $a = 2.1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $b = 1.2 \times 10^{-3}$ и $a = 2.4 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $b = 4.5 \times 10^{-5}$.

Скорость реакции увеличивается линейно с ростом $c_{H_2O_2}$:

$$k_{эф} = kc_{H_2O_2}^0,$$

что позволило определить истинные значения констант скорости (таблица).

Таким образом, формальное кинетическое уравнение реакции окисления BR пероксидом водорода имеет вид:

$$-dc_{BR}/d\tau = kc_{BR}c_{H_2O_2}.$$

Полученные данные указывают на разрушение тетрапиррольной молекулы BR до простых производных пиррола без стадии образования BV, что может быть обусловлено участием в начальных стадиях окисления NH-групп пиррольных колец. Взаимодействию NH-групп в щелочном растворе благоприятствует солеобразование карбоксильных групп BR, что препятствует формированию, как минимум, четырех внутримолекулярных водородных связей в "ridge tile"-конформации пигмента [1, 14]. Таким образом, создается возможность для взаимодействия NH-групп с радикальными частицами.

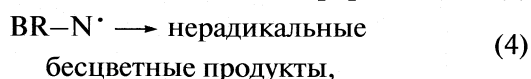
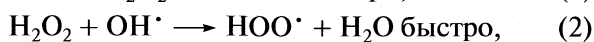
Полученные данные, а также результаты работы [15], указывающих на свободно-радикальные механизмы окисления с участием H_2O_2 при $pH > 7.0$,

Эффективные ($k_{эф}$, с^{-1}) константы скорости реакции окисления BR и [BR · BSA] пероксидом водорода в фосфатном буфере при $pH 7.4$ и $T = 298.15$ К

$c_{H_2O_2}^0$, моль/л	$k_{эф} \times 10^4$ (BR)	$k'_{эф} \times 10^4$ (BR · BSA)
0.132	2.42 ± 0.05	0.51 ± 0.02
0.090	1.69 ± 0.06	0.36 ± 0.03
0.051	0.97 ± 0.04	0.21 ± 0.03
0.013	0.24 ± 0.01	0.05 ± 0.01

Примечание. Истинные константы скорости реакции окисления BR и [BR · BSA] равны 18.99 ± 0.11 и 4.03 ± 0.03 л/(моль с) соответственно.

позволяют предположить следующую схему ступенчатых превращений



где BR-NH и BR-N \cdot – билирубин и его радикал соответственно.

Стадии (1), (2) данной модели являются иницирующими и приводят к образованию свободно-радикальных форм H₂O₂. Известно [15], что соотношение концентраций [HO₂ \cdot]/[OH \cdot] лежит в пределах 10³–10⁷, т.е. концентрация радикалов HO₂ \cdot на несколько порядков выше, чем OH \cdot . Кроме того, энергия активации реакции (1) достаточно низка и составляет 84 кДж/моль [16]. При pH 3–8.4 константа скорости реакции (2) имеет довольно большое значение и равна (1.4–4.5) × 10⁷. Образование депротонированной, нестабильной радикальной формы пигмента BR-N \cdot на стадии (3) сопровождается регенерацией H₂O₂. Стадия (4) – суммарная для реакций последовательного отщепления терминальных пиррольных фрагментов, с образованием дипирролилметана, который, в свою очередь, окисляется до монопроизводных пиррола.

При добавлении H₂O₂ к растворам макромолекулярного комплекса [BR · BSA] в ЭСП наблюдаются изменения, аналогичные таковым при окислении свободного пигмента – уменьшение интенсивности полосы поглощения при λ_{max} = 456 нм (рис. 16). Как и в случае окисления BR, во всем диапазоне концентраций H₂O₂ в ЭСП реакционной смеси не наблюдается появления полос, соответствующих поглощению BV. Экспериментальные данные для концентрационного диапазона окислителя c_{H₂O₂}⁰ = 8.0 × 10⁻⁵–0.13 моль/л показывают, что скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка:

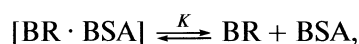
$$-dc_{[\text{BR} \cdot \text{BSA}]} / d\tau = k'c_{[\text{BR} \cdot \text{BSA}]}c_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

Таким образом, полученные спектральные и кинетические данные указывают на одинаковый характер окисления свободной и связанной в макромолекулярный комплекс с белком форм BR. Однако сравнительный анализ найденных значений констант скорости (см. таблицу) указывает на их значительное уменьшение (k/k' = 4.7) при переходе от свободного пигмента к его белковому комплексу.

Более низкая реакционная способность пигмента в составе макромолекулярного комплекса с альбумином объясняется эффектом “белковой защиты”, обнаруженным ранее при изучении электрохимического окисления BR на платино-

вых электродах [17, 18]. Очевидно, что межмолекулярные взаимодействия в белковом комплексе приводят к пространственному и электронному экранированию молекулы BR, что значительно понижает его реакционную способность. Как следует из данных [19], наибольший вклад в стабилизацию белкового комплекса билирубина вносят донорно-акцепторные взаимодействия между NH-группами пиррольных колец и электронодонорными группами радикалов аминокислотной последовательности альбумина. Таким образом, предложенная схема обменного взаимодействия NH-групп BR с HO₂ \cdot -радикалами позволяет объяснить резкое понижение реакционной способности тетрапиррольного пигмента в связанном с белком состоянии.

Из изложенного следует, что в случае [BR · BSA] кинетическую схему окисления из последовательности стадий (1)–(4) следует расширить, включив равновесную стадию диссоциации белкового комплекса:



где K – константа диссоциации [BR · BSA].

Увеличение pH (pH > 7.4) растворов приводит к усложнению характера окислительных превращений BR. Даже в отсутствие окислителя – H₂O₂, ЭСП свидетельствуют о постепенном уменьшении концентрации BR в растворе с появлением промежуточного продукта – BV (рис. 2). По-видимому, такое “автоокисление” связано с образованием активных форм кислорода, таких как супероксид-анион-радикал, O₂⁻ и синглетный кислород, O₂(¹Δ_g), из молекулярного в результате столкновения со стенкой реакционного сосуда [15], и поэтому механизм окисления меняется. Реакция окисления, в данном случае, описывается формальным кинетическим уравнением псевдопервого порядка по пигменту. Резкое возрастание наблюдаемых констант скорости окисления BR с 3.8 × 10⁻⁵ с⁻¹ до 9.2 × 10⁻³ с⁻¹ при увеличении pH с 7.7 до 12.7 связано, по-видимому, со смещением кислотного-основного равновесия



в сторону образования моноанионной и дианионной форм BR. То есть, при дальнейшем увеличении pH среды происходит разрушение “ridge-tile”-конформации пигмента и, соответственно, увеличивается число реакционных центров – NH-групп пиррольных колец.

Полученные в работе результаты показывают, что свободно-радикальное окисление BR как в свободной, так и связанной с белком формах при физиологическом значении pH не приводит к образованию биливердина, а связано с разрушением тетрапиррольного хромофора до монопиррольных продуктов. Результаты кинетического эксперимента свидетельствуют о возможности взаимодействия протонов NH-групп молекул би-

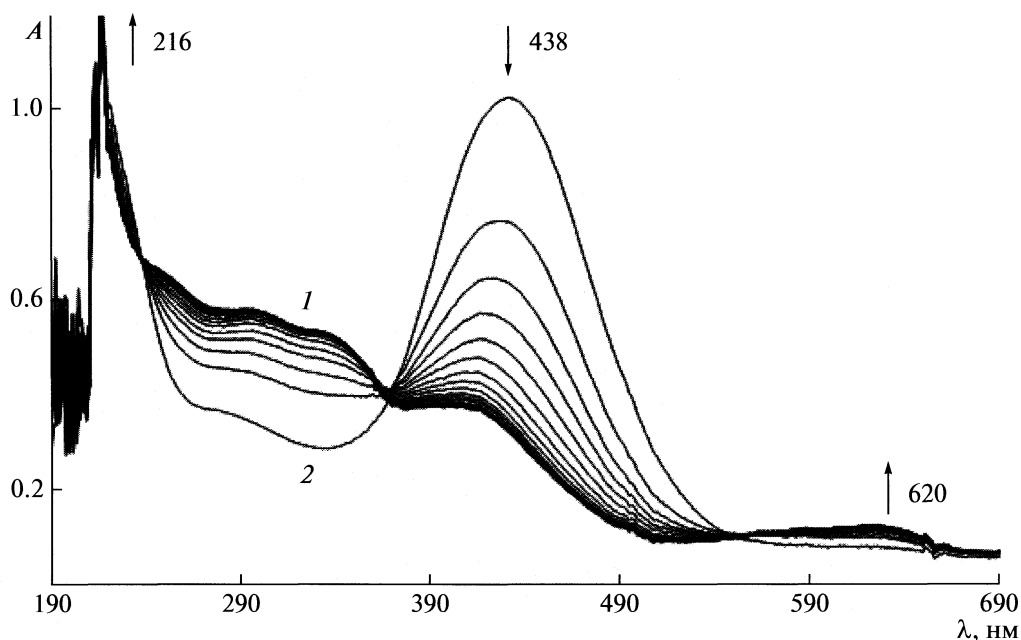


Рис. 2. Изменения в ЭСП водного раствора BR ($c^0 = 1.68 \times 10^{-5}$ моль/л) при pH = 11.71 при $T = 298.15$ К; τ , с: 1 – 0; 2 – 3600. Стрелками показано направление эволюции спектра.

лирубина с пероксильными радикалами в лимитирующей стадии с образованием радикального интермедиата с высокой реакционной способностью. Связывание BR с альбумином приводит к существенному понижению скорости реакций окисления, что связано с эффектом “белковой защиты”. При увеличении pH растворов наблюдается автоокисление билирубина молекулярным кислородом с образованием на промежуточной стадии биливердина.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-313.2009.3), а также АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)” (проект № 2.1.1/827) и ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антина Е.В., Румянцев Е.В. Химия билирубина и его аналогов. М.: Красанд. 2009. 352 с.
2. MacLean P., Chapman E., Dobrovolski S., Thompson A., Barclay R. // *J. Org. Chem.* 2008. V. 73. № 17. P. 6623.
3. McDonagh A., Palma L. // *Biochem. J.* 1980. V. 189. № 2. P. 193.
4. Murao S., Tanaka T. // *Agric. Biol. Chem.* 1981. V. 45. P. 2383.
5. Chepelev L., Beshara C., MacLean P. et al. // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. № 1. P. 22.
6. Pillay A., Salih F. // *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 2004. V. 261. № 1. P. 211.
7. Klemm J., Prodromidis M., Karayannis M. // *Electroanalysis*. 2000. V. 12. № 4. P. 292.
8. Hatfield G., Barclay R. // *Org. Lett.* 2004. V. 6. № 10. P. 1539.
9. Макаров Н.Н., Румянцев Е.В., Антина Е.В. // Тр. IV Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. 2005. С. 192.
10. Дудник Л.Б. Антиоксидантное и антиапоптотическое действие билирубина при патологии печени и желчевыводящих путей: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИБХФ РАН, 2004. 32 с.
11. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода / Пер. с англ. Г. Д. Вигдоровича. Под ред. А.И. Горбанева. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.
12. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 544 с.
13. Мышкин А.Е., Сахаров В.Н. // *Успехи химии*. 1982. Т. L1. № 1. С. 72.
14. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, О.Д. Оллиса. М.: Химия, 1985. Т. 8. 752 с.
15. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение: Сопряженные реакции окисления перекисью водорода. М.: Наука, 1989. 216 с.
16. Нагиев Т.М. // *Успехи химии*. 1985. Т. 54. № 10. С. 1654.
17. Ястребова Т.П., Васильев Ю.Б. // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. № 9. С. 1109.
18. Васильев Ю.Б., Гринберг В.А., Сергиенко В.И. и др. // Там же. 1988. Т. 24. № 3. С. 295.
19. Луйк А.И., Лукьянчук В.Д. Сывороточный альбумин и биотранспорт ядов. М.: Медицина, 1984. 224 с.

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ И НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

© 2010 г. А. Б. Миргородская, Е. И. Яцкевич, Л. Я. Захарова

*Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
E-mail: mirgorod@iopc.knc.ru*

Поступила в редакцию 24.11.2009 г.

Количественно охарактеризовано солюбилизирующее действие мицеллярных, микроэмульсионных и полимер-коллоидных систем, сформированных на основе биосовместимых амфифильных полимеров и неионогенных ПАВ по отношению к каприновой, лауриновой, пальмитиновой, стеариновой кислотам. Показано, что системы на основе мицеллообразующих оксиэтильных соединений более чем на порядок повышают растворимость жирных кислот. Установлено, что молекулы кислоты, встраиваясь в мицеллу, вызывают увеличение ее размера и изменение структуры. Сделан вывод, что солюбилизация сопровождается полным или частичным разрушением собственных ассоциатов кислот, а также увеличением их pK_a на 1.5–2 единицы по сравнению с водой.

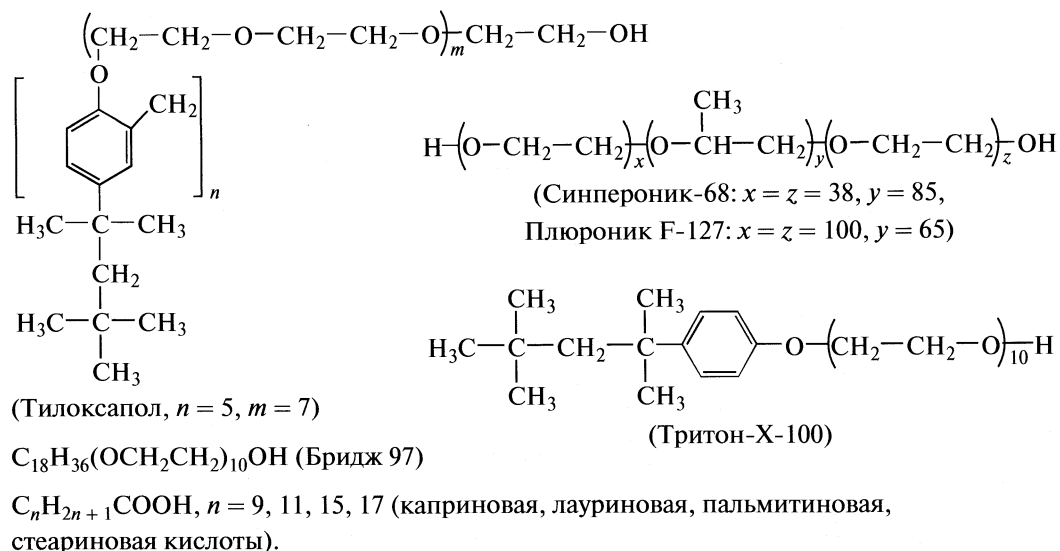
Организованные системы на основе амфифильных соединений по структурным характеристикам и поведению в растворе относятся к синтетическим аналогам липидов, составляющих основу биомембран [1–3]. Важнейшим свойством таких систем является солюбилизация (контейнирование) биологически-активных соединений, которое обусловлено нековалентным связыванием молекул–“гостей”, главным образом, за счет электростатических, дисперсионных и гидрофобных взаимодействий [4, 5]. Системы на основе синтетических амфифилов наряду с высоким солюбилизирующим действием характеризуются стабильностью и биосовместимостью. Они могут связывать и обеспечивать транспорт биологически-активных соединений, лекарственных и диагностических средств. Поэтому амфифилы, в том числе ПАВ и полимеры, широко используются в фармацевтических и медицинских разработках для формирования биосовместимых наноконтейнеров [6–9].

В настоящей работе получены количественные данные, характеризующие солюбилизирующую способность систем на основе амфифильных соединений различной природы в отношении ряда насыщенных высших жирных кислот (ВЖХ). Целью исследования является сравнение эффективности действия мицеллярных, микроэмульсионных и полимер-коллоидных систем, а также оценка взаимного влияния наноагрегатов и солюбилизаторов. В связи с этим в качестве объек-

тов исследования выбраны растворы классических неионогенных ПАВ: Тритон-Х-100 (полиоксиэтилен(10)*n*-1,1,3,3-тетраметилбутилфениловый эфир, Бридж-97 (полиоксиэтилен (10)моноолеиновый эфир), известных биосовместимых амфифильных блоксополимеров с различным гидрофильно-липофильным балансом (Синпероник F-68, Плуороник F-127), а также широко используемого в фармацевтической практике Тилоксапола, представляющего собой олигомер полиоксиэтилен(7)-*n*-трет-октилфенола и формальдегида. Проведена оценка их солюбилизирующего действия в отношении каприновой, лауриновой, пальмитиновой, стеариновой кислот, остатки которых принимают участие в липидном обмене и играют важную роль в процессах жизнедеятельности [10]. Получены количественные характеристики систем–“хозяев” и “гостей” в индивидуальном состоянии и в составе наноагрегатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований применяли коммерческие ПАВ (Тритон-Х-100, Бридж-97), блоксополимеры (Синпероник F-68, Плуороник F-127, Тилоксапол) (“Sigma”), содержащие 99% основного вещества, а также жирные кислоты (“Aldrich”). Формулы используемых веществ приведены ниже:



Растворы амфифилов готовили с использованием бидистиллированной воды. Прямая микроэмульсия на основе Бридж-97 содержала 14.2 мас. % ПАВ, 7.4% бутанола (мольное соотношение ПАВ : со-ПАВ 1 : 5), 2% гексана, остальное – вода.

Для оценки солюбилизирующего действия к 50 мл раствора амфифильного соединения добавляли 0.5 г ВЖК. Полученную систему интенсивно встряхивали при термостатировании в течение суток, затем 3–5 ч отстаивали при 25°C, не растворившуюся кислоту отфильтровывали. Из однородного прозрачного фильтрата отбирали аликвоту и определяли концентрацию кислоты титрованием 0.1 н. или 0.05 н. раствором NaOH. Значения pK_a кислот определяли потенциометрическим титрованием 0.05 н. раствором NaOH с помощью прибора pH-340.

Данные о размерах агрегатов получены методом динамического светорассеяния с помощью спектрометра Photocor Complex (He–Ne лазер,

633 нм). Исследуемые растворы перед измерениями фильтровали с помощью фильтров Millipore с диаметром пор 0.4 мкм. Получаемые автокорреляционные функции анализировали с помощью программы DynaLS и методом кумулянтов. При математической обработке применяли параметры (вязкость, плотность, показатель преломления) для воды при температуре эксперимента. Измерения проводили не менее трех раз для каждого образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ВЖК практически не растворимы в воде. Максимально достигаемая концентрация каприновой кислоты в воде при температуре 25°C $\sim 6 \times 10^{-4}$ М, а стеариновой кислоты – на порядок ниже. Одним из способов повышения их растворимости может служить солюбилизация в мицеллярных системах на основе амфифильных соединений. Данные, характеризующие максимально достига-

Таблица 1. Солюбилизация ВЖК в системах на основе неионогенных амфифилов

Амфифильное соединение	Максимально достигаемая концентрация кислоты, М			
	Каприновая кислота	Лауриновая кислота	Пальмитиновая кислота	Стеариновая кислота
Вода без амфифила	0.0006	0.0003	–	–
Плюроник*	0.0008 (1.3)	0.0005 (1.7)	0.0004	0.0002
Синпероник*	0.0007 (1.1)	0.0006 (2)	0.0005	0.0002
Тилоксапол*	0.009 (15)	0.0078 (26)	0.0020	0.0013
Тритон-X-100*	0.014 (24)	0.006 (20)	0.005	0.002
Бридж-97*	0.013 (23)	0.0038 (13)	0.0040	0.0025
Бридж-97 (микроэмульсия)	0.083 (135)	0.07 (230)	0.04	0.02

Примечание. Звездочкой отмечены растворы, содержащие 2 мас. % амфифила; в скобках приведено увеличение растворимости по сравнению с водным раствором ВЖК.

Таблица 2. Гидродинамический радиус агрегатов (R_h , нм) амфифилов в отсутствие добавок и в условиях максимального насыщения систем жирными кислотами (25°C)

Амфирил	Без кислоты		Каприновая кислота		Пальмитиновая кислота	
	$R_{h, \text{эфф}}$	$R_{h, \alpha}$	$R_{h, \text{эфф}}$	$R_{h, \alpha}$	$R_{h, \text{эфф}}$	$R_{h, \alpha}$
Вода без амфирила			102.4 ± 2.7	104.7	122.4 ± 2.7	127.4
Плюроник			57.0 ± 1.6	17.04 (25%) 121 (70%)	14.24 ± 0.31	14.65
Синпероник			69.8 ± 2.1	104.7		
Тилоксапол	3.91 ± 0.27	3.75	9.43 ± 0.30	10.8	41.6 ± 1.7	3.76 (19%) 121.8 (79%)
Тритон-Х-100	5.63 ± 0.17	5.71	7.0 ± 0.35	6.80 (71%) 141.7 (20%)	5.98 ± 0.46	5.52 (55%) 121.8 (38%)
Бридж-97	9.32 ± 0.31	9.30	16.0 ± 0.11	17.3	13.2 ± 0.15	12.60
Бридж-97, микроэмульсия	6.53 ± 0.11	6.82	10.59 ± 0.10	9.31	7.63 ± 0.12	9.87

Примечание. Амфирил – 2% водный раствор; $R_{h, \text{эфф}}$ – эффективный гидродинамический радиус, определенный методом коммулянтов; $R_{h, \alpha}$ – гидродинамический радиус, определенный с учетом распределения частиц по размерам (программа DynALS), в случае монодисперсных растворов приводится одно значение $R_{h, \alpha}$.

емую концентрацию ВЖК в водных растворах неионогенных амфифилов, представлены в табл. 1. В соответствии с существующими представлениями областью солюбилизации для дифильных молекул, которыми являются ВЖК, может служить объемистая оболочка (мантия), создаваемая полиоксиэтильными радикалами [4].

Солюбилизующая способность систем изменяется в широком диапазоне в зависимости от строения амфирила и кислоты (табл. 1). Для пальмитиновой и стеариновой кислот не удалось точно рассчитать эффект солюбилизации из-за их чрезвычайно низкой растворимости в воде. Гидрофильные немиецеллообразующие блоксополимеры, использованные в работе, оказывают слабый эффект, тогда как миецеллообразующие соединения тилоксапол и неионные ПАВ более чем на порядок увеличивают растворимость ВЖК по сравнению с водой (табл. 1).

Вероятно, способность исследуемых систем растворять гидрофобные соединения определяется соотношением вкладов нескольких типов взаимодействий: эффективного солюбилизационного механизма связывания в миецеллярных системах и существенно более слабого сорбционного механизма в полимерных системах. Кроме того, анализ данных табл. 1 свидетельствует о том, что в случае миецелл неионогенных ПАВ не наблюдается ожидаемой корреляции между гидрофобностью ВЖК и их растворимостью. Вероятно, это связано с тем, что механизм переноса кислот из водной фазы в миецеллу носит, по крайней мере отчасти, характер образования смешанных миецелл.

Исследуемые жирные кислоты имеют выраженную амфифильную природу и достаточно большой гидрофобный радикал (числа ГЛБ (гид-

рофильно-липофильного баланса), оцененные с помощью приближений Дэвиса [11, 12] лежат в пределах 4.35–0.55), обладают способностью к образованию ассоциатов, структура которых зависит от внешних условий. Так, известно, что в нейтральных средах каприновая кислота образует везикулы, в щелочных – миецеллы [13, 14], в более кислой области возможно существование агрегатов-предшественников. Из полученных нами данных (табл. 2), следует, что ВЖК в отсутствие ПАВ существуют в виде агрегатов с гидродинамическим радиусом 100–130 нм.

Методом динамического светорассеяния для всех организованных систем проведена оценка размера агрегатов в отсутствие и в присутствии солюбилизаторов, что позволяет оценить степень взаимного влияния компонентов наносистем, а также проанализировать механизм наблюдаемых эффектов на примере каприновой и пальмитиновой кислот (табл. 2). Солюбилизация кислот в растворах блоксополимеров или неионогенных ПАВ сопровождается полным или частичным разрушением собственных агрегатов ВЖК. Одновременно наблюдается увеличение размера миецеллы, выступающей в роли наноконтейнера. Так, 2% раствор Бридж-97 улучшает растворимость каприновой кислоты по сравнению с водой более чем в 20 раз, причем гидродинамический радиус “пустого” контейнера составлял 9 нм, в присутствии каприновой кислоты – 16 нм, а в присутствии пальмитиновой кислоты – 13 нм. Столь значительное изменение размера позволяет предполагать, что жирная кислота, встраиваясь в миецеллу, не только увеличивает плотность упаковки молекул в ней, но и промотирует изменение ее структуры. Отметим, что при образовании смешанных миецелл происходит снижение степе-

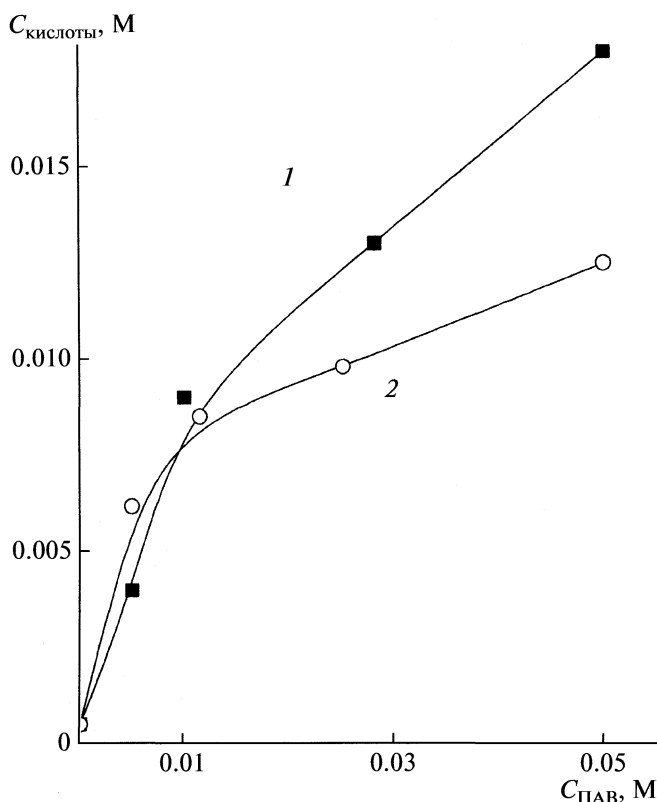


Рис. 1. Зависимости предельной растворимости каприновой кислоты в водных мицеллярных растворах от концентрации ПАВ (25°C): 1 – Бридж-97, 2 – Тилоксапол.

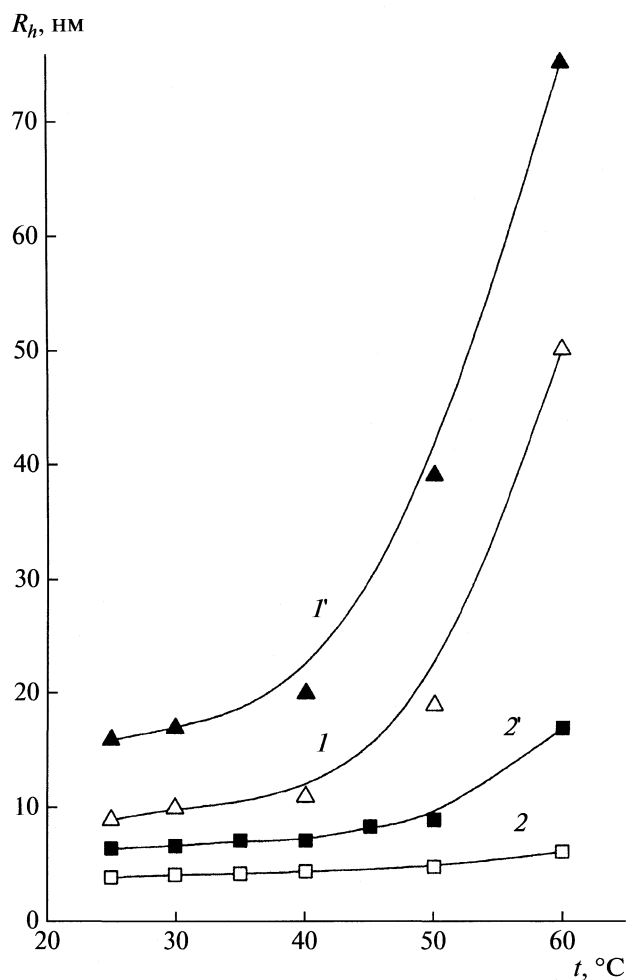


Рис. 2. Влияние температуры на средний гидродинамический радиус агрегатов (R_h) Бридж-97 (I и I') и Тилоксапола (2 и 2') в отсутствие (I, 2) и в присутствии (I', 2') каприновой кислоты ($C_{\text{амфифила}} = 0.03 \text{ M}$, $C_{\text{кислоты}} = 0.008 \text{ M}$).

ни диссоциации жирных кислот. Так, если в воде pK_a каприновой кислоты составляет 4.8 [15], то в растворах испытанных неионогенных ПАВ и тилоксапола его значение находится в пределах 6.2–6.8.

В растворах блоксополимеров (2% Плюроника F-127 или Синпероника F-68) происходит возрастание растворимости каприновой кислоты лишь в 1.5–2 раза. Методом динамического светорассеяния в отсутствие ВЖК при этой концентрации блоксополимеров не удается зафиксировать наноразмерных частиц. В тех же системах, содержащих каприновую кислоту, наблюдается два типа частиц: 100–150 нм и 9–15 нм. В случае пальмитиновой кислоты образования больших агрегатов не наблюдается (табл. 2). Более крупные частицы можно отнести к агрегатам кислоты в объемной фазе, тогда как мелкие – к смешанным мицеллам, включающим в свой состав кислоту и блоксополимер. Вероятно, ВЖК за счет гидрофобных взаимодействий и водородного связывания с полимерными амфифилами, индуцируют совместное агрегирование в растворах.

Следует отметить, что способность к солюбилизации зависит от концентрации амфифила, что показано на примере Бридж-97 и Тилоксапола

(рис. 1). Зависимость предельной концентрации каприновой кислоты от концентрации ПАВ состоит из двух участков с различным наклоном. Параметр растворимости широко используется для характеристики мицеллообразования в растворах ПАВ [12]. Вероятно, изменение характера зависимости (рис. 1) при концентрациях ПАВ выше 0.01 М может быть связано с изменением структуры агрегатов, а, следовательно, их солюбилизирующей способности. Этот факт следует учитывать при оптимизации условий растворения жирных кислот в водных мицеллярных системах.

Наиболее высоким солюбилизирующим действием обладают прямые микроэмульсии на основе Бридж-97, содержащие в своем составе кроме ПАВ более 80% объемной воды, бутанол и гексан (2%). Растворимость в них жирных кислот при 25°C более чем на два порядка превышает

растворимость в воде (табл. 1). Однако повышение температуры даже на 5°C, провоцирует разделение изначально однородной системы на отдельные фазы.

Нами исследовано влияние температуры на размеры частиц и устойчивость систем без добавок и с добавкой каприновой кислоты (0.01 M) на примере мицеллярных растворов Бридж-97 и тилоксапола (рис. 2). Показано, что сформированные наноразмерные агрегаты устойчивы в области умеренных температур, при которых обычно протекают биохимические процессы. Так, “пустые” наноагрегаты тилоксапола стабильны до 60°C: по мере роста температуры их размер увеличивается от 4 до 6 нм (рис. 2). Водные растворы Бридж-97 стабильны до 50°C, и лишь выше этой температуры фиксируется резкое увеличение размера частиц, помутнение раствора и последующее фазовое разделение. Снижение температуры помутнения в присутствии солюбилизата обусловливается дегидратацией головных групп, вследствие возрастания размера частиц и увеличения плотности упаковки амфифильных молекул. Такая тенденция хорошо согласуется с литературными данными [16].

Таким образом, системы на основе мицеллообразующих соединений (Тилоксапол, Тритон-X-100, Бридж-97) более чем на порядок повышают растворимость жирных кислот по сравнению с водой в результате образования смешанных агрегатов. Молекулы кислоты, встраиваясь в мицеллу, вызывают увеличение ее размера, провоцируют морфологические изменения, влияют на температурный интервал устойчивости. Солюбилизация кислот сопровождается полным или частичным разрушением собственных агрегатов, а также значительным снижением кислотных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fendler J.H.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 877.
2. *Chang G.G., Huang T.M., Hung H.C.* // Proc. Natl. Sci. Counc. Roc (B). 2000. V. 24. № 3. P. 89.
3. *Vriezema D.M., Aragonès M.C., Elemans J.A.A.W. et al.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 4. P. 1445.
4. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттелла. М.: Мир, 1980. 598 с.
5. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 2004. 445 с.
6. *Kwona G.S., Okano T.* // Adv. Drug Delivery Rev. 1996. V. 21. № 2. P. 107.
7. *Varshney M., Morey T.E., Shah D.O. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 16. P. 5108.
8. *James-Smith M.A., Shekhawat D., Moudgil B.M., Shah D.O.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 4. P. 1640.
9. *Kogan A., Rozner Sh., Mehta S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 3. P. 691.
10. *Gunstone F.D.* Fatty acids and lipid chemistry. L.: Blackie Academic and Professional, 1996. 252 p.
11. *Davies J.T., Rideal E.K.* Interfacial phenomena. N.Y.: Academic Press, 1963. 480 p.
12. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
13. *Namani T., Walde P.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 6210.
14. *Andrade-Dias C., Lima S., Texiera-Dias J.J.S.* // J. Colloid Interface Science. 2007. V. 316. P. 31.
15. *Garcia-Prieto A., Lunar L., Rubio S., Perez-Bendito D.* // Anal. Chem. Acta. 2008. V. 617. P. 51.
16. *Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Лундман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином, 2007. 528 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.74:547.333.3:547.222

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ ЭТИЛЕНХЛОРИДИНОМ

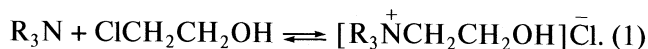
© 2010 г. О. А. Казанцев, Д. С. Барута, К. В. Ширшин, А. П. Сивохин, Д. М. Каморин

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,**Дзержинский политехнический институт**E-mail: dariabaryta@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.02.2010 г.

При алкилировании третичных аминов этиленхлоридином в водных растворах проявляются сильные концентрационные эффекты – начальные скорости и достигаемые за контрольное время конверсии проявляют нестандартные зависимости от исходных концентраций реагентов. Показано, что характер концентрационных зависимостей определяется строением углеводородных фрагментов и имеющегося набора функциональных групп в аминах. С учетом вискозиметрических исследований модельных систем предположено, что найденные эффекты связаны с предреакционным ассоциированием с участием реагентов и продуктов.

Четвертичные аммониевые соли (ЧАС) широко применяются в промышленности и в быту. Основным способом их получения является реакция Меншуткина – N-алкилирование третичных аминов галогеналкилами [1]. При проведении этой реакции в гомогенных водных растворах с целью обеспечения высокой растворимости исходных реагентов необходимо, чтобы они содержали, наряду с реакционными центрами, дополнительные гидрофильные функциональные группы. К доступным водорастворимым галогенпроизводным относится, в частности, этиленхлоридин (ЭХГ), продуктами взаимодействия которого с третичными аминами являются производные широко используемого холинхлорида [2, 3]:



Одной из малоизученных проблем при проведении реакций (1) в гомогенных средах является учет предреакционных ассоциативных взаимодействий реагентов. В последние годы этому вопросу (применительно к различным системам) уделяется все большее внимание. Особо следует отметить серию работ, в которых на примерах реакций спиртов с изоцианатами разработана модель протекания жидкофазных реакций в ассоциированных средах (основанная на аналогии в поведении ассоциатов спиртов и гибкоцепных полимеров в растворах) [4, 5]. Другим объектом подобных исследований стали реакции аминолиза сложных эфиров [6, 7]. В перечисленных работах показано, что протекание подобных процессов не может быть адекватно описано без учета ассоциативных взаимодействий.

Для третичных аминов (мет)акрилового ряда недавно было выявлено сильное влияние ассоциации реагентов в водных растворах как на нерадикальные реакции (гидролиз аминометакрилатов [8]), так и на радикальные превращения – спонтанную гомополимеризацию солей аминометакрилатов [9] и аминок(мет)акриламидов [10], инициированную сополимеризацию указанных солей с акриламидом [11]. Это нашло отражение в проявлении в перечисленных процессах ярко выраженных концентрационных эффектов – не соответствующих классическим представлениям вариантов влияния начальных концентраций исходных реагентов. В связи с этим логично было ожидать, что и для нерадикальных реакций нуклеофильного замещения с участием третичных аминов различного строения в воде подобные эффекты могут играть заметную роль. Важным аспектом является то, что исследование концентрационных эффектов не только позволяет оптимизировать условия проведения процессов, но и может стать способом исследования особенностей процессов ассоциации в сложных системах, включающих многофункциональные компоненты.

Цель данной работы – изучение влияния концентраций исходных реагентов на протекание реакции Меншуткина с участием ЭХГ и аминов различного строения в водных растворах при низких и более глубоких конверсиях. В качестве аминов в основном использовались реагенты с одноступенчатыми реакционными центрами $(CH_3)_2NCH_2CH_2X$, их перечень и обозначения представлены в таблице. Известно [12], что активность аминов при кватернизации третичных аминов алкилгалогенидами определяется преимущественно простран-

Используемые третичные амины и значения расчетных суммарных индуктивных ($\Sigma\sigma^*$) и стерических (ΣR_S) констант заместителей при аминном азоте

R_3N	Формула	$\Sigma\sigma^*$	$-\Sigma R_S$
ДЭ	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1023	4.29
ДН	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.3607	4.53
ДА	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1655	4.61
ДАА	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1724	4.72
ДДАА	$\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1725	5.31
ДМА	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.1726	4.95
ДАБЦО	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	—	4.43

ственным строением и индукционным влиянием заместителей при атоме азота. Варьирование природы достаточно удаленного от аминогруппы заместителя X (который содержал спиртовые, нитрильные, незамещенные или замещенные амидные группы) позволяло изменять типы межмолекулярных ассоциативных взаимодействий без существенного влияния на индуктивные и стерические факторы реакционного центра. Отсутствие такого влияния подтверждено небольшими колебаниями в значениях суммарных стерических ΣR_S и индуктивных $\Sigma\sigma^*$ констант заместителей при аминном центре, определенных по методу Галкина—Черкасова [13, 14]. Приведенные ниже равенства позволяют определять значения σ^* и R_S для заместителей любого строения:

$$\sigma^* = \sum_{i=1}^n \frac{(\sigma_A)_i}{r_i^2}, \quad (2)$$

$$R_S = 30 \lg \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{R_i^2}{4r_i^2} \right], \quad (3)$$

где $(\sigma_A)_i$ — способность i -ого атома заместителя к проявлению индуктивного эффекта, r_i — удаленность i -ого атома от реакционного центра, Å, R_i — ковалентный радиус i -ого атома, Å.

Представленные методики расчета стерических и индуктивных констант заместителей разработаны для случаев, когда реакционным центром являлся четырехкоординированный атом углерода. Однако ранее при изучении реакций N-алкилирования третичных аминов была показана корректность использования метода и в тех случаях, когда реакционным центром является атом азота [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные образцы N,N-диметиламиноэтанола (ДЭ), N,N-диметиламинопропионитрила (ДН), N,N-диметиламинопропионамида (ДА), N-(3-диметиламинопропил)метакриламида (ДМА), N-(3-диметиламинопропил)акриламида (ДАА), N-(1,1-диметил-3-диметиламинопропил)акриламида (ДДАА), 1,4-диазабцикло-[2,2,2]октана

(ДАБЦО) и ЭХГ имели содержание основного вещества не менее 98%. Взаимодействие ЭХГ с третичными аминами проводили при температуре 303 К (реакцию с ДН — при 343 К) и эквимольном соотношении реагентов. Для исключения реакции радикальной полимеризации при использовании мономерных аминов в реакционные смеси вводили гидрохинон. Протекание реакции Меншуткина контролировали хроматографически и по расходу свободных аминогрупп, определяемому кислотно-основным титрованием. Выделенные продукты идентифицировали химическими, ЯМР- и ИК-спектроскопическими методами. Удельную вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелодде (диаметр капилляра подбирался в интервале 0.34–0.99 мм) при температуре 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первой серии экспериментов исследовано влияние строения аминов на концентрационные эффекты при кватернизации третичных аминов ЭХГ в водных растворах. Найдено, что для всех аминов, кроме ДАБЦО (чья растворимость в воде ограничивала возможность получения достаточно высоких исходных концентраций), в умеренно и высококонцентрированных растворах (более 1–2 ммоль/г) наблюдались эффекты резкого торможения реакции. На основе кинетических данных определены зависимости начальных скоростей от исходных концентраций реагентов. Для удобства рассмотрения полученных результатов амины разделены на две группы — в первую вошли производные, у которых заместитель X представлял собой функциональную группу, а во вторую — мономерные N-(3-диметиламиноалкил)(мет)акриламиды, отличающиеся друг от друга лишь наличием или отсутствием метильных заместителей в третьем или шестом положении от реакционного центра.

Полученные данные наглядно продемонстрировали, что особенности концентрационных эффектов для аминов близкого строения существенно различаются. На рис. 1 показано влияние исходной концентрации реагентов на начальную

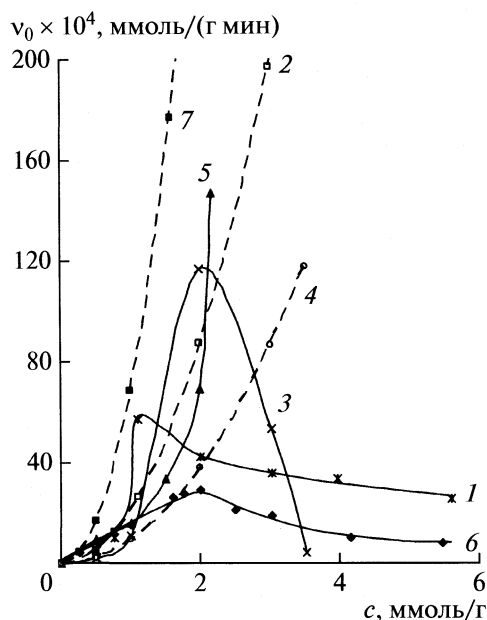


Рис. 1. Влияние исходных концентраций реагентов на начальные скорости реакций ЭХГ с ДН (1, 2), ДА (3, 4), ДАБЦО (5), ДЭ (6, 7) в водных растворах. Температура: 303 К (3–7), 343 К (1, 2). Пунктиром даны расчетные кривые.

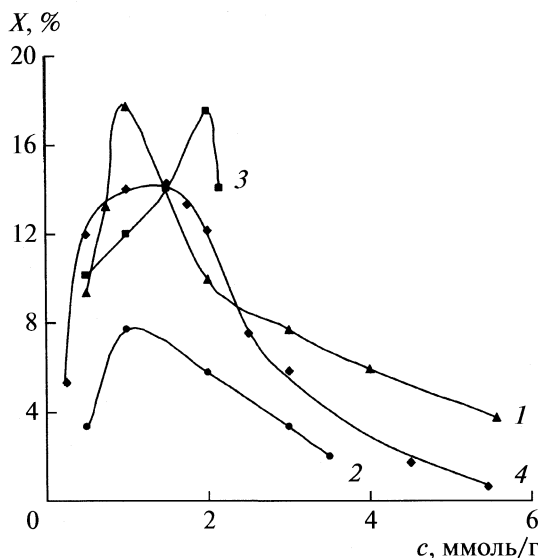


Рис. 2. Влияние исходных концентраций реагентов на достигаемые конверсии в реакциях ЭХГ с ДН (1), ДА (2), ДАБЦО (3), ДЭ (4) в водных растворах. Температура: 303 К (2–4), 343 К (1); время синтезов – 90 мин.

скорость реакции для ДАБЦО и трех аминов, отличающихся природой акцепторного заместителя X в третьем положении от аминного реакционного центра: ДЭ содержит спиртовую группу, ДН – нитрильную, ДА – незамещенную амидную. Наименьшей активностью (из всех использованных в работе аминов) во всем исследованном интервале концентраций обладает ДН, для которого при температуре 303 К реакция кватернизации протекает очень медленно, в связи с чем потребовалось повышение температуры до 343 К. При этом следует отметить, что в ряде других нуклеофильных реакций в водных растворах – с акриловой кислотой [16], хлоруксусной кислотой (см. следующую работу данной серии) – ДН не уступает по активности ДЭ или ДМА.

Остальные три амина первой группы в разбавленных растворах реагируют с близкими скоростями. По мере концентрирования исходных растворов при использовании ДЭ наблюдается близкий к линейному рост начальной скорости, однако при концентрациях более 2 ммоль/г скорость начинает достаточно равномерно снижаться. Для других аминов при повышении концентрации до 0.7–1.0 ммоль/г происходит резкое ускорение процесса. В случае ДАБЦО оно продолжается до максимально возможной концентрации, для ДА резкий рост начальной скорости сменяется очень быстрым падением при концентрации более 1.1 ммоль/г. Для ДН зависимость также проходит через максимум (соответствующий 1.2 ммоль/г), после которого

начальная скорость относительно плавно снижается. Сами значения максимально достигнутых начальных скоростей для разных аминов тоже резко различаются – например, в случае ДЭ они составляют 29.5×10^{-4} ммоль/(г мин), а при использовании ДА – 116.7×10^{-4} ммоль/(г мин).

Таким образом, рассмотренные амины по-разному ведут себя по мере повышения исходных концентраций при кватернизации ЭХГ. Не удивительно, что эти отличия проявляются не только в начальный момент, но и при более глубоких конверсиях (т.е. при накоплении продуктов в системах). Однако еще одной неожиданностью было то, что при контрольном времени синтеза 1.5 ч в сравнительной активности аминов проявились существенные расхождения по сравнению с началом реакции (см. рис. 2). Например, при исходной концентрации 2 ммоль/г по начальным скоростям амины составили ряд ДА > ДАБЦО > ДЭ, а по достигаемым конверсиям порядок активности был другой: ДАБЦО > ДЭ > ДА. Для всех аминов зависимость конверсии от исходной концентрации проходили через максимум, при этом положения максимумов отличались для разных реагентов (и сильно отличались от исходных концентраций, соответствующих наибольшему начальной скорости). В наиболее концентрированных растворах во всех случаях конверсии были очень низки – менее 2% для ДА и ДЭ, менее 4% – для ДН.

Еще более поразительные различия получены для трех N-(3-диметиламиноалкил)(мет)акриламидов (рис. 3, 4). Небольшие отличия в их строении не

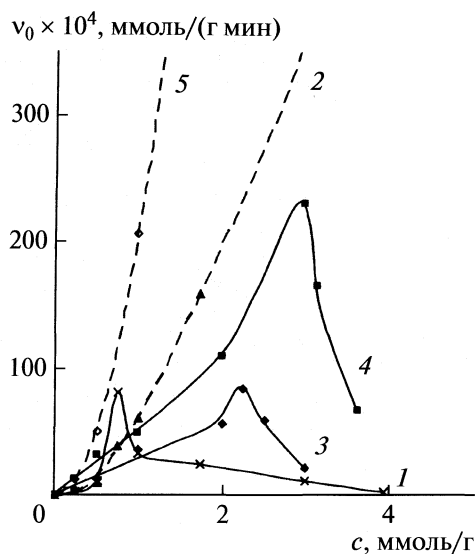


Рис. 3. Влияние исходных концентраций реагентов на начальные скорости реакций ЭХГ с ДМА (1), ДАА (2), ДДАА (3), ДДАА (4, 5) в водных растворах (303 К). Пунктиром даны расчетные кривые.

должны существенно влиять на стерическую доступность аминного азота и его электронную плотность (последнее подтверждается близкими значениями pK_a : 9.23, 9.25 и 9.39 соответственно для ДАА, ДМА и ДДАА [17]). Тем не менее, зависимости начальных скоростей кватернизации этих аминов от исходных концентраций были очень разными (общим является лишь то, что все они проходят через максимум). Имеющий наименее разветвленный скелет ДАА дал монотонный рост скорости при увеличении концентраций до 2 ммоль/г, после чего началось ее быстрое снижение. Введение метильного заместителя в винильную группу (ДМА) привело к сдвигу положения максимума в область довольно низкой концентрации, причем в узком интервале исходных концентраций 0.5–1.0 ммоль/г происходит сначала очень резкий подъем скорости, а затем такое же быстрое снижение. Наибольшее значение начальной скорости было близким к достигнутому для ДАА, а в высококонцентрированных растворах скорость реагирования обоих аминов была одинаково низкой.

Появление двух метильных заместителей в α -положении амидной группы (ДДАА) увеличивало максимальную скорость почти в 3 раза и сдвигало соответствующую ей концентрацию реагентов в сторону более высоких значений (3 ммоль/г); однако при дальнейшем очень незначительном повышении исходных концентраций (до 3.15 ммоль/г, т.е. всего на 5%), скорость снижалась на 40% и при дальнейшем концентрировании продолжала заметно падать (оставаясь, тем не менее, практи-

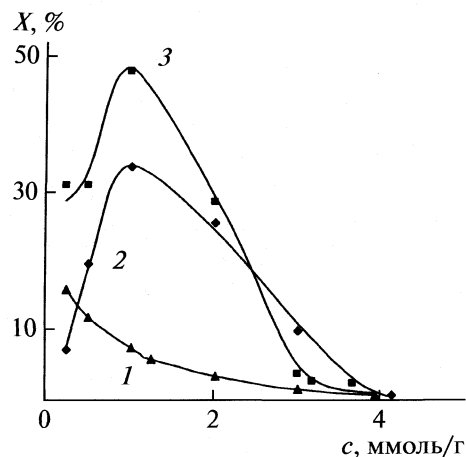


Рис. 4. Влияние исходных концентраций реагентов на достигаемые конверсии в реакциях ЭХГ с ДМА (1), ДАА (2), ДДАА (3) в водных растворах (303 К, 90 мин).

чески на порядок более высокой, чем для двух других аминоксидов при аналогичных условиях).

Конверсионные зависимости (за контрольный период 1.5 ч) существенно отличались от вышеизложенных. Для ДМА максимальная конверсия достигалась в наиболее разбавленных растворах, в то время как ДАА и ДДАА давали максимум конверсии в умеренно концентрированных растворах. По наибольшему конверсиям, достигаемым за 1.5 ч, аминоксиды дали следующий ряд активности: ДДАА (48%) > ДАА (34%) > ДМА (16%). При этом в наиболее концентрированных растворах (при $c_0 \sim 4$ ммоль/г) конверсии во всех случаях были минимальны – менее 2.5%.

Для более адекватной оценки обнаруженных концентрационных эффектов построены расчетные зависимости начальных скоростей от концентраций исходных реагентов. Предварительно проведены дополнительные эксперименты в разбавленных водных растворах в условиях псевдопервого порядка – при значительном избытке одного или другого реагента. Они показали, что для реакции Меншуткина в этих условиях частные порядки по обоим реагентам равны 1 (т.е. не отличаются от ожидаемых). Далее для всего интервала концентраций по кинетическому уравнению второго порядка определялись расчетные начальные скорости с использованием констант скоростей, найденных для разбавленных растворов. Сравнение экспериментальных данных с расчетными (см. рис. 1, 3) показало, что в концентрированных растворах фактически найденные скорости в 25–250 раз меньше ожидаемых согласно кинетическому уравнению. В то же время, при умеренных начальных концентрациях, напротив, для ряда аминов (ДА, ДН, ДМА) имеются участки, на которых экспериментально определенные начальные скорости заметно превышают расчетные.

При построении расчетных кривых не учитывалось изменение характера среды в разных опытах. Известно, что увеличение полярности среды обычно оказывает положительное влияние на реакцию Меншуткина (хотя в протонных растворителях характер такого влияния не всегда является однозначным) [18, 19]. В связи с этим, существенное влияние на исследуемые нами системы может оказывать заметное уменьшение полярности среды при снижении массовой доли воды и увеличении содержания менее полярных органических соединений (аминов и ЭХГ). Поэтому были проведены серии экспериментов с использованием в качестве растворителей смесей воды и спирта при их разном соотношении. Найдено, что при введении в состав растворителя до 40% ИПС или этанола начальные скорости алкилирования разных аминов существенно понижались (в 6–8 раз), но при дальнейшем увеличении доли спиртов заметного влияния на скорость процесса уже не наблюдалось (рис. 5). Из этих данных следует, что в слабо и умеренно концентрированных растворах соответствующий кинетическому уравнению рост начальной скорости при увеличении начальных концентраций должен во многом компенсироваться ее снижением за счет уменьшения полярности среды; в более концентрированных растворах изменение полярности не должно быть причиной резкого снижения скорости реакции.

Следовательно, учет полярности среды не приводит к уменьшению разрыва между формально ожидаемыми и фактическими данными как на концентрационных участках превышения экспериментальных скоростей над расчетными, так и на участках их резкого занижения. Это же касается данных по достигаемым конверсиям, а также тех больших отличий в концентрационных закономерностях, которые зафиксированы при кватернизации третичных аминов разного строения. Наиболее логичным объяснением описанных эффектов является влияние на исследуемые системы нековалентных ассоциативных взаимодействий с участием реагентов.

Такие взаимодействия, на характер которых иногда сильно влияют даже небольшие изменения в углеводородных фрагментах молекул, могут приводить к появлению локальных областей, состав которых существенно отличается от среднего по объему. В последние годы все большее внимание уделяется процессам ассоциации органических соединений в жидких средах, их движущей силой являются нековалентные межмолекулярные взаимодействия с участием полярных групп и неполярных углеводородных фрагментов [20, 21]. Для водных растворов веществ, не относящихся к ПАВ, такие эффекты обычно считаются менее значимыми. Однако для ряда простых полярных органических соединений (ацетон, метанол, формамид) с помощью новых экспериментальных

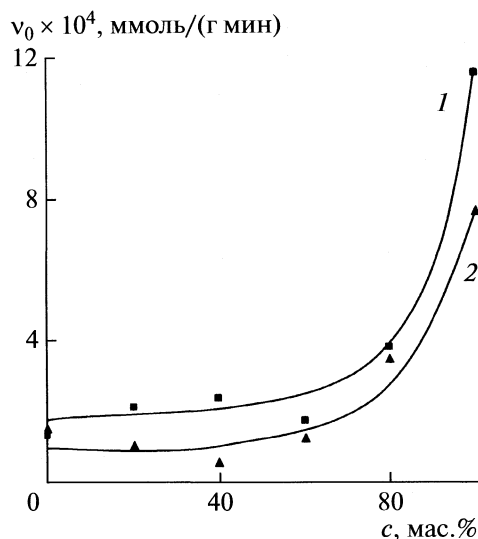


Рис. 5. Зависимости начальной скорости реакции от содержания воды в растворителе для реакций ЭХГ с ДМА (1) и ДЭ (2). Растворители: смесь воды и ИПС (1), смесь воды и этанола (2); концентрации реагентов по 0.5 ммоль/г; температура 303 К.

методов и компьютерного моделирования была показана возможность образования многомoleкулярных ассоциатов в воде [22]. Например, для смесей воды с формамидами в средней области составов ассоциаты могут приводить даже к появлению областей микрогетерогенного строения.

Экспериментальным подтверждением протекания процессов ассоциации часто служит нетривиальный характер концентрационных зависимостей физических свойств исследуемых растворов (наиболее чувствительным из которых является вязкость) [23]. Нами проведены измерения удельных вязкостей водных растворов третичных аминов и спиртов (во избежание протекания химических реакций в ходе анализов использовались модельные системы, в которых этиленхлоргидрин заменен этанолом) (рис. 6). Во всех случаях полученные изотермы вязкости проходили через максимумы (такой вид характерен для систем с активным ассоциированием [23]), соответствующие которым концентрации компонентов и значения вязкостей сильно отличались. Это можно объяснить тем, что нековалентные взаимодействия имеют индивидуальный характер для аминов с разным набором функциональных групп или строением углеродного скелета. Так, при совместном присутствии этанола с ДН (его нитрильная группа способна к образованию одной водородной связи) на изотерме вязкости наблюдается сглаженный максимум (рис. 6, 4). Более явный максимум обнаружен в водно-этанольных растворах ДЭ (гидроксильная группа аминспирта может дать две водородные связи). Наиболее ярко выражен он в растворах ДМА (кривая 3), амидная

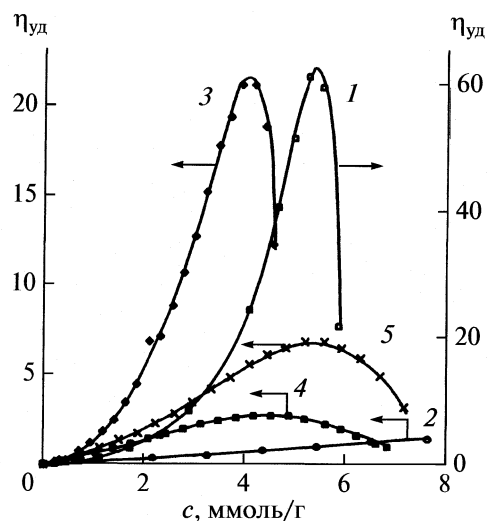


Рис. 6. Зависимости удельной вязкости от концентрации органических соединений для водных растворов ДМА (1), этанола (2), этанола и ДМА (3), этанола и ДН (4), этанола и ДЭ (5). Соотношение спирта и амина эквимольное; температура 298 К.

группа которого содержит три потенциальных центра образования водородных связей. Для сравнения представлены данные для водных растворов этанола (кривая 2) и ДМА (кривая 1). Обращает на себя внимание явное проявление гораздо более сильной ассоциации аминоконида в воде по сравнению с водно-спиртовыми растворами.

Таким образом, вискозиметрические данные показали, что в водных растворах различных третичных аминов и гидроксилсодержащих органических соединений (к которым в исследуемых системах относится не только ЭХГ, но и образующиеся ЧАС) проходят процессы ассоциации, специфичный характер которых, вероятно, и приводит к проявлению отличающихся концентрационных эффектов при проведении химических реакций. Кроме того, из анализа экспериментальных и расчетных кинетических данных следует, что существуют концентрационные участки “благоприятного” (ускоряющего) и “неблагоприятного” (замедляющего) влияния ассоциации на протекание реакции Меншуткина в водных растворах. Однако, если экспериментальная фиксация проявления ассоциативных взаимодействий не вызывает затруднений, то вопрос о конкретных структурах ассоциатов в водных растворах бинарных органических систем является весьма сложным и, вероятно, еще долго останется дискуссионным (тем более, что в растворах с разным соотношением воды и органических соединений эти структуры могут существенно отличаться). Этот аспект будет рассмотрен нами в сле-

дующих статьях на основе обсуждения более широкого круга объектов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия : Справочное изд. в 5-и т. / Под ред. И.Л. Кнунянца М.: Сов. энциклопедия, 1998. Т. 1. 1220 с.
2. Свердликовская О.С., Бурмистр М.В., Шанка В.Х. // Вопросы химии и хим. технологии. 2009. № 2. С. 60.
3. Шишин К.В., Казаков С.А., Казанцев О.А., Данов С.М. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 6. С. 1038.
4. Тарасов Д.Н., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Сб. Полимеры. 2000. Т. 2. М.: ИХФ РАН, С. 59.
5. Тигер Р.П., Левина М.А., Энтелис С.Г., Андреев М.А. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 709.
6. Птицына Н.В., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // ВМС. Сер. Б. 1998. Т. 40. № 9. С. 1552.
7. Зеленюк А.Н. Физические взаимодействия в химически реагирующих системах. М.: МФТИ, 1991. С. 25.
8. Кузнецова Н.А., Шишин К.В., Казанцев О.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. Вып. 7. С. 1150.
9. Казанцев О.А., Кузнецова Н.А., Шишин К.В. и др. // ВМС. Сер. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 572.
10. Kazantsev O.A., Shirshin K.V. // Polymer. 2004. V. 45. № 15. P. 5021.
11. Сивохин А.П. Автореф. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2008. 24 с.
12. Матвеев А.А., Пискунова Ж.П., Пальм В.А., Попов А.Ф. // Реакц. способн. орган. соединений. 1985. Т. 22. Вып. 1. С. 110.
13. Галкин В.И., Черкасов Р.А., Саяхов Р.Д. и др. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 4. С. 458
14. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1617.
15. Казаков С.А., Казанцев О.А., Шишин К.В. и др. // Журн. орган. химии. 1999. Т. 35. № 3. С. 363.
16. Малышев А.П., Шишин К.В., Казанцев О.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 10. С. 1650.
17. Казанцев О.А., Шишин К.В., Казаков С.А., Данов С.М. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. Вып. 12. С. 2018.
18. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
19. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
20. Королев Г.В., Ильин А.А., Сизов Е.А., Могилевич М.М. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 10. С. 1636.
21. Королев Г.В., Ильин А.А., Сизов Е.А., Могилевич М.М. // Там же. 1999. Т. 69. № 10. С. 1630.
22. Бушуев Ю.Г. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Ивановский гос. химико-технол. ун-т, 2001. 345 с.
23. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТОПОЛОГИИ ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ
В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ *n*-БУТАНОЛЕ**

© 2010 г. Д. В. Ивлев, А. А. Дышин, М. Г. Киселев, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mgk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 26.11.2009 г.

Представлено исследование водородно-связанных кластеров в суб- и сверхкритическом *n*-бутаноле методом молекулярной динамики. На основе геометрического критерия рассчитан ряд характеристик водородных связей. Установлено, что наблюдаемый ранее эффект частичного восстановления структуры конденсированной среды около критической точки проявляется в увеличении среднего числа водородных связей и первого пика радиальной функции распределения водород–кислород. С помощью исследования топологии водородно-связанных кластеров показано, что это восстановление определяется увеличением доли молекул, связанных двумя водородными связями, и уменьшением доли несвязанных.

В последнее время значительно увеличилось количество работ, посвященных исследованию спиртов в широкой области параметров состояния от стеклования [1–3] до сверхкритического состояния [4–6]. Алифатические спирты – классический пример гетерофункциональных молекул, имеющих, с одной стороны, полярную группу, а с другой гидрофобную часть. Структурные и динамические характеристики спиртов исследовались как экспериментальными (рентгеновская дифракция, ЯМР, ИК- и Раман-спектроскопия, нейтронная дифракция, диэлектрическая релаксация) [4–16] методами, так и методами компьютерного моделирования [10, 17–24]. В работе [25] измерены времена спин-решеточной релаксации и химические сдвиги для гидроксильных протонов в метаноле в широком интервале параметров состояния. Получено среднее число водородных связей и зависимость химических сдвигов от давления и температуры. Хоффманн и Конради [13] изучали образование водородной связи в сверхкритическом метаноле и этаноле. Авторы [26] использовали метод молекулярной динамики (МД) для изучения структуры образования водородной связи сверхкритического и жидкого метанола в широких пределах параметров состояния.

В работе [24] представлено МД-исследование динамики сверхкритического и жидкого этанола в широких интервалах температур от нормальных до 723 К и давления до 30 МПа. Авторы делают выводы о существовании цепочечных структур в

сверхкритическом состоянии. Близкие результаты получены для сверхкритического *трет*-бутанола [14] методом колебательной спектроскопии и МД-моделирования.

В ряде работ [8, 22, 27] показано, что топологические характеристики водородно-связанных кластеров в ряде спиртов имеют особенности в области критической изотермы. Несмотря на активное исследование этой проблемы, физические причины нелинейного поведения характеристик водородных связей как функций термодинамических параметров в области критической точки, которые наблюдались и в экспериментальных, и теоретических исследованиях, практически не изучены. Кроме того, остается дискуссионным вопрос о топологии и размере водородно-связанных кластеров в сверхкритических спиртах, в том числе и в *n*-бутаноле, который и стал объектом настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе методом молекулярной динамики изучена структура чистого *n*-бутанола. Моделирование проводилось по стандартной МД-процедуре [28, 29] с помощью программного пакета DL_POLY_2 [30, 31] в *NPT*-ансамбле с использованием термостата Беренденсена [28]. Применены периодические граничные условия и сферическое обрезание области действия потенциалов взаимодействия на расстоянии, равном половине длины элементарной ячейки. Объем элементарной кубической ячейки рассчитывался в соответствии с экспериментальными данными плотно-

Таблица 1. Заряды на атомах молекулы бутанола

Типы атомов	q, e	Типы атомов	q, e
c3	-0.0942	hc	0.0673
hc	0.0336	hc	0.0436
hc	0.0332	c3	0.1321
hc	0.0303	h1	0.0183
c3	-0.0797	h1	0.0223
hc	0.0447	oh	-0.6047
hc	0.0405	ho	0.3969
c3	-0.0842		

Обозначения: hc – обозначены атомы водорода, принадлежащие CH_3 -группе; c3 – атомы углерода; oh – атомы кислорода; h1 – атомы водорода, принадлежащие гидроксильной группе.

Таблица 2. Параметры межмолекулярного взаимодействия

I	II	$\varepsilon, \text{Дж/моль}$	$\sigma, \text{\AA}$
c3	c3	1.09	3.399670
c3	hc	0.41	3.024601
c3	h1	0.41	2.935511
c3	oh	1.52	3.233071
hc	hc	0.16	2.649533
hc	h1	0.16	2.560443
hc	oh	0.57	2.858003
h1	h1	0.16	2.471353
h1	oh	0.57	2.768913
oh	oh	2.10	3.066473

Обозначения: I и II – типы атомов в первой и второй молекуле бутанола.

сти исследуемых систем. В ячейку помещалось 512 молекул *n*-бутанола. Для всех атомов решались классические уравнения движения Ньютона на основе разностной схемы Верле [28]. Шаг по времени составлял 2 фс, продолжительность моделирования после достижения состояния равновесия – 400 пс. Исследованы структурные особенности чистого *n*-бутанола вдоль изобары 500 бар в интервале температур от 373 до 648 К.

Потенциал межмолекулярного взаимодействия, применяемый в этой работе, имеет следующий вид:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Параметры межмолекулярного взаимодействия (1) представлены в табл. 1 и табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе рассчитаны функции радиального распределения (ФРР) чистого *n*-бутанола при различных температурах. На рис. 1 представлены ФРР между атомами углерода в *n*-бутаноле. Положение первого пика смещается в область больших расстояний при повышении температуры до 493 К и его высота уменьшается. При дальнейшем повышении температуры наблюдается аномальный рост первого пика и смещение его положения в сторону меньших значений. Высота первого пика ФРР между атомами кислорода и водорода также аномально увеличивается в области субкритических температур (рис. 2).

Дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению первого пика и переходу его в плечо. Таким образом, в области критической температуры наблюдается частичное восстановление структуры водородно-связанных кластеров. Для количественной оценки этого эффекта рассчитаны ранжированные функции ближайшего соседа (рис. 3) и температурная зависимость среднего числа водородных связей (рис. 4). При увеличении температуры высота первого пика ранжированной ФРР O–H ближайшего соседа уменьшается вплоть до температуры 493 К. Затем в области критической температуры наблюдается его заметный рост, что свидетельствует об аномальном увеличении вероятности образования водородной связи. К такому же выводу приводит и рис. 4, где приводится среднее число водородных связей в *n*-бутаноле, имеющее отчетливый максимум при температуре 523 К.

Топологические характеристики водородных связей также имеют экстремальный характер при 523 К. В частности, доли молекул, связанных одной и двумя водородными связями, имеют максимум, а зависимость числа несвязанных молекул – локальный минимум при этой температуре (рис. 5). Этот результат согласуется с более ранними компьютерными исследованиями алифатических спиртов в суб- и сверхкритической области [24, 26]. Интересно, что вероятность образования двух водородных связей на молекулу в два раза меньше, чем одной для положения максимума этих зависимостей (523 К). Это соответствует топологии тримера, и, соответственно, можно предположить, что *n*-бутанол преимущественно состоит из тримеров и мономеров.

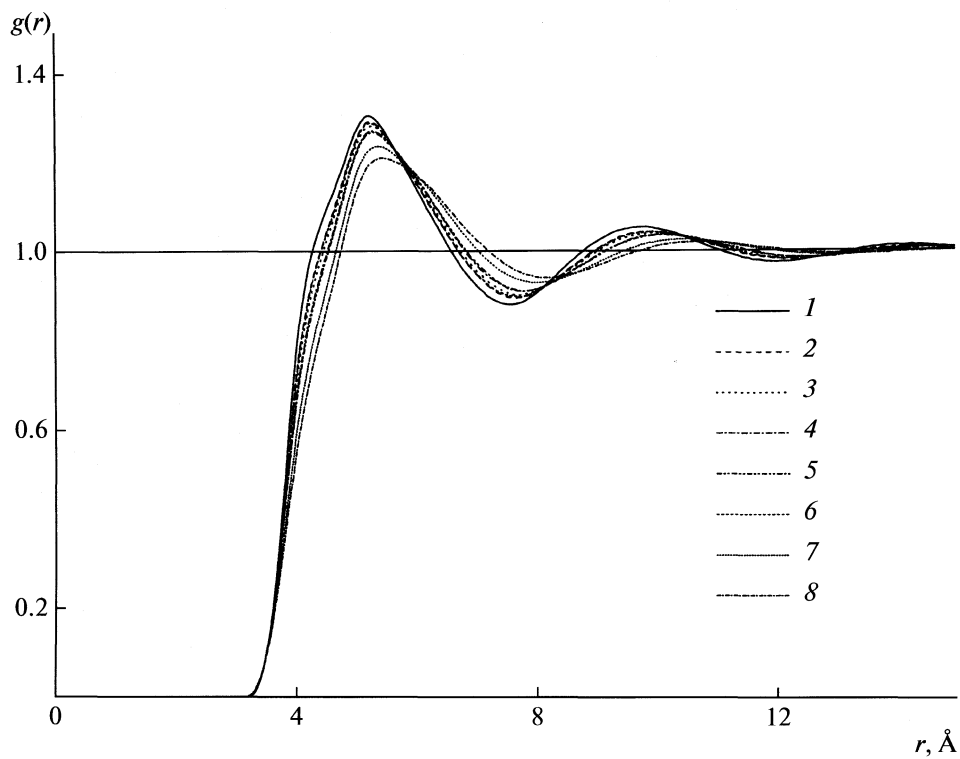


Рис. 1. ФРР между атомами углерода в *n*-бутаноле при 1 – 373, 2 – 423, 3 – 443, 4 – 473, 5 – 493, 6 – 523, 7 – 573, 8 – 648 К.

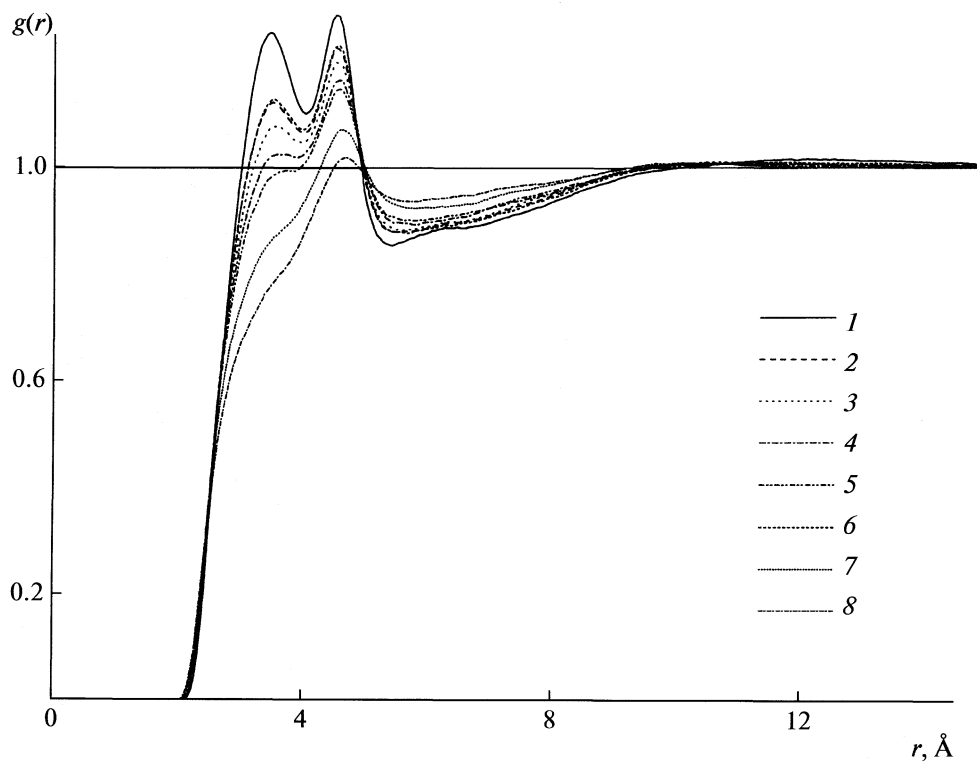


Рис. 2. ФРР между атомами кислорода и водорода в *n*-бутаноле. Обозначения см. рис. 1.

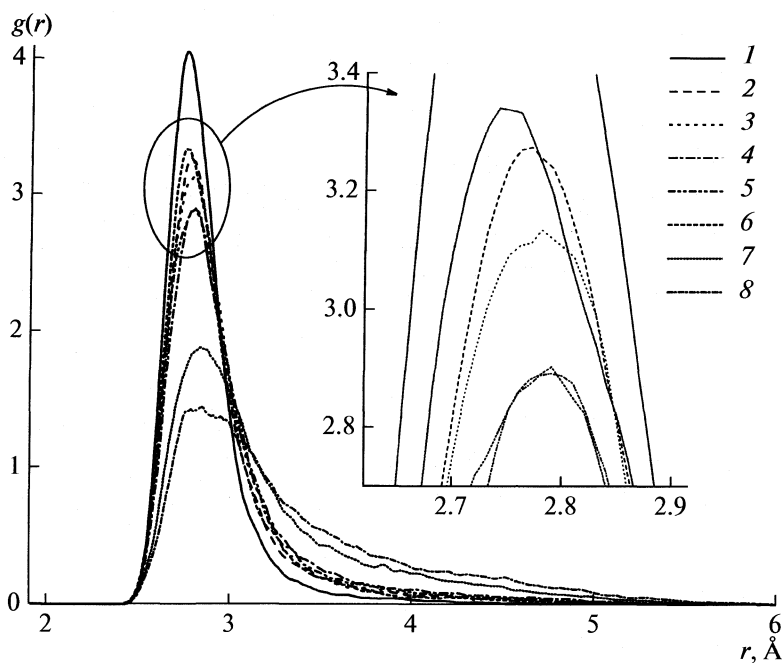


Рис. 3. Ранжированная ФРП между атомами кислорода и водорода в *n*-бутаноле первого соседа. Обозначения см. рис. 1.

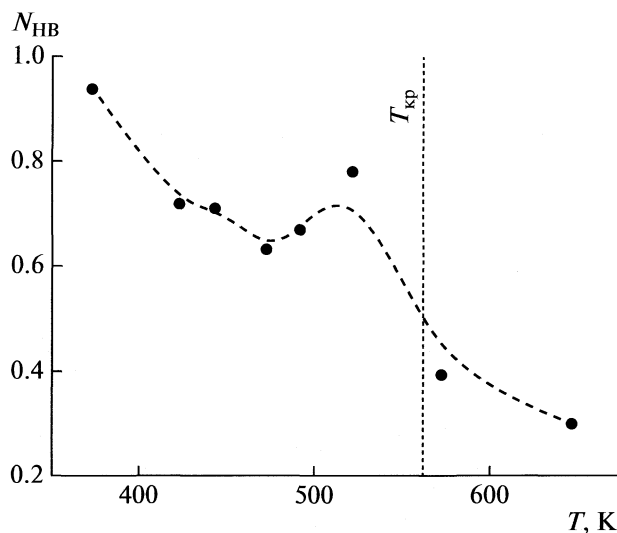


Рис. 4. Среднее число водородных связей на одну молекулу спирта в *n*-бутаноле.

Таким образом, можно предположить, что доминирующий механизм разрушения водородно-связанных кластеров в области критической температуры заключается в отрыве концевых молекул от кластеров, являющихся, в основном, тримерами, что отражается в симбатном уменьшении долей молекул с одной и двумя водородными связями в зависимости от температуры при $T > T_{cr}$.

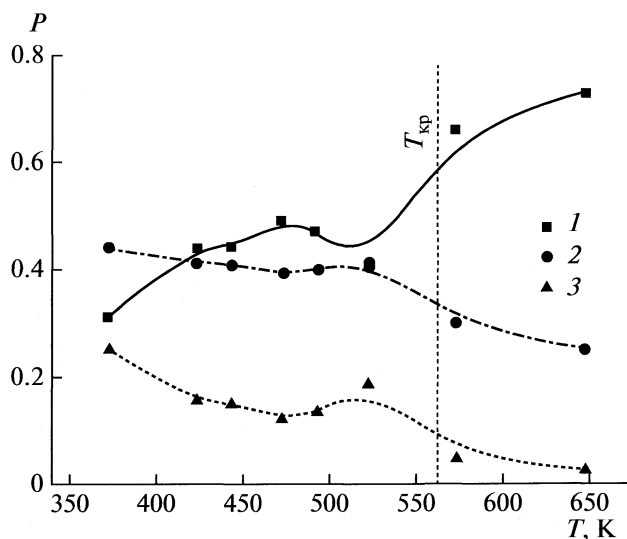


Рис. 5. Зависимости доли связанных и несвязанных молекул от температуры; 1 – доля несвязанных молекул, 2 – доля молекул с одной водородной связью, 3 – доля молекул с двумя водородными связями.

Таким образом, было обнаружено anomальное увеличение вероятности образования водородной связи в области параметров субкритического *n*-бутанола. Этот эффект проявляется в росте первого пика радиальной функции распределения водород-кислород, появлении локального максимума среднего числа водородных связей как функции от температуры. Анализ топологических ха-

рактических водородных связей дает возможность предположить, что указанный температурный интервал характеризуется образованием преимущественно тримеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 08-03-00439-а и 08-03-00513-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jakobsen B., Maggi C., Christensen T., Dyre J.C.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 184502.
2. *Wang L.-W., Richert R.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 12. P. 3201.
3. *Trachenko K., Brazhkin V.V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 075103.
4. *Barlow S.J., Bondarenko G.V., Gorbaty Y.E., Yamaguchi T., Poliakoff M.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 43. P. 10452.
5. *Sokolova M., Barlow S.J., Bondarenko G.V. et al.* // Ibid. A. 2006. V. 110. № 11. P. 3882.
6. *Asahi N., Nakamura Y.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 290. № 1–3. P. 63.
7. *Bulgarevich D.S., Otake K., Sako T. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 5. P. 1995.
8. *Asahi N., Nakamura Y.* // Ibid. 1998. V. 109. № 22. P. 9879.
9. *Czarnecki M.A., Maeda H., Ozaki Y. et al.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 46. P. 9117.
10. *Fanourgakis G.S., Shi Y.J., Consta S., Lipson R.H.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 13. P. 6597.
11. *Fishman E., Drickamer H.G.* // Ibid. 1956. V. 24. № 3. P. 548.
12. *Fishman E.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 12. P. 2204.
13. *Hoffmann M.M., Conradi M.S.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 1. P. 263.
14. *Andanson J.-M., Soetens J.-C., Tassaing T., Besnard M.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 174512.
15. *Van Loon L.L., Minor R.N., Allen H.C.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 31. P. 7338.
16. *Saitow K., Sasaki J.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 10. P. 1.
17. *Patel S.A., Brooks C.L.* // Ibid. 2006. V. 124. P. 204706.
18. *Wallen S.L., Palmer B.J., Garrett B.C., Yonker C.R.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 10. P. 3959.
19. *Chen B., Potoff J.J., Siepmann J.I.* // Ibid. B. 2001. V. 105. № 15. P. 3093.
20. *Martin M.E., Sanchez M.L., Olivares del Valle F.J., Aguilar M.A.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 4. P. 1613.
21. *Tsuchida E.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 1.
22. *Andanson J.-M., Bopp P.A., Soetens J.-C.* // J. Mol. Liq. 2006. V. 129. P. 101.
23. *Wu X., Chen Y., Yamaguchi T.* // J. Mol. Spectr. 2007. V. 246. P. 187.
24. *Dellis D., Chalaris M., Samios J.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 39. P. 18575.
25. *Bai S., Yonker C.R.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 45. P. 8641.
26. *Chalaris M., Samios J.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 7. P. 1161.
27. *Крушталъ С.П.* Структура Н-связанных кластеров в метаноле и воде в суб- и сверхкритическом состоянии: Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2004.
28. *Allen M.P., Tildesley D.J.* // Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon press, 1991. 400 p.
29. *Hansen J.P., McDonald I.R.* // Theory of Simple Liquids. N. Y.: Acad. Press, 1986. 431 p.
30. *Smith W., Forester T.R., Todorov I.T., Leslie M.* // The DL_POLY 2 User Manual. CCLRC Daresbury Laboratory Daresbury. Warrington WA4 4AD. Cheshire. 2006. 304 p.
31. http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.117

ИК-СПЕКТРЫ В МАТРИЦАХ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ
С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ

© 2010 г. Л. В. Серебrenников, Д. И. Давлятшин, А. В. Головкин

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

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

Поступила в редакцию 08.12.2009 г.

Методами ИК-спектроскопии в инертных матрицах и квантовой химии изучены реакции кластеров Ni_n с молекулами воды. Рассчитаны геометрические конфигурации, полные энергии и колебательные частоты всех возможных изомеров $Ni_2(H_2O)$ и $Ni_3(H_2O)$. Для обеих систем найдены основные минимумы и переходные состояния. Показано, что при реакции вода диссоциирует на водород и гидроксил, причем во всех образующихся комплексах водород размещается в мостиковом положении на связи Ni–Ni.

Изучение химических реакций в присутствии малых кластеров переходных металлов представляет несомненный интерес для понимания механизма катализа металлическими поверхностями. В данной работе изучено взаимодействие молекул воды с малыми кластерами никеля. Ранее [1] нами были изучены ИК-спектры матриц из аргона, содержащих кластеры никеля, и было показано, что при определенных условиях формирования матриц в аргоне при 15 К образуется значительное количество Ni_3 со структурой равнобедренного треугольника с характерной системой полос в области 2700 см^{-1} , связанной с электронными переходами из основного состояния X^3B_2 в возбужденные 3B_1 и 3B_2 . В твердом ксеноне при аналогичных условиях, но при температуре подложки 45 К, образуется кластер Ni_n с $n > 3$, для которого наблюдается электронный переход в области 6600 см^{-1} . В данной работе получены спектры матриц из аргона и ксенона, сформированные при тех же условиях, но с добавлением 0.2–0.5% воды.

Система никель – вода ранее изучалась в [2] по ИК-спектрам в матрицах из аргона. Никель испарялся из ячеек Кнудсена, так что его пар состоял в основном из атомов. При этом при низких концентрациях никеля были идентифицированы некоторые полосы продуктов реакции атомов никеля – безбарьерно образовывался $HNiOH$. При высоких концентрациях никеля авторы [2] наблюдали появление новых полос, которые связывались с продуктами реакций кластеров Ni_2 . В результате реакции $Ni_2 + H_2O$ по данным [2] образовывались два продукта – аддукт $Ni_2(H_2O)$ и комплекс HNi_2OH со связью Ni–Ni. Аддукт характеризовался полосой 1575.1 см^{-1} (полоса мономерной воды 1593.2 см^{-1}), а для комплекса HNi_2OH на-

блюдали полосы 3660.5 , 1187.0 , 1134.2 , 662.7 и 593.2 см^{-1} . На основании изотопных сдвигов по кислороду и дейтерию сделан вывод о бициклической структуре комплекса со связью Ni–Ni. В отличие от [2] мы испаряли никель, взрывая никелевую проволоку электрическим импульсом. При этом, как показано в [1], образуются в основном кластеры Ni_n , и таким образом мы изучали систему с начальным составом $Ni_n + H_2O$, причем в наших условиях атомов никеля относительно мало [1], а кластеров Ni_n достаточно для изучения их реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались матрицы двух типов: аргоновые при 15 К и ксеноновые при 45 К. Применяемые методики для формирования матриц подробно описаны в [1]. Спектры матриц из аргона регистрировались на фурье-спектрометре IFS-55 с разрешением 0.5 или 1 см^{-1} в диапазоне $400\text{--}7000\text{ см}^{-1}$. Матрицы из ксенона изучались на спектрометре IFS-113 в том же диапазоне с разрешением 1 или 2 см^{-1} . Для работы в области температур $15\text{--}30\text{ К}$ использовался гелиевый микрохолодильник с замкнутым циклом (криотип) типа CS-202, для работы с ксеноном при $45\text{--}78\text{ К}$ – криостат на твердом азоте собственной конструкции [3]. Для интерпретации спектров использованы результаты квантово-химических расчетов и анализ температурных, временных и концентрационных зависимостей спектров.

Кластеры никеля образовывались при взрывном испарении никелевых проволочек диаметром 0.05 мм , расположенных на расстоянии 5 см от поверхности оптической подложки. Конструкция системы позволяла за один эксперимент взо-

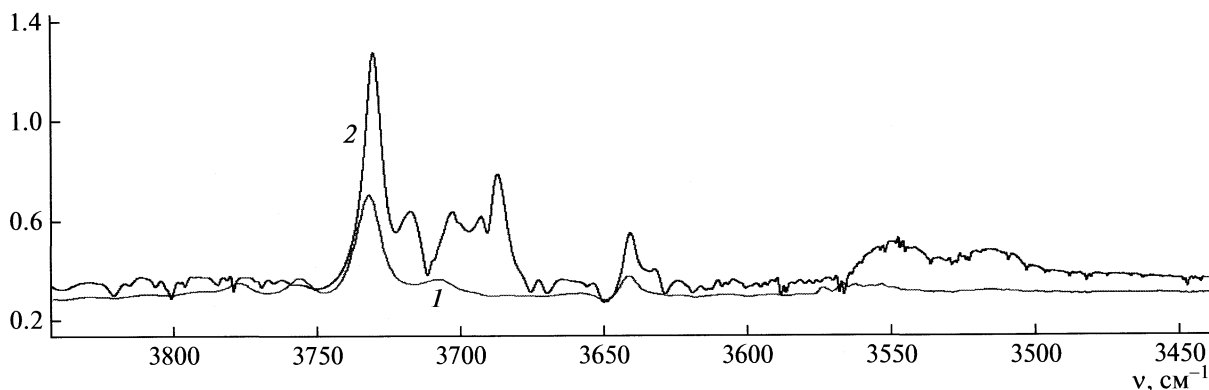


Рис. 1. Спектры в области валентных колебаний воды: 1 — спектр воды в матрице из аргона, 2 — то же с добавлением кластеров никеля.

рвать до 10 проволочек. При распылении одной проволочки в матрицу попадает $\sim 10^{-5}$ г металлического никеля (оценка сделана по геометрии испарителя), что соответствует среднему разбавлению по инертному газу $\sim 1 : 10^4$. Как показано в [1], при этих условиях в матрицах имеются как атомы никеля, так и малые кластеры, причем присутствие Ni_n ($n = 3, 4$) может контролироваться по полосе в области 2710 см^{-1} в матрицах из аргона и 6600 см^{-1} в матрицах из ксенона.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для расчетов электронных энергий, равновесных геометрических структур и колебательных частот комплексов молекулы воды с малыми кластерами никеля использован пакет JAGUAR [4]. Расчеты проведены методом функционала плотности с псевдопотенциалами [5, 6] на атомах никеля и кислорода и встроенными согласованными базисами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектрах матриц из аргона, помимо полос тримера никеля, мономерной и полимерной воды и диоксида углерода, в области валентных колебаний O—H зарегистрированы полосы 3717 , 3693 и 3687 см^{-1} . В средней ИК-области наблюдались две интенсивных полосы 1409 и 975 см^{-1} , ряд относительно слабых полос в диапазоне 1000 – 1300 см^{-1} (1303 , 1278 , 1266 , 1251 , 1230 , 1215 , 1207 , 1188 , 1182 , 1129 , 1051 , 1045 и 1029), а также 919 , 871 , 842 , 731 , 667 и 655 см^{-1} (см. рис. 1 и 2). В матрицах из ксенона в спектрах одновременно с полосой 6600 см^{-1} наблюдалось уширение полосы воды в области 3680 см^{-1} , а также появлялись слабые по-

лосы 1388 , 1346 , 1253 , 1214 , 1155 , 1076 , 985 , 860 , 794 , 732 и 656 см^{-1} . Все полосы были заметно шире, а общая интенсивность полос продуктов реакции меньше, чем в аргоне.

Поскольку спектры в матрицах из аргона были существенно контрастнее, чем в ксеноне, за основу обсуждения будут приняты именно они. Основные их особенности перечислены ниже.

1. Отсутствуют полосы, которые можно было бы связать с концевыми колебаниями концевых связей Ni—H. Это свидетельствует о малом содержании в газовой фазе атомов никеля и соответственно об отсутствии в спектрах полос продукта их реакции $HNiOH$. В работе [1] при проведении реакции кластеров никеля, получаемых при взрывном испарении никелевых проволочек, с молекулами закиси азота наблюдали полосу монооксида никеля, но ее интенсивность была крайне низкой. Поэтому такое заключение соответствует ранее проведенным экспериментам.

2. Полосы, наблюдавшиеся в [2] для продуктов реакции $Ni_2 + H_2O$, присутствуют в наших спектрах, но заметно менее интенсивны по сравнению с полосами 1409 и 975 см^{-1} , которые в [2] не наблюдались. Это указывает на то, что кластеры Ni_2 не являются основными составляющими газовой фазы, их там относительно мало.

3. Основные полосы продуктов реакции в нашем спектре — 1409 и 975 см^{-1} , которые всегда присутствуют вместе с полосами в области 2600 – 2800 см^{-1} , отнесенными в [1] к переходам Ni_3 .

4. В области 600 – 700 см^{-1} , где по данным расчетов должны наблюдаться частоты —Ni—O—, также наблюдаются довольно интенсивные полосы.

5. В области колебаний —O—H наблюдаются три полосы продуктов реакции, что указывает на

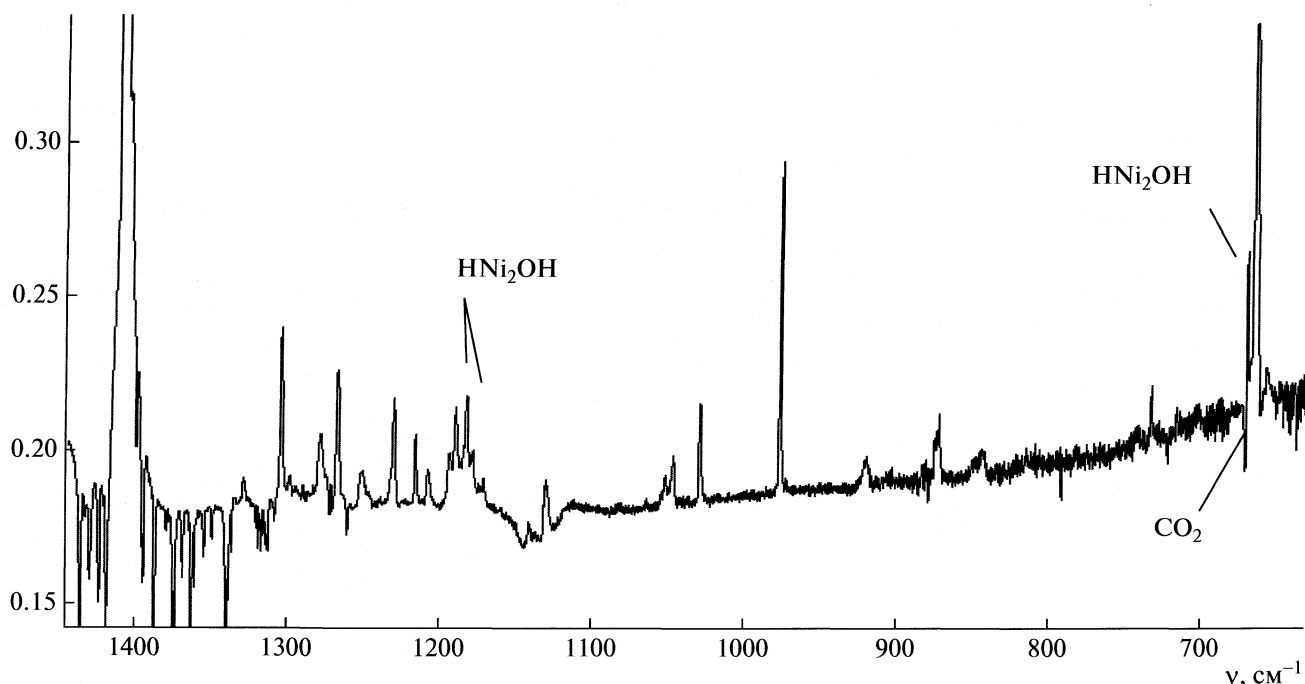


Рис. 2. Спектр системы $Ni_n + H_2O$ в области $600-150\text{ см}^{-1}$. Стрелками показаны полосы, наблюдавшиеся в работе [2].

сосуществование нескольких комплексов, имеющих в своей структуре гидроксильный фрагмент.

Расчеты выполнялись для всех возможных изомеров в системах $Ni-H_2O$, Ni_2-H_2O и Ni_3-H_2O (табл. 1, 2). Результаты расчетов показали, что комплексы ди- и триникеля имеют в основном состоянии мультиплетность 3.

Геометрические параметры и полные энергии основных изомеров комплексов ди- и триникеля и соответствующих переходных состояний приведены на рис. 3, 4.

Из проведенных расчетов следует, что при проведении матричной реакции кластеров Ni_2 с молекулами воды в матрицах можно ожидать образования трех изомеров $(Ni_2)OH_2$. Из трех структур (1, 2 и 3) на рис. 3 комплекс 3, состоящий из молекулы воды, координированной Ni_2 таким образом, что угол $Ni-Ni-O$ составляет 180° , имеет самую высокую полную энергию — на 3.3 ккал/моль выше уровня основного изомера 1 и на 2.1 ккал/моль выше уровня 2. Барьер образования 3 из 1 составляет ~ 25 ккал/моль. В расчете не было обнаружено минимума для бициклической структуры, предположенной в работе [2]. Изомер с расположением гидроксила на связи $Ni-Ni$ и концевым водородом выше по энергии на 1.1 ккал/моль, причем высота барьера между этими минимумами лишь ~ 7 ккал/моль. Понижение полной энергии при образовании комплексов воды и диникеля весьма значительно, оно достигает ~ 50 ккал/моль, т.е. исходное состояние выше по энергии, чем все

барьеры между изомерами $(Ni_2)OH_2$. Поэтому можно ожидать, что при использованных условиях формирования матриц в процессе осаждения кластеров Ni_2 совместно с водой и инертным газом в первый момент будут образовываться два низших по энергии изомера, а при длительной выдержке матриц при постоянной температуре может наблюдаться рост и полос комплекса Ni_2OH_2 . Три полосы спектра совпадают с полосами, отнесенными в [2] к HNi_2OH , что указывает на присутствие этой молекулы.

Однако расчет дает для обоих изомеров HNi_2OH по две полосы в средней ИК-области, относящихся к колебаниям мостикового водорода. В зависимости от используемого варианта расчета, одна из этих полос лежит в диапазоне $1400-1600\text{ см}^{-1}$, вторая (для изомера с концевым положением фрагмента OH) — в области $900-1250\text{ см}^{-1}$, а для изомера с мостиковым OH еще существенно ниже — в области $500-700\text{ см}^{-1}$. В той же области лежат полосы $Ni-O$. Поэтому можно предположить, что полосы 1187.0 , 1134.2 , 662.7 и 593.2 см^{-1} в работе [2], так же как и соответствующие им полосы в нашей работе, относятся к двум изомерам HNi_2OH 1 и 2. При этом полосы в диапазоне $1400-1600\text{ см}^{-1}$ маскируются полосами воды или очень слабы.

Для системы $Ni_3 + H_2O$ на поверхности потенциальной энергии также найдено три основных минимума. Самому нижнему по энергии соответствует структура 5, в которой и водород, и гидрок-

Таблица 1. Основные результаты расчетов систем Ni_n + H₂O

Система	-E ₀ , а.е.	Геометрия, Å		Основные частоты, см ⁻¹	
		R (Ni-H)	R (Ni-O)	v (Ni-H)	v (Ni-O)
³ Ni + H ₂ O	188.12861				
Ni-OH ₂ триплет	188.16900		2.080		286
Ni-OH ₂ синглет	188.14133		1.868		483
HNiOH триплет	188.18020	1.525	1.762	1890	687
HNiOH синглет	188.15213	1.432	1.729	2086	698
³ Ni ₂ + H ₂ O	359.05943				
(3) Ni ₂ OH ₂ триплет	359.13849		2.037		348
Ni ₂ OH ₂ синглет	359.06661		2.019		367
(1) HNi ₂ OH триплет	359.14404	1.609, 1.626	1.767	1511, 1224	670
HNi ₂ OH синглет	359.08667	1.510, 1.744	1.747	1750, 1023	676
(1) HONi ₂ H триплет	359.14217	1.486	1.912, 1.889	1892	608, 511
HONi ₂ H синглет	359.0630	1.462	1.935, 2.022		
³ Ni ₃ + H ₂ O	530.02137				
(6) Ni ₃ OH ₂ триплет	530.07891		2.017		354
Ni ₃ OH ₂ синглет	530.01604		2.004		367
	529.97928		1.987		395
(4) HNi ₃ OH триплет	530.09091	1.631, 1.640	1.775	1393, 1151	660
HNi ₃ OH синглет	530.02852	1.528, 1.607	1.773	1588, 1265	654
(5) H(Ni ₃)OH трипл.	530.10773	1.812, 1.558	1.994, 1.894	1624, 566	527, 333

* Минимум найден с использованием мягкого критерия сходимости.

сил расположены на связях Ni-Ni, причем длина этой связи увеличивается по сравнению с комплексами **4** и **6** без мостикового гидроксидла. Изомер **4** с мостиковым водородом и концевым гидроксидом выше по энергии на 4 ккал/моль, а комплекс Ni₃OH₂ — выше на 17.4 ккал/моль. При этом барьер между низшими структурами **4** и **5** практически отсутствует, а барьер разрыва связи в молекуле воды составляет 18.6 ккал/моль. Энергия образования комплексов из свободных молекул триникеля и воды примерно такая же, как и для диникеля, т.е. ~50 ккал/моль. Таким образом, при проведении матричной реакции Ni₃ с молекулой воды, так же как для Ni₂, на первой стадии можно ожидать образования низших по энергии изомеров, а при медленной реакции в объеме матрицы возможно образование и комплекса Ni₃OH₂. В спектре самыми интенсивными являются полосы 1409 и 975 см⁻¹, которые отнесены

нами к колебаниям мостиковых атомов водорода в комплексах HNi₃OH. Судя по интенсивности этих полос, HNi₃OH — основной продукт реакции в матрицах из аргона.

Таблица 2. Параметры седловых точек

Точка	-E ₀ , а.е.	-v, см ⁻¹
(1)-(2)	359.130625	151
(1)-(3)	359.086288	925
(6)-(4) (TS1)	530.047385	1133
(5)-(4) (TS2)	530.047385	401
(6)-(4) (TS3)	529.977734	1038

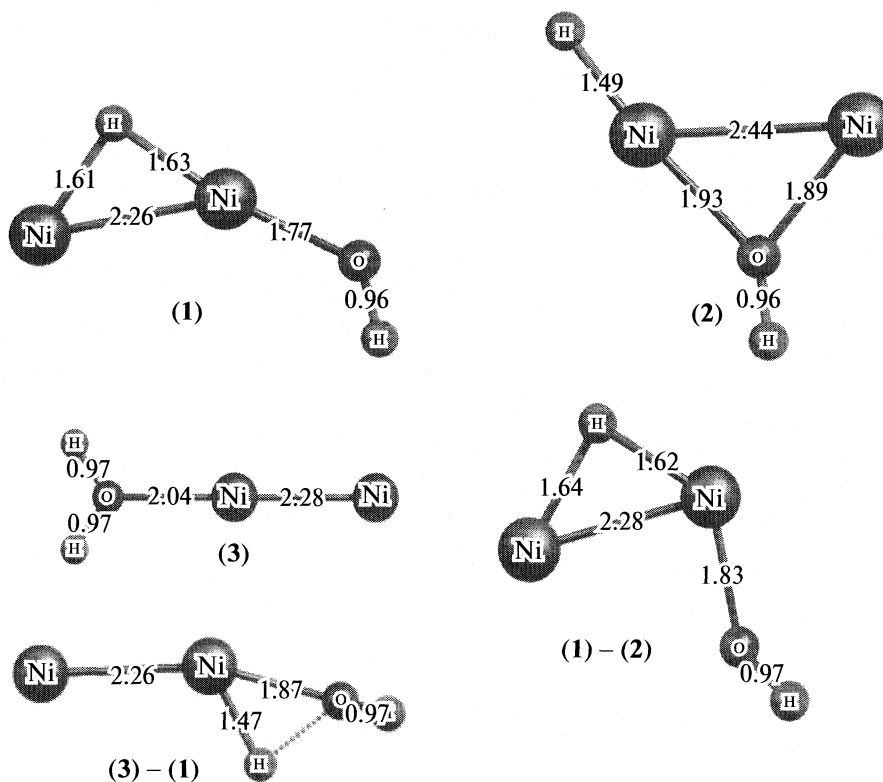


Рис. 3. Структуры и расчетные полные энергии, соответствующие основным минимумам и седловым точкам на ППЭ системы $\text{Ni}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Обозначения соответствуют табл.

Следует заметить, что прямое сопоставление расчетных гармонических частот колебаний комплексов HNi_nOH и HONi_nH с экспериментом не вполне корректно из-за сложного характера поверхности потенциальной энергии вблизи соответствующих минимумов. Это видно хотя бы из того, что седловая точка для перехода между нижними по энергии изомерами Ni_3OH_2 найдена при геометрии, весьма близкой к геометрии минимума HNi_3OH . Тем не менее, из расчетов можно заключить, что для комплексов HNi_3OH , так же как и для HNi_2OH , в области $500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ должны наблюдаться по две интенсивные полосы мостиковых атомов водорода для каждого из этих изомеров, а также полосы Ni-O в области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и O-H в области $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые в спектре интенсивные полосы лучше согласуются с расчетными для изомера HNi_3OH 4, хотя не исключено, что имеются еще полосы в области $1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, маскируемые полосами мономерной и полимерной воды и связанные с $\text{H}(\text{Ni})_3\text{OH}$ 5.

Ряд слабых полос в диапазоне $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, скорее всего, также связан с колебаниями мостиковых атомов водорода в комплексах $\text{Ni}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ различного состава и строения.

В спектрах матриц из ксенона основные полосы продуктов реакции наблюдаются в том же диапазоне, что и в матрицах из аргона, причем некоторые из них имеют весьма близкие частоты, а некоторые заметно сдвинуты. Общее количество полос в матрицах из ксенона заметно меньше. Это объясняется преобладанием в ксеноне кластеров Ni_n с $n > 3$ [1]. Соответственно полосы в диапазоне $700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, по-видимому, относятся к комплексам HNi_nOH ($n > 3$).

Таким образом, из рассмотрения расчетных данных и ИК-спектров можно с уверенностью заключить, что при реакции кластеров Ni_2 и Ni_3 с водой образуются комплексы, содержащие исключительно мостиковые атомы водорода и не содержащие концевых Ni-H , т.е. молекула воды на этих кластерах диссоциирует на водород и гидроксил практически полностью.

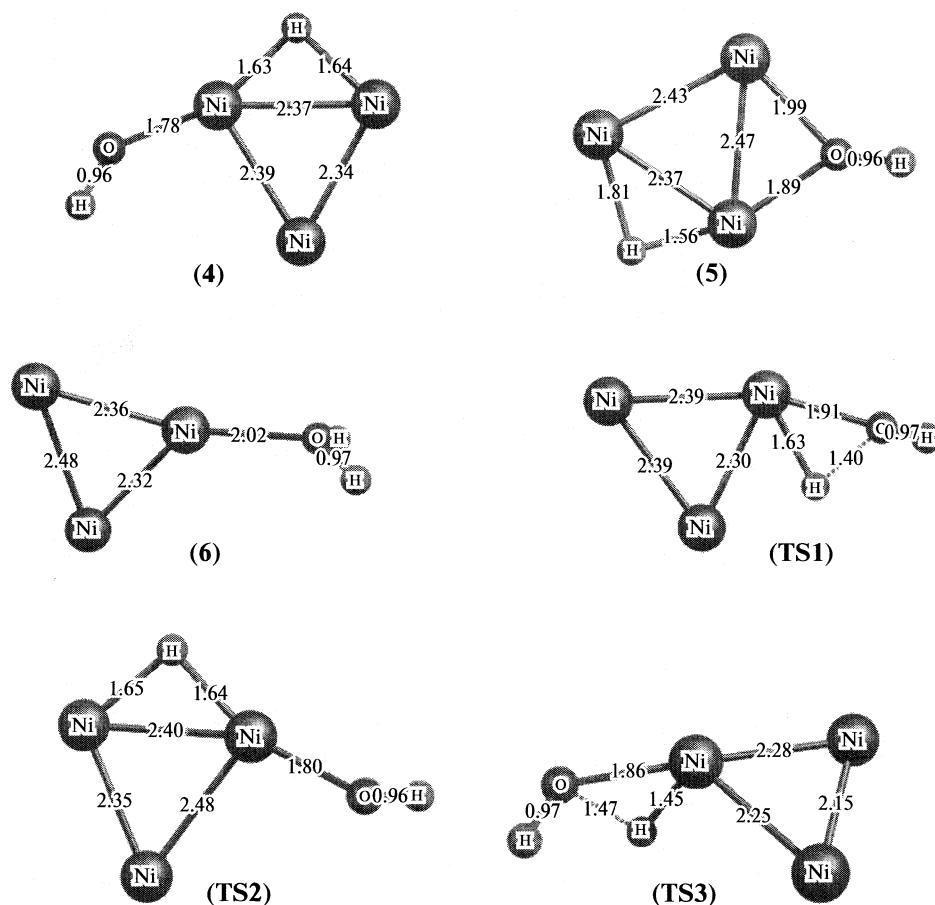


Рис. 4. Структуры и расчетные полные энергии, соответствующие основным минимумам и седловым точкам на ППЭ системы $\text{Ni}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Обозначения соответствуют табл.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давлятин Д.И., Головкин А.В., Серебrenников Л.В. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. С. 12.
2. Park M.A., Thesis Ph.D. Rice University, 1988. P. 126–160.
3. Головкин А.В., Уваров Н.А., Серебrenников Л.В., Шевельков В.Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 243.
4. Jaguar 3.5 (Schrodinger Inc., Portland. Oregon, 1998).
5. Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al. // Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 1431.
6. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 866.

МУЛЬТИПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ КАТИОННОГО АНАЛИЗА

© 2010 г. Е. В. Луковская*, А. А. Бобылева*, А. А. Мизерев*, О. А. Федорова*,
Ю. В. Федоров**, А. А. Моисеева*, А. В. Анисимов*

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

**Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: lukov@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.

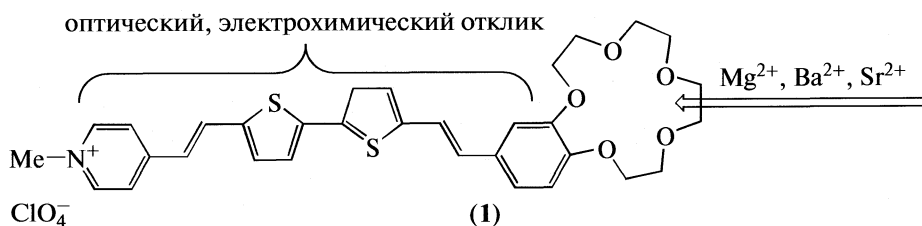
Синтезирован краунсодержащий битиофен с N-метил-4-винилпиридиниевым и стирильным заместителями, проявляющий свойства мультипараметрического сенсора, который можно использовать при оптической и электрохимической детекции катионов щелочно-земельных металлов.

Молекулярные сенсоры в настоящее время привлекают большое внимание исследователей в связи с разработкой эффективных методов мониторинга окружающей среды и проблемами разработки новых методов биохимического анализа [1–3]. Интенсивно изучаются сенсорные возможности функциональных производных олиго- и политиофенов. Политиофены, имеющие ионофорные фрагменты, например краун-эфиры, способны изменять электрохимические характеристики при взаимодействии с органическими и неорганическими катионами [4–8]. В литературе описаны примеры краунсодержащих политиофеновых производных, которые при связывании с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов показывают значительный оптический отклик [9–11].

Особый интерес представляют соединения, которые можно использовать для детектирования катионов металлов с применением нескольких аналитических методов. Среди политиофеновых производных описано только несколько мультипараметрических сенсоров. Так, синтезирован и изучен политиофен, содержащий в своем составе полиоксиэтиленовую цепь, которая капсулирует катион металла с образованием псевдомакроциклического комплекса [12]. Данная система демонстрирует как оптический, так и электрохимический отклик на присутствие катиона металла в реакционной смеси. Подобные свойства при взаимодействии с катионами щелочных металлов проявляют би- и тритиофены, аннелированные по положениям 3,4-тиофенового кольца 18-кра-

ун-6-эфиром, а также и полученные на их основе полимеры при больших концентрациях соответствующих солей [13]. Синтезированы дитиаоксакраун-аннелированные тетра- и гексатиофены с олигооксиэтиленовыми цепочками различной длины, комплексообразование которых со щелочно-земельными металлами подтверждено данными оптической спектроскопии и циклической вольтамперометрии [14]. На основе тритиофена получены также 3,3'-дитиаоксакраун-эфиры, один из которых может быть как оптическим, так и электрохимическим сенсором на ионы Pb^{2+} [15].

Нами обнаружено, что краунсодержащие моно- и дистрилтиофеновые замещенные изменяют оптические и электрохимические характеристики в присутствии катионов щелочных металлов [16]. В настоящей работе мы синтезировали и исследовали краунсодержащее тиофеновое производное, проявляющее оптический и электрохимический отклик на комплексообразование с катионами щелочно-земельных металлов. Исследованное соединение **1** имеет протяженную хромофорную систему, на концах которой располагаются донорная краун-эфирная группа и акцепторный N-метилпиридиниевый фрагмент. В спектре поглощения этого соединения наблюдается интенсивная длинноволновая полоса в видимом диапазоне, обусловленная переносом заряда от донорной части к акцепторной при фотовозбуждении. Для обеспечения хороших электрохимических характеристик в состав молекулы введены два тиофеновых фрагмента.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker Avance-400” с рабочими частотами 400.13 и 100 МГц соответственно. Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д., а константы спин-спиновой взаимодействия (j) – с точностью до 0.1 Гц. ЭСП измеряли на спектрофотометрах “Varian Cary-50”, “Spectrum M-40”, соединенных с компьютером, а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре “FluoroLog (Jobin Yvon)” при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Квантовые выходы флуоресценции определяли для насыщенных воздухом ацетонитрильных растворов при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ по отношению к родамину 6G в этаноле ($\varphi_F = 0.94$). Использовали длину возбуждающего света 490 нм. Для расчета квантовых выходов использовали нескорректированные спектры флуоресценции.

Контроль за ходом реакции и чистотой выделенных продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках Kieselgel 60 F₂₅₄ (“Merck”). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Kieselgel 200–600 нм (“Merck”). Элементный анализ был проведен в лаборатории органического анализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Для электрохимических исследований использовали потенциостат ПИ-50-1.1, подключенный к программатору ПР-8. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный ($d = 2$ мм), фоновый электролит – 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 в CH_3CN , электрод сравнения – $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), вспомогательный электрод – платиновая пластина. Поверхность рабочего электрода полировали порошком оксида алюминия с размером частиц менее 10 мкм (Sigma-Aldrich). При исследовании методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) скорость развертки потенциала 200 мВ/с, при исследовании методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) – 20 мВ/с. Потенциалы приведены с учетом iR -компенсации. Число переносимых электронов в редокс-процессах определяли сравнением величины предельного тока волны в опытах на ВДЭ с током одноэлектронного окисления ферроцена, взятого в равной концентрации. Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона: образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. Использовали CH_3CN марки “для электрохимии” (Sigma-Aldrich).

Определение констант устойчивости соединения **1** с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ проводили с помощью метода спектрофотометрического титрования. Отношение перхлората металла к **1** варьировали путем добавления аликвот раствора соответствующей соли известной концентрации в ацетонитриле к раствору **1** с известной концентрацией. Набор спектров поглощения, записанных после каждого добавления соли, использовали для расчета констант устойчивости комплексов с помо-

щью программы SPECFIT/32TM. При этом принимали во внимание следующие два равновесия:



Синтез 1-метил-4-((E)-2-{5'[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-15-ил)винил]-2,2'-бифиенил-5-ил}винил)пиридин перхлората (1). Смесь 50 мг (0.09 ммоль) соединения **2**, полученного по методу [17], и 34 мг (0.27 ммоль) диметилсульфата в 5 мл безводного этилацетата кипятили 3 ч. Отфильтровали темно-коричневый осадок, промыли этилацетатом. Осадок растворили в 10 мл MeOH, по каплям добавили 9 мг (0.09 ммоль) 70%-ной хлорной кислоты. Выпавший осадок отфильтровали, промыли MeOH, перекристаллизовали из смеси MeOH : $\text{CH}_3\text{CN} = 6 : 1$. Получили 40 мг (65%) темно-коричневого перхлората **1**. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м.д.; J , Гц): 3.66 (м, 8H, H(5, 6, 8, 9)), 3.81 (м, 4H, H(3, 11)), 4.11 (м, 4H, H(2, 12)), 4.16 (с, 3H, CH_3N^+), 6.91 (д, 1H, $^3J = 8.1$, H(17)), 6.93 (д, 1H, $^3J = 16.2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.00 (д, 1H, $^3J = 15.9$, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.06 (д, 1H, $^3J = 8.1$, H(16)), 7.07 (д, 1H, $^3J = 4.0$, H(Th)), 7.11 (с, 1H, H(14)), 7.20 (д, 1H, $^3J = 16.2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.28 (дд, 2H, 3.8, $^3J = 3.7$, H(Th)), 7.38 (д, 1H, $^3J = 4.0$, H(Th)), 7.84 (д, 2H, $^3J = 6.8$, H(Py)), 7.89 (д, 1H, $^3J = 16.2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 8.36 (д, 2H, $^3J = 6.8$, H(Py)). Найдено, %: C 56.78, H 5.00; $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{ClNO}_9\text{S}_2$. Вычислено, %: C 56.84, H 5.07.

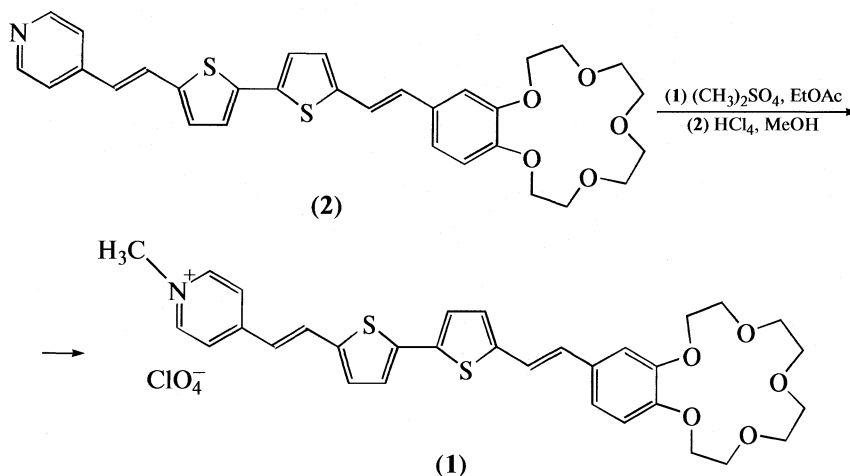
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования комплексообразования соединения **1** были выбраны перхлораты щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), имеющие высокое сродство к кислородсодержащим краун-эфирам в ацетонитриле. Из-за большого различия в радиусах катионов ($\text{Mg}^{2+} - 0.74 \text{ \AA}$, $\text{Sr}^{2+} - 1.20 \text{ \AA}$, $\text{Ba}^{2+} - 1.38 \text{ \AA}$) можно было ожидать образование различных по составу и структуре комплексов.

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости комплексов **1** и **2** с перхлоратами Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в ацетонитриле при 20°C

Комплекс	$\lg K_{11}$	$\lg K_{21}$	$\lg K_{12}$
1 + Mg^{2+}	4.7 ± 0.1	–	–
1 + Sr^{2+}	5.1 ± 0.2	10.8 ± 0.3	–
1 + Ba^{2+}	5.2 ± 0.2	10.5 ± 0.3	–
2 + Mg^{2+} [17]	5.07 ± 0.12	–	8.33 ± 0.1
2 + Ba^{2+} [17]	5.39 ± 0.19	10.03 ± 0.48	7.55 ± 0.22

Соединение **1** было получено кватернизацией соответствующего основания **2** диметилсульфатом



перхлорат соли **1** был получен реакцией с хлорной кислотой. Соединение **2** было ранее нами подробно изучено [17], в данной статье проведен сравнительный анализ **1** и **2**.

Комплексообразование лиганда **1** с катионами металлов было изучено с использованием методов электрохимии и УФ-спектроскопии.

Соединение **1** в ацетонитрильном растворе имеет интенсивную длинноволновую полосу поглощения с максимумом 476 нм, которая смещается гипсохромно на 8–10 нм при добавлении перхлоратов Mg^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} , что свидетельствует о комплексообразовании соответствующих катионов по краун-эфирному фрагменту соединения **1**. Спектры поглощения **1**, полученные при различных концентрациях соли металла, были проанализированы с помощью программы SPECFIT/32™, рассчитанные константы устойчивости соответствующих комплексов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, соединение **1** образует с катионами магния только комплекс состава 1 : 1, в то время как с катионами бария и стронция, диаметр которых превышает размер полости краун-эфира, как комплексы 1 : 1, так и комплексы сэндвичевого типа состава 2 : 1. Отметим, что устойчивость комплексов соединения **1** с катионами магния и бария состава 1 : 1 немного ниже устойчивости аналогичных комплексов его аналога **2**. Это связано с тем, что появление положительного заряда на атоме азота в **1** приводит к перераспределению электронной плотности, уменьшая ее на краун-эфирном фрагменте и снижая комплексообразующую способность последнего.

Квантовые выходы флуоресценции свободного лиганда **1** (10^{-5} М в ацетонитриле) и его комплексов с перхлоратами Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} преиму-

щественного состава 1 : 1, полученных при 50-кратном избытке солей при 20°C, представлены ниже:

Соединение	1	1 · Ba^{2+}	1 · Sr^{2+}	1 · Mg^{2+}
$\Phi_{\text{флуор}}$	0.014	0.057	0.075	0.10

Как следует из приведённых данных, квантовый выход флуоресценции возрастает в 4–7 раз при образовании комплексов **1** с перхлоратами Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} состава 1 : 1. Следует отметить, что по данным, полученным ранее [17], для соединения **2** разгорание флуоресценции при связывании катионов щелочно-земельных металлов очень незначительно.

Катионсвязывающие свойства лиганда **1** с катионами щелочно-земельных металлов были исследованы также методом ЦВА в CH_3CN на фоне 0.1 М Bu_4NClO_4 . При изучении электрохимического отклика на присутствие катионов их концентрацию варьировали от 0 до 10 эквивалентов катиона на 1 эквивалент лиганда. В табл. 2 приведены значения потенциалов окисления и восстановления при соотношениях лиганд:соль, для которых были получены максимальные сдвиги значений потенциалов. Дальнейшее увеличение концентрации солей металлов практически не влияло на потенциалы окисления и восстановления.

Добавление перхлоратов Mg^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} к соединению **1** приводило к анодному сдвигу потенциалов как пиков окисления, так и пиков восстановления (табл. 2). Однако электрохимический отклик соединения **1** на комплексообразование с перхлоратами щелочно-земельных металлов оказался слабее соответствующего отклика соединения **2** (некватернизованный аналог соединения **1**), для которого максимальный анодный сдвиг потенциала первого катодного пика составляет

300 мВ, тогда как аналогичный сдвиг потенциала для соединения **1** равен 40 мВ. Это связано, по-видимому, со снижением комплексообразующей способности соединения **1** по сравнению с **2** в связи с понижением электронной плотности на краун-эфирном фрагменте вследствие внутримолекулярного переноса заряда от этого заместителя к пиридиниевому.

Необходимо отметить, что величина сдвига второго катодного пика соединения **1** при комплексообразовании (130–160 мВ) превышает сдвиг первого пика и максимальна для катионов Mg^{2+} . По-видимому, полученный на первой одноэлектронной стадии восстановления нейтральный радикал [18] обладает большей катионсвязывающей способностью вследствие большей электронной плотности на его краун-эфирном фрагменте, что и приводит к большему сдвигу второго пика восстановления.

Следует отметить, что для соединения **1** в присутствии перхлоратов Ba^{2+} и Sr^{2+} максимальный сдвиг потенциала наблюдался при соотношении лиганд:соль, равном 2 : 1, в то время как для перхлората Mg^{2+} — при соотношении 1 : 1. При увеличении концентрации солей сверх указанных соотношений на вольтамперограмме обнаруживался пик восстановления свободной соли при потенциалах, указанных в табл. 2. Это может свидетельствовать о преимущественном образовании комплексов **1** с катионами Ba^{2+} и Sr^{2+} состава 2 : 1, а с катионами Mg^{2+} — состава 1 : 1.

Таким образом, соединение **1** представляет собой мультипараметрический сенсор, который можно использовать при оптической и электрохимической детекции катионов. Сравнительный анализ соединений **1** и **2** показал, что заряженный краситель **1** имеет более низкие константы устойчивости комплексов, а также меньшие значения изменений электрохимических характеристик, наблюдаемые при комплексообразовании. Однако соединение **1** имеет яркую полосу поглощения в видимой части спектра, что облегчает визуальное наблюдение за процессом комплексообразования. Кроме того, разгорание флуоресценции при комплексообразовании, обнаруженное для соединения **1**, значительное, в то время как изменение флуоресценции соединения **2** при добавлении солей металлов в раствор практически отсутствует.

Данное исследование позволяет понять принципы построения мультипараметрических сенсоров, демонстрирующих значительные изменения оптических и электрохимических свойств и являющихся перспективными для проведения ионного анализа с использованием двух различных методов.

Таблица 2. Электрохимические потенциалы (отн. Ag/AgCl/KCl (нас.)) исследованных соединений в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на стеклоуглеродном электроде (скорость сканирования потенциала 200 мВ s^{-1})

Соединение	$-E_{восст}, В$	$\Delta E_{восст}, мВ$ (сдвиг)	$E_{окисл}, В$	$\Delta E, мВ$ (сдвиг)
1	0.85 (обр., 1e)		0.91 (необр., 2e)	
	1.97 (обр.)		1.47	
	2.51			
$I_2 + Ba^{2+}$	0.81	40	0.94 (необр.)	30
	1.84	130	1.48	
	2.50			
$I_2 + Sr^{2+}$	0.81	40	0.94 (необр.)	30
	1.83	140	1.48	
	2.50			
1 + Mg^{2+}	0.81	40	0.95 (необр.)	40
	1.81	160	1.49	
	2.49			
$Ba(ClO_4)_2$	2.14			
$Sr(ClO_4)_2$	2.09			
$Mg(ClO_4)_2$	2.06			

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00724).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 1515.
2. *Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C.* // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 8551.
3. *Anslyn E.V.* // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 687.
4. *Bauerle P., Scheib S.* // Acta Polymer. 1995. V. 46. P. 124.
5. *Miyazaki Y., Yamamoto T.* // Synthetic Metals. 1995. V. 69. P. 318.
6. *Yamamoto T., Omote M., Miyazaki Y. et al.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7158.
7. *Scheib S., Bauerle P.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 2139.
8. *Fabre B., Martec P., Simonet J.* // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 485. P. 94.

9. Marsella M.J., Swager T.M. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 12214.
10. Bernier S., Garreau S., Bera-Aberem M. et al. // Ibid. 2002. V. 124. P. 12463.
11. Boldea A., Levesque I., Leclerc M. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 2133.
12. Perepichka I.M., Besbes M., Levillain E. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 449.
13. Berlin A., Zotti G., Zecchin S. et al. // Synthetic Metals. 2002. V. 131. P. 149.
14. Joussetme B., Blanchard P., Levillain E. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 1363.
15. Demeter D., Blanchard Ph., Allain M. et al. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 5285.
16. Lukovskaya E., Bobyl'ova A., Fedorova O. et al. // Synthetic Metals. 2007. V. 136. P. 885.
17. Fedorova O., Lukovskaya E., Mizerev A. et al. // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23. P. 246.
18. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974. 272 с.

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИНДИЯ В ВАКУУМЕ

© 2010 г. О. Г. Ашхотов, Д. А. Крымшожалова, И. Б. Ашхотова

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

E-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.01.2010 г.

С помощью электронной оже-спектроскопии изучена электронно-стимулированная адсорбция из остаточной сверхвысоковакуумной среды на атомарно-чистой поверхности индия. Установлено, что в отсутствие облучения поверхности индия электронным пучком адсорбционные процессы проявляются намного слабее или практически отсутствуют, при электронной стимуляции значительно возрастает скорость адсорбции. Показано, что электронное облучение приводит к диссоциации адсорбата, вследствие чего на поверхности индия образуется углеродный слой. Сделан вывод, что при моделировании процесса электронно-стимулированной адсорбции следует учитывать не только электронное возбуждение и/или диссоциацию молекул в газовой фазе над поверхностью, но и возбуждение поверхностных частиц или дефектов самого адсорбента.

Известно [1], что ускоренные электроны стимулируют процессы адсорбции и десорбции компонентов из газовой фазы на поверхности твердых тел. Эти эффекты изучаются достаточно интенсивно для различных газов [1], но практически отсутствуют данные об электронно-стимулированных процессах для остаточной газовой среды, полученных вакуумными системами различных типов. Между тем известно [1], что облучение электронами внутренней поверхности элементов высоко- и сверхвысоковакуумных систем и приборов стимулирует поверхностные изменения, влияющие на их работу как положительно, так и отрицательно.

В настоящей работе с помощью электронной оже-спектроскопии изучались электронно-стимулированная адсорбция (ЭСА) из остаточной сверхвысоковакуумной среды на атомарно-чистой поверхности индия (99.999 ат. %) при комнатной температуре и остаточном давлении $p_0 = 10^{-6}$ Па, полученном безмаслянными (цеолитовый + магниторазрядный) насосами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника электронов для стимуляции адсорбции из остаточной газовой среды использовали электронный зонд ($E = 1800$ эВ, 1 мкА/мм²), предназначенный для возбуждения вторичной электронной эмиссии. Состав остаточной среды рабочей камеры оже-спектрометра характеризовался спектром масс (полученным на масс-спектрометре ИПДО-2), в котором присутствовали пики водорода, азота, кислорода, CO₂ и незначительный пик воды.

Образец индия вырезали скальпелем размером $8 \times 8 \times 0.5$ мм и после загрузки в камеру спектрометра поверхности (энергоанализатор “цилиндрическое зеркало” [2]), подвергали ионной бомбардировке в течение 60 мин (1 мкА на 0.5 см², $E = 600$ эВ, Ar⁺) с целью удаления атомов, появившихся на поверхности в результате контакта с инструментом и атмосферой. На рис. 1 приведены оже-спектры, полученные сразу после загрузки образца в камеру оже-спектрометра и после ионной обработки. В спектре 1 присутствует пик

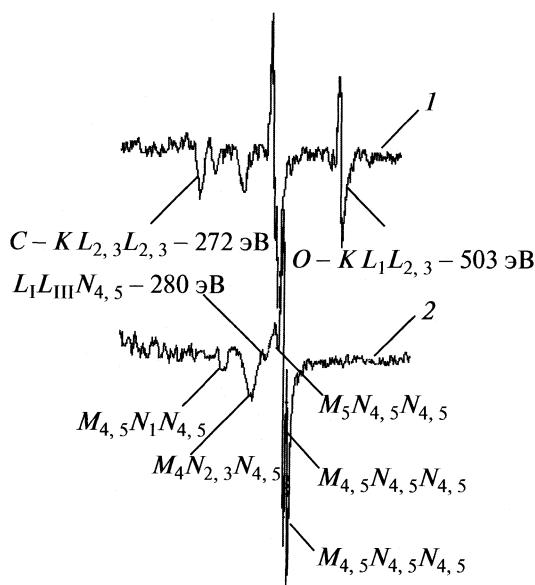


Рис. 1. Оже-спектры поверхности индия до (1) и после (2) ионной очистки ($E = 600$ эВ, 2 мкА/см², Ar⁺).

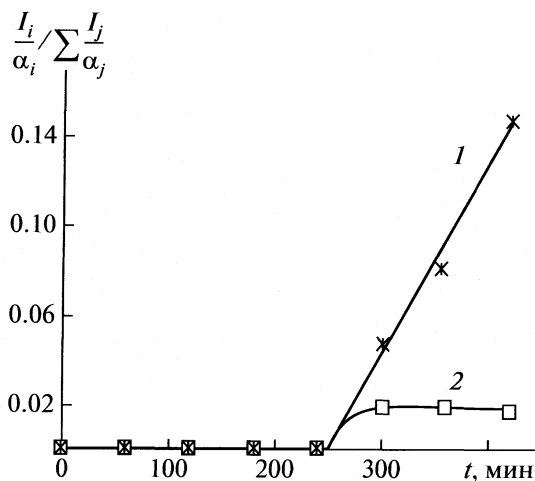


Рис. 2. Приведенные амплитуды оже-пиков углерода и кислорода в зависимости от времени выдержки в вакууме 1×10^{-6} Па; 1 – углерод, 2 – кислород.

углерода, появление которого обусловлено, в основном, контактом с инструментом, используемым при приготовлении образца, так как его амплитуда зависит от того, насколько чисто выполнена процедура приготовления образца. Как видно из рис. 1, после ионной бомбардировки оже-спектр индия состоит из пиков, обусловленных следующими оже-переходами: $M_{4.5}N_1N_{4.5} - 298$ эВ, $M_4N_{2.3}N_{4.5} - 344$ эВ, $L_1L_{III}N_{4.5} - 380$ эВ, $M_5N_{4.5}N_{4.5} - 392$ эВ, $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5} - 404$ эВ, $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5} - 410$ эВ. При идентификации указанных оже-пиков использовались данные для энергетических уровней первичной и вторичной вакансий для индия из [3].

Дублет оже-пиков индия $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5} - 404, 410$ эВ в спектре, полученном после загрузки образца в камеру спектрометра, смещен на 2 эВ в сторону меньших энергий по сравнению с энергетическим положением тех же пиков в спектре после очистки, что можно объяснить деформацией энергетических оболочек атомов индия, обусловленной наличием оксидного слоя на поверхности, появившегося в результате контакта с атмосферой. Следует отметить слабое разрешение дублета с энергиями 404, 410 эВ, по-видимому, вследствие суперпозиции оже-электронов от атомов матрицы и оксидного слоя.

Вначале нами была изучена нестимулированная адсорбция из остаточной газовой среды при давлении в камере спектрометра 1×10^{-6} Па для изначально атомарно-чистой поверхности (рис. 2). Видно, что поверхность образца после ионной бомбардировки в течение первых нескольких часов оставалась атомарно-чистой, а дальнейшая выдержка приводила к появлению углерода (кривая 1) и кислорода (кривая 2), причем энергетиче-

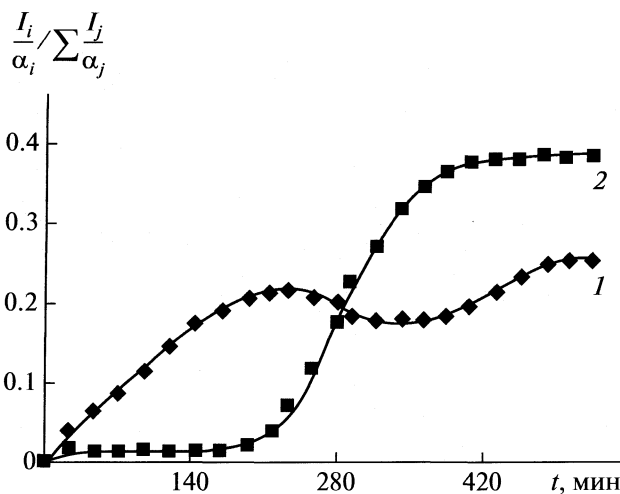


Рис. 3. Зависимости приведенных амплитуд оже-пиков углерода (1) и кислорода (2) от времени электронного облучения (1800 эВ, 1 мкА/мм^2) в вакууме 1×10^{-6} Па.

ское положение пиков индия не изменялось в течение всего времени эксперимента.

Наши эксперименты показали, что электронное облучение атомарно-чистой поверхности образца существенно влияет на адсорбцию из остаточной газовой среды. Непрерывное облучение электронами с энергией 1800 эВ уже в течение первой минуты приводило к появлению углерода и незначительного количества кислорода на поверхности (рис. 3). Со временем облучения (0–200 мин) концентрация углерода на поверхности линейно росла при практически неизменной концентрации кислорода. Дальнейшая выдержка образца под электронным пучком начиная с 220 мин приводила к плавному снижению содержания углерода с одновременным и довольно резким ростом концентрации атомов кислорода на поверхности. В период 343–392 мин экспозиции этот процесс сопровождался еще и сдвигом дублета оже-пиков индия на 2 эВ в сторону меньших энергий (рис. 3).

Наряду с ростом содержания адатомов на поверхности электронное облучение приводило также и к изменениям профиля пиков индия. На рис. 4 представлены оже-пики индия в зависимости от времени экспозиции под электронным пучком. Видно, что со временем облучения до 280 мин снижается не только разрешение дублета пиков $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5} - 404$ эВ, $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5} - 410$ эВ (рис. 4), но и их амплитуда. По завершении энергетического смещения (392 мин) на спектрах исчезли пики $L_1L_{III}N_{4.5} - 380$ эВ, $M_5N_{4.5}N_{4.5} - 392$ эВ. Начиная с 343 мин амплитуда пиков возрастала до первоначального значения с одновременным незначительным ростом энергетического разрешения дублета $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$.

Следует отметить, что электронное облучение влияло и на профиль пика углерода [4].

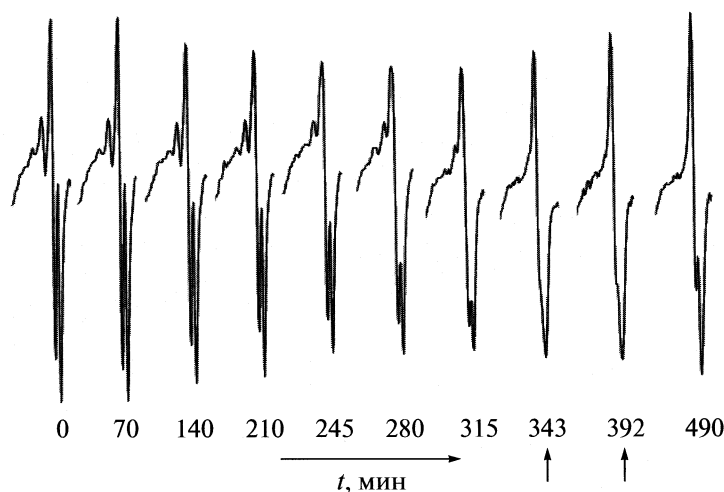


Рис. 4. Профили оже-пиков индия в процессе электронного облучения $E_p = 1800$ эВ, 1 мкА/мм²; вертикальными стрелками показаны начало и конец энергетического смещения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Атомарно-чистая поверхность находится в сильно неравновесном состоянии по отношению к остаточной газовой фазе исследовательской камеры, поэтому считается, что такая поверхность должна активно сорбировать на себя частицы из газовой фазы. Ранее было показано [5], что поверхность металла покрывается монослоем атомов в течение

$$\tau = 10^{-6}/p_0, \quad (1)$$

где p_0 — давление остаточного газа в мм рт.ст. Из выражения (1) следует, что в нашем случае при остаточном давлении 10^{-6} Па время адсорбции монослоя должно составить 100 с. Наши эксперименты показали, что частицы остаточной газовой фазы начинают оседать на исследуемую поверхность только через 300 мин. Сомневаться в полученном результате не приходится, так как используемый в экспериментах энергоанализатор “цилиндрическое зеркало” имеет предельную чувствительность 10^{10} ат/см², т.е. 10^{-3} – 10^{-4} монослоя. Столь значительное отличие во времени адсорбции монослоя, по-видимому, связано с тем, что заполнение поверхности зависит от многих факторов, которые не учитываются в выражении (1), полученном на основе газокинетической теории. Следует отметить, что дальнейшая выдержка образца при таком остаточном давлении в течение следующих 45 ч приводит к покрытию поверхности в 0.5–0.7 монослоя.

Результаты наших экспериментов показали, что адсорбция, стимулированная бомбардировкой электронами, значительно отличается от нестимулированных процессов. Как видно из рис. 2, адсорбция углерода и кислорода начинается с первых минут электронного облучения. Весь процесс можно условно разделить на три этапа: 1) ли-

нейный рост концентрации углерода при практически неизменном и незначительном содержании кислорода на поверхности (0–200 мин); 2) резкое увеличение количества атомов кислорода на поверхности при некотором падении концентрации углерода (200–300 мин); 3) плавный выход на равновесные значения содержания углерода и кислорода, сопровождающийся энергетическим сдвигом дублета пиков индия на 2 эВ в сторону меньших энергий (300–500 мин).

Как отмечалось ранее, в ходе электронно-стимулированной адсорбции наблюдалось изменение профиля пика углерода, аналогичное описанному в [4], которое позволяет утверждать, что наряду с адсорбцией углеродсодержащих соединений из остаточной газовой среды идет процесс их диссоциации, в свою очередь, приводящий к образованию углеродного слоя на поверхности индия. Вклад в этот процесс, очевидно, вносят не только первичные, но и обратнорассеянные, а также вторичные электроны. Все изложенное, а также отсутствие химического сдвига в оже-спектрах, позволяет утверждать, что на первом этапе идет процесс диссоциации углеродсодержащих соединений в приповерхностной области образца и физическая сорбция углерода и кислорода на поверхность индия. Далее по мере накопления углерода на поверхности, т.е. на втором этапе, электронное облучение стимулирует диффузию кислорода через адслой углерода к поверхности индия. Третий завершающий этап, очевидно, связан с процессом хемосорбции диффундировавшего кислорода, т.е. с образованием оксида индия на границе индий–адслой.

Общепринятая модель процесса ЭСА [1] предполагает электронное возбуждение и/или диссоциацию молекул в газовой фазе над поверхностью или наличие слабо связанных с поверхностью мо-

лекул. Электронное облучение возбуждает молекулы или молекулярные фрагменты, которые физически адсорбируются или реагируют с поверхностью намного чаще, чем в отсутствие возбуждения. В экспериментах с непрерывным облучением поверхности индия мы наблюдали резкий рост концентрации углерода после выключения электронной пушки. Этот эффект можно связать с модификацией поверхности индия вследствие электронной бомбардировки, поэтому, на наш взгляд, при моделировании электронно-стимулированных процессов следует учитывать влияние облучения на поверхность адсорбента, возбужденные частицы или дефекты которого могут также увеличивать адсорбционную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Czanderna A.W., Madey T.E., Powell C.J.* Beam Effects, Surface Topography and Depth Profiling in Surface Analysis. N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 1981. 451 p.
2. *Ашхотов О.Г., Шебзухов А.А.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 10. С. 101.
3. *Coghlan W.A., Clausing R.E.* // Atomic Data. 1973. V. 5. 317 p.
4. *Чагай Е.О., Вишнева Н.В., Ашхотов О.Г.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 2007. № 10. С. 36.
5. *Дешман С.* Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 705 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.1:539.215:546.78'261

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА ИХ ОКИСЛЕНИЕ

© 2010 г. А. С. Курлов, А. И. Гусев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 16.11.2009 г.

Методами дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализа изучено окисление порошков карбида вольфрама (WC) со средним размером $\langle D \rangle$ частиц от 20 до 6000 нм. Установлено, что порошки WC независимо от их дисперсности окисляются до высшего оксида WO_3 . Сделан вывод, что уменьшение размера частиц порошка WC сопровождается увеличением скорости окисления и уменьшением температуры пика экзотермического эффекта. Определены функциональные зависимости температуры пика и энергии активации окисления от размера частиц порошков.

Применение нанокристаллических порошков возможно, если они в определенных температурных интервалах обладают стабильностью состава и свойств при взаимодействии с внешней средой. В случае порошков карбида вольфрама, применяемых в производстве твердых сплавов, нужно знать их устойчивость к кислороду воздуха. Окисление тугоплавких карбидов и композиционных материалов и сплавов на их основе изучалось многократно, но большинство исследований выполнено на компактных спеченных образцах. Окисление порошков карбида вольфрама WC изучали в работах [1–3]. Согласно [1] на воздухе окисление тонкодисперсного порошка WC начинается при температуре 790–800 К.

По данным [2] окисление в кислороде порошка WC с удельной поверхностью $0.37 \text{ м}^2/\text{г}$, соответствующей среднему размеру частиц $\sim 1000 \text{ нм}$, начинается при $\sim 770 \text{ К}$ и происходит в интервале 770–920 К. В работе [3] при нескольких скоростях нагрева изучено окисление порошка WC со средним размером частиц $\sim 10 \text{ мкм}$ и определены кинетическая модель и энергия активации окисления. Что касается окисления порошков WC в зависимости от среднего размера $\langle D \rangle$ их частиц в микро- и нанометровом диапазоне, то оно до сих пор не исследовано. В связи с этим в настоящей работе впервые изучено влияние дисперсности порошков гексагонального монокарбида вольфрама WC на их окисление на воздухе.

Для исследования использовали крупнозернистый порошок WC производства Кировградского завода твердых сплавов (КЗТС) со средним размером частиц 6000 нм, микрокристаллический порошок WC ($\langle D \rangle = 500 \text{ нм}$) производства фирмы "Treibacher" (Австрия) и нанокристаллические порошки карбида вольфрама WC со средним размером $\langle D \rangle$ частиц 55 и 20 нм, полученные плаз-

мохимическим синтезом и высокоэнергетическим размолотом соответственно. Методики плазмохимического синтеза и высокоэнергетического размола, использованные для получения нанопорошков WC, описаны нами ранее [4, 5].

Порошки карбида вольфрама аттестованы по составу химическим и спектральными анализами. Содержание кислорода и свободного углерода в карбиде вольфрама, полученном плазмохимическим синтезом, составляло 0.14 и 2.16 мас. % соответственно. В остальных изученных порошках WC свободный углерод отсутствовал, а содержание кислорода не превышало 0.1 мас. %. Содержание азота во всех порошках WC менее 0.02 мас. %.

Структурную аттестацию порошков карбида вольфрама проводили методом рентгеновской дифракции в $CuK_{\alpha_{1,2}}$ излучении в интервале углов $10\text{--}140^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02$ и 0.03° и временем сканирования в точке от 2 до 10 с.

Размер частиц в порошках карбида вольфрама определяли с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL 6310 и LEO DSM982 Gemini и дифракционным методом, распределение частиц по размеру изучали на лазерном анализаторе Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer HORIBA-Laser LA-920. Электронная микроскопия показала, что крупнозернистый порошок WC производства "КЗТС" состоит из частиц со средним размером 6000 нм.

Частицы нанокристаллических порошков WC, полученных плазмохимическим синтезом и высокоэнергетическим размолотом, были агломерированы: в плазмохимическом нанопорошке по данным электронной микроскопии размер крупных и очень рыхлых по структуре агломератов достигает 10 мкм; размер агломератов в размолотом нанопорошке, определенный на лазерном анализаторе, составлял $\sim 100\text{--}150 \text{ нм}$, а по данным элек-

тронной микроскопии 200–400 нм. Подробно особенности микроструктуры изученных порошков карбида вольфрама описаны в работах [6, 7]. Нанопорошки были сильно агломерированы, поэтому для оценки размера их частиц (более точно — размера областей когерентного рассеяния) использовали метод рентгеновской дифракции.

Размер областей когерентного рассеяния в нанопорошках WC определяли по уширению дифракционных отражений [8], при этом учитывали не только размерное $\beta_s(2\theta)$, но и деформационное $\beta_d(2\theta)$ уширение, суперпозицией которых является экспериментальное уширение $\beta(2\theta)$. Оценка показала, что в нанокристаллическом порошке *n*-WC (плазм), полученном плазмохимическим синтезом, средний размер частиц равен 55 ± 10 нм, а в нанокристаллическом порошке *n*-WC (размол), полученном высокоэнергетическим размолотом крупнозернистого порошка WC, средний размер (D) частиц составляет 20 ± 10 нм.

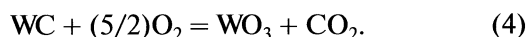
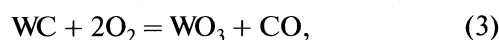
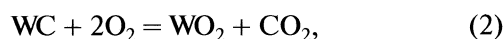
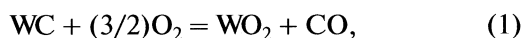
Влияние дисперсности порошков гексагонального монокарбида вольфрама WC на их окисление на воздухе изучали методом дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА–ДТГ) на термоанализаторе Shimadzu DTG-60. Измерения проводили в области температур 323–1173 К со скоростью нагрева 10 К/мин.

Для количественной оценки теплоты окисления WC предварительно изучили окисление порошка гафния Hf. В гафнии при температуре от 300 до 2100 К отсутствуют какие-либо фазовые переходы и он образует единственный оксид HfO₂, имеющий одну структурную модификацию. Поэтому удельный (в расчете на 1 г гафния) тепловой эффект, измеренный при окислении Hf и равный -7.90 кДж/г, связан только с образованием оксида HfO₂. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие в продуктах окисления только оксида HfO₂. Измеренный тепловой эффект сопоставили с теоретической теплотой реакции окисления $\Delta H_{\text{HfO}_2}(T) = -1123.7 + 0.01771T + 1.172 \times 10^{-6}T^2 + 1289.5T^{-1}$ кДж/моль [9]. Принимая температуру окисления Hf равной 946.8 К (измеренной температуре пика ДТА), получим $\Delta H_{\text{HfO}_2}(T = 946.8 \text{ К}) = -1104.5$ кДж/моль (или $\Delta_{\text{sp}}H_{\text{HfO}_2} = -6.18$ кДж/г в расчете на 1 г Hf). Сравнение теоретической (-6.18 кДж/г) и экспериментальной (-7.90 кДж/г) величин удельного теплового эффекта окисления гафния позволило найти коэффициент $k = 0.78$ для пересчета абсолютной величины теплового эффекта при окислении карбидов вольфрама.

На рис. 1 в интервале углов 2θ от 20 до 130° показаны рентгенограммы четырех изученных порошков WC с разным размером частиц и порошка, полученного после окисления. Все исходные карбидные порошки содержали только гексаго-

нальный (пр. гр. $P\bar{6}m2$) карбид WC с параметрами элементарной ячейки $a = 0.2906$ и $c = 0.2838$ нм. Дифракционные отражения нанопорошков, полученных размолотом и плазмохимическим синтезом, сильно уширены по сравнению с отражениями крупнозернистого и микрокристаллического карбидов WC.

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что в продуктах окисления изученных порошков WC наблюдается только оксидная фаза вольфрама, следов вольфрама W или низшего карбида вольфрама W₂C не обнаружено. По данным химического анализа в продуктах окисления нет углерода. Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что продуктом окисления всех четырех порошков WC является моноклинный (пр. гр. $P2_1/c$ ($P12_1/n1$)) высший оксид WO₃ [10], устойчивый в области температур 290–700 К. Таким образом, во всех случаях карбид WC окислился до WO₃. Для количественного анализа окисления и сравнения результатов расчета с экспериментальными данными по привесу образцов Δm и удельной теплоте окисления $\Delta_{\text{sp}}H$ рассмотрим возможные реакции окисления карбида WC до оксидов углерода и WO₂ или WO₃:



Экспериментальные термограммы окисления порошков карбида WC с разной дисперсностью показаны на рис. 2. Количественные характеристики, включая привес образцов после окисления Δm и удельную теплоту реакции окисления $\Delta_{\text{sp}}H$ (в расчете на 1 г окисляемого карбида WC), приведены в табл. 1.

Измерения показали, что окисление карбида вольфрама с любым размером частиц сопровождается сильным экзотермическим эффектом и привесом Δm образцов (рис. 2). Абсолютная величина привеса Δm зависит от массы m окисляемого карбида и соотношения молекулярных масс M конечных и начальных твердофазных реагентов, т.е. карбида WC и оксида WO₂ (для реакций (1) и (2)) или WO₃ (для реакций (3) и (4)). Для реакций (1) и (2) теоретический привес Δm равен $\Delta m = m(M_{\text{WO}_2}/M_{\text{WC}}) - m = 0.102m$, а для реакций (3) и (4) привес $\Delta m = m(M_{\text{WO}_3}/M_{\text{WC}}) - m = 0.184m$. Как видно из табл. 1, экспериментальные величины привеса Δm наиболее близки к рассчитанным величинам Δm , соответствующим окислению по реакциям (3) и (4), т.е. до высшего оксида WO₃. Это согласуется с рентгенофазовым анализом, согласно которому твердые продукты окисления содержат только стехиометрический оксид WO₃.

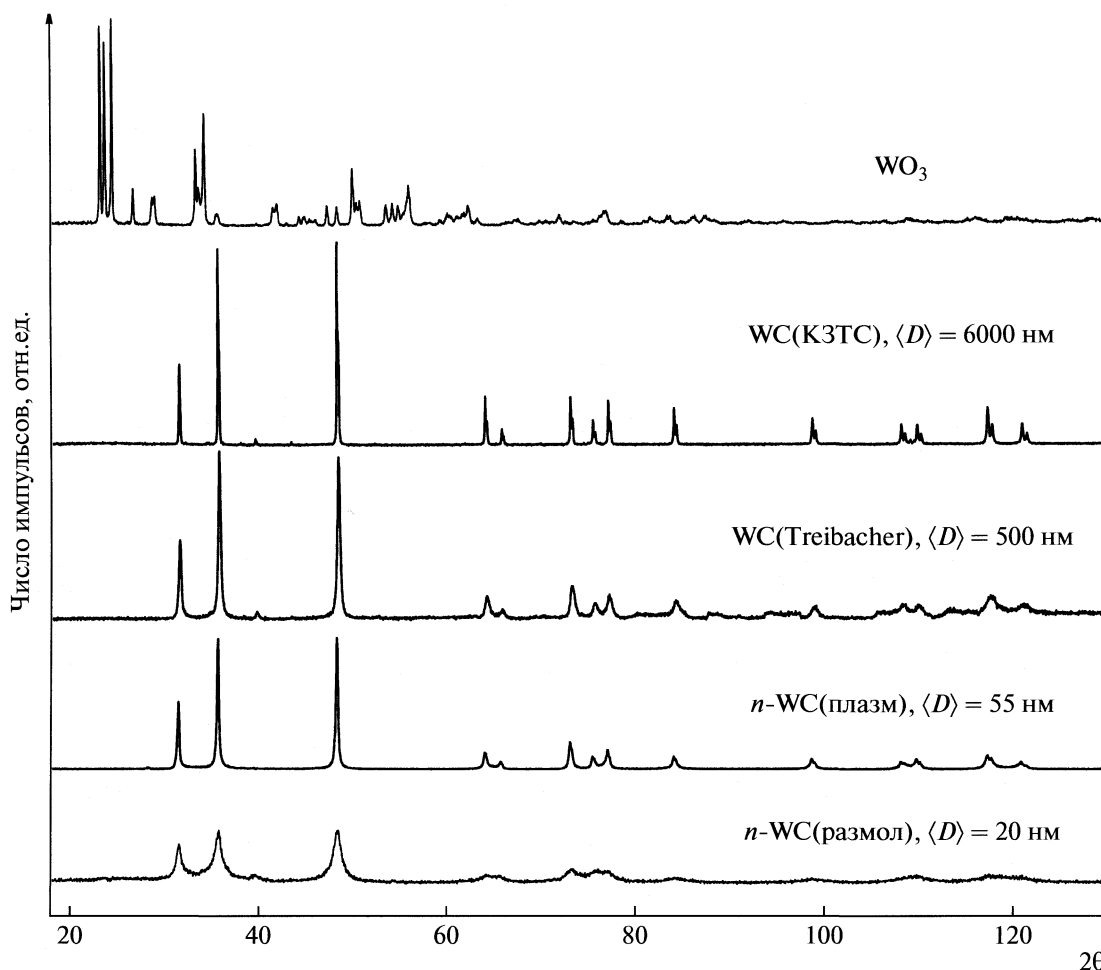


Рис. 1. Рентгенограмма высшего моноклинного (пр. гр. $P12_1/n1$ (C_{2h}^5)) оксида вольфрама WO_3 , образовавшегося при окислении порошков карбида вольфрама, и рентгенограммы порошков гексагонального (пр. гр. $R\bar{6}m2$) карбида вольфрама WC с разным размером частиц. Уширение дифракционных отражений нанокристаллических порошков карбида вольфрама обусловлено малым размером частиц и микронапряжениями. Излучение $CuK_{\alpha_{1,2}}$.

Скорость окисления $V = \Delta m / \Delta t$ (где Δt – промежуток времени между началом и концом окисления) растет при переходе от крупнозернистого порошка WC с частицами размером ~ 6 мкм к микрокристаллическому порошку WC со средним размером частиц ~ 500 нм и полученному размолу нанопорошку WC ($\langle D \rangle = 20$ нм) (табл. 1). Рост скорости окисления связан с увеличением удельной поверхности порошков, происходящим при уменьшении размера их частиц. Действительно, если в нулевом приближении принять, что все частицы являются сферическими и имеют одинаковый размер, то для частиц с линейным размером D , массой $m = (\pi/6)D^3\rho$ и площадью поверхности $s = \pi D^2$ удельная поверхность равна $S_{sp} = s/m = 6/\rho D$, где ρ – плотность вещества [8, 11]. Таким образом, удельная поверхность порошка обратно пропорциональна размеру частиц и тем больше, чем меньше $\langle D \rangle$. В рассматриваемом слу-

чае скорость окисления V порошков карбида вольфрама должна быть пропорциональна $1/\langle D \rangle$, что и наблюдается экспериментально (табл. 1). Выпадающая из этой закономерности очень высокая скорость окисления плазмохимического нанопорошка WC, равная ~ 0.0046 мг/с, обусловлена наличием в нем большого количества свободного углерода.

Тепловой эффект $\Delta H(T)$ реакции окисления карбида вольфрама (теплоту реакции) можно рассчитать, используя справочные данные по энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ и по температурной зависимости энтальпии ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$) начальных реагентов и конечных продуктов реакции, т.е.

$$\Delta H(T) = \sum [\Delta_f H_{298}^\circ + (H_T^\circ - H_{298}^\circ)]_{i \text{ кон}} - \sum [\Delta_f H_{298}^\circ + (H_T^\circ - H_{298}^\circ)]_{i \text{ нач}} \quad (5)$$

Для расчета теоретического теплового эффекта реакций (1)–(4) использованы данные по

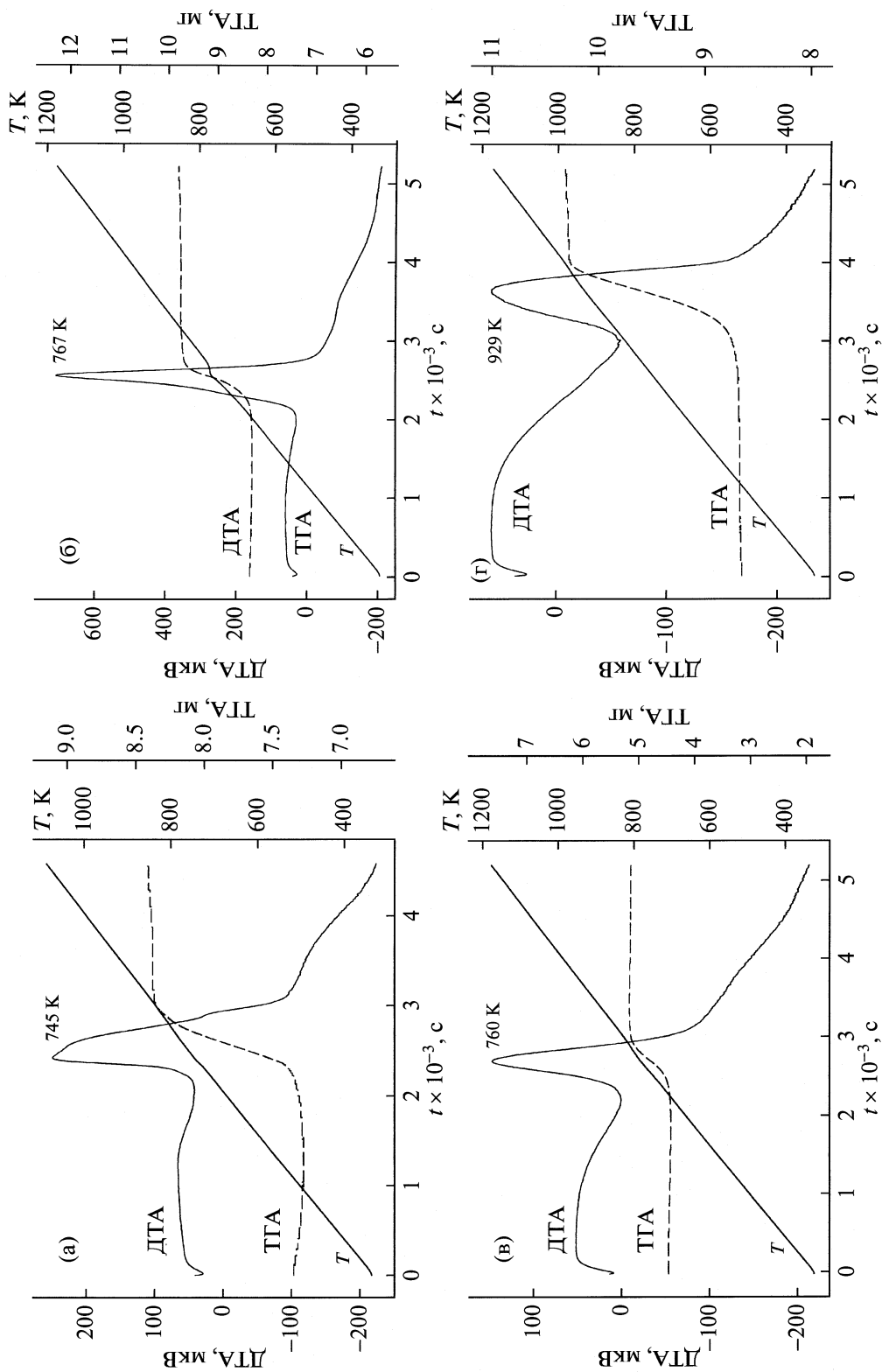


Рис. 2. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ окисления порошков карбида вольфрама WC с разным средним размером (D) частиц: *a* – нанопорошок с размером частиц ~ 20 нм, полученный разломом крупнозернистого порошка WC; *б* – нанопорошок с размером частиц ~ 55 нм, полученный плазмохимическим методом; *в* – микрокристаллический порошок (производство фирмы “Treibacher”) с размером частиц ~ 500 нм; *г* – крупнозернистый порошок (производство “КЗТС”) со средним размером частиц ~ 6000 нм.

Таблица 1. Зависимость параметров окисления от среднего размера $\langle D \rangle$ частиц порошков WC

WC	D , нм	$m \pm \pm 0.01$, мг	Δm , мг			V , мг/с	T_p , К	$-\Delta H \pm \pm 1.0$, Дж	$-\Delta_{sp}H$, кДж/г				
			Опыт (± 0.05)	Расчет					Опыт (± 0.3)	Расчет			
				(1), (2)	(3), (4)					(1)	(2)	(3)	(4)
Размол	20	7.39	1.036	0.754	1.360	0.0022	745	54.7	7.4	3.29	4.74	4.62	6.07
Плазмохимический	55	8.28	1.484	0.845	1.524	0.0046	767	126.6	15.3	3.29	4.74	4.62	6.07
Treibacher	500	4.43	0.690	0.452	0.816	0.0018	780	35.0	7.9	3.29	4.74	4.62	6.07
КЗТС	6000	8.62	1.709	0.878	1.586	0.0017	929	68.0	7.9	3.29	4.73	4.61	6.05

Обозначения: Δm – привес, V – скорость окисления ($V = \Delta m / \Delta t$), T_p – температура ДТА-пика, ΔH – тепловой эффект, $\Delta_{sp}H$ – удельный тепловой эффект ($\Delta_{sp}H = \Delta H / m$, на 1 г WC); WC плазмохимический – нанокристаллический порошок WC, полученный плазмохимическим синтезом, содержит до 2 мас. % свободного углерода.

$\Delta_f H_{298}^\circ$ и ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$) карбида вольфрама WC, кислорода O_2 , оксидов вольфрама WO_2 и WO_3 , оксидов углерода CO и CO_2 из справочника [9], приведенные в табл. 2. При расчете температуру реакции брали равной экспериментально измеренной температуре пика T_p экзотермического эффекта.

Экспериментальный удельный тепловой эффект окисления всех порошков WC (за исключением плазмохимического нанопорошка) в пределах ошибки измерения примерно одинаков и равен -7.7 ± 0.3 кДж/г (табл. 1). Это значит, что все порошки WC окислились до одинакового состояния. Действительно, по данным рентгенофазового анализа после окисления наблюдается только оксид WO_3 . Удельный тепловой эффект окисления плазмохимического порошка WC по абсолютной величине почти в два раза больше и равен -15.3 кДж/г. Это, как и высокая скорость окисления, является следствием наличия в плазмохимическом порошке свободного углерода в количестве 2.16 мас. %.

Абсолютные значения рассчитанных тепловых эффектов реакций (1)–(3) заметно меньше абсолютных значений экспериментальных величин (табл. 1). Наиболее близки к экспериментальным значениям ΔH_{sp} теоретические оценки тепловых эффектов реакции (4), хотя и они примерно на ~15% меньше, чем экспериментальные тепловые эффекты окисления WC (табл. 1). В целом сравнение результатов эксперимента и расчета позволяет считать, что окисление порошков карбида WC происходит по реакции (4). Это согласуется с данными по привесу и рентгенофазовым анализом окисленных порошков. Уменьшение размера частиц $\langle D \rangle$ порошков WC ведет к увеличению скорости окисления и сопровождается снижением температуры пика T_p экзоэффекта (табл. 1).

Рассмотрим причины изменения температуры T_p более подробно, используя развитые в работах [3, 12–17] методы определения кинетических параметров гетерогенных химических реакций из

данных термического анализа. Количественный кинетический анализ этих данных основан на общем выражении скорости реакции, предложенном Озавой [12] и уточненным авторами [13–15]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

где α – безразмерная степень прохождения реакции; $f(\alpha)$ – функция, описывающая кинетическую модель реакции; A – предэкспоненциальный нормирующий множитель (частотный фактор); β – скорость нагрева; E – энергия активации. В уравнении (6) кинетические параметры $f(\alpha)$, A и E взаимосвязаны и их разделение – достаточно сложная задача. Для ее решения в работах [12, 15–17] предложены математические процедуры, использующие результаты термических измерений, выполненных при нескольких скоростях нагрева. Основными кинетическими моделями, используемыми при описании данных термического анализа, являются однопараметрическая модель $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, двухпараметрическая SB-модель $f(\alpha) = \alpha^n(1 - \alpha)^n$, JMA-модель $f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$, двумерная диффузионная D2-модель $f(\alpha) = 1/[- \ln(1 - \alpha)]$ и другие [14, 15].

Таблица 2. Теплоты образования ($\Delta_f H_{298}^\circ$) и энтальпии ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$) веществ, участвующих в реакциях (1)–(4) [9]

Реагент	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, Дж/моль	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, Дж/моль
WC	38100	$-10341 + 33.4T + 0.0045T^2$
O_2	0	$-9684 + 30.0T + 0.0021T^2 + 167472T^{-1}$
WO_2	573592	$-16316 + 54.6T + 0.0046T^2$
WO_3	840919	$-21624 + 73.9T + 0.0121T^2$
CO	110599	$-8792 + 29.2T + 0.00205T^2 + 46055T^{-1}$
CO_2	393777	$-16437 + 44.2T + 0.0045T^2 + 854107T^{-1}$

Авторы [3] изучали окисление на воздухе крупнозернистого ($\langle D \rangle = 10$ мкм) порошка WC до высшего оксида WO_3 ; скорости нагрева составляли 5, 10, 15, 17.5 и 20 К/мин. В работе [3] показано, что кинетика окисления хорошо описывается SB-моделью. Согласно [17] в этом случае

$$A = \frac{\beta}{Q} \frac{E}{RT_p^2} \exp\left(\frac{E}{RT_p}\right), \quad (7)$$

где T_p – температура ДТА- или ДТГ-пика, а величина Q для SB-модели реакции является константой. При фиксированной скорости нагрева β частотный фактор A есть постоянная величина, поэтому выражение (7) можно преобразовать как

$$\frac{AQ}{\beta} T_p = \frac{E}{RT_p} \exp\left(\frac{E}{RT_p}\right) \quad \text{или} \quad (8)$$

$$BT_p = \frac{E}{RT_p} \exp\left(\frac{E}{RT_p}\right),$$

где B – коэффициент пропорциональности.

Окисление порошков WC с разным средним размером $\langle D \rangle$ частиц показало (рис. 2), что температура T_p пика ДТА нелинейно снижается при уменьшении размера $\langle D \rangle$. Из уравнения (8) ясно, что это возможно при постоянной энергии активации, не зависящей от размера частиц, или случае, если энергия активации является некоторой функцией размера $\langle D \rangle$ частиц. С учетом зависимости $T_p(D)$ и $E(D)$ запишем уравнение (8) в виде

$$BT_p(D) = \frac{E(D)}{RT_p(D)} \exp\left[\frac{E(D)}{RT_p(D)}\right]. \quad (9)$$

Из литературных данных по окислению массивных образцов и порошков WC и результатов собственного эксперимента ясно, что функция $T_p(D)$ должна удовлетворять следующим условиям: $T_p > 0$ при любом $\langle D \rangle$; с ростом $\langle D \rangle$ температура T_p должна увеличиваться и выходить на насыщение, достигая предельной величины T_0 при $\langle D \rangle \rightarrow \infty$. Простейшая функция, удовлетворяющая этим условиям, имеет вид $T_p(D) = T_0[1 - c/(\langle D \rangle - d)]$, где c и d – параметры функции.

Энергия активации $E(D)$ при $\langle D \rangle \rightarrow \infty$ тоже должна выходить на насыщение, достигая некоторой предельной величины E_0 . Пусть $E(D) = E_0 f_E(D)$, $T_p(D) = T_0 f_T(D)$; тогда $E(D)/RT_p(D) \equiv (E_0/RT_0) f(D) = e_0 f(D)$, где $e_0 = E_0/RT_0 = \text{const}$ и $f(D) = f_E(D)/f_T(D)$. С учетом этого уравнение (9) преобразуется к виду

$$T_p(D) = (e_0/B) f(D) \exp[e_0 f(D)], \quad (10)$$

допускающему самосогласованное решение с численным определением параметров функции $f(D)$, если задавать ее в общем виде.

Для расчета использовали полученные данные по T_p четырех изученных порошков WC, а также литературные данные [1–3]. В работе [1] темпера-

тура начала окисления тонкодисперсного порошка WC со средним размером частиц ~ 3000 нм равна ~ 800 К; поскольку температура пика ДТА в среднем на 40 К выше температуры начала окисления, можно принять, что $T_p = 840 \pm 15$ К. По данным [2] окисление порошка WC с удельной поверхностью 0.37 м²/г (средний размер $\langle D \rangle$ частиц ~ 1000 нм) начинается при 770 К, поэтому T_p можно принять равной 810 ± 15 К. В работе [3] при окислении порошка WC ($\langle D \rangle = 10$ мкм) со скоростью нагрева 10 К/мин температура пика T_p равна 990 К. Проведенные расчеты показали, что лучшее описание литературных [1–3] и полученных в этой работе экспериментальных данных по температурам T_p формулой (10) достигается, если модельная функция имеет общий вид $f(D) = 1 + a/(\langle D \rangle + b)$, где $a = -452$ нм, $b = 11816$ нм, $B = 14524$ К⁻¹ и $e_0 = 14.15$ (размер $\langle D \rangle$ в (10) берется в нанометрах). Из расчета по формуле $T_p(D) = T_0[1 - c/(\langle D \rangle - d)]$ с использованием найденных значений T_p следует, что $c = 7200$ нм, $d = -16200$ нм и $T_0 = 1366$ К. Поскольку $e_0 = E_0/RT_0$, то с учетом значений e_0 и T_0 энергия активации $E_0 = e_0 RT_0 = 161$ кДж моль⁻¹. Зависимость энергии активации от среднего размера частиц описывается функцией

$$E(D) = E_0 f(D) f_T(D) = E_0 \{1 - (m\langle D \rangle + n)/[(\langle D \rangle + b)(\langle D \rangle - d)]\} \quad (11)$$

с параметрами $m = 7652$ нм² и $n = 8.914 \times 10^7$ нм². Оценка энергии активации для порошка WC со средним размером частиц 10 мкм дает величину $E = 114$ кДж моль, что практически совпадает с энергией активации окисления такого порошка, найденной в работе [3] и равной 120 кДж/моль. Это подтверждает правильность использованной модели. На рис. 3 показаны экспериментальные и литературные значения T_p и E и рассчитанные функциональные зависимости $T_p(D)$ (10) и $E(D)$ (11). Как видно, эксперимент и теория согласуются вполне удовлетворительно. При переходе к очень крупным порошкам с размером частиц в сотни и тысячи микрометров зависимости $T_p(D)$ и $E(D)$ выходят на насыщение, стремясь к предельным величинам T_0 и E_0 .

В целом из результатов проведенного исследования следует, что уменьшение размера частиц порошков WC приводит к уменьшению температуры пика окисления и росту скорости окисления.

Авторы благодарят Сивцову О.В. за помощь в проведении термического анализа. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 10-03-00023а) и Уральским отделением РАН (код проекта № 10-3-11-УТ).

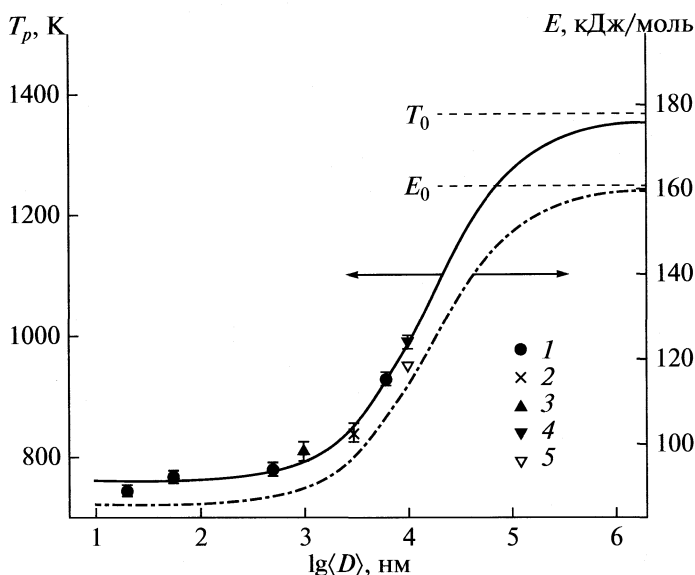


Рис. 3. Влияние среднего размера $\langle D \rangle$ частиц порошков WC на температуру T_p ДТА-пика кривых окисления и энергию активации E : 1 – результаты настоящей работы по T_p , 2 – данные [1] по T_p , 3 – данные [2] по T_p ; 4 и 5 – данные [3] по T_p и E соответственно; сплошной и штрих-пунктирной линиями показаны теоретические описания зависимостей $T_p(D)$ и $E(D)$ функциями (10) и (11), соответственно; $T_0 = 1366$ К, $E_0 = 161$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newkirk A.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 17. P. 4521.
2. Dufour L.C., Simon J. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 9. P. 3644.
3. Ribeiro C.A., Souza W.R., Crespi M.S. et al. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2007. V. 90. № 3. P. 801.
4. Курлов А.С., Назарова С.З., Гусев А.И. // Докл. АН. 2005. Т. 405. № 2. С. 218.
5. Gusev A.I., Kurlov A.S. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 26. Paper 265302.
6. Курлов А.С., Ремпель А.А. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 4. С. 429.
7. Kurlov A.S., Gusev A.I. // In: 17 Plansee Seminar 2009 / Proc. Intern. Conf. High Performance P/M Materials (Reutte/Austria, May 25–29, 2009) / Eds. by L.S. Sigl., P. Rödhammer, H. Wildner. Reutte, Austria: Plansee Group, 2009. V. 3. P. GT 24/1–GT24/11.
8. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ., 2004. 351 p.
9. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240 с.
10. Woodward P.M., Sleight A.W., Vogt T. // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. № 10. P. 1305.
11. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
12. Ozawa T. // J. Therm. Anal. 1970. V. 2. № 3. P. 311.
13. Ozawa T. // Polymer. 1971. V. 12. № 3. P. 150.
14. Šesták J. Thermophysical Properties of Solids, Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1984. 440 p.
15. Málek J., Šesták J., Rouquerol F. et al. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. № 1–2. P. 71.
16. Criado J.M., Málek J., Ortega A. // Thermochim. Acta. 1989. V. 147. № 2. P. 377.
17. Málek J. // Ibid. 1989. V. 138. № 2. P. 337.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.25;544.023.2+544.725.2+544.723.55

СОЗДАНИЕ НОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ
С АККУМУЛИРОВАННЫМ ВОДОРОДОМ: ПРЕДПОСЫЛКИ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ

© 2010 г. А. П. Солдатов, М. В. Цодиков, О. П. Паренаго, В. В. Тепляков

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

E-mail: Soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.11.2009 г.

Рассмотрены предпосылки и перспектива создания наноразмерных мембранных реакторов нового поколения, в которых впервые реакции гидрирования будут проводиться в порах керамических мембран с использованием водорода, предварительно адсорбированного в моно- и многослойных ориентированных углеродных нанотрубках из графенов (ОУНТГ), сформированных на их внутренней поверхности. В рамках этой задачи, с использованием микрофильтрационных мембран "TRUMEM" с $D_{cp} \sim 130$ нм, показано, что реакции окисления СО на катализаторе $Cu_{0.03}Ti_{0.97}O_{2 \pm \delta}$ и окислительной конверсии метана в синтез-газ и легкие углеводороды на $La + Ce/MgO$ существенно интенсифицируются при их проведении на мембранах. Исследование закономерностей адсорбции, хранения и десорбции водорода в наноразмерных мембранных реакторах проведено путем формирования ОУНТГ в порах ультрафильтрационных мембран "TRUMEM" с $D_{cp} = 50$ и 90 нм и насыщения их водородом при давлении $10\text{--}13$ МПа. Показано, что количество поглощенного водорода достигает 14.0% от массы ОУНТГ. С использованием термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим анализом, впервые идентифицирована адсорбция водорода в ОУНТГ и найдено, что его десорбция, при атмосферном давлении, протекает при температуре $\sim 175^\circ\text{C}$. Показано, что адсорбированный водород оказывает влияние на транспортные свойства мембран, уменьшая их производительность по жидкостям в $4\text{--}26$ раз, что является косвенным подтверждением его высокой активности, обусловленной, вероятно, диссоциативным механизмом адсорбции.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию гетерогенно-каталитических реакций с использованием пористых мембран [1–3]. Это вызвано необходимостью повышения селективности каталитических реакций без существенной потери их производительности, а также снижением энергопотребления. Следует также отметить важную проблему, связанную с разработкой материалов нового поколения, обладающих мембранными свойствами [4, 5].

К новым исследованиям в этой области можно отнести работы, направленные на создание микрореакторов, в которых возможно сочетание двух важных факторов: интенсивного протекания каталитических реакций и одновременного селективного транспорта продуктов. В качестве такого микрореактора могут служить каналы пористых мембран, модифицированные высокодисперсными катализаторами. Можно ожидать, что частота взаимодействия молекул со стенками пор в таких системах увеличивается [6, 7], а каталитические реакции протекают более интенсивно, чем в макрореакторах.

Ранее нами был выполнен цикл работ по созданию мембранных микрореакторов и мембран-

но-каталитических систем [8–11], а также проведены исследования по синтезу ориентированных углеродных нанотрубок из графенов (ОУНТГ), формируемых в наноразмерных порах мембран [12–17]. При этом установлена способность ОУНТГ аккумулировать и сохранять водород [14, 16, 17]. Поэтому, закономерным развитием этих работ является создание мембранных нанореакторов, в которых реакции гидрирования будут проведены с использованием водорода, адсорбированного и сохраненного в ОУНТГ. Таким образом, формируется новая концепция, рассматривающая мембрану, как совокупность $\sim 25 \times 10^{10}$ наноразмерных реакторов, в каждом из которых будет аккумулировано $\sim 2.7 \times 10^9$ молекул водорода.

Очевидно, что для решения этой задачи необходимо определить эффективность мембранных микрореакторов, исследовать закономерности адсорбции и десорбции водорода в ОУНТГ, а также оценить его активность и т.д. В связи с этим, цель данной работы заключается в изучении активности мембранно-каталитических систем в мембранных микрореакторах и разработке экспериментально обоснованной методологии созда-

ния мембранных нанореакторов гидрирования с аккумулированным водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ультрафильтрационные композиционные мембраны фирмы “TRUMEM” (TiO_2 , $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ и $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ на пористой стали), толщина селективного слоя которых составляла ~ 20 мкм. Исследование их пористой структуры методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [18] показало, что $D_{\text{cp}} = 180, 90$ и 50 нм соответственно, пористость $\sim 25\text{--}35\%$, площадь поверхности пор $\sim 1.7\text{--}2.2$ м².

Получение ОУНТГ проводили при 800°C на установке с кварцевым реактором ($D_{\text{вн}} = 54$, $L = 990$ мм) и электрической печью, используя в качестве пиролизующего реагента сетевой метан с содержанием $\text{CH}_4 \sim 99\%$. Для программирования температурного режима на различных стадиях, а также для задания скорости нагрева–охлаждения использовали микропроцессорный контроллер температуры с 12-ю участками регулирования. Подробно методика формирования ОУНТГ описана в [17].

Количество водорода, поглощенного ОУНТГ определяли гравиметрическим методом с точностью до сотых долей мг. Начальное давление водорода при насыщении составляло $10\text{--}13$ МПа.

Для реакции окисления СО во внутреннем объеме каналов мембраны были сформированы оксидные системы $\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2 \pm \delta}$, ранее зарекомендовавшие себя как активные катализаторы в этой реакции. Методика формирования каталитических систем и исследования параметров газопроницаемости подробно описаны в [8, 9].

Температуру десорбции водорода определяли путем термогравиметрического анализа с использованием SETSYS EVOLUTION 16/18 (Setaram), совмещенным с масс-спектрометром OmniStar GSD 301 (Pfeiffer). Рабочая ячейка у термогравиметрической установки (рис. 1) состоит из вертикальной проточной цилиндрической печи с внутренней трубкой из Al_2O_3 , внутренний диаметр которой равен 20 мм, а протяженность зоны с контролируемой температурой ~ 30 мм. Образцы мембран с весом ~ 0.5 г, в порах которых синтезированы ОУНТГ и в них аккумулирован водород, подвешивали на кварцевом стержне в центре зоны нагрева. Перед анализом измерительную ячейку заполняли He. Время запаздывания между масс-спектрометрическими измерениями и составом газа, текущего в реакционной зоне, составляло ~ 8 с. Ионные токи при $m/e = 2, 18, 28, 32, 44$ фиксировали в режиме on-line¹.

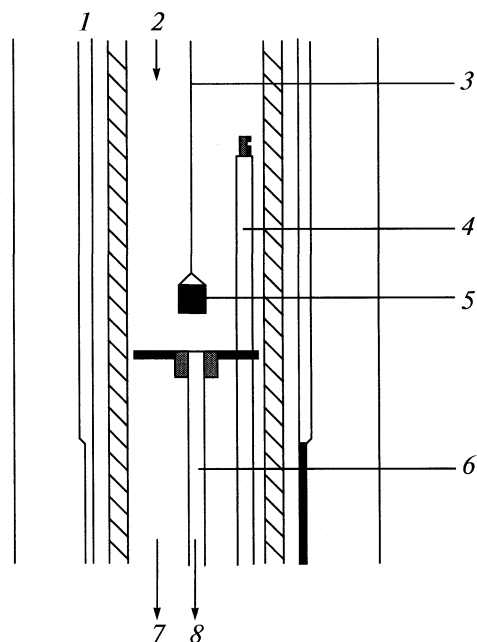


Рис. 1. Схема термогравиметрической ячейки: 1 – печь, 2 – подача исходной газовой смеси, 3 – кварцевая нить, 4 – термопара, 5 – подвешенное “ведерко” с образцом, 6 – капилляр из оксида алюминия для отбора газовой смеси после образца в масс-спектрометр, 7 – выход газовой смеси после реакции, 8 – поток газа в масс-спектрометр.

Электроповерхностные свойства мембран исследовали методом потенциала течения с использованием хлор-серебряных ($\text{Ag}\text{--}\text{AgCl}$) электродов [19]. В работе снимали зависимость между разностью потенциала ΔE и давления ΔP на мембране при пропускании через нее 0.01 М раствора KCl . Потенциал течения ($\Delta E/\Delta P$) использовали для определения ξ -потенциала по уравнению Смолуховского, значение которого применяли в уравнении Гуй для расчета плотности заряда на поверхности пор. По тангенсу угла наклона $\Delta E/\Delta P$ определяли знак заряда поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При использовании мембранно-каталитического модуля, содержащего медьтитанатную каталитическую систему ($\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2 \pm \delta}$) практически 100%-ная конверсия СО достигается при 250°C (рис. 1) за время “пребывания” молекул реагента в реакционной зоне в ходе диффузии газовой смеси через стенку мембраны, равное 10^{-3} с. Исследование кинетических закономерностей показало, что реакция окисления СО удовлетворительно описывается уравнением первого порядка [8]. Увеличение количества каталитического покрытия, сформированного во внутреннем объеме

¹ Авторы благодарят сотрудников ИХФ РАН Бычкова В.Ю. и Корчака В.Н. за помощь при проведении термогравиметрического анализа.

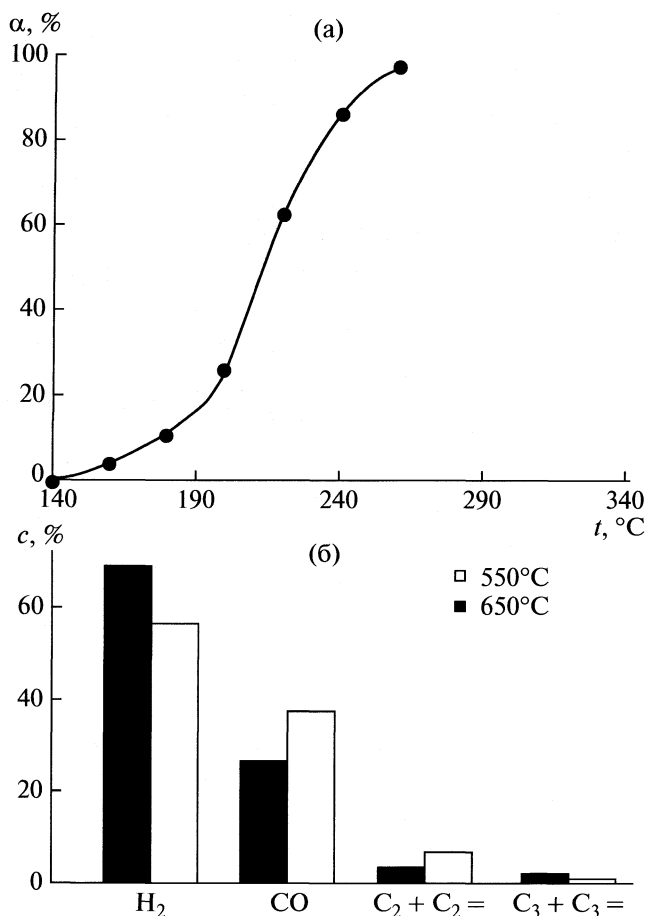


Рис. 2. Зависимость степени окисления CO (α) от температуры на металлокерамической мембране с $D_{\text{пор}} = 130$ нм, модифицированной $\text{Cu}_{0.03}\text{Ti}_{0.985}\text{O}_2$ (а) и диаграмма состава продуктов реакции окисления метана при разных температурах. Катализатор – La–Ce/MgO. Конверсия: 550°C – 22.5%, 650°C – 33.4% (б).

каналов мембраны, приводит к возрастанию константы скорости.

Особенностью протекания реакции в каталитических микроканалах мембраны является то, что с увеличением количества катализатора от 0.22 до 0.9 г/см³ и температуры от 180 до 220°C возрастают сразу два основополагающих кинетических параметра: эффективная константа скорости реакции и кажущаяся энергия активации, что указывает на компенсационный тип гетерогенно-каталитических реакций, достаточно редко проявляемый в гетерогенном катализе [20–22].

Окисление метана проводили в присутствии каталитической системы La + Ce/MgO кубической структуры. Ранее в присутствии этой системы, загруженной в проточный реактор, было показано, что метан селективно окисляется в легкие олефины C₂ и C₃ при 750–850°C [23]. На рис. 2 представлена диаграмма состава продуктов реакции при ее

проведении в мембранно-каталитическом модуле при температурах 550 и 650°C. При конверсии 25 и 35% селективность составляет 70 и 80% по синтез-газу при соотношении H₂ : CO ~ 2.5 : 1 и 1.5 : 1, соответственно, и до 5% по легким углеводородам C₂–C₄. Содержание коксовых отложений не превышает 5–10%. После регенерации системы кислородом воздуха активность катализатора практически достигает первоначального уровня.

Состав продуктов парциального окисления метана в мембранно-каталитическом модуле отличается от состава, образуемого в проточном реакторе, в котором основными продуктами реакции были этилен и пропилен [23]. Тем не менее, важно отметить, что практически такая же конверсия метана, как и в проточном реакторе, в мембранно-каталитическом модуле достигается при температурах на 100–170°C ниже.

Приведенные результаты показывают, что переход от обычных проточных реакторов к мембранным микрореакторам приводит к существенному изменению, в положительном направлении, практически всех параметров процесса (температура, состав продуктов, селективность и т.д.). В связи с этим, можно ожидать, что создание мембранных нанореакторов позволит получить новые данные о кинетике и механизме химических реакций. Вместе с тем, учитывая результаты по адсорбции водорода в ОУНТГ [17], мы начали исследования по разработке наноразмерных мембранных реакторов, в которых для проведения реакции гидрирования используется водород, поглощенный и сохраняемый в ОУНТГ. На начальном этапе работы были изучены количественные показатели адсорбции H₂, определен температурный интервал его десорбции и проведена оценка активности.

В табл. 1 приведены результаты по адсорбции и хранению водорода в моно- и многослойных ОУНТГ, полученные гравиметрическим методом. Отметим, что в последнем столбце дана удельная адсорбция в расчете на монослойную трубку. Видно, что для мембран с $D_{\text{пор}} = 50$ и 90 нм максимальная величина $A_{\text{уд}}$ практически одинакова (образцы 1 и 6), однако сохранность водорода в образце 6 весьма низка: уже через 25 суток она снижается с 14.0 до 2.9%, тогда как в образце 1, за это же время, она практически не изменяется. Наибольшее абсолютное количество водорода, 0.94 мг, адсорбировано девятислойной ОУНТГ (образец 4), что составляет ~10.5 мл (при нормальных условиях) или 4.84×10^{-4} моля.

Из данных табл. 1 следует также, что удельная адсорбция водорода для образца 4 с девятислойными ОУНТГ и для образца 7 с монослойными трубками практически одинакова. По-видимому, количественное распределение водорода по углеродным нанотрубкам происходит примерно в равной мере. Отсюда следует, что в ходе аккумуляции

Таблица 1. Адсорбция и хранение водорода в ОУНТГ ($p_{H_2} = 11.0\text{--}12.5$ МПа)

Образец	m_C , мг	m_{H_2} , мг	A , %	A_{25} , %	A_{60} , %	$A_{уд}$, мг/м-сл.
1	2.4	0.28	11.7	11.2		0.257
2	1.4	0.07	5.0	5.0	5.0	0.077
3	5.3	0.18	3.4	3.4		0.075
4	18.6	0.94	5.4	5.4	5.1	0.104
5	19.6	0.45	2.3	2.3	2.3	0.056
6	2.0	0.28	14.0	2.9	2.0	0.237
7	2.2	0.26	11.8	11.0	10.5	0.107
8	2.4	0.13	5.4	5.4		0.119
9	6.2	0.12	1.9	1.9		0.043
10	2.0	0.15	7.5	7.4		0.143
11	18.6	—	—	—		

Примечание. При получении образцов 1–5 использовали исходные мембраны с $D_{пор} = 50$ нм, а для образцов 6–10 – 90 нм; m_C и m_{H_2} – масса углерода, нанесенного на поверхность пор и масса адсорбированного им водорода соответственно; A , A_{25} и A_{60} – количество адсорбированного водорода (% от массы нанесенного углерода) сразу после насыщения, через 25 и 60 суток соответственно.

рования молекулы водорода диффундируют через монослойные ОУНТГ и межслоевые пространства и адсорбируются на поверхности трубок.

Отметим образец 6, для которого найдена большая емкость по водороду и быстрая его десорбция, что, видимо, связано с его пористой структурой. Высокая адсорбция водорода, в обычных углеродных нанотрубках, наблюдается в тех местах, которые имеют какие-либо дефекты структуры, образовавшиеся в процессе синтеза [24]. В нашем случае, синтезированные в порах мембран ОУНТГ точно повторяют их геометрию. Естественно, что чем выше фактор извилистости пор (τ), тем сложнее конфигурация сформировавшейся в ней нанотрубки, и тем больше у нее точек и узлов с дефектной или напряженной структурой, являющихся местами с повышенным адсорбционным потенциалом. Вероятно, пористая структура образца № 6 имеет более высокое значение τ . Косвенным подтверждением этого является достаточно быстрая, по сравнению с другими образцами, и весьма значительная (~80% от адсорбированного) десорбция водорода уже при температуре 20–22°C.

Отметим образец 11, который не обладает способностью адсорбировать H_2 (табл. 1). При его получении на поверхности пор были сформированы не ОУНТГ, а наноразмерные кристаллиты пироуглерода (НКП). Видно, что масса нанесенного углерода для образцов 4 и 11 одинакова, но адсорбция водорода происходит только в ОУНТГ (образец 4). Подробнее сравнительная адсорбция H_2 в НКП, их суперпозиции и ОУНТГ изложена в [25].

Поскольку в настоящей работе создается методология конструирования нанореакторов гидрирования с аккумулированным водородом, то не-

обходимо исследовать закономерности его десорбции из ОУНТГ в зависимости от температуры. Для этого использовали термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим анализом. На рис. 3а приведены результаты, полученные при исследовании образца мембраны с $D_{пор} = 50$ нм, на поровой поверхности которой синтезированы ОУНТГ и в них аккумулировано 7.3% (к весу ОУНТГ) водорода. Видно, что изменение ионного тока (2) при $m/e = 2$ (водород) соответствует температуре 170–180°C, которую можно соотнести с процессом десорбции H_2 из ОУНТГ. Это сопровождается уменьшением веса образца 1, которое, по-видимому, происходит в результате десорбции водорода и адсорбированной воды.

Отметим присутствие второго пика ионного тока при $m/e = 2$, который появляется при температуре 500–550°C и сопровождается существенным снижением веса образца (рис. 3а). Его появление обусловлено взаимодействием паров воды, которые всегда присутствуют в измерительной ячейке (воздушный конденсат, влага из образцов и т.п.), с углеродом ОУНТГ по реакции: $C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2$, которая начинает протекать при температуре ~550°C [26]. Подтверждением этого являются результаты исследования образца, в порах которого сформированы ОУНТГ, но адсорбции водорода не проводили (рис. 3б). Видно, что пик ионного тока при $m/e = 2$ в области температур 170–180°C у него отсутствует.

Еще одним доказательством того, что отмеченная реакция протекает в измерительной ячейке, является изменение весового количества воды (рис. 4, кривая 2). Видно, что до ~250°C оно практически постоянно, а при более высоких темпе-

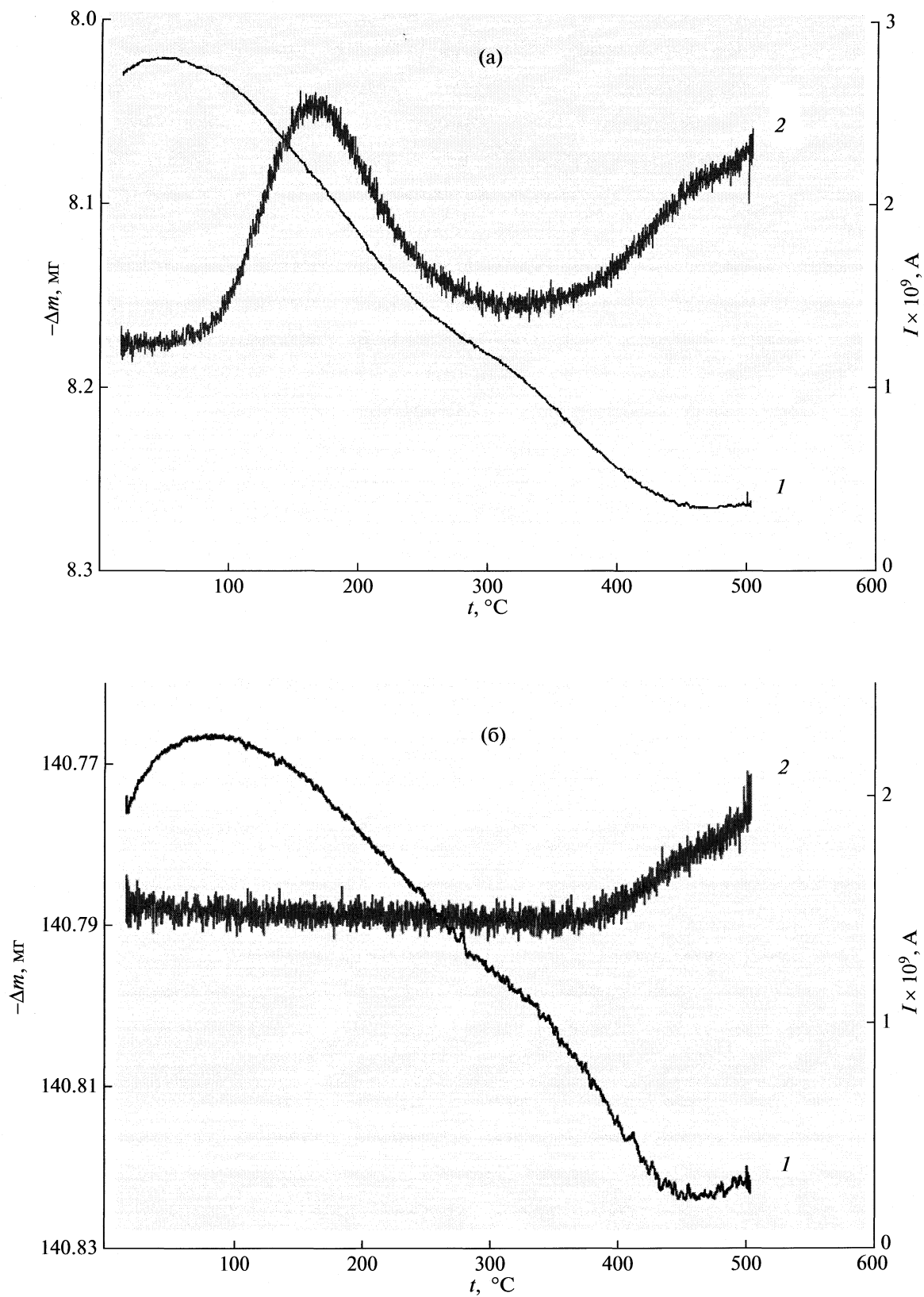


Рис. 3. Изменение массы (1) и ионного тока (2) при $m/e = 2$ для образца мембраны, в порах которой синтезированы ОУНТГ, в которых адсорбирован H_2 (а) и образца без адсорбированного H_2 (б).

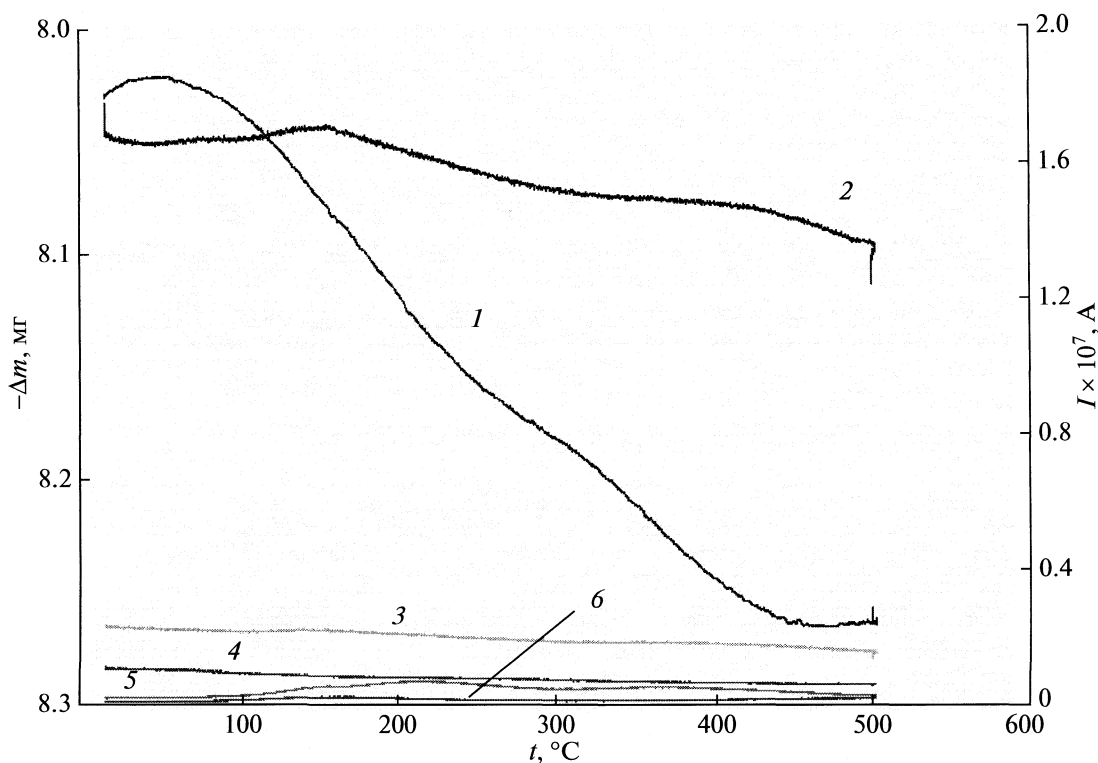


Рис. 4. Изменение массы (I) и ионного тока (I) при $m/e = 18$ (2), 28 (3), 32 (4), 44 (5) и 2(6) для образца мембраны, в порах которой синтезированы ОУНТГ, в которых адсорбирован H_2 .

ратурах уменьшается в результате десорбции. Вероятно, в области температур $>500^\circ C$ помимо десорбции воды протекает реакция взаимодействия углерода с водяным паром. Отметим, что десорбции водорода у образца 11 (табл. 1) обнаружено не было, что свидетельствует о корреляции гравиметрических и масс-спектрометрических данных об адсорбции H_2 .

Несомненно, весьма важным для нашего исследования является вопрос о механизме и энергии адсорбции водорода в ОУНТГ. Отметим, что температура десорбции H_2 ($170\text{--}180^\circ C$) показывает, что энергия его связи с ОУНТГ существенно превосходит энергию водородных связей. Известно [27], что энергия водородной связи молекул воды, которая при $0^\circ C$ образует ассоциаты из четырех молекул, является весьма сильной и составляет 25 кДж/моль . Однако при температуре кипения и атмосферном давлении вода содержит $<1\%$ димеров [28], т.е. происходит практически полное разрушение водородных связей. В то же время, в ОУНТГ водород сохраняется до существенно более высокой температуры — $170\text{--}180^\circ C$. Если допустить, что в ОУНТГ происходит диссоциативная адсорбция H_2 , то образующиеся связи являются более слабыми, чем типичные химические $C\text{--}H$ -связи, а в случае недиссоциативной адсорбции наблюдаемое взаимодействие существенно более сильное, чем физическая сорбция

(ван-дер-ваальсовы силы, энергия десорбции порядка энтальпии испарения жидкого водорода, т.е. $\sim -0.9\text{ кДж/моль}$ [29, 30]). При диссоциативной адсорбции возможен механизм водородного спилловера [31], а для второго варианта — структурно-адсорбционный.

Отметим, что температурный интервал десорбции водорода из ОУНТГ вполне подходит для реакций гидрирования, которые обычно протекают при сравнительно низких температурах ($20\text{--}200^\circ C$) [32].

Весьма важным для создания нанореакторов гидрирования является вопрос реакционной активности H_2 , аккумулированного и сохраняемого в ОУНТГ. В качестве косвенного доказательства высокой активности адсорбированного в ОУНТГ водорода можно рассмотреть эффект водородного изменения производительности (ВИП) мембран, в порах которых синтезированы ОУНТГ и в них аккумулирован водород.

В табл. 2 и на рис. 5 приведены результаты, показывающие, что при формировании в порах мембран с $D = 50$ и 90 нм однослойных ОУНТГ (без H_2), их производительность увеличивается (табл. 2, образцы 1 и 2). После адсорбции водорода в количестве от 0.7 до 5.1% производительность уменьшается по всем жидкостям в $4\text{--}26$ раз. Образец 6 содержит двухслойные ОУНТГ, на поверхности которых, учитывая, отмеченное выше,

Таблица 2. Влияние адсорбции водорода в ОУНТГ на электрофизические характеристики поровой поверхности и производительность мембран

Образец	$-\zeta \times 10^{-3}$, В	$-\sigma \times 10^4$, Кл/м ²	x_{H_2} , мас. % от ОУНТГ	$Q \times 10^{-5}$, мл/(с см ² смНг) H ₂ O	$Q \times 10^{-5}$ (этанол)	$Q \times 10^{-5}$ (додекан)
I (50 нм)	20.0	47.5	—	4.4	2.9	2.9
1	2.6	6.1	—	7.9	6.8	5.3
I (90 нм)	27.4	66.5	—	14.2	9.2	6.5
2	2.2	5.1	—	18.5	13.6	9.2
3	8.3	17.2	0.7	2.2	2.4	2.8
4	8.1	18.9	1.9	1.7	2.1	2.3
5	7.0	16.1	3.6	0.59	0.76	0.43
6	7.3	17.0	5.1	1.1	2.0	2.1

Примечание. Образцы 3–5 – образцы с монослойными ОУНТГ, 6 – с двухслойной ОУНТГ, 1, 2 – с монослойными ОУНТГ, но без адсорбированного H₂; x_{H_2} – количество адсорбированного водорода, I – исходный образец.

равномерное распределение H₂ по трубкам, находится ~ по 5.1% H₂. Зависимость изменения проницаемости от количества адсорбированного водорода (рис. 5) имеет минимум, соответствующий содержанию H₂ 3.6%. Возможно, что при данной величине поглощенного водорода эффект ВИП максимален, или, что более вероятно, в двухслойных ОУНТГ протекают обменно-стабилизационные взаимодействия между молекулами H₂ из разных трубок, что ослабляет влияние водорода на проницаемость. Из табл. 2 видно, что производительность мембран с адсорбированным H₂, имеющих $D_{\text{пор}} = 90$ нм, становится сопоставимой, а в некоторых случаях почти на порядок меньшей, чем у мембран с $D_{\text{пор}} = 50$ нм, не содержащих адсорбированного водорода.

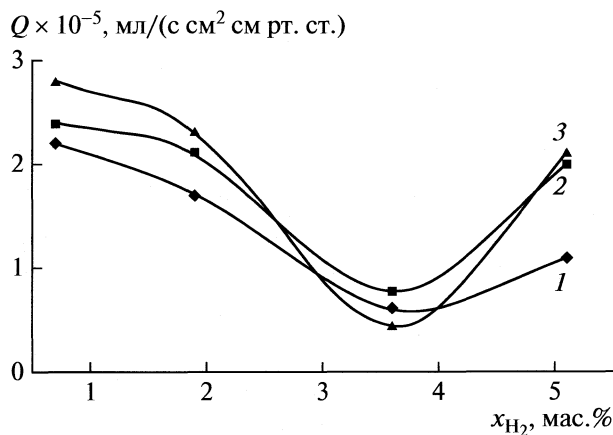


Рис. 5. Изменение производительности мембран с $D_{\text{пор}} = 90$ нм в зависимости от количества водорода, адсорбированного в ОУНТГ (x_{H_2}), сформированных на поверхности их пор, 1 – вода, 2 – этанол, 3 – додекан.

Адсорбция H₂ существенно влияет и на электрофизические характеристики поровой поверхности. Действительно, после формирования ОУНТГ ξ -потенциал и заряд их поверхности уменьшаются ~ на порядок, по сравнению с исходной мембраной (табл. 2). Однако, после насыщения ОУНТГ водородом происходит увеличение ~ в 3–4 раза как ξ -потенциала, так и заряда их поверхности. Это косвенно подтверждает, что водород в двухмерной углеродной структуре весьма активен и вступает в обменные или координационные взаимодействия, которые, вероятно, обусловлены механизмом диссоциативной адсорбции. Существенно, что эффект ВИП проявляется как при течении через мембрану жидкостей, молекулы которых обладают весьма большим дипольным моментом, который для воды и спирта равен $\mu = 6.1$ и 5.7 Кл м соответственно, так с нулевым значением этого параметра – додекан. Заметим, что данные по образцу 3 (табл. 2) это среднее по трем параллельным измерениям.

Таким образом, предложена концепция создания мембранных наноразмерных реакторов нового типа, в которых при проведении реакций гидрирования будет использован водород, аккумулированный и сохраняемый в ОУНТГ, сформированных на поверхности пор. В рамках отмеченного подхода при исследовании реакций окисления СО и окислительной конверсии метана показано, что при переходе от проведения реакций в обычных проточных реакторах к мембранным микрореакторам, происходит существенное изменение (в положительном направлении) практически всех параметров процесса: снижение температуры на 100–170°C, изменение состава продуктов, повышение селективности и т.д.

Результаты по адсорбции и хранению H₂ в ОУНТГ, сформированных в порах, позволяют рас-

смагивать мембрану как совокупность $\sim 25 \times 10^{10}$ наноразмерных реакторов, в которых аккумулировано $\sim 4.84 \times 10^{-4}$ моля водорода. Впервые показано, что десорбция H_2 из ОУНТГ протекает при температуре 170–180°C, которая является типичной для многих реакций гидрирования. Это позволяет заключить, что впервые предложенный метод проведения реакций гидрирования с использованием аккумулированного в ОУНТГ водорода, имеет методическое обоснование и может быть реализован в дальнейшей работе.

Эффект изменения производительности (ВИП) мембран, в порах которых синтезированы ОУНТГ и в них аккумулирован водород, можно рассматривать как косвенное подтверждение высокой активности адсорбированного в двухмерной структуре H_2 . Отмеченное увеличение заряда поверхности и ξ -потенциала, вероятно, связано с диссоциативным механизмом адсорбции водорода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00089-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ditmeyer R., Svajda K., Reif M.* // Topics in Catalysis. 2004. V. 29. № 1–2. P. 3.
2. *Miachon S., Dalmon J.A.* // Topics in Catalysis. 2004. V. 29. № 1–2. P. 59.
3. *Wang H.H., Cong Y., Yang W.S.* // Catalysis Today. 2003. V. 82. № 1–4. P. 157.
4. *Chen C., Feng Sh., Ran S. et al.* // Communication, Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 5196.
5. *Balachandran U., Dusek J.T., Mieville R.L. et al.* // Appl. Catal. A: General. 1995. V. 133. P. 19.
6. *Hwang S.T., Kammermeyer K.* // Membranes in Separations. N. Y.: John Wiley, 1975. 452 p.
7. *Вилани С., Кикоин И.К.* Обогащение урана. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 51.
8. *Цодиков М.В., Лагунов Н.И., Магсумов М.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 6.
9. *Цодиков М.В., Тепляков В.В., Магсумов М.И. и др.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 1. С. 1.
10. *Tsodikov M.V., Teplyakov V.V., Spiridonov P.V. et al.* // In Book of 2-th Int. Conf. "Highly-Organized Catalytic Systems", M.: Russia. June 14–17, 2004. P. 46.
11. *Цодиков М.В., Бухтенко О.В., Славинский Е.В. и др.* // Изв. РАН, Сер. хим. 2000. № 11. С. 52.
12. *Солдатов А.П., Березкин В.В., Гонтарь И.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1124.
13. *Солдатов А.П., Сырцова Д.А., Паренаго О.П.* // Там же. 2008. Т. 82. № 11. С. 2115.
14. *Soldatov A.P., Parenago O.P.* // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. 2008. NATO-OTAN, ISBN 978-1-4020-8896-4. P. 225.
15. *Солдатов А.П., Школьников Е.И., Рогойлин М.И. и др.* // Пат. РФ. № 2179064. 2002.
16. *Soldatov A.P., Parenago O.P.* // X International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Sudak-Crimea-UKRAINE. September 22–28. 2007. P. 758.
17. *Солдатов А.П., Паренаго О.П.* // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 3. С. 364.
18. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* Способ анализа пористой структуры. Пат. РФ. № 2141642. 1999.
19. *Березкин В.В., Волков В.И., Киселева О.А. и др.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. С. 129.
20. *Рогинский С.З.* Проблемы кинетики и катализа. 1944. Т. 6. С. 9.
21. *Рогинский С.З.* Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: ГНТИХЛ, 1955. С. 37.
22. *Полторак О.М.* Лекции по теории катализа. М.: Изд-во МГУ, 1968. С. 155.
23. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Меньщиков В.А. и др.* // Докл. АН. 2001. Т. 380. № 6. С. 791.
24. *Cheng Y.M., Yang Q.Y., Liu C.* // Carbon. 2001. V. 39. № 10. P. 1447.
25. *Солдатов А.П., Виткина Д.Е., Школьников Е.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1128.
26. *Славинский М.П.* Физико-химические свойства элементов. М.: Гос. научн.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1952. С. 280.
27. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев.: Наукова думка. 1974. 991 с.
28. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. 264 с.
29. *Zittel Z., Eklund P.C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 203.
30. *Murata R., Yang R.T.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 11131.
31. *Lueking A.* // Transactions of the VIII World Renewable Energy Congress. Denver. CO. USA. 2004.
32. *Гейтс Б.К., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов / Пер. с англ. М.: Наука, 1981. 377 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64: 532.77

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАНОЧАСТИЦЫ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР

© 2010 г. С. В. Валуева, А. И. Киппер, Л. Н. Боровикова, Н. А. Матвеева
Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург
E-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2009 г.

Методами молекулярной оптики проведены сравнительные исследования морфологических характеристик селен- и платиносодержащих наноструктур на основе ионогенного полимерного стабилизатора – поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата и неионогенного полимерного стабилизатора – оксиэтилцеллюлозы в водных растворах при фиксированном соотношении компонентов. Для всех изученных наносистем обнаружен эффект адсорбции значительного числа макромолекул полимера на наночастицах с формированием сверхвысокомолекулярных наноструктур с формой, близкой к сферической. Охарактеризовано термодинамическое состояние наносистем. Показано, что на ряд морфологических характеристик наноструктур существенное влияние оказывает природа как наночастицы, так и полимерной матрицы.

Металлические наночастицы являются превосходным материалом для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения благодаря редкому сочетанию ценных качеств, таких как наличие интенсивных полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, высокая емкость двойного электрического слоя, способность к самоорганизации в монослой и др. Кроме того, они весьма перспективны в биоаналитической электрохимии [1, 2], биодиагностике [3], биомедицине [4], при синтезе заменителей крови [5] и т.д.

Наиболее разработаны препаративные методы получения и изучены физико-химические свойства наночастиц золота и нанокompозитов на их основе [6], существенно меньше – наночастицы платины и платиносодержащие нанокompозиты. В то же время нуль-валентная платина и нанокompозиты на ее основе занимают немаловажное место в ряду наиболее используемых наноматериалов, например, платина является наилучшим материалом для изготовления анодных и катодных катализаторов ТЭ (ТЭ – топливные элементы) [7], платиносодержащие нанокompозиты используются также в биомедицине [4, 5, 8]. Исключительно широким диапазоном биологической активности, а также фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами обладают наночастицы металлоида – аморфного селена (нано-a-Se⁰).

Известно, что наноразмерные частицы (НРЧ) обладают избытком поверхностной энергии, вследствие чего термодинамически неустойчивы и нуждаются в стабилизации. Причем чисто заря-

довой стабилизации наноразмерных частиц часто бывает недостаточно. Поэтому для повышения их устойчивости применяют самые разнообразные вещества, из которых наибольшее значение имеют высокомолекулярные соединения. В результате такой стабилизации, получившей название стерической (для неионогенных полимерных матриц) или электростерической (если в качестве стабилизаторов выступают полиэлектролиты) [9], НРЧ окружены предохраняющим барьером, представляющим собой сплошной слой сольватированных полимерных цепей достаточных размеров, в результате чего коллоидная система становится неограниченно устойчивой до тех пор, пока защитный слой остается неповрежденным. В этом смысле такие стабилизированные частицы можно рассматривать как сложные: ядро их лиофобно, а наружный слой лиофилен. Очевидно, что в формировании полимерных наноструктур ключевую роль играют силы дальнего действия между наночастицами и макромолекулами, а также между образующимися наноструктурами, которые определяются как природой наночастицы (например, металл и металлоид), так и природой полимерного стабилизатора (в частности, относится полимерная матрица к классу неионогенных или ионогенных полимеров).

Таким образом, цель настоящей работы – установление влияния природы наночастицы и полимерной матрицы (в качестве которой использовали поли-N,N,N,N-метакрилоилоксиэтилтриметиламмоний метилсульфата (ПДМАЭМ) и оксиэтилцеллюлозу (ОЭЦ)) на морфологические характеристики селен- и платиносодержащих полимерных

Значения рН растворов образующихся нанокмозитов и морфологические характеристики полимерных наноструктур на основе платины и селена

Система	рН	$M_w^* \times 10^{-6}$	$A_2^* \times 10^4$, см ³ моль/Г ²	R_g^* , нм	R_h^* , нм	ρ^*	p^*	Φ^* , г/см ³	N^*
ПДМАЭМ–нано–Pt ⁰ –вода	10.6	40	0.3	120	120	1.0	1.3	0.004	235
ОЭЦ–нано–Pt ⁰ –вода	10.4	30	0.1	200	200	1.0	1.3	0.001	200
ПДМАЭМ–нано–а–Se ⁰ –вода	3.0	90	0.2	70	70	1.0	1.4	0.05	530
ОЭЦ–нано–а–Se ⁰ –вода	3.1	480	0	85	147	0.6	1.4	0.14	3200

нанокмозитов при фиксированном соотношении компонентов $v = 0.1$ (условия полного насыщения адсорбционной емкости наночастиц селена [10]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водный раствор боргидрида натрия приготавливали непосредственно перед использованием. Раствор полимера добавляли к раствору платинохлористоводородной кислоты, помещали в реакционную колбу и нагревали при 60°C. Полученная смесь охлаждалась до комнатной температуры и к ней добавляли 2 капли раствора концентрированного аммиака. Затем реакционную колбу снова помещали в термостат и нагревали при 60°C, после этого добавляли раствор боргидрида натрия. В результате восстановления платины получался раствор серого цвета. Количество реагентов рассчитывали из соотношения платина : полимер, равный 1 : 10 ($v = 0.1$, $c_{\text{пол}} = 0.1$, $c_{\text{Pt}} = 0.01$, $c_{\text{Se}} = 0.01$).

Для получения наночастиц нульвалентного селена в присутствии полимерной матрицы использовали метод восстановления селена в растворе, когда частицы неметаллов генерируются из соответствующих прекурсоров. Окислительно-восстановительную реакцию между селенистой кислотой и аскорбиновой кислотой проводили в присутствии полимера. В реакционную колбу помещали раствор полимера, затем раствор селенистой кислоты тщательно перемешивали в течение 10 мин в термостате при 20°C. Следующий этап – в реакционную колбу постепенно вводили раствор аскорбиновой кислоты. Смесь снова перемешивали и выдерживали при 20°C в течение суток. Расчет количества реагентов проводили на основании уравнения реакции между селенистой и аскорбиновой кислотой, содержание полимера определяли из соотношения селен : полимер, равного 1 : 10.

В данной работе использовали образцы ПДМАЭМ и ОЭЦ с близкими молекулярными массами M : 170×10^3 и 150×10^3 соответственно, для того чтобы исключить влияние M полимерной матрицы на морфологические характеристики образующихся наноструктур.

Спектрофотометрические исследования проводили в термостатируемом режиме (20°C) на спектрофотометре “Specord M-40”, регистрируя изменение оптической плотности растворов в диапазоне от 200 до 800 нм. Величины рН для наносистем приведены в таблице. На рис. 1 представлены спектры для 0.1%-ных растворов ПДМАЭМ и ОЭЦ. Важно отметить, что спектры растворов мало различаются между собой, и вещества не поглощают в исследуемой области длин волн. Условия проведения реакции формирования нано-а-Se⁰ и нано-Pt⁰ в растворе выдерживались постоянными по концентрации полимера и прекурсора.

Методом упругого (статического) рассеяния света в растворах в воде [11] определяли M_w^* и среднеквадратичные радиусы инерции R_g^* наноструктур, а также по величинам второго вириального коэффициента A_2^* – их сродство к растворителю. По соотношению M молекул полимера и образуемых ими наноструктур вычисляли количество N^* адсорбированных макромолекул на по-

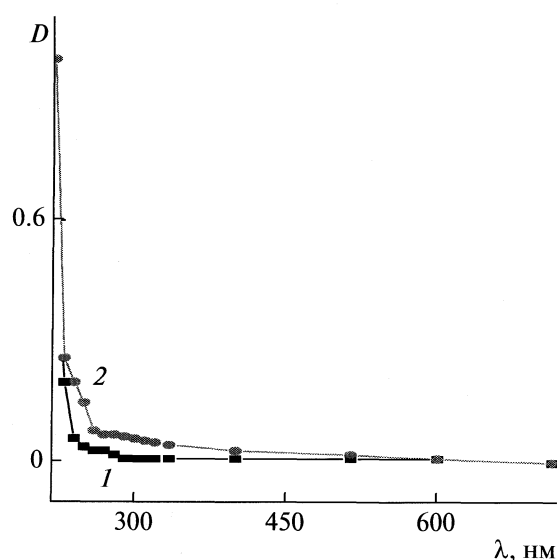


Рис. 1. Зависимости оптической плотности (D) от длины волны (λ) для 0.1%-ных растворов ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

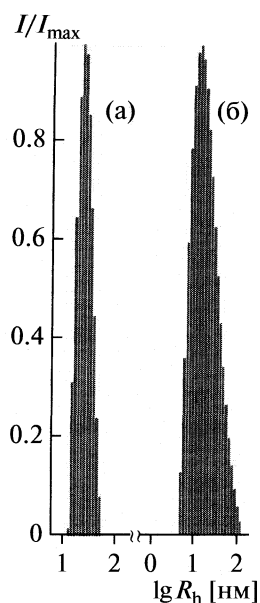


Рис. 2. Распределение рассеивающих частиц по гидродинамическим радиусам R_h по данным динамического светорассеяния; I/I_{\max} – нормированная интенсивность рассеянного света I относительно интенсивности рассеяния в максимуме распределения I_{\max} ; а – для системы ОЭЦ–вода, б – для системы ПДМАЭМ–вода.

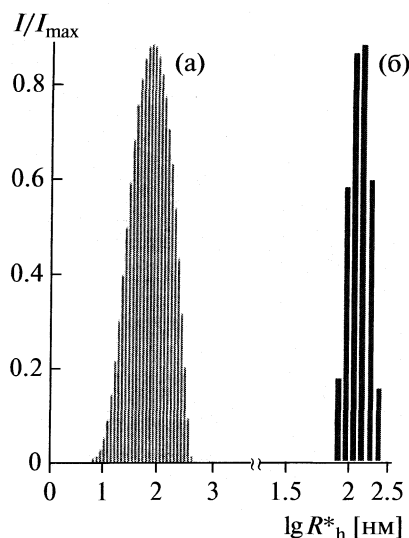


Рис. 3. Распределение рассеивающих частиц по гидродинамическим радиусам R_h^* по данным динамического светорассеяния для системы ПДМАЭМ–нано-а- Se^0 –вода (а), для системы ПДМАЭМ–нано- Pt^0 –вода (б).

верхности нано-а- Se^0 и нано- Pt^0 . Значения M_w^* , N^* , R_g^* и A_2^* представлены в таблице. Для определения приведенной интенсивности рассеяния растворов R_0 использовали фотогониодиффузомер “Fica”. Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла $\lambda = 546.1$ нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния $\theta = 30^\circ$ – 150° . Очистку растворов проводили через миллипору (Millex-NV) диаметром 0.45 мкм. Значения инкремента показателя преломления dn/dc получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23.

Обработку экспериментальных данных светорассеяния для растворов наноструктур осуществляли методом Зимма путем двойной экстраполяции ($kc = 0$ и $\theta = 0$) зависимости Kc/R_0 от $\sin^2(\theta/2) + kc$ (K – калибровочная константа, k – численная константа).

На основании данных по M_w^* и среднеквадратичным радиусам инерции определяли величины средней плотности наноструктур

$$\Phi^* = 3M_w^*/4\pi N_a R_{\text{сф}}^3, \quad (1)$$

где $R_{\text{сф}} = 1.29R_g^*$ [12]. Значения Φ^* приведены в таблице.

Методом динамического светорассеяния [13] определяли средние гидродинамические размеры полимерных матриц R_h (на рис. 2 представлены рас-

пределения по размерам для ОЭЦ и ПДМАЭМ с положением пиков соответствующих $R_h = 20$ нм (ОЭЦ) и $R_h = 12$ нм (ПДМАЭМ)) и наноструктур R_h^* (на рис. 3 представлены распределения по размерам для систем ПДМАЭМ–нано-а- Se^0 –вода, ПДМАЭМ–нано- Pt^0 –вода). Радиусы эквивалентных гидродинамических сфер R_h^* рассчитывали из значений коэффициентов диффузии (D^*) по уравнению Эйнштейна–Стокса $R_h^* = kT/6\pi\eta_0 D^*$ (η_0 – вязкость растворителя). По соотношению экспериментальных величин R_g^* и R_h^* находили значение конформационно-структурного параметра ρ^* (таблица) [14].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий–неоновый (He–Ne) лазер Spectra-Physics с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, мощностью ~20 мВт). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Cor-FC с числом каналов 288 (изготовитель – ЗАО “Антекс”, Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals (фирма “Гелиос”, Россия).

Методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) [15] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП Δl оценивали устойчивость дисперсии образующихся наноструктур. Величину Δl определяли в зависимости от градиента скорости

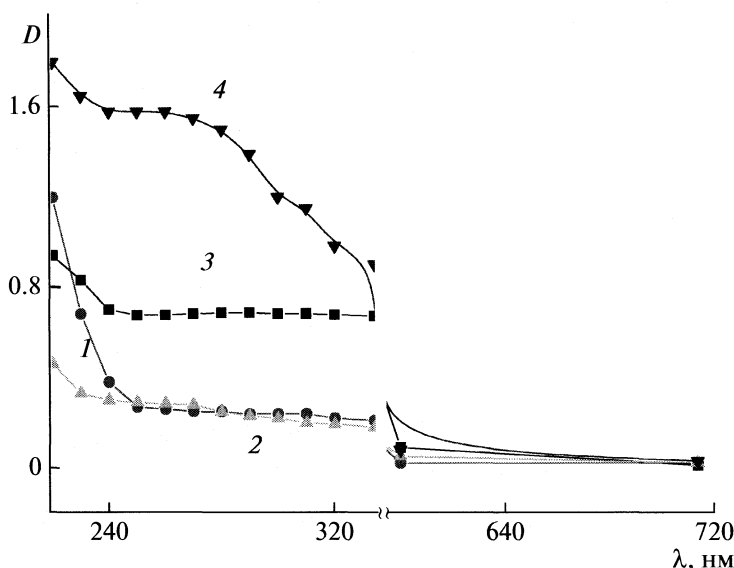


Рис. 4. Зависимости оптической плотности (D) от длины волны (λ) для растворов ПДМАЭМ–нано-Pt⁰–вода (1), ОЭЦ–нано-Pt⁰–вода (2), ПДМАЭМ–нано-а-Se⁰–вода (3), ОЭЦ–нано-а-Se⁰–вода (4).

вращения ротора g и концентрации c раствора при неизменном соотношении селен/платина : полимер. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.03 см. Во избежание изменений вязкости растворов и оптических искажений, вызываемых температурным градиентом, все исследования ДЛП проводили при термостатировании при 21 °С. Для градуировки установки применяли фенилэтиловый спирт, который обладает значительным ДЛП ($\Delta n/g = 17 \times 10^{-12}$), а также – систему полистирол–бромформ. Погрешность определения характеристической величины двойного лучепреломления $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/gc\eta_0)$ не превышала 10%. Измерения проводили при $g < g_k$, где g_k – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока.

Экспериментальная величина $[n]$ в общем случае, когда $dn/dc \neq 0$, складывается из трех эффектов: $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$, где $[n]_e$ – собственная анизотропия, $[n]_{fs}$ – эффект микроформы, $[n]_f$ – эффект макроформы [15]. При этом величина полной сегментной анизотропии $[n]_{fs} + [n]_e$ определяется равновесной жесткостью полимерной цепи и структурой элементарного звена полимера, а величина $[n]_f$ связана с асимметрией формы частицы p соотношением

$$[n]_f = \left((n_s^2 + 2)/3 \right) \times (M_w^* (dn/dc)^2 f(p)) / (30\pi R T n_s) = \text{const} \times M_w^* (dn/dc)^2 f(p) \quad (2)$$

где n_s – показатель преломления растворителя, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $f(p)$ – табулированная функ-

ция отношения осей жесткого эллипсоида, аппроксимирующего частицу [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности (D) от длины волны (λ) для растворов исследуемых наноструктур. Следует отметить, что спектры поглощения для платиносодержащих наноконкомпозитов (кривые 1 и 2) практически совпадают между собой. Это может быть обусловлено типом стабилизации – поскольку в щелочной области (рН 10) оба полимера не заряжены, то имеет место стерическая стабилизация. Напротив, спектры поглощения для селенсодержащих наноконкомпозитов (кривые 3 и 4) сильно различаются, как по величине оптической плотности, так и по виду кривых. В этом случае реализуется разный тип стабилизации: стерическая стабилизация для наносистемы с ОЭЦ и электростерическая для наносистемы с ПДМАЭМ (поскольку в кислой области рН ПДМАЭМ находится в заряженном состоянии).

О сохранении агрегативной устойчивости растворов наноструктур во всем изученном диапазоне концентраций полимера и селена/платины свидетельствует характер градиентных зависимостей величины ДЛП Δn [15]: во всех случаях – это прямые, проходящие через начало координат. Независимую информацию о состоянии растворов можно получить из данных по статическому светорассеянию. Второй вириальный коэффициент A_2^* для всех исследованных систем при $v = 0.1$ очень мал и составляет $(0-0.3) \times 10^{-4}$ см³ моль/г² (таблица), характеризую термодинамическое состояние рас-

творов как близкое к идеальному (с точки зрения полимерного раствора). Таким образом, вероятно, при $v = 0.1$ вне зависимости от природы наночастицы и полимерной матрицы термодинамическое состояние наносистемы приближается к идеальному. Это согласуется с данными работ [10, 16–18], в которых изучались селенсодержащие наноструктуры при $v = 0.1$. Итак, во всех изученных системах образуются агрегативно устойчивые адсорбаты макромолекул на наночастицах селена и платины.

Информацию об изменении M , размеров, плотности и формы наноструктур при варьировании природы наночастицы и полимерной матрицы могут дать методы статического/динамического светорассеяния и ДЛП. Как видно из таблицы, величины M_w^* , N^* , R_g^* и R_h^* , полученные методами статического и динамического светорассеяния, в значительной мере зависят как от природы наночастицы, так и от природы полимерной матрицы. Минимальная величина M , и соответственно N^* ($M_w^* = 3 \times 10^7$; $N^* = 200$), достигается для системы ОЭЦ–нано–Pt⁰–вода, а максимальная – для системы ОЭЦ–нано–a–Se⁰–вода ($M_w^* = 4.8 \times 10^8$; $N^* = 3200$). Хотя размер в данном случае не может четко характеризовать особенности наноструктуры, ввиду того, что это величина аддитивная, определяемая как значением M , так и средней плотностью наноструктуры. Однако следует отметить, что размеры наноструктур на основе ПДМАЭМ меньше соответствующих размеров наноструктур на основе ОЭЦ. Полученный результат также может свидетельствовать о различном механизме стабилизации изученных наночастиц ионогенной и неионогенной полимерной матрицей.

При этом конформационно-структурный параметр $\rho^* = R_g^*/R_h^*$ для наносистем ОЭЦ–нано–Pt⁰–вода, ПДМАЭМ–нано–Pt⁰–вода, ПДМАЭМ–нано–a–Se⁰–вода равен 1, как это наблюдалось в наших работах [10, 17, 19–22] для селенполимерных наноструктур. Это свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур [14]. Для наноструктуры на основе ОЭЦ и нано–a–Se⁰ ситуация несколько отличается: величина параметра ρ^* аномально мала и составляет $\rho^* = 0.6$. Такое значение ρ^* обычно получают для микрогелей или для структур, у которых наблюдается значительное уменьшение плотности от центра к периферии [14].

Информацию о форме наноструктур можно также получить из анализа данных по ДЛП. В приближении $[n] \approx [n]_f$ расчет параметра формы ρ^* показал, что конформация наноструктур сильно отличается от гауссова клубка: $\rho^* = 1.3–1.4$ (таблица). Отметим, что в водных средах макро-

молекулы ОЭЦ и ПДМАЭМ имеют конформацию гауссова клубка ($p = 2.0–2.5$, см. таблицу). С учетом повышенной равновесной жесткости макромолекул ОЭЦ и ПДМАЭМ (величина сегмента Куна $A = 15$ нм (ОЭЦ) и $A = 5$ нм (ПДМАЭМ)), фактическая величина параметра ρ^* окажется заметно меньше и еще ближе к 1. Таким образом, согласно данным по ДЛП, все рассмотренные наноструктуры имеют или сферическую форму, или их форма очень слабо отличается от таковой.

Расчет средней плотности для платиносодержащих наноструктур при $v = 0.1$ (для сферической модели) по формуле (1) показал, что формируются наноструктуры с плотностью $\Phi^* = 0.001–0.004$ г/см³, существенно меньшей, чем для селенсодержащих сферических наноструктур на основе ПДМАЭМ ($\Phi^* = 0.05$ г/см³) и ОЭЦ ($\Phi^* = 0.14$ г/см³). В то же время из таблицы видно, что величина Φ^* для наноконкомпекса на основе ПДМАЭМ больше, чем для наноконкомпекса на основе ОЭЦ в случае платиносодержащего наноконкомпозита, и наоборот – меньше в случае селенсодержащего наноконкомпозита. Важно также отметить, что максимальная величина Φ^* достигается для “аномальной” наноструктуры ($\rho^* = 0.6$) на основе ОЭЦ и селена.

Совокупность представленных данных по спектрофотометрии и молекулярной оптике указывают на связь механизма формирования наноструктуры и ее морфологических особенностей с природой наночастицы и полимерной матрицы. Это согласуется с работами Майер [9], в которых было показано непосредственное влияние природы полимера на нуклеацию и рост частиц, и как следствие на характеристики образующихся наноконкомпозитов. В нашем случае ситуация усложняется также варьированием природы наночастицы (металл/металлоид). Это расширяет спектр взаимодействий, которые могут иметь место между полимерными фрагментами и соответствующим прекурсором, что позволяет в широком диапазоне изменять физико-химические параметры синтезируемых наноконкомпозитов и, в конечном итоге, получать продукт с заданными свойствами.

Таким образом, для всех исследованных наносистем обнаружен эффект адсорбции значительного числа N^* макромолекул неионогенного (ОЭЦ) и ионогенного (ПДМАЭМ) полимера на наночастицах селена или платины ($N^* = 200–3200$) с формированием сверхвысокомолекулярных ($M^* = (30–480) \times 10^6$) наноструктур с формой, близкой к сферической. Установлено, что при $v = 0.1$ вне зависимости от природы наночастицы и полимерной матрицы термодинамическое состояние наносистемы приближается к идеальному. Показано, что величина средней плотности Φ^* для наноконкомпекса на основе ПДМАЭМ больше, чем для наноконкомпекса на основе ОЭЦ в случае платиносодержащего наноконкомпозита, и наоборот –

меньше в случае селенсодержащего нанокompозита. Совокупность представленных данных по спектрофотометрии и молекулярной оптике указывает на связь механизма формирования наноструктуры и ее морфологических особенностей с природой наночастицы и полимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J. // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 500. № 1–2. P. 247.
2. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 9. С. 903.
3. Rosi N.L., Mirkin C.A. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 4. P. 1547.
4. de la Fuente J.M., Renades S. // Biochim. Biophys. Acta. 2006. V. 1760. № 4. P. 636.
5. Takeoka S. // Organ Microcirculation. Vol. 13 / Ed. by H. Ishii, M. Suematsu, K. Tanishita, H. Suzuki. Tokyo: Springer, 2006. P. 35.
6. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы (синтез, свойства, биомедицинское применение). М.: Наука, 2008. 325 с.
7. Гудко О.Е., Ластовина Т.А., Смирнова Н.В., Изтерман В.Е. // Журн. Российские нанотехнологии. Т. 4. № 5–6. 2009. С. 88.
8. Касьяненко Н.А., Валужева С.В., Сморгы Н.А. и др. // Молекулярная биология. 1995. Т. 29. № 2. С. 345.
9. Mayer A.V.R. // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96.
10. Копейкин В.В., Валужева С.В., Киппер А.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2003. Т. 45А. № 4. С. 615.
11. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. 288 с.
12. Pogodina N.V., Tsvetkov N.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
13. Berne B.I., Pecora R. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics. 2nd ed. N.Y.: Dover Publications Inc. Minneola. 2000. 376 p.
14. Burchard B.W. // Laser Light Scattering in Biochemistry / Ed. by S.E. Harding, D.B. Satelle, V.A. Bloomfield. Cambridge: Roy. Soc. Chem. 1992. Information Services. P. 3–21.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
16. Валужева С.В., Боровикова Л.Н. // Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия “Физико-математические науки”. 2009. Т. 73. № 1. С. 29.
17. Валужева С.В., Киппер А.И., Копейкин В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 8. С. 1403.
18. Копейкин В.В., Валужева С.В., Киппер А.И. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 847.
19. Копейкин В.В., Валужева С.В., Киппер А.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2003. Т. 45А. № 6. С. 963.
20. Валужева С.В., Копейкин В.В., Киппер А.И. и др. // Там же. 2005. Т. 47Б. № 5. С. 857.
21. Валужева С.В., Киппер А.И., Копейкин В.В. и др. // Там же. 2005. Т. 47А. № 3. С. 438.
22. Валужева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1329.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.27

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ОКСИДОВ $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$
ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ

© 2010 г. Т. В. Бельшева*, Е. Ю. Спиридонова*, В. Ф. Громов*,
Г. Н. Герасимов*, Л. И. Трахтенберг*, **

* ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», Москва

** Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: belysh@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 17.12.2009 г.

Изучены сенсорные свойства поликристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ различного состава при детектировании 2% водорода в воздухе в интервале температур от 330 до 530°C. Установлено, что максимальную чувствительность к водороду имеют пленки, содержащие 19% In_2O_3 . Показано, что температурная зависимость чувствительности сенсора проходит через максимум, положение которого зависит от состава пленки. Сделан вывод, что с увеличением содержания оксида индия температура, при которой наблюдается максимальная эффективность сенсора, уменьшается; для SnO_2 -пленки она составляет 485°C, а для пленки In_2O_3 максимум чувствительности к водороду наблюдается при 425°C. Установлено, что времена отклика и релаксации сенсоров также уменьшаются с увеличением количества In_2O_3 в композитной металлоксидной пленке. Обсуждены возможные механизмы сенсорной чувствительности исследованных пленок.

Сенсорный отклик при детектировании химических соединений в воздухе кондуктометрическими сенсорами определяется в целом двумя факторами: рецепторной функцией и функцией преобразования. Рецепторная функция определяется взаимодействием поверхностного центра с адсорбируемой молекулой и зависит от состояния поверхности твердого тела (химии поверхности), дефектности, природы и состояния активных центров, наличия посторонних газов, металлов и оксидов металлов.

Функция преобразования определяется, в частности, особенностями переноса электронов проводимости в чувствительном слое и существенно зависит от размеров кристаллитов.

Кондуктометрический сенсорный эффект в наногранулированной полупроводниковой металлоксидной пленке обусловлен изменением проводимости пленки вследствие химических реакций анализируемого соединения с кислородными активными центрами, хемосорбированными на поверхности наночастиц [1–3]. В ряде исследований показано, что оксид олова и оксид индия являются высокочувствительными материалами для детектирования водорода в воздухе [4–8]. По данным работы [9] для SnO_2 , работающего как сенсор водорода при температуре 350°C, чувствительность сенсора резко возрастает при диаметре кристаллитов меньше 10 нм.

Увеличить чувствительность сенсора на основе SnO_2 можно с помощью добавок к нему другого оксида металла, в частности, In_2O_3 . Так, в пленках

оксида олова, содержащих 6.5 мол. % оксида индия, сенсорный отклик на водород при 25 и 50°C проявляется уже при содержании водорода порядка 10 ppm. По мнению авторов, введение трех валентных ионов индия в SnO_2 приводит к избытку кислородно-ионных вакансий в решетке оксида олова что сопровождается увеличением адсорбции ионов кислорода O_2^- и O^- . Это, в свою очередь, приводит к увеличению чувствительности сенсора.

В работе [10] исследовалось влияние добавок оксида индия на сенсорные свойства оксида олова при детектировании другого сильного восстановителя – CO в воздухе. Смеси порошков получали восстановлением хлоридов при варьировании мольных соотношений Sn^{4+} и In^{3+} . При таком способе получения металлоксидов не наблюдалось замещения ионов олова ионами индия в решетке оксида олова. Размер кристаллитов находился в интервале от 17 до 100 нм. Максимальную чувствительность к оксиду углерода демонстрировали сенсоры, содержащие 40 мол. % оксида индия.

В работе [11] изучены сенсорные свойства полупроводниковых систем $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ различного состава при детектировании водорода в воздухе. Сенсоры получали магнетронным напылением оксидов на подложку из Al_2O_3 при 300°C, с последующим прокаливанием при 650°C в течение 4 ч. Размер кристаллитов в полученных таким способом сенсорных пленках составлял 30–35 нм. Максимальная чувствительность к 1000 ppm водорода

при 300°C наблюдалась для системы $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 20 : 80$. Время отклика превышало 5 с.

Рассмотренные литературные данные показывают, что различные сенсорные системы, сочетающие SnO_2 и In_2O_3 , перспективны для кондуктометрического детектирования очень малых концентраций водорода и других газов-восстановителей в воздухе. Однако механизм сенсорного эффекта в этих системах, по сути дела, не исследовался.

Главной проблемой является зависимость сенсорного отклика от состава и структуры системы. В данной работе такая зависимость изучена на примере композита из наночастиц SnO_2 и In_2O_3 . Методика приготовления композита, использованная в работе, исключает внедрение одного оксида в решетку другого. Результаты работы свидетельствуют о том, что в таком композите особенности кондуктометрического сенсорного отклика на водород в воздухе обусловлены влиянием контактов между частицами SnO_2 и In_2O_3 на перенос электронов проводимости в композите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы чувствительных слоев $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ различного состава, а также чистых оксидов готовили в виде пленок, нанесенных на диэлектрические подложки размером $1.5 \times 1.5 \times 0.3 \text{ мм}^3$ из оксида алюминия с заранее нанесенными на них платиновыми контактами и платиновым нагревателем, находящимся на обратной стороне подложки. Для получения пленок применялась технология, при которой пленки формировались из водных металлооксидных суспензий. На подложку с контактами методом трафаретной печати наносился слой водной пасты, содержащий ~50 мас. % нанокристаллов SnO_2 , In_2O_3 или смеси нанокристаллов этих оксидов.

Для приготовления пасты использовали нанопорошки SnO_2 и In_2O_3 , полученные предварительно по золь-гель-технологии. Средний размер нанокристаллов, определенный по ширине линий рентгеновского рассеяния, составлял ~30 нм. Слой пасты сушили в течение 3 ч при 120°C и отжигали на воздухе, постепенно поднимая температуру до 550°C, а затем выдерживая полученную таким образом твердую нанокристаллическую пленку на подложке при этой температуре до достижения постоянного значения сопротивления пленки. Толщина пленок, измеренная по микрофотографиям сколов подложек с пленками в сканирующем электронном микроскопе, составляла в среднем ~1 микрона.

Получены пленки следующего состава $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 0 : 100, 6 : 94, 12 : 88, 19 : 81, 25 : 75, 37 : 63, 50 : 50, 100 : 0$. Опыты проводили в интервале температур 330–530°C при концентрации водорода в воздухе равной 2%. Чистый воздух, либо воздух,

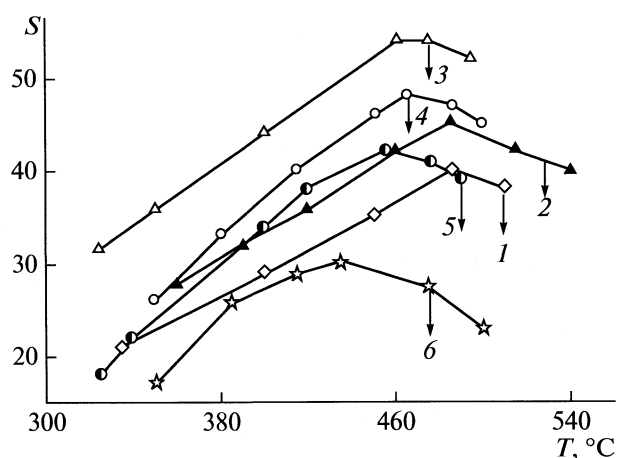


Рис. 1. Зависимости чувствительности $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ сенсоров (S) при детектировании 2% водорода в воздухе от температуры. Содержание SnO_2 в чувствительном слое (мас. %): 1 – 100, 2 – 88, 3 – 81, 4 – 75, 5 – 63, 6 – 0.

содержащий водород, прокачивали через сенсор со скоростью 200 см³/мин. Точность поддержания температуры сенсоров составляла ±1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для детектирования 2% водорода в воздухе исследованы пленки полупроводниковых оксидов металлов с электронным типом проводимости: SnO_2 и In_2O_3 , а также композитные пленки, полученные при следующих весовых процентных соотношениях $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 6 : 94, 12 : 88, 19 : 81, 25 : 75, 37 : 63, 50 : 50$.

На рис. 1 приведены зависимости относительного сопротивления R_0/R пленок при детектировании 2% водорода в воздухе от температуры. Здесь R_0 – сопротивление пленки в чистом воздухе, R – сопротивление пленки в воздухе, содержащем 2% водорода. Отношение R_0/R характеризует чувствительность (S) сенсорной пленки. Полученные данные показывают, что температурная зависимость S имеет типичный для таких сенсоров вид кривой с максимумом при определенной температуре (T_{max}). Существенно, что чувствительность $S(\text{In}_2\text{O}_3)$ нанокристаллической пленки In_2O_3 достигает максимального значения (S_{max}) при заметно более низкой температуре (~430°C), чем чувствительность $S(\text{SnO}_2)$ аналогичной пленки SnO_2 (~480°C).

Из рис. 1 следует, что с ростом концентрации частиц оксида индия в композитной пленке T_{max} уменьшается, а S_{max} сначала возрастает вплоть до 19%, а затем уменьшается. Зависимость S_{max} от концентрации оксида индия в композите представлена на рис. 2. Как следует из рис. 2, S_{max} для

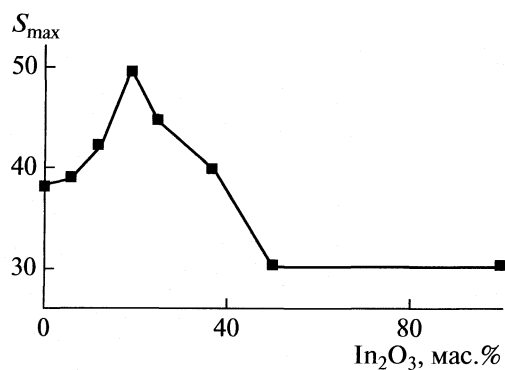


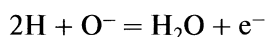
Рис. 2. Зависимость максимальной чувствительности сенсоров (S_{\max}) при детектировании 2% водорода в воздухе от содержания оксида индия в чувствительном слое.

пленки SnO₂ выше, чем S_{\max} для пленки In₂O₃. Характерно, что композитная пленка с 50%-ным содержанием частиц In₂O₃ во всем исследованном интервале температур имеет такую же чувствительность к водороду, что и нанокристаллическая пленка чистого In₂O₃. Как свидетельствуют результаты измерения проводимости, значения R_0 этих пленок при всех температурах практически совпадают. Этот факт приводит к выводу о том, что эти пленки имеют одинаковые пути переноса электронов проводимости.

На рис. 3 приведена кинетика отклика сенсорных пленок SnO₂, 19% In₂O₃ · SnO₂ и In₂O₃ при детектировании 2% водорода в воздухе. Эти данные показывают, что время отклика (время достижения 90% от максимального сигнала) составляет для исследованных пленок не более 1 с. Время релаксации (время 90%-го возврата сигнала сенсоров) для SnO₂ составляет 90 с, для 19% In₂O₃ · SnO₂ — 30 с, для In₂O₃ — 12 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сенсорный отклик на водород, как указывается в работе [12], обусловлен диссоциативной хемосорбцией водорода на поверхности нанокристаллической сенсорной пленки с последующей реакцией образующихся атомов водорода с поверхностными кислородными центрами, создающими барьер на пути переноса электронов между частицами в пленке [13]. В исследованном интервале температур 330–530°C такими центрами являются анион-радикалы O⁻ [13]. Реакция протекает по схеме



(в зоне проводимости сенсора)

и приводит к росту проводимости сенсора в результате уменьшения равновесной концентрации O⁻ на его поверхности.

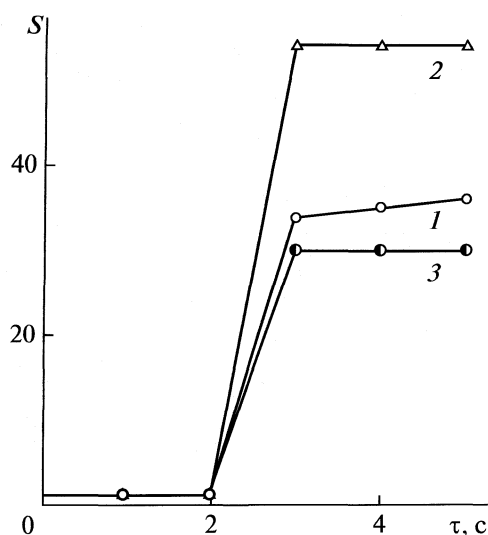


Рис. 3. Кинетика изменения относительного сопротивления сенсорных пленок при детектировании 2% водорода в воздухе. Состав чувствительного слоя: 1 — SnO₂, 2 — SnO₂:In₂O₃ = 81:19, 3 — In₂O₃; температура, °C: 1, 2 — 450, 3 — 435.

Обращает на себя внимание, прежде всего, значительный сдвиг температурного максимума сенсорной чувствительности в область низких температур при переходе от SnO₂ к In₂O₃. Надо сказать, что причины, определяющие необычную зависимость сенсорной чувствительности металлоксидных нанокристаллических пленок от температуры, до сих пор неясны.

Расчеты показали [14], что уменьшение чувствительности таких пленок при высоких температурах после достижения температурного максимума может быть следствием диффузионных ограничений. Ввиду того, что скорость сенсорной реакции при этих температурах значительно выше скорости диффузии газа в пленку, реакция протекает только в тонком поверхностном слое пленки, толщина которого уменьшается с повышением температуры. Однако эта модель неприменима в нашем случае, поскольку время сенсорного отклика на водород в исследованных пленках примерно совпадает с характеристическим временем сенсорной реакции SnO₂ с водородом, определенным в работе [15] с помощью специальной методики, исключающей влияние диффузии на сенсорный отклик.

Температурную зависимость чувствительности этих сенсорных пленок можно объяснить на основе модели, предложенной в работе [16]. Как указывается в этой работе, влияние температуры на величину S для сенсорных гранулированных пленок SnO₂ объясняется сочетанием двух процессов: лэнгмюровской адсорбции анализируемого газа на поверхности SnO₂ и реакции адсорбированных молекул с кислородными центрами.

Скорость реакции анализируемого газа с кислородными поверхностными центрами

$$W_a = k_2[A]N_0,$$

где k_2 – константа скорости реакции, а N_0 и $[A]$, соответственно, концентрация кислородных центров и равновесная концентрация адсорбированного газа на поверхности сенсора. Величина $[A]$ в соответствии с теорией адсорбции определяется как

$$[A] = \frac{k_{1a}p_a N_a}{k_{1a}p_a + k_{-1a}}, \quad (1)$$

где p_a – парциальное давление газа, N_a – концентрация центров лэнгмюровской адсорбции анализируемого газа на поверхности сенсора, а k_{1a} и k_{-1a} – константы скоростей адсорбции и десорбции газа, соответственно.

Как показано авторами [17] на основе модели металлоксидного сенсора [13], сенсорный отклик S в первом приближении можно определить как

$$S = Y(k_2[A]/k_{-1}n_vL_D)^{1/2}, \quad (2)$$

где Y – параметр, значение которого практически не зависит от температуры и давления анализируемого газа, k_{-1} – константа скорости рекомбинации O^- с последующей десорбцией молекул кислорода, n_v – концентрация электронов проводимости в объеме, равная концентрации донорных центров, которые считаются полностью ионизованными [13]. Такими центрами являются кислородные вакансии, содержащие слабо связанные электроны [18]; L_D – длина экранирования Дебая, характеризующая экранирование заряда на поверхности.

Подставляя значение $[A]$ (1) в формулу (2), получаем

$$S = S_a Y / (n_v L_D)^{1/2}, \quad (3)$$

где множитель $S_a = \left(\frac{k_{1a}p_a N_a}{k_{1a}p_a + k_{-1a}} k_2 / k_{-1} \right)^{1/2}$ меняется с температурой экспоненциальным образом, в то время как остальные сомножители зависят от температуры значительно слабее. Поэтому зависимость сенсорного эффекта от температуры в основном определяется температурной зависимостью параметра S_a .

Учитывая, что функция $S_a(T)$ при конечных температурах в 0 и ∞ не обращается, решение уравнений $dS_a/dT = 0$ и $d[(1/S_a^2(T))/dT] = 0$ совпадают, и для определения T_{max} будем использовать функцию

$$1/S_a^2 = k_{-1}/(k_2 N_a) + k_{-1}k_{-1a}/(k_{1a}k_2 p_a N_a). \quad (4)$$

Константы скоростей процессов в выражении (4) описываются классическими уравнениями Аррениуса, т.е.

$$\begin{aligned} k_{1a} &= C_{1a} \exp(-E_{1a}/RT), \\ k_{-1a} &= C_{-1a} \exp(-E_{-1a}/RT), \\ k_2 &= C_2 \exp(-E_2/RT), \end{aligned}$$

$$k_{-1} = C_{-1} \exp(-E_{-1}/RT).$$

где E_{1a} , E_{-1a} , E_2 и E_{-1} – энергии активации соответствующих процессов, а C_{1a} , C_{-1a} , C_2 и C_{-1} – предэкспоненциальные факторы, зависимость которых от температуры незначительна, и ею можно пренебречь.

При низких температурах, когда десорбция газа не играет существенной роли и $[A]$ близко по значению к N_a , так что практически не зависит от температуры, S , как свидетельствуют экспериментальные данные, с повышением температуры увеличивается [13]. Следовательно, должно выполняться неравенство $E_2 > E_{-1}$, и температура, при которой $dS/dT = 0$, соответствует максимуму чувствительности, т.е. является T_{max} . Дифференцируя уравнение (4) по T , получим, что $dS/dT = 0$ при следующем значении T_{max} :

$$T_{max} = H_a / R \ln \{ (C_{-1a}) \times [H_a - (E_2 - E_{-1})] / (E_2 - E_{-1}) C_{1a} p_a \}, \quad (5)$$

где $H_a = E_{-1a} - E_{1a}$ – теплота адсорбции газа.

Из формулы (5) следует, что существование температурного максимума чувствительности возможно, если $H_a - (E_2 - E_{-1}) > 0$, при условии $C_{-1a} [\Delta H_a - (E_2 - E_{-1})] > C_{1a} p_a (E_2 - E_{-1})$. При этом значение T_{max} слабо возрастает с увеличением парциального давления анализируемого газа, p_a , что согласуется с экспериментальными данными [13].

В связи с полученными экспериментальными данными важно то, что в соответствии с уравнением (5) T_{max} повышается при увеличении энергии связи анализируемого газа с адсорбционными центрами на поверхности металлоксидного сенсора. Предполагается [19], что такими центрами являются кислородные вакансии металлоксида, вероятнее всего, кислородные атомы решетки вблизи вакансии. Теоретический анализ структуры кислородных вакансий в решетке SnO_2 показал, что электронные уровни энергии ближайших к вакансии кислородных атомов сильно повышаются и переходят в запрещенную зону полупроводника [20]. Соответственно должна увеличиваться химическая активность этих атомов.

Как указывалось выше, первой стадией сенсорного процесса является диссоциативная хемосорбция водорода на поверхности нанокристаллической сенсорной пленки. Такая хемосорбция водорода происходит, по-видимому, вблизи вакансий решетки с участием химически активных кислородных атомов решетки. Теоретический анализ кислородных вакансий в решетке In_2O_3 [21] дает основания полагать, что эти вакансии слабее связывают атомы водорода, чем аналогичные вакансии в SnO_2 . В результате этого при детектировании водорода $T_{max}(In_2O_3)$ для сенсора In_2O_3 оказывается ниже, чем $T_{max}(SnO_2)$ для сен-

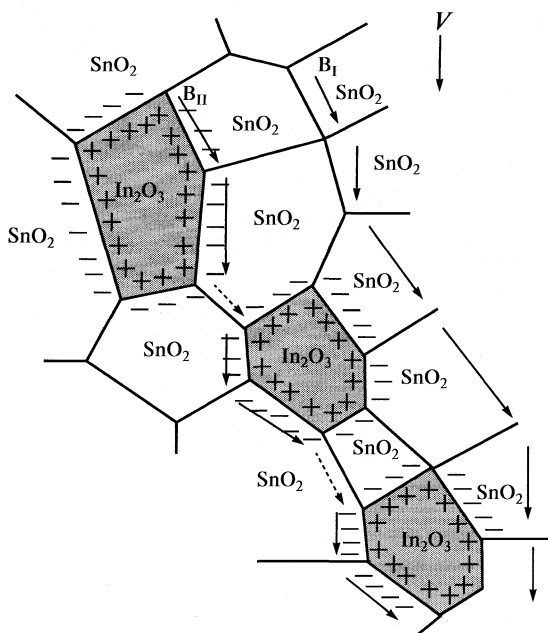


Рис. 4. Схема переноса электронов в композите $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ при концентрации оксида индия $X_{\text{In}} < (X_{\text{In}})_c$ (см. текст) под действием электрического поля V . Стрелками показано движение электронов через систему нанокристаллов SnO_2 , включая незаряженные области с проводимостью B_I и отрицательно заряженные области с проводимостью B_{II} . Энергия активации проводимости определяется барьерами на границах между нанокристаллами SnO_2 , так что перенос электрона между заряженными областями внутри кристалла на пути B_{II} (показан пунктирными стрелками) не влияет на энергию активации проводимости по этому пути.

сора SnO_2 , и, кроме того, уменьшается чувствительность сенсора вследствие снижения равновесной концентрации хемосорбированного водорода на поверхности сенсора.

Сенсорные свойства нанокристаллического композита, состоящего из SnO_2 и In_2O_3 , обусловлены особенностями проводимости в таком композите. Очевидно, что при контакте между наночастицами SnO_2 и In_2O_3 в композитной пленке электроны переходят от частиц In_2O_3 с низким электронным сродством к частицам SnO_2 с высоким электронным сродством. В результате происходит соответствующее взаимозаряжение частиц, аналогичное тому, которое имеет место в смеси полупроводниковых частиц с дырочной и электронной проводимостью [22]: частицы SnO_2 заряжаются отрицательно, а частицы In_2O_3 приобретают положительный заряд.

Результаты исследования проводимости композита $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ [23], приводят к выводу о том, что в композитных пленках с малым содержанием In_2O_3 ток протекает через нанокристаллы SnO_2 . Рассмотрим сначала сенсорные эффекты в

таких пленках. Проводимость пленок в первом приближении можно представить как сумму проводимостей по параллельным путям: через нейтральные частицы SnO_2 вдали от контактов с In_2O_3 (B_I) и через заряженные частицы, контактирующие с частицами In_2O_3 (B_{II}). Проводимость B_{II} появляется тогда, когда концентрация таких заряженных частиц SnO_2 достигает порога перколяции, и они образуют кластер II, пронизывающий все пространство пленки между электродами (так называемый бесконечный кластер [24]) (рис. 4). Следует иметь в виду, что металлоксидные частицы электрически неоднородны: отрицательный заряд адсорбированных на поверхности кислородных анионов O^- уравнивается положительным зарядом приповерхностного слоя частицы [13]. Барьер, препятствующий переносу электрона между частицами и определяющий энергию активации проводимости, возникает из-за отталкивания электронов проводимости от поверхностных центров O^- .

Электроны, перешедшие от In_2O_3 к SnO_2 при контакте между частицами этих металлоксидов в композите, локализуются вблизи поверхности отрицательно заряженных частиц SnO_2 , в основном, в слое шириной 2–3 L_D . Обогащение электронами этих частиц должно приводить к уменьшению барьера переноса электронов между ними и, соответственно, энергии активации проводимости B_{II} [23]. Как показано на рис. 4, в этой проводимости участвуют, главным образом, приповерхностные слои частиц.

Можно предположить, что сенсорный отклик, вызванный влиянием водорода на проводимость B_{II} , является результатом совместного действия химических реакций атомов водорода с O^- на поверхности частиц SnO_2 и In_2O_3 : электроны проводимости, возникающие в результате реакции на поверхности частиц In_2O_3 , переходят в кластер II частиц SnO_2 и увеличивают его проводимость так же, как и электроны генерированные реакцией на поверхности частиц SnO_2 этого кластера. Это, скорее всего, и является причиной увеличения общего сенсорного эффекта в композитной пленке по сравнению с сенсорным эффектом в чистом SnO_2 . В этом случае T_{max} для сенсорного эффекта, обусловленного химическими реакциями водорода в пограничных областях, разделяющих частицы SnO_2 и In_2O_3 композита, является промежуточной между $T_{\text{max}}(\text{In}_2\text{O}_3)$ и $T_{\text{max}}(\text{SnO}_2)$. Увеличение вклада этого сенсорного эффекта в общий сенсорный эффект композита по мере увеличения концентрации X_{In} частиц In_2O_3 должно сопровождаться снижением T_{max} , что и наблюдается в эксперименте (рис. 1).

Доля проводимости B_{II} в общей проводимости композитного сенсора и, соответственно, чув-

ствительность сенсора к водороду растут с увеличением концентрации X_{In} частиц In_2O_3 в композите, пока X_{In} не превысит критического значения $(X_{In})_c$ (~19 об. %), при котором в композитной пленке появляется путь протекания тока по проводящему кластеру (нити) из нанокристаллов In_2O_3 [23]. Это значение $(X_{In})_c$ близко значению порога протекания 25 об. % для хаотической системы плотноупакованных металлических и диэлектрических непроводящих шаров [24].

При анализе кондуктометрических сенсорных эффектов в композитах с $X_{In} > (X_{In})_c$ необходимо, прежде всего, рассмотреть особенности проводимости в этих композитах. Проводимость нити из частиц In_2O_3 , окруженных частицами SnO_2 , также можно условно разделить на проводимость приповерхностного слоя и проводимость в объеме нити (рис. 5). В то же время, в отличие от рассмотренной выше системы частиц SnO_2 (рис. 4) проводимость приповерхностного слоя нити из частиц In_2O_3 должна быть заметно ниже объемной проводимости, поскольку приповерхностный слой под влиянием SnO_2 обедняется электронами. Поэтому этот слой мало влияет на общую проводимость нити In_2O_3 , окруженной частицами SnO_2 , так что эта проводимость, по-видимому, не отличается существенно от проводимости такой же нити в чистом In_2O_3 . Соответственно, реакции водорода с кислородными центрами на границе между SnO_2 и In_2O_3 не должны заметно влиять на проводимость такой нити. Проводимость в данном случае зависит от реакций на границах между частицами In_2O_3 в объеме проводящей нити. Иными словами, сенсорный эффект в нити In_2O_3 , окруженной частицами SnO_2 , по-видимому, не отличается существенно от сенсорного эффекта в чистом In_2O_3 .

Удельная проводимость In_2O_3 намного больше аналогичной величины для SnO_2 . В то же время проводящие нити In_2O_3 имеют малый диаметр, равный примерно диаметру частиц (~30 нм), и при небольших значениях $X_{In} > (X_{In})_c$ число таких нитей мало. Поэтому нет ничего удивительного в том, что переход от проводимости SnO_2 к проводимости In_2O_3 в композитной пленке с увеличением X_{In} , как показано в [23], происходит постепенно в области от 20 до 50 об. %, где существуют параллельные пути проводимости по нитям из частиц In_2O_3 и окружающей их матрице SnO_2 . Учитывая эти особенности проводимости, можно предположить, что в первом приближении чувствительность S композитного сенсора к водороду в области X_{In} от 20 до 50 об. % является средней между $S(In_2O_3)$ и $S(SnO_2)$. Поскольку $S(In_2O_3) < S(SnO_2)$, становится понятным, почему увеличение X_{In} в этой области составов композита приво-

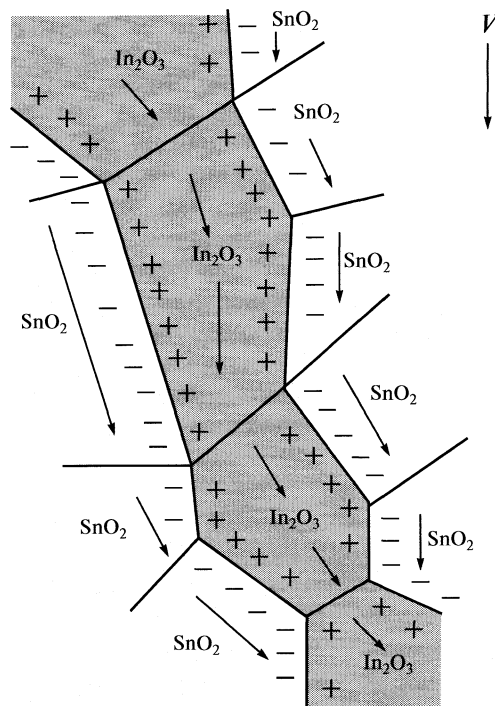


Рис. 5. Схема переноса электронов в композите $SnO_2 + In_2O_3$ под действием электрического поля V при концентрации оксида индия $X_{In} > (X_{In})_c$ (см. текст). Стрелками показаны параллельные пути движения электронов по кластеру (нити) из нанокристаллов In_2O_3 и окружающим нанокристаллам SnO_2 (показана только проводимость через отрицательно заряженные области SnO_2).

дит к снижению чувствительности композитного сенсора. При $X_{In} \geq 50$ об. % проводимость композита практически полностью осуществляется через частицы In_2O_3 [23], и чувствительность такого композитного сенсора такая же, как в чистом In_2O_3 .

Таким образом, в широком интервале температур исследована чувствительность к водороду S для нанокристаллических сенсорных пленок SnO_2 ($S(SnO_2)$) и In_2O_3 ($S(In_2O_3)$), а также пленок, состоящих из смесей нанокристаллов SnO_2 и In_2O_3 с различным соотношением между компонентами. Определена температурная зависимость чувствительности полученных нанокристаллических сенсоров, характеризующаяся максимумом чувствительности при некоторой критической температуре, обусловленной параметрами сенсорной системы. Выведено уравнение, впервые описывающее эту зависимость для гранулированных сенсорных пленок в условиях отсутствия влияния диффузии на сенсорный отклик, которое согласуется с экспериментальными данными.

Показано, что $S(SnO_2)$ существенно больше, чем $S(In_2O_3)$, однако введение в нанокристаллическую пленку SnO_2 нанокристаллов менее чув-

ствительного In_2O_3 с более низким, чем у SnO_2 , электронным сродством приводит к заметному повышению чувствительности композитного сенсора, которая с увеличением содержания In_2O_3 сначала растёт до максимальной величины при 19 об. % In_2O_3 , а затем снижается до значения $S(\text{In}_2\text{O}_3)$. Предложен механизм этих новых эффектов, учитывающий перенос заряда между контактирующими частицами SnO_2 и In_2O_3 и наличие в таком композите параллельных путей проводимости через заряженные и нейтральные области композита.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 08-03-00029, 09-03-00194, 09-03-92474-МНКС) и контрактом № 2.1.1/4240 в рамках Аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li G.-J., Zhang X.-H., Kawi S.* // Sens. Actuators. 1999. V. B60. № 1. P. 64.
2. *Sakai G., Baik N.S., Miura N., Yamazoe N.* // Ibid. 2001. V. B77. P. 116.
3. *Yamazoe N., Shimanoe K.* // Ibid. 2008. V. B128. № 2. P. 566.
4. *Baik N.S., Sakai G., Shimanoe K. et al.* // Ibid. 2000. V. B65. P. 97.
5. *Yamazoe N., Sakai G., Miura N.* // Ibid. 2001. V. B77. P. 116.
6. *Wang Yu-De, Ma C.-L., Wu X.-H. et al.* // Ibid. 2002. V. B85. P. 270.
7. *Zhan Z., Jiang D., Xu J.* // Ibid. 2005. V. B90. № 2–3. P. 250.
8. *Korotcenkov Gh., Brinzari V., Stetter J.R. et al.* // Ibid. 2007. V. B128. № 1. P. 51.
9. *Shukla S., Seal S., Ludwig L., Parish C.* // Ibid. 2004. V. B97. P. 256.
10. *Aifan C., Xiaodong H., Zhangfa T. et al.* // Ibid. 2006. V. B115. P. 316.
11. *Yoo K.S., Park S.H., Kang J.H.* // Ibid. 2005. V. B108. P. 159.
12. *Kohl D.* // Ibid. 1989. V. 18. P. 71.
13. *Yamazoe N., Shimanoe K.* // Ibid. 2008. V. B128. P. 566.
14. *Sakai G., Matsunaga N., Shimanoe K., Yamazoe N.* // Ibid. 2001. V. B80. P. 125.
15. *Helwig A., Muller G., Sberveglieri G., Faglia G.* // Ibid. 2007. V. B 126. P. 174.
16. *Ahlers S., Muller G., Doll T.* // Ibid. 2005. V. B107. P. 587.
17. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В., Трахтенберг Л.И.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. С. 80.
18. *Cox D.F., Fryberger T.B., Semancik St.* // Phys. Rev. 1988. V. B38. С. 2072.
19. *Göpel W., Rocker G., Feierabend R.* // Ibid. 1983. V. B28. P. 3427.
20. *Sensato F.R., Filho O.T., Longo E. et al.* // J. Molecular Structure (Theochem). 2001. V. 541. P. 69.
21. *Tanaka I., Mizuno M., Adachi H.* // Phys. Rev. 1997. V. B56. P. 3536.
22. *Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O., Wurschum R.* // Acta mater. 2001. V. 49. P. 737.
23. *Бельшева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.
24. *Эфрос А.Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 175 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.773

САМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ

© 2010 г. А. П. Сафронов*, **, Е. Г. Калинина*, Т. А. Смирнова**,
Д. В. Лейман**, А. В. Багазеев*

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, Екатеринбург

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

E-mail: safronov@ier.uran.ru

Поступила в редакцию 22.12.2009 г.

Методами динамического рассеяния света, электроакустического спектрального анализа и потенциометрического титрования исследованы распределение по размерам, электрокинетический потенциал и кислотные свойства поверхности наночастиц Al_2O_3 в водной среде. Нанопорошок со средним размером частиц 22 нм получен методом окисления в паровой фазе при электрическом взрыве алюминиевой проволоки в кислородо-аргоновой смеси. Установлено, что водные суспензии наночастиц, несмотря на присутствие агрегатов, в отличие от суспензий микропорошков устойчивы без добавления специальных стабилизаторов вследствие самопроизвольного формирования двойного электрического слоя на их поверхности, электрокинетический потенциал которого положителен и превышает 30 мВ. Сделан вывод, что наиболее вероятной причиной электростатической самостабилизации суспензий микропорошков является адсорбция ионов Al, образующихся в процессе гидролиза нитрата, формирующегося в небольшом количестве в электрическом разряде в процессе получения.

Оксид алюминия — один из наиболее распространенных оксидных материалов, применяемых в катализе, синтезе конструкционной керамики, в производстве теплозащитных покрытий, в том числе на предприятиях, осуществляющих производство авиационной и космической техники. В большинстве случаев технология использования порошков Al_2O_3 включает приготовление суспензий и шликеров, которые в дальнейшем применяют при получении пленок и покрытий, например, методами прессования, отливки, золь-гель-технологии или электрофоретического осаждения на различные поверхности. Поэтому изучению факторов стабилизации водных суспензий и исследованию ионных равновесий на поверхности Al_2O_3 в литературе уделено достаточно внимания, в связи с чем Al_2O_3 может быть отнесен к числу наиболее исследованных оксидов металлов. Наиболее полный обзор химических свойств его поверхности представлен в монографии [1].

Поверхность Al_2O_3 характеризуется амфотерными свойствами, которые обусловлены различным типом кислородного окружения ионов Al^{3+} , что в свою очередь, задается типом кристаллической решетки полиморфных модификаций, присутствующих на поверхности. Для оксида (и гидроксида) алюминия известно большое их число [1], однако, как отмечается в [3, 4], все многообразие вариантов кислотно-основного поведения достаточно хорошо описывается сравнительно простой $2pK$ моделью, которая учитывает только

два ионных равновесия с $pK_{a1} = 4.4-7.5$, а $pK_{a2} = 8.5-11.5$.

Изучению электрокинетических характеристик водных суспензий микропорошков Al_2O_3 в зависимости от pH и содержания различных ПАВ и стабилизаторов посвящена серия работ [5–8]. Показано, что в кислой среде ζ -потенциал в суспензиях Al_2O_3 положителен, а при увеличении pH переходит в область отрицательных значений, что приводит к появлению изоэлектрической точки (ИЭТ) при pH 8–9. При введении стабилизаторов положение ИЭТ смещается в кислую область.

Практически весь массив информации, представленный в литературе, относится к образцам порошков Al_2O_3 с частицами микронных размеров, полученных, в основном, осаждением гидроксида из растворов солей с последующей кальцинацией. Вместе с тем, в последнее время устойчиво растет интерес к нанопорошкам оксида алюминия, которые получают все большее распространение в приложениях, где решающую роль играют высокая дисперсность и удельная поверхность. Один из наиболее производительных и экономически эффективных методов получения нанопорошка Al_2O_3 — электрический взрыв металлической проволоки в контролируемой газовой атмосфере [9]. Отличительная особенность суспензий данного нанопорошка состоит в высокой устойчивости его суспензий в воде и спиртах, что позволяет использовать их без специальных стабилизаторов, в отличие от микропорошков.

Таблица 1. Характеристики порошков Al_2O_3

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Фазовый состав, %			ИЭТ
		α	γ	δ	
83n	54	—	55	45	9.7
84nf	21	—	20	80	9.4
92n	34	—	45	55	9.7
95n	44	—	30	70	9.4
97n	50	—	70	30	9.8
99n	65	—	80	20	9.9
100n	71	—	90	10	9.5
117nf (нано- Al_2O_3)	20	—	17	83	9.3
IAM (микро- Al_2O_3)	8.9	100	—	—	9.5

Примечание: ИЭТ — изоэлектрическая точка для водной суспензии при 25°C.

В данной работе исследованы дисперсность, электрокинетические и кислотно-основные свойства в водной суспензии нанопорошка Al_2O_3 , полученного электровзрывным методом, с целью прояснить вопрос о механизме самостабилизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки Al_2O_3 (далее нано- Al_2O_3) получали методом электрического взрыва Al-провода (ЭВП) высоковольтным разрядом в кислородо-аргоновой газовой смеси [9]. Исследовали различные партии нанопорошка, отличающиеся условиями проведения взрывного диспергирования. В качестве образца сравнения исследовали микропорошок Al_2O_3 (далее микро- Al_2O_3) производства Inframat Advanced Materials (США), полученный плазмохимическим методом.

Удельную поверхность порошков определяли методом БЭТ на автоматизированной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER, в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Микрофотографии порошков получали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM2100, и сканирующем электронном микроскопе Carl-Zeiss LEO 982. Комплексный термоанализ с масс-спектрометрией проводили на термоанализаторе NETZSCH STA409.

Характеристики исследованных порошков представлены в табл. 1.

Суспензии наночастиц готовили УЗ-обработкой в дистиллированной воде с помощью диспергатора УЗГ8-0.4/22. Измерения размеров частиц в суспензии концентрацией 1 г/л проводили методом дина-

мического рассеяния света (ДРС) на анализаторе дисперсий Brookhaven ZetaPlus. Кислотно-основное потенциометрическое титрование суспензий и электрокинетические измерения ζ -потенциала электроакустическим методом проводили на анализаторе Dispersion Technology DT-300, включающем автоматическую титровальную установку и зонд для измерения ζ -потенциала. Измерения проводили одновременно в одном объеме суспензии 120 мл, концентрацией 10 г/л в автоматизированном режиме. К свежеприготовленной суспензии с определенной концентрацией в растворе фонового электролита добавляли КОН до pH 12, после выдержки в течение 20 ч проводили обратное потенциометрическое титрование [1] 0.5 М HCl до pH 2 в режиме ступенчатого изменения pH с установлением равновесного значения на каждой ступени. Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях в атмосфере аргона при 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные в работе партии нано- Al_2O_3 (табл. 1) достаточно сильно различались как по удельной поверхности, так и по фазовому составу. Несмотря на это, комплексные исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что электрокинетические и кислотно-основные свойства их суспензий различаются незначительно, что позволяет делать выводы об общих чертах, присущих нано- Al_2O_3 электровзрывного типа. Ниже будут представлены и обсуждены данные для партии 117 nf нано- Al_2O_3 , которая является типичным представителем всей рассматриваемой группы.

Частицы нано- Al_2O_3 (рис. 1) имеют правильную сферическую форму. Распределение частиц по размерам, построенное методом анализа изображений, имеет логнормальный вид со среднечисловым диаметром 21.8 нм и стандартным отклонением 18.5 нм, что соответствует оцененной по рентгеновским данным области когерентного рассеяния δ -фазы (24 ± 4) нм. Ввиду того, что частицы микро- Al_2O_3 (рис. 1) имеют форму неправильных многогранников, их средний размер был охарактеризован лишь качественно величиной ~ 500 нм.

Степень дисперсности сухих порошков в общем случае может не соответствовать показателям дисперсности в суспензиях вследствие протекания процессов агрегации, которые особенно выражены для наночастиц. В то время как нано- Al_2O_3 при диспергировании в воде в отсутствие стабилизаторов образовывал устойчивые суспензии, не оседающие в течение нескольких суток, суспензии микро- Al_2O_3 были нестабильными. Поэтому для проведения измерений степени дис-

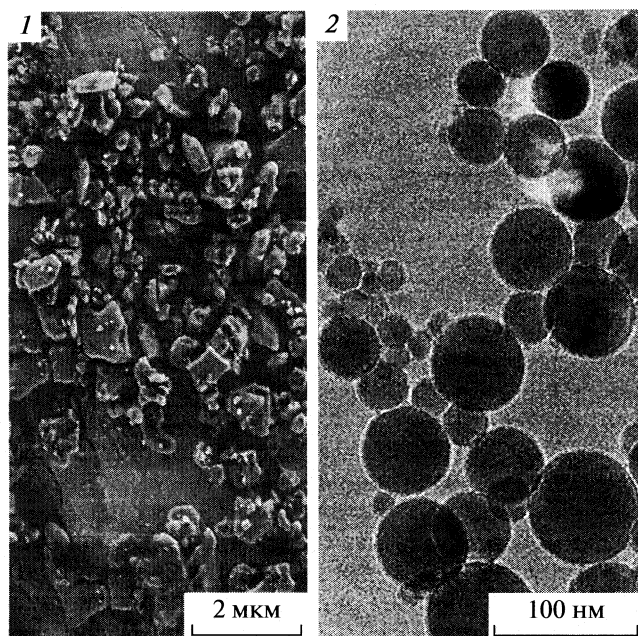


Рис. 1. Электронные микрофотография образца микро- Al_2O_3 (Karl-Zeiss LEO 982) (JEOL JEM 2100) (1) и 117нм nano- Al_2O_3 (2).

размера по данным ПЭМ, однако следует иметь в виду, что распределение ПЭМ является числовым, а распределение ДРС – взвешенным. Средневзвешенный диаметр частиц nano- Al_2O_3 из данных по удельной поверхности (табл. 1) в расчете на сферические частицы составляет 86 нм, что близко к положению первого максимума на распределении ДРС. Это позволяет сделать вывод о том, что в суспензии nano- Al_2O_3 сосуществуют отдельные частицы и их агрегаты, приблизительно в равном соотношении (по массе).

В стабилизированной суспензии микро- Al_2O_3 преобладает фракция при 450 нм. Эта величина вдвое превышает средневзвешенный диаметр частиц из данных по удельной поверхности (табл. 1) в расчете на сферические частицы (200 нм). Однако средний диаметр, определяемый методом ДРС, является “гидродинамическим” радиусом эффективной сферической частицы и по своему смыслу должен быть близок к большему характерному размеру удлиненных частиц (рис. 1). С учетом этого мы считаем, что микро- Al_2O_3 в стабилизированной суспензии представлен, в основном, в виде индивидуальных частиц.

перности в суспензии их дополнительно стабилизировали добавлением цитрата Na [5] в количестве 0.5% к массе порошка.

Согласно данным ДРС (рис. 2), nano- Al_2O_3 характеризуется бимодальным распределением с максимумами при 70 и 270 нм. Оба характерных размера существенно отличаются от среднего

Поскольку размер агрегатов nano- Al_2O_3 , близок к среднему размеру микро- Al_2O_3 , наблюдаемое различие в устойчивости их суспензий, очевидно, обусловлено не только переходом к высокодисперсному наносостоянию, но и физико-химическими процессами на поверхности, исследование которых было проведено методом электроакустического анализа и потенциометрического титрования.

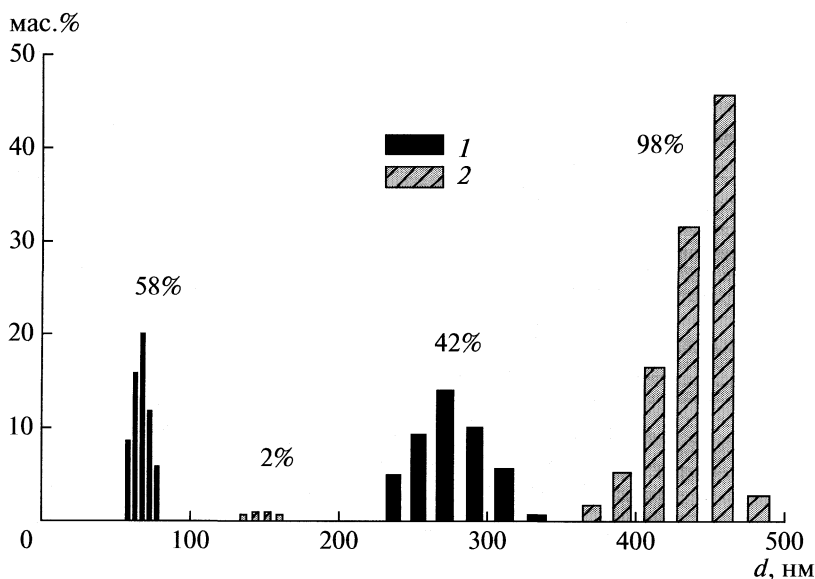


Рис. 2. Взвешенное распределение частиц nano- (1) и микро- Al_2O_3 (2) по размерам (d – диаметр) в водной суспензии по данным ДРС (Brookhaven Zeta Plus). Суспензия nano- Al_2O_3 не стабилизирована, суспензия микро- Al_2O_3 стабилизирована 0.5% цитрата Na. Указано процентное соотношение фракций.

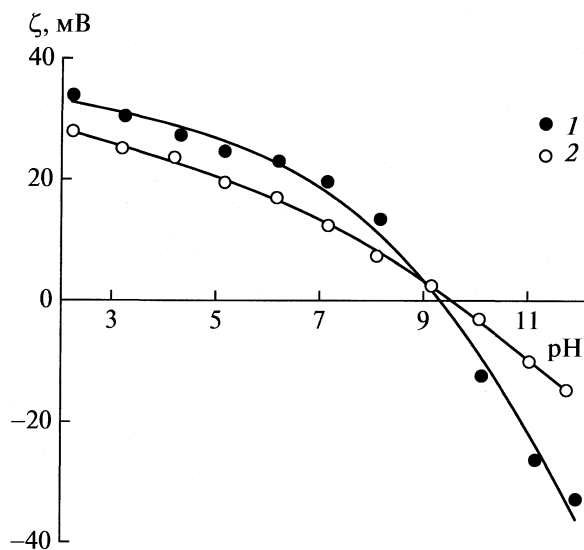


Рис. 3. Зависимости ζ -потенциала водных суспензий nano- (1) и микро- Al_2O_3 (2) от pH по данным электроакустических измерений (DT-300).

Исходные водные суспензии nano- Al_2O_3 характеризуются слабнокислой средой (pH 5.3) и положительными значениями ζ -потенциала (32–35 мВ, электроакустический метод), что отличает их от суспензии микро- Al_2O_3 , для которой в есте-

ственном состоянии и в отсутствие стабилизатора характерна слабощелочная среда и близкое к нулю значение ζ -потенциала. На рис. 3 представлена зависимость ζ -потенциала водных суспензий nano- и микро- Al_2O_3 в зависимости от pH в присутствии фонового электролита 0.001 М KCl. Зависимости имеют однотипный вид: при низких значениях pH ζ -потенциал положителен, при высоких pH – отрицателен, изоэлектрическая точка (ИЭТ) находится при 9.3–9.5. Различия для nano- и микро- Al_2O_3 проявляются в абсолютной величине ζ -потенциала, который систематически выше для суспензии nano- Al_2O_3 . Как показывают данные рис. 3, высокая устойчивость суспензий nano- Al_2O_3 обусловлена прежде всего тем, что для них естественно устанавливающееся значение pH сильно смещено относительно ИЭТ в кислую область. Это приводит к большим значениям ζ -потенциала. Естественно устанавливающееся значение pH суспензий микро- Al_2O_3 лежит вблизи ИЭТ, что не позволяет получить стабильной суспензии в отсутствие стабилизатора.

Причины малых значений pH водных суспензий nano- Al_2O_3 нуждаются в конкретизации. На рис. 4 представлены кривые потенциометрического титрования водных суспензий nano- и микро- Al_2O_3 в отсутствие стабилизатора и в присутствии фонового электролита KCl. Форма кривых

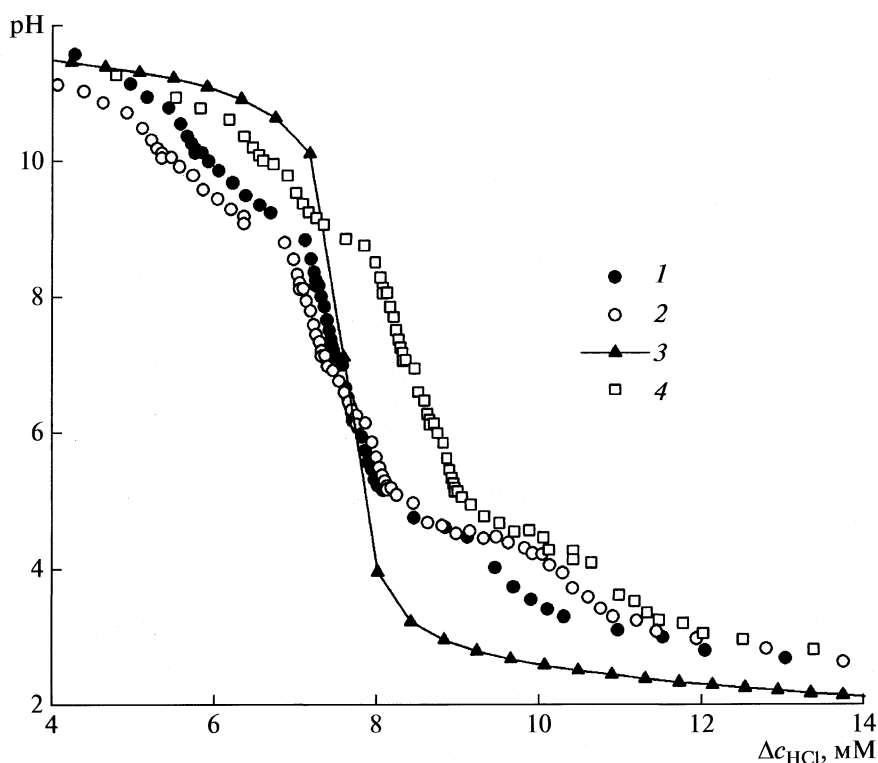


Рис. 4. Кривые обратного потенциометрического титрования (DT-300) водных суспензий: 1 – nano- Al_2O_3 в 0.01 М KCl, 2 – nano- Al_2O_3 в 0.001 М KCl, 3 – фоновый электролит, 4 – микро- Al_2O_3 в 0.01 М KCl.

титрования для нано- и микро- Al_2O_3 имеет сходный вид: на них можно выделить три последовательные ступени. Кривые для нано- Al_2O_3 несколько сдвинуты в область меньшей концентрации HCl , что отчетливо видно по положению относительно кривой титрования фонового электролита. Общая точка пересечения кривых титрования при разной ионной силе и кривой титрования фонового электролита для суспензии нано- Al_2O_3 находится при pH 6.5. Для суспензии микро- Al_2O_3 эта точка находится при pH 9.4 и практически совпадает с ИЭТ (рис. 3).

Форма кривых потенциометрического титрования в диапазоне pH 10.5–3.0 была аппроксимирована с использованием программы открытого пользования Prototit 2.0 [10]. В табл. 2 приведены значения $\text{p}K_a$, рассчитанные для образцов нано- и микро- Al_2O_3 по стандартной модели $2\text{p}K$ [1] и по модели, в которой два кислотных равновесия (1а) и (1б) дополнены основным (модель $2\text{p}K_a + \text{p}K_b$). Значения $\text{p}K_a$ в целом соответствуют имеющимся в литературе данным по кислотно-основным свойствам поверхности Al_2O_3 [3]. Вместе с тем, ввиду сложного характера кривой титрования (рис. 4) модель $2\text{p}K$ плохо описывает область pH 5–8. Добавление в рассмотрение еще одного равновесия (модель $2\text{p}K_a + \text{p}K_b$) позволяет значительно улучшить описание экспериментальных кривых в среднем диапазоне pH , однако, полученные данные не позволяют однозначно раскрыть природу этого процесса.

В целом, анализ значений $\text{p}K$ не выявил существенных различий нано- и микро- Al_2O_3 , несмотря на различный фазовый состав. Это, по-видимому, означает, что кислотно-основная природа поверхности порошков Al_2O_3 , полученных различными методами, близка, и следовательно, не может быть причиной наблюдаемых существенных различий в устойчивости водных суспензий. Единственным значимым различием, проявившимся в кривых потенциометрического титрования суспензий, является сдвиг общей точки пересечения относительно ИЭТ для суспензии нано- Al_2O_3 в кислую область. В литературе [1] этот эффект обычно связывают с наличием в структуре двойного электрического слоя наряду с ионами H^+ и OH^- специфически адсорбированных катионов, источник которых следует искать в способе получения нанопорошка.

В методе ЭВП использовали Al высокой степени чистоты, что исключало присутствие катионов иных металлов. Однако метод получения не исключает наличия на поверхности нанопорошка следовых количеств солей самого Al , вероятно, нитратов, образующихся в электрическом разряде из остаточных количеств азота, имеющегося в газовой атмосфере.

Таблица 2. Параметры аппроксимации кривых потенциометрического титрования водных суспензий нано- и микро- Al_2O_3 в диапазоне pH 3–11

Модель	$\text{p}K_1$	$\text{p}c_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}c_2$	$\text{p}K_3$	$\text{p}c_3$
микро- Al_2O_3						
$2\text{p}K$	4.50	0.51	9.40	0.81	–	–
$2\text{p}K_a + \text{p}K_b$	4.27	0.61	9.40	0.81	6.86	1.25
нано- Al_2O_3						
$2\text{p}K$	4.50	0.58	9.40	0.81	–	–
$2\text{p}K_a + \text{p}K_b$	4.30	0.65	9.40	0.80	6.86	1.38

Примечание. Концентрация c_i выражена в моль/кг.

На рис. 5 представлены термограммы ТГ, ДСК и выборочных линий масс-спектра для образца нано- Al_2O_3 , при нагревании в атмосфере аргона, из которых следует, что в диапазоне 200–500°C происходит выделение малых количеств NO и N_2O . Это свидетельствует в пользу наличия нитрата в нанопорошке. Потери массы составляют 0.41% к исходной массе порошка. Аналогичные измерения для микро- Al_2O_3 не обнаруживают этих газов.

По-видимому, это небольшое количество нитрата Al и обуславливает самостабилизацию водных суспензий электровзрывных нанопорошков Al_2O_3 ; при диспергировании в воде следы нитрата растворяются, образуя ионы Al^{3+} гидролизуются, сдвигая pH в слабокислую область, и адсорбируются на поверхности оксида (вероятно, в комплексной форме). Специфическая адсорбция данных катионов обуславливает большие положительные значения ζ -потенциала по сравнению с микро- Al_2O_3 , что обеспечивает высокую седиментационную устойчивость суспензий нанопорошков, способствующую технологическим применениям.

Таким образом, характерной чертой нанопорошков оксида алюминия, получаемых в условиях высокоэнергетического электрического взрыва металлической проволоки, является самостабилизация его суспензий в воде, что отличает данные нанопорошки от порошков микронных размеров. Следует отметить, что устойчивость данных суспензий обусловлена, в первую очередь, электростатическим фактором, а малый размер частиц, в данном случае играет второстепенную роль. Размер частиц в диапазоне 10–50 нм сам по себе не обеспечивает устойчивости суспензий только за счет теплового движения, поскольку даже при наличии электростатического отталкивания наночастиц в суспензии наблюдается существенная агрегация, которая, однако, ограничи-

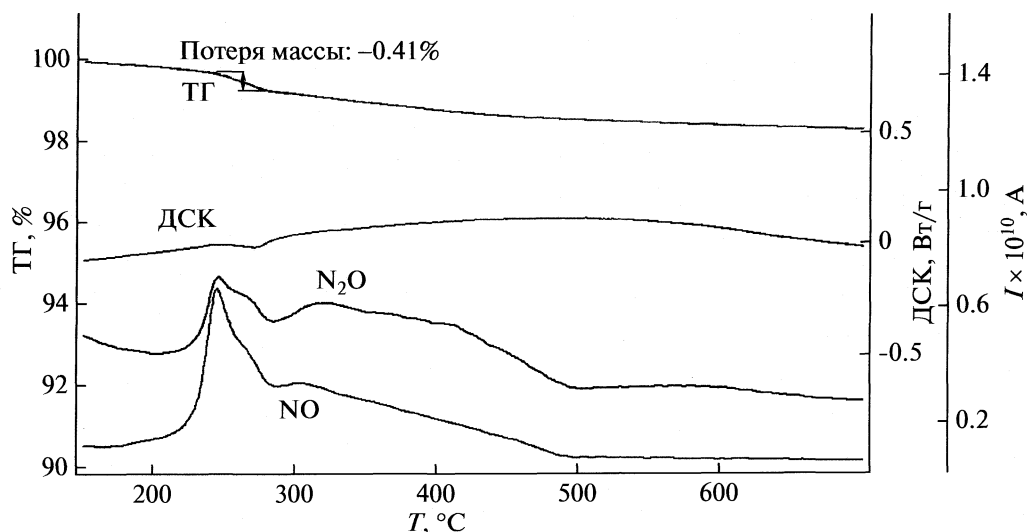


Рис. 5. Термограммы (ТГ), ДСК и линии масс-спектра нано- Al_2O_3 (NETZSCH STA409).

вается некоторым “квазиравновесным” размером, и не приводит к седиментационной неустойчивости. Источником высоких положительных значений ζ -потенциала поверхности нанопорошков Al_2O_3 , вероятно, является присутствие следовых количеств нитрата алюминия, образующегося в электрическом разряде. Эта примесь, по-видимому, практически не может быть устранена на этапе получения нанопорошка. Однако в случае применения данных нанопорошков в шликерных технологиях ее и не следует устранять, поскольку именно она обеспечивает такое полезное для технологии свойство как самостабилизация суспензии.

Авторы выражают признательность Ю.А. Котову за плодотворные дискуссии, Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта 08-02-99076) и Федеральной целевой программе (АВЦП-211-1535) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kosmulski M.* Chemical properties of material surfaces. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, 2001.
2. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
3. *Yang X., Sun Z., Wang D., Forstung W.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 308. P. 395.
4. *Janusz W.* // Encyclopaedia of surface and colloid science. N.Y.: Basel: Marcel Dekker, 2002.
5. *Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 7. P. 1775.
6. *Graule T., Gauckler L.J.* // Cer. Acta. 1993. V. 5. № 3. P. 5.
7. *Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 7. P. 1857.
8. *Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J.* // J. Europ. Ceram. Soc. 1997. № 17. P. 239.
9. *Котов Ю.А.* // Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 435.
10. <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.html>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ
НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ИОНОГЕННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2010 г. О. П. Михайлова, И. Е. Стась, Б. П. Шипунов

Алтайский государственный университет, Барнаул

E-mail: stas@chem.asu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2009 г.

Изучено влияние высокочастотного электромагнитного поля на адсорбционные характеристики мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела раствор–воздух. Показана возможность изменения не только объемных, но и поверхностных свойств ПАВ при воздействии на их растворы высокочастотного электромагнитного поля.

Воздействие высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля малой мощности на растворы мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ), как было показано нами ранее на примере додецилсульфата натрия (ДСН) и цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) [1–3], приводит к иницированию процессов ассоциации ионов указанных ПАВ в мицеллы при существенно более низких концентрациях по сравнению с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Данный эффект наблюдается при бесконтактном наложении поля напряженностью 20–24 В/см в диапазоне частот 30–200 МГц. Установлено, что наибольшее снижение ККМ наблюдается после облучения раствора полем определенных частот, зависящих от природы ПАВ. Эффективность воздействия зависит также от времени и концентрации (c) раствора. Предполагено, что мицеллообразование при $c < \text{ККМ}$ обусловлено изменением степени гидратации углеводородных радикалов и полярных групп ПАВ вследствие усиления диполь-дипольного взаимодействия между молекулами воды, а также увеличением вероятности ориентации ионов ПАВ, благоприятной для образования мицеллярных ассоциатов.

Поскольку электромагнитное поле увеличивает склонность ионов ПАВ к мицеллообразованию, то можно предположить, что и на границе раздела раствор–газ должно происходить изменение адсорбционной способности поверхностно-активных ионов, так как она также определяется силами взаимодействия молекул воды между собой и с указанными ионами.

Данные по воздействию физических полей различной природы на поверхностные свойства растворов ПАВ в литературе практически отсутствуют. Можно привести лишь один пример. Так, было обнаружено, что поверхностное натяжение (σ) раствора гексадецилсульфата натрия в биди-

стиляте заметно уменьшается после обработки этого раствора в магнитном поле, причем изменение σ имеет синусоидальную зависимость от напряженности поля H и по абсолютной величине на порядок превышает возможную ошибку [4]. Отмечается, что увеличение адсорбции ПАВ на границе жидкость–газ происходит не только после магнитной обработки раствора, но и после добавления ПАВ к ранее омагниченному дистилляту, причем уменьшение поверхностного натяжения в этом случае может быть значительным (6–8 мН/м).

Цель данной работы – изучение влияния высокочастотного электромагнитного поля на адсорбционные характеристики мицеллообразующих ПАВ на границе раздела раствор–воздух. В качестве ПАВ были выбраны цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) и додецилсульфат натрия (ДСН). Цетилпиридиний хлорид является катионоактивным, а додецилсульфат натрия – анионоактивным ПАВ, объемные и поверхностные свойства которых хорошо изучены, что позволяет сравнивать полученные экспериментально величины с литературными данными. Кроме того, именно для этих ПАВ было установлено снижение ККМ при воздействии ВЧ-поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы с концентрацией ДСН (ГСО №7348-96) 0.01 моль/л и ЦПХ (ТУ 6-09-15-121-74) 0.002 моль/л готовили путем растворения точно взятых навесок солей в бидистиллированной воде. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходных растворов. Перед приготовлением растворов ПАВ подвергали предварительной очистке по методике, описанной в [5]. О чистоте использованных в работе реактивов свидетельствовало отсутствие минимумов на кривых зави-

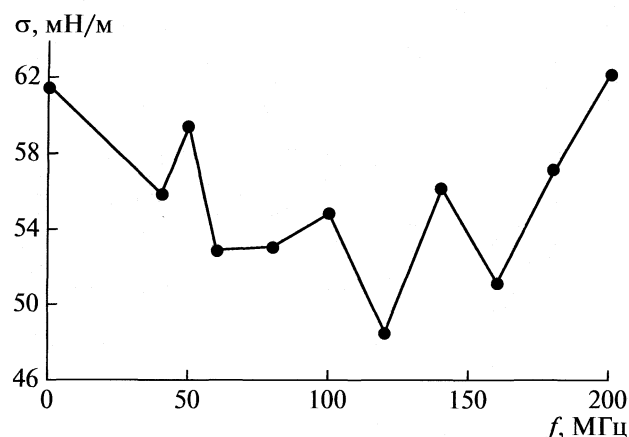


Рис. 1. Поверхностное натяжение растворов ДСН ($c = 1.0$ ммоль/л), облученных ВЧ-полем различной частоты; 23°C .

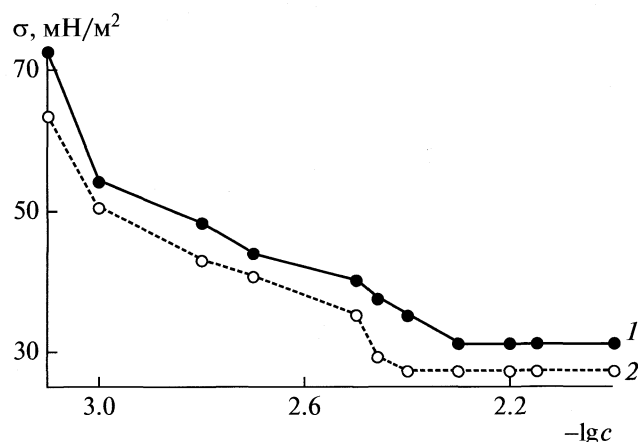


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения в системе ДСН-вода (23°C) до (1) и после (2) облучения ВЧ-полем частотой 120 МГц.

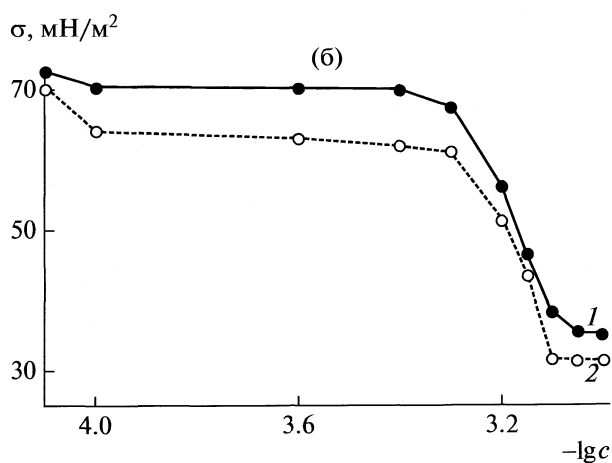
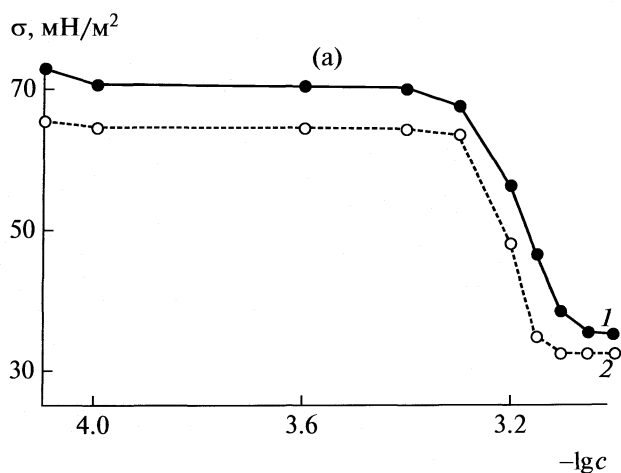


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения в системе ЦПХ-вода (23°C) до (1) и после (2) облучения ВЧ-полем частотой: 100 (а) и 170 МГц (б).

симости поверхностного натяжения σ от концентрации.

Определение поверхностного натяжения растворов ДСН и ЦПХ проводили сталогмометрически. Использовали разновидность данного метода, а именно, метод взвешивания капель [6]. Для этого 20 капель исследуемого раствора, вытекающих из сталогмометра, собирали в бюкс и взвешивали на аналитических весах. Поверхностное натяжение раствора σ_x рассчитывали по формуле

$$\sigma_x = \sigma_0 m_x / m_0, \quad (1)$$

где m_0 и m_x — масса 20 капель воды и раствора ПАВ соответственно, σ_0 — поверхностное натяжение воды.

Изотерма поверхностного натяжения (рис. 1–3) представляет собой усредненную функциональную зависимость для серии из трех экспериментов. При определении ККМ погрешность измерений не превышала 2%. Точность определения ККМ определялась шагом измерения концентра-

ции ПАВ и составила ± 0.2 ммоль/л для ДСН и ± 0.5 ммоль/л для ЦПХ. Для проверки правильности использованного метода проведено сопоставление экспериментально полученных изотерм поверхностного натяжения для необлученных растворов с построенными по данным [7]. Полученные изотермы совпадают между собой в пределах ошибки.

Для ДСН в литературе, как правило, приводится значение ККМ, равное 8.0 ммоль/л (20°C) [6, 8]. Нами ранее кондуктометрическим методом было найдено значение ККМ, равное 7.6 ммоль/л (23°C) [1], однако изотермы поверхностного натяжения, построенные по данным [9, 10], дают 5.0 и 6.0 ммоль/л соответственно. В соответствии с нашими экспериментальными данными, ККМ равна 5.0 ммоль/л, что, очевидно, обусловлено различной чувствительностью измеряемых свойств растворов к процессам мицеллообразования [11]. Что касается растворов ЦПХ, то минимальное значение поверхностного натяжения наблюда-

лось нами при концентрации данного ПАВ, равной 0.90 ммоль/л (что соответствует значению ККМ, приведенному в [5]).

Поверхностную активность растворов рассчитывали по уравнению:

$$g = (-\partial\sigma/\partial c)_{c \rightarrow 0}, \quad (2)$$

где g – поверхностная активность, σ – поверхностное натяжение, c – объемная концентрация.

Предельную адсорбцию рассчитывали из уравнения изотермы адсорбции Гиббса

$$\Gamma = \Gamma_m = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c} = -\frac{1}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta \ln c} \quad (3)$$

и уравнения Шишковского:

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(c/a + 1), \quad (4)$$

$$\Gamma_m = \frac{a}{RT}. \quad (5)$$

Площадь, занимаемую одной молекулой в поверхностном слое, рассчитывали по формуле:

$$S_0 = 1/\Gamma_m N_A \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро.

Высокочастотное электромагнитное поле подавали на ячейку от генератора ГЗ-19А с варьируемой в диапазоне 30–200 МГц частотой и напряженностью 20–24 В/см. Облучение растворов проводили в ячейке емкостного типа. Ячейка представляла собой тефлоновый стаканчик объемом 20 мл, в центре которого располагался один из ВЧ-электродов, изготовленный из медного стержня, изолированного тефлоном. Вторым электродом служил алюминиевый цилиндр, в который вставляли тефлоновую ячейку, плотно прилегающую к его внутренней поверхности.

Поскольку ранее нами было установлено, что светопропускание растворов при облучении изменяется в течение 1/5 ч, а двукратное облучение более эффективно, чем однократное [12], то растворы ДСН и ЦПХ подвергали воздействию поля дважды (через сутки) в течение указанного времени. Растворы, подвергшиеся облучению, сохраняли измененные свойства в течение длительного времени (релаксация отсутствовала в течение недели).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена зависимость поверхностного натяжения растворов ДСН ($c = 1$ ммоль/л) от частоты налагаемого ВЧ-поля. Практически во всем частотном диапазоне наблюдается его снижение, причем минимальные значения поверхностного натяжения фиксируются при 60, 120 и 160 МГц. Ранее нами было показано [2], что максимальное изменение таких свойств растворов ДСН, как светопропускание и электропроводность, происходит при этих же частотах электромагнитного поля. Для растворов ЦПХ максимальное изменение свойств наблюдается при ча-

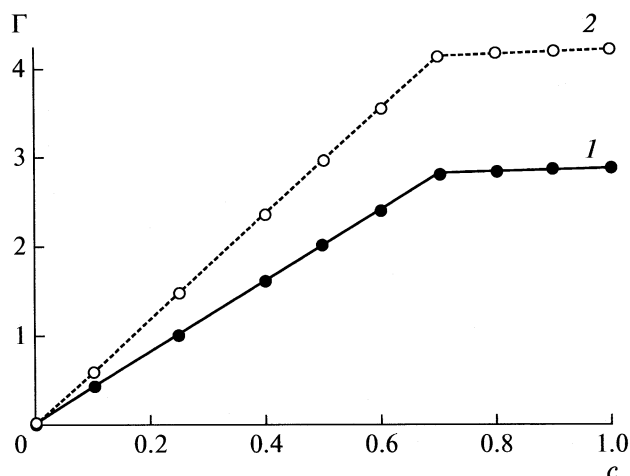


Рис. 4. Изотермы адсорбции ЦПХ на границе раствор–воздух (23°C) из необлученных (1) и облученных ВЧ-полем частотой 100 МГц (2) растворов.

стотах 100 и 170 МГц. Поэтому именно эти частоты были выбраны для дальнейших исследований.

На рис. 2 и 3 приведены изотермы поверхностного натяжения растворов ДСН и ЦПХ, подвергшихся двукратному облучению полем заданной частоты. Для сравнения приведены изотермы для необлученных растворов. Наблюдается уменьшение поверхностного натяжения облученных растворов на 3–8 мН/м в зависимости от концентрации раствора, причем максимальное снижение σ наблюдается при концентрациях, близких к ККМ. При $c > \text{ККМ}$ поверхностное натяжение снизилось на 2.6–3.7 (ДСН) и 2.8–3.7 мН/м (ЦПХ) по сравнению с необлученными растворами, что свидетельствует о возрастании величины предельной адсорбции данных ПАВ в результате воздействия ВЧ-поля. Кроме того, насыщение поверхностного слоя облученных растворов достигается при меньших объемных концентрациях ПАВ, т.е. наблюдается снижение ККМ (табл. 1). Для растворов ДСН сдвиг ККМ выражен в большей степени, чем для растворов ЦПХ.

Из изотерм поверхностного натяжения для необлученных и облученных растворов ДСН и ЦПХ по уравнению Гиббса были рассчитаны величины адсорбции и построены соответствующие изотермы. На рис. 4 приведены изотермы адсорбции ЦПХ на границе раствор–воздух, свидетельствующие о возрастании адсорбционной способности данного ПАВ в результате воздействия на его раствор ВЧ-поля. Аналогичные результаты получены и для ДСН.

По нашим экспериментальным и данным [9, 10] рассчитаны значения поверхностной активности g , предельной адсорбции Γ_m и площади, занимаемой ионом ПАВ в поверхностном слое s_0 (табл. 1). Наблюдается удовлетворительное сов-

Таблица 1. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на поверхностные характеристики растворов ДСН и ЦПХ (23°C)

f , МГц	$g \times 10^3$, Н м ² /моль	$\Gamma_m \times 10^6$, моль/м ²	$\Gamma'_m \times 10^6$, моль/м ²	$s_0 \times 10^{20}$, м ²	ККМ, ммоль/л
ДСН					
[9]	1.4	5.6	5.4	30	5.0
[10]	1.3	3.7	3.9	45	6.0
0	1.6	3.7	3.8	45	5.0
60	2.5	3.8	4.0	44	3.5
120	2.9	4.2	4.4	40	3.5
160	3.1	3.9	3.9	43	3.3
170	1.7	3.7	3.6	45	5.0
ЦПХ					
0	38	4.3	4.5	39	0.90
100	40	5.5	5.6	30	0.70
170	54	5.0	4.9	33	0.80

Обозначения: Γ_m – предельная адсорбция, рассчитанная по адсорбционному уравнению Гиббса, Γ'_m – по уравнению Шишковского.

Таблица 2. Изменение свойств воды под действием ВЧ-поля

Свойство	Частота электромагнитного поля f , МГц					
	0	60	100	120	160	170
σ , мН/м	72.75	59.98	65.38	63.61	65.45	65.91
$\kappa \times 10^4$, См/м	2.6	3.4	7.4	5.7	3.9	4.8
pH	6.45	6.15	6.60	6.55	6.50	6.60

падение указанных величин для необлученных растворов. В работе [13] для ДСН также приводятся значения $\Gamma_m = 3.7 \times 10^{-6}$ моль/м² и $s_0 = 44 \text{ \AA}^2$.

При воздействии ВЧ-поля на растворы изученных ПАВ происходит увеличение поверхностной активности и предельной адсорбции, а также некоторое снижение s_0 . В наибольшей степени изменение поверхностных характеристик выражено при частотах 120 и 160 МГц для ДСН и 170 МГц для ЦПХ. Следует отметить роль природы ПАВ в наблюдаемых эффектах. Так, если свойства растворов ЦПХ в максимальной степени изменяются после воздействия ВЧ-поля частотой 170 МГц, то на свойствах растворов ДСН оно практически не влияет (табл. 1).

Представляло интерес установить, как изменяются свойства воды, из которой готовились растворы ДСН и ЦПХ, подвергшейся воздействию ВЧ-поля при выбранных частотах. Были определены поверхностное натяжение σ , удельная электропроводность κ и pH бидистиллированной воды. Время воздействия электромагнитного ВЧ-поля на воду составляло 3 ч. Данные представлены в табл. 2. Наблюдается значительное снижение поверхностного натяжения воды, в

наибольшей степени выраженное при воздействии поля частотой 60 МГц. При этой частоте происходит снижение водородного показателя на 0.3 ед. pH, при других частотах величина pH воды возрастает на 0.15–0.2 ед. Наблюдается также значительное увеличение электропроводности воды. По мнению авторов [4, 14], изменение физико-химических свойств воды свидетельствует об изменении ее структуры.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что изменение характеристик поверхностного слоя растворов, подвергшихся электромагнитному воздействию, происходит в результате изменения структуры воды и, как следствие, гидратационных характеристик поверхностно-активных ионов. Можно провести аналогию между действием электромагнитного поля на растворы ПАВ и действием вводимых в них электролитов. Известно, что введение электролитов в растворы ПАВ приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раствор–газ при любой концентрации [5, 6, 8], т.е. крутизна изотерм $\sigma - c$ возрастает, и, следовательно, поверхностная активность повышается. Указывается на две основные причины этого явления [5, 8].

1. В присутствии электролитов происходит частичная дегидратация полярных групп поверхностно-активных ионов (или молекул), что приводит к усилению их гидрофобных свойств, проявляющемуся в понижении растворимости ПАВ.

2. В дополнение к дегидратации действует фактор, связанный с изменением состояния двойного электрического слоя, образованного на поверхности ионами адсорбированного ПАВ. При введении электролитов повышается ионная сила раствора, и происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя, в результате чего часть противоионов входит в плотный штерновский слой, т.е. происходит понижение эффективной степени диссоциации поверхностно-активного электролита. Вследствие этого понижается электростатическое отталкивание, препятствующее вхождению поверхностно-активных ионов в одноименно заряженный адсорбционный слой [5].

Причиной дегидратации полярных групп ПАВ в результате облучения раствора может служить изменение структуры воды, в которой растворено данное ПАВ, проявляющееся в изменении размеров кластеров, когезионного взаимодействия внутри них, а также адгезионного взаимодействия между кластерами. В результате изменяются зарядовые характеристики водных ассоциатов, что проявляется как в изменении объемных свойств макрофазы, так и величины поверхностного заряда на границе раздела вода–воздух. Как следствие наблюдается изменение поверхностного натяжения на этой границе.

Кроме того, усиление структурирования воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ (гидрофобная гидратация) по сравнению с необлученными растворами уменьшает энтропию системы. Возникающее противоречие, связанное со свойством всех систем стремиться к максимуму энтропии, приводит к тому, что углеводородные цепи вытесняются из водной среды и концентрируются на границе раздела фаз и чем сильнее структурирование воды, тем выше поверхностная активность ПАВ.

Увеличение значений предельной адсорбции ПАВ на границе воздух–раствор свидетельствует о том, что как и при добавлении электролитов, при действии ВЧ-поля происходит сжатие двойного электрического слоя, обусловленное в по-

следнем случае дегидратацией полярных групп ПАВ и противоионов. Уменьшение электростатического отталкивания между ионами ПАВ в поверхностном слое приводит к увеличению их концентрации в данном слое и снижению площади, занимаемой частично или полностью дегидратированным ионом в поверхностном слое.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность изменения не только объемных [1], но и поверхностных свойств ПАВ при воздействии на их растворы высокочастотного электромагнитного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стась И.Е., Михайлова О.П. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 2. С. 324.
2. Стась И.Е., Михайлова О.П., Глебова О.В. // Сб. докл. X Междунар. конф. “Физико-химические процессы в неорганических материалах”, Кемерово, 2007. Т. 1. С. 272.
3. Стась И.Е., Михайлова О.П., Бессонова А.П. / Вестн. ТГУ. Бюллетень оперативной научной информации № 62 “Влияние физических полей на физико-химические свойства веществ”. Томск, 2006. С. 43–51.
4. Класен В.И. Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982. 196 с.
5. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 224 с.
6. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. и др. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И.С. Лаврова. М.: Высш. школа, 1983. 216 с.
7. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. ПАВ-справочник. Л.: Химия, 1979. 376 с.
8. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. СПб: Химия, 1992. 280 с.
9. Кротов В.В., Русанов А.И., Овруцкая Н.А. // Коллоидн. журн. 1972. Т. 34. № 4 С. 528.
10. Puschel F. // Tenside. 1966. Bd. 3. № 3. S. 71.
11. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.И. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.
12. Михайлова О.П., Стась И.Е. // Изв. АлтГУ. 2005. № 3. С. 26.
13. Hines J.D. // J. of Colloid. and Interface Science. 1996. V. 180. P. 488.
14. Стехин А.А., Яковлева Г.В. Структурированная вода: Нелинейные эффекты. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 320 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА —
ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2010 г. С. Н. Ланин*, Д. А. Пичугина** **, А. Ф. Шестаков**, В. В. Смирнов*,
С. А. Николаев*, К. С. Ланина*, А. Ю. Васильков*, Фам Тиен Зунг*, А. В. Белецкая*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

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

Поступила в редакцию 11.08.2009 г.

Экспериментально определены теплоты адсорбции Q n -алканов C_6 – C_9 на ZrO_2 , модифицированном наночастицами золота и никеля. Установлено, что величины Q на модифицированных образцах выше, чем на чистом носителе в среднем на 7 кДж/моль. Методом функционала плотности с функционалом PBE и псевдопотенциалом для золота, эффективно учитывающим релятивистские поправки, проведено моделирование адсорбции предельных углеводородов на Au и Au + Ni на примере взаимодействия алканов C_1 – C_3 с кластерами Au_m , $Au_{m-1}Ni$ ($m = 3, 4, 5$), а также C_1 – C_8 с Au_{20} . На основе полученных результатов расчета установлено, что вероятными центрами координации алканов на поверхности наночастиц являются вершины и ребра, локализация на гранях менее вероятна.

Наночастицы золота являются активными катализаторами многих реакций, представляющих промышленный и экологический интерес. Открытие М. Харуты низкотемпературной каталитической активности у наноразмерных частиц золота, нанесенных на подложку из оксида металла, вызвало большой интерес к этим объектам [1]. Массивное золото и даже его микрочастицы химически и каталитически инертны. Молекулы углеводородов, например, очень слабо взаимодействуют с поверхностью золота. Энергия физической адсорбции n -алканов на поверхности Au(111) линейно возрастает с увеличением длины цепи от 14.5 для метана до 93.6 кДж/моль для додекана [2]. Как показали исследования последних лет, в наноразмерной области для золота характерен ярко выраженный положительный размерный эффект — кластеры золота <5 нм обладают высокой каталитической активностью в селективном окислении углеводородов, гидрировании и аллильной изомеризации олефинов и во многих других процессах [3–5]. Для понимания механизма каталитических процессов с участием нанокластеров золота необходима информация об энергии и природе их взаимодействия с органическими соединениями различного строения.

В ряде случаев каталитическую активность наноразмерного золотосодержащего катализатора удается дополнительно повысить введением другого металла. В частности, очень мощный эффект синергизма наблюдается в системах золото–никель [6, 7]. Ранее было обнаружено [8], что иммобилизованные на поверхности оксида алюминия нанокластеры Au и Au + Ni эффективно сорбируют молекулы углеводородов — алканов и алкенов.

Теплоты адсорбции зависят от размера частиц и увеличиваются с уменьшением размера нанокластеров. Размерные эффекты, характерные для наночастиц золота, зафиксированы, как уже указывалось, и во многих каталитических реакциях. Известно также, что каталитические свойства наноразмерных систем, в том числе золотосодержащих, сильно зависят от природы носителя [9], поэтому изучение влияния типа носителя (оксида металла) на адсорбционную способность золотосодержащих систем представляется важной задачей. В настоящей работе экспериментально изучена адсорбция алканов на поверхности оксида циркония, модифицированного наночастицами золота и никеля. Выбор носителя обусловлен перспективностью использования в катализе систем, содержащих наноразмерное золото, иммобилизованное на оксидах переходных металлов IV группы периодической системы [3, 9].

Для описания процессов, происходящих на поверхности катализаторов, в том числе и наноразмерных, все шире применяются теоретические подходы, основанные на квантово-химическом моделировании [10]. Теоретические исследования сорбции предельных углеводородов на кластерах золота ранее не проводились, имеются лишь результаты моделирования взаимодействия n -алканов с гранями Au(111) [2, 11]. Целью работы явилось изучение адсорбции алканов на поверхности оксида циркония, модифицированного наночастицами золота и никеля, а также квантово-химический расчет структуры комплексов углеводородов с модельными кластерами золота и смешанными золото-никелевыми кластерами. Сопоставление полученных теоретических дан-

ных с результатами эксперимента представляется полезным для выявления особенностей сорбции углеводородов на поверхности наночастиц золота и оценки возможности образования при этом поверхностных комплексов различного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента использовали оксид циркония ZrO_2 (ТУ 6-09-2486-77, марки “ч”, $S_{уд} = 15.3 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0.07 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_n = 122 \text{ \AA}$), на который наносили смешанные наночастицы золота и никеля, полученные методом металло-парового синтеза (МПС). В качестве источника металла для испарения использовали золотую проволоку ($l = 30 \text{ мм}$, $\phi = 1.5 \text{ мм}$, чистота 99.9999%). Синтез проводили по разработанной ранее методике [12] в стационарном вакуумном реакторе из кварцевого стекла объемом 5 л. Пары металлов совместно с триэтиламинном конденсировали в вакууме 10^{-4} Торр на внутреннюю поверхность реактора, охлаждаемого жидким азотом при 77–80 К. После завершения конденсации подачу хладагента прекращали, матрицу соконденсата разогревали до комнатной температуры и в атмосфере аргона сифонировали в сосуд Шленка с активированным ZrO_2 . После пропитки в течение 30 мин избыток суспензии удаляли, а остаток сушили при 70°C в вакууме 10^{-2} Торр. Для определения содержания металлов навеску растворяли в смеси 4 : 1 концентрированных кислот HCl и HNO_3 . Полученный раствор анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре “Hitachi 180-80”. Количество (мас. %) иммобилизованных металлов составило в среднем 0.40% Au и 0.12% Ni. Электронные микрофотографии наноконкомпозитов получали методом ПЭМ (поверхностной электронной микроскопии) на приборе LEO912 AB OMEGA с разрешающей способностью 0.2 нм. В каждом случае для установления распределения нанесенных частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 300 частицам.

Газохроматографические измерения термодинамических характеристик адсорбции проводились на хроматографе “Кристалл 4000М” с детектором по теплопроводности (катарометром), в качестве газоносителя использовали гелий. Стеклообразные хроматографические колонки размером $25 \times 0.2 \text{ см}$ термостатировали при 70–120°C. Жидкую пробу (2 мкл) вводили в хроматограф микрошприцем. Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы “NetChrom V2.0”. На основе измеренных времен удерживания рассчитывали удельные удерживаемые объемы при разных температурах $V_{R,g}$. Теплоты адсорбции Q определялись из температурной зависимости удерживаемого объема:

$$\ln V_{R,g} = \frac{Q}{RT} + B, \quad (1)$$

где B – константа интегрирования. Ошибка определения теплоты адсорбции равна $\pm 1 \text{ кДж/моль}$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химическое моделирование взаимодействия алканов с кластерами золота и никеля проводилось методом функционала плотности (DFT) с неэмпирическим локальным функционалом PBE (Perdew, Burke, Ernzerhov) [13]. Выбранный метод расчета, как показало проведенное ранее тестирование, достаточно хорошо воспроизводит строение и энергетические свойства малоатомных золотосодержащих молекул и ионов [14] и дает вполне надежные результаты для комплексов золота [15]. Расчеты проводились с помощью программы “PRIRODA” [16].

Для атома золота релятивистские эффекты аномально велики [17]. Тем не менее, и в рамках нерелятивистского подхода использование псевдопотенциала позволяет эффективно учесть наиболее важные скалярные релятивистские эффекты. С этой целью использовался псевдопотенциал SBK [18], для которого внешние электронные оболочки описывались следующими наборами базисных функций: H [311/1], C [311/311/11], Au [51111/51111/5111], Ni [51111/51111/5111]. Вклад энергии нулевых колебаний рассчитывали в гармоническом приближении.

Тип стационарных точек ППЭ определяли из анализа гессианов при аналитическом вычислении вторых производных. Энергия адсорбции $E_{адс}$ углеводорода C_xH_y на кластере золота состава Au_m рассчитывалась по формуле:

$$E_{адс} = E(Au_m) + E(C_xH_y) - E(Au_mC_xH_y), \quad (2)$$

где $E(Au_mC_xH_y)$ – значение энергии оптимизированного комплекса Au_m – углеводород, $E(Au_m)$ и $E(C_xH_y)$ – энергии оптимизированного изолированного кластера и углеводорода соответственно, или для смешанных кластеров:

$$E_{адс} = E(Au_{m-1}Ni) + E(C_xH_y) - E(Au_{m-1}NiC_xH_y). \quad (3)$$

Для проверки адекватности выбранного теоретического подхода, проведено сравнение рассчитанных расстояний Au–Au и частот колебаний в кластере Au_{20} со значениями, известными из эксперимента и расчетами других авторов методом функционала плотности с разными функционалами (B3LYP, PW91, BP86) и базисными наборами (LANL2DZ, SSD, VQZPP(2f)) [19–21]. Рассчитанные расстояния Au–Au хорошо совпадают с данными других авторов (табл. 1). Частоты колебаний кластера Au_{20} , рассчитанные в гармоническом приближении методом DFT PBE/SBK и BP86/VQZPP(2f), близки между собой: самая низкая частота колебаний соответствует 28 см^{-1} , са-

Таблица 1. Сравнение рассчитанных расстояний Au–Au в кластере Au₂₀ с имеющимися в литературе данными [19–21]

Функционал/Базис	Расстояния Au–Au, Å			Частоты колебаний, см ⁻¹	
	$R^{(2-3)}$	$R^{(1-2)}$	$R^{(2-4)}$	ν_1	ν_2
PBE/SBK	2.714	2.755	2.851	28	174
B3LYP/LANL2DZ [19]	2.728	2.798	2.911	26	161
PW91/LANL2DZ [19]	2.711	2.758	2.861	29	172
BP86/LANL2DZ [19]	2.712	2.761	2.863	28	172
BP86/SSD + Au(2f) [20]	2.679	–	–	–	–
PBE/SSD + Au(2f) [20]	2.679	–	–	–	–
BP86/VQZPP(2f) [21]	–	–	–	28	172
PBE0/VQZPP(2f) [21]	–	–	–	18	184

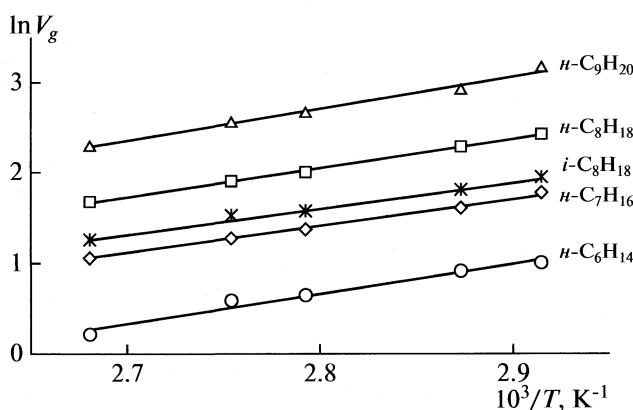
Обозначения: $R^{(2-3)}$ – расстояния между атомами золота на ребре (Å), $R^{(1-2)}$ – расстояния между атомом в вершине и на ребре (Å), $R^{(2-4)}$ – расстояния между реберными атомами и атомами на грани (Å) и частот колебаний (ν_1 и ν_2 – низшая и высшая частоты колебаний) соответственно (см⁻¹).

Таблица 2. Теплоты адсорбции Q (кДж/моль) углеводородов на различных сорбентах и средний размер иммобилизованных на сорбентах частиц металлов $d(M)$ (нм)

Сорбент	Ссылка	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	<i>изо</i> -C ₈ H ₁₈	d, M
Al ₂ O ₃	[8]	27	32	37	–	–	–
Ni(0.3%)/Al ₂ O ₃	[8]	27	31	34	–	–	50
Au(0.4%)/Al ₂ O ₃	[8]	51	55	60	–	–	3
Au(5%)/Al ₂ O ₃	[8]	39	42	45	–	–	23
Au(0.4%) + Ni(0.3%)/Al ₂ O ₃	[8]	61	64	66	–	–	3 и 60*
ZrO ₂	[22]	30	34.7	38.3	–	–	–
Au(0.4%) + Ni(0.12%)/ZrO ₂		37.2	40.8	45.6	50.1	41.8	3 и 57*

* Бимодальное распределение частиц.

мая высокая – 174 см⁻¹. Таким образом, выбранный метод расчета хорошо описывает свойства и строение кластеров золота.

**Рис. 1.** Зависимости логарифма исправленных удельных удерживаемых объемов ($\ln V_g$) от обратной температуры колонки для алканов C₆–C₉ на Au + Ni/ZrO₂.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение теплот адсорбции алканов на ZrO₂, модифицированном наночастицами Au+Ni

На рис. 1 в координатах $\ln V_g \sim 1/T$ показана температурная зависимость логарифмов исправленных удельных объемов удерживания ($\ln V_g$) *n*-алканов (C₆–C₉) на Au + Ni/ZrO₂. Эти зависимости оказываются линейными, что позволяет для каждого углеводорода вычислить теплоты адсорбции по уравнению (1), значения которых представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что теплоты адсорбции соответствующих алканов на чистом оксиде алюминия и оксиде циркония практически равны между собой (табл. 2). Так, теплота адсорбции гексана, гептана, октана равна 30, 34,7, 38,3 кДж/моль (ZrO₂ [22]) и 27, 32, 37 кДж/моль (для Al₂O₃ [8]). Одинаковая адсорбционная способность оксида циркония и алюминия может объясняться сходным размером пор этих сорбентов ~10 нм. Первым доводом в пользу этого объяснения может

служить наблюдаемая линейная зависимость Q от n_c , (табл. 2), что указывает на выполнение аддитивности (пропорциональности числу атомов углерода) при взаимодействии $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ -звеньев с подложкой. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие сорбатов с поверхностью исследованных образцов носит преимущественно физический характер. Невысокие величины теплот адсорбции алканов (27–38 кДж/моль) только усиливают этот вывод.

Иммобилизация золота на Al_2O_3 приводит к росту теплот алканов, по сравнению с чистым носителем (табл. 2). Так прирост теплот адсорбции $\Delta Q = Q(\text{Au}/\text{носитель}) - Q(\text{носитель})$ при появлении на поверхности носителя наночастиц золота (табл. 2, образец $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au} = 0.4$ мас. %, средний диаметр частиц золота 3 нм) равен 24, 23, 23 кДж/моль для гексана, гептана и октана соответственно. Для образцов с более крупными кристаллитами золота (табл. 2, образец $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au} = 5$ мас. %, средний диаметр частиц золота 23 нм) подобный эффект ΔQ ослабевает. Наиболее вероятное объяснение зависимости теплот адсорбции алканов от размера наночастиц состоит в том, что сильное взаимодействие металла с углеводородами происходит преимущественно на координационно-ненасыщенных металлических центрах (вершины, ребра, трещины и прочие “шероховатости”) [23]. Известно, что доля таких сильно неравновесных участков на поверхности нанокластера тем больше, чем меньше его размер [24]. Интересно отметить, что при иммобилизации на оксид алюминия ультрадисперсных частиц никеля (табл. 2, образец $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni} = 0.3$ мас. %, средний диаметр частиц никеля 50 нм) эффект ΔQ для алканов практически нивелируется: теплоты адсорбции в пределах ошибки опыта совпадают с полученными для чистого Al_2O_3 . Таким образом, сам никель не конкурирует с носителем за адсорбцию углеводородов.

Совместная иммобилизация золота и никеля на оксид алюминия приводит к росту ΔQ алканов по сравнению с монометаллическими системами, который можно объяснить следующим образом: попадая в состав смешанных частиц никель, по-видимому, способствует образованию дополнительных дефектов в частицах золота и таким образом их “активирует”. На возможность подобной “активации” указывают литературные данные [25]. Вторым возможным объяснением наблюдаемого роста ΔQ для алканов в смешанных системах может быть активация золота за счет заряжения его поверхности. Так методом РФЭС установлено [26], что при тесном контакте золота и никеля реализуется перенос электронной плотности с золота на никель, что приводит к формированию нового адсорбционного центра $\text{Au}^{\sigma+}$, обладающего более сильными адсорбционными свойствами по сравнению с Au^0 .

Из табл. 2 видно, что прирост теплоты адсорбции алканов на Au-Ni -частицах в $\text{Au-Ni}/\text{ZrO}_2$ меньше, чем на Au-Ni в $\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Полученный результат, по-видимому, связан с различным содержанием в этих образцах активирующего золота никеля. Действительно, при одном и том же содержании золота образец $\text{Au-Ni}/\text{ZrO}_2$ содержит приблизительно в 2.5 раза меньше никеля, чем в случае $\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2).

Квантово-химическое моделирование адсорбции алканов на кластерах золота и смешанных кластерах золото–никель

Для интерпретации полученных в настоящей работе экспериментальных данных по адсорбции предельных углеводородов на наноразмерных частицах золота и никеля, нанесенных на ZrO_2 и Al_2O_3 [8], проведен квантово-химический расчет структур $\text{Au}_{m-1}\text{Ni-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($m = 3, 4, 5, n = 1, 2, 3$) методом функционала плотности. В качестве простейших моделей наночастиц были выбраны кластеры золота, не содержащие никель $\text{Au}_3, \text{Au}_4, \text{Au}_5$, и смешанные кластеры, в которых один из атомов золота замещен на атом никеля: $\text{Au}_2\text{Ni}, \text{Au}_3\text{Ni}, \text{Au}_4\text{Ni}$. Оптимизированные структуры этих кластеров представлены на рис. 2. Геометрия малых кластеров золота хорошо согласуется с результатами расчета других авторов [27–29]. Видно, что замена атома золота на никель приводит к небольшому уменьшению расстояний между атомами в кластере в среднем на 0.2 \AA без существенного изменения морфологии частиц. Примечательно, что при замещении атома Au на Ni сохраняется плоская структура кластера, характерная для малоатомных кластеров золота.

Рассмотрим адсорбцию легких алканов на кластерах золота, не содержащих никель. Взаимодействие метана с подобными кластерами осуществляется посредством двух связей C-H (рис. 3), причем расстояние Au-H оказывается заметно меньше, чем сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов Au и H , а структура кластера золота практически не меняется. Энергетический выигрыш образования комплексов зависит от числа атомов в кластере (табл. 3). Наибольшее значение энергии связи $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}-\text{Au}_n$ получено для Au_3 (27.2 кДж/моль). При увеличении числа атомов в кластере происходит уменьшение значения энергии связи до 1.5 кДж/моль для Au_5 . Связывание метана на атомах Ni в смешанных кластерах $\text{Au}_2\text{Ni}, \text{Au}_3\text{Ni}, \text{Au}_4\text{Ni}$ существенно сильнее, чем в случае чистых золотых кластеров. Полученный результат коррелирует с эффектом синергизма в катализе наноразмерными частицами Au-Ni , активность которых в ряде реакций с участием углеводородов существенно выше, чем активность нанокластеров чистых металлов такого же разме-

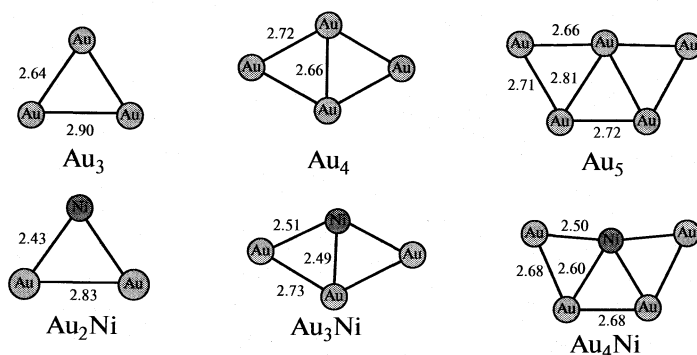


Рис. 2. Оптимизированные структуры кластеров золота и смешанных кластеров золота с никелем, расстояния Au–Au и Au–Ni приведены в Å.

ра [6, 7]. При переходе к гомологам метана – этану и пропану – энергии связи как с чистыми, так и со смешанными кластерами золота и никеля возрастают (табл. 3). Оптимизированные структуры комплексов представлены на рис. 3. Так же как и в случае метана, рост числа атомов в кластере приводит к уменьшению энергии связи углеводород–кластер.

Тетраэдрический кластер Au_{20} содержит атомы различного типа: атомы в вершине (к.ч. = 3), на ребре (к.ч. = 6) и на грани (к.ч. = 9). Он является более близкой моделью реальных наночастиц, чем рассмотренные ранее малые кластеры Au_m , и был получен экспериментально [29]. Общепринято, что координационно-ненасыщенные атомы подобных кластеров проявляют повышенную адсорбционную и каталитическую активность. Поэтому, сначала мы рассмотрели комплексы, в которых алкан координирован по атомам золота в вершине кластера. Структуры комплексов $Au_{20}-C_nH_{2n+2}$, полученные в результате оптимизации для нормальных алканов C_1-C_8 , представлены на рис. 4.

По данным расчета (табл. 4), метан образует с кластером Au_{20} слабо связанный комплекс с энергией связи 3.1 кДж/моль; чуть большее значение (7.4 кДж/моль) получено для комплекса с этаном. При этом в аддукте $Au_{20}-CH_4$ расстояние Au–H больше, чем в $Au_{20}-C_2H_6$, 2.33 и 2.22 Å соответственно. Координация пропана на атоме золота в вершине кластера возможна тремя способами. В первом, наименее энергетическом выгодном случае для $Au_{20}-C_3H_8$ возникает лишь одна связь

Au–H, где атом H принадлежит первичному атому углерода. Если образуется связь с атомом H метиленовой группы, $Au_{20}-C_3H_8$ 2, то образование комплекса на 2 кДж/моль более выгодно, чем в случае $Au_{20}-C_3H_8$ 1; а расстояние Au–H на 0.06 Å меньше. Наибольший энергетический выигрыш 10.3 кДж/моль получен для симметричной структуры $Au_{20}-C_3H_8$ 3, в которой происходит координация пропана с образованием двух связей Au–H длиной 2.44 Å. При переходе к следующему представителю гомологического ряда алканов, бутану, энергия связи с Au_{20} увеличивается. Так, в наименее стабильном комплексе $Au_{20}-C_4H_{10}$ 1 с координацией C–H-связи углеводорода вдоль оси симметрии C_3 кластера расстояние Au–H составляет величину 2.22 Å, типичную для структур $Au_{20}-C_2H_6$ и $Au_{20}-C_3H_8$ 1, а энергия связывания составляет 9.2 кДж/моль. Более выгодно (на 4.3 и 3.7 кДж/моль) образование структур $Au_{20}-C_4H_{10}$ 2 и $Au_{20}-C_4H_{10}$ 3, в которых при координации углеводорода образуются две связи Au–H.

Для пентана наиболее вероятно образование комплексов, в котором углеводород симметрично связан с атомом в вершине тетраэдра $Au_{20}-C_5H_{12}$ 2 и $Au_{20}-C_5H_{12}$ 3 с энергиями связи 15.8 и 15.3 кДж/моль соответственно. Первая структура образована в результате взаимодействия Au–HC(2), во втором же случае координация осуществляется с участием трех атомов водорода H при нечетных атомах углерода. Вертикальное расположение первичной C–H-связи пентана, как в случае более легких алканов, приводит к образо-

Таблица 3. Рассчитанные значения энергии связи алкан– Au_m и алкан– $Au_{m-1}Ni$ ($m = 3, 4, 5$) в кДж/моль

Углеводород	Au_3	Au_4	Au_5	Au_2Ni	Au_3Ni	Au_4Ni
CH_4	27.2	19.9	1.5	77.4	52.6	51.5
C_2H_6	31.5	25.9	12.1	107.6	49.5	54.6
C_3H_8	34.9	29.2	16.1	97.5	62.4	55.0

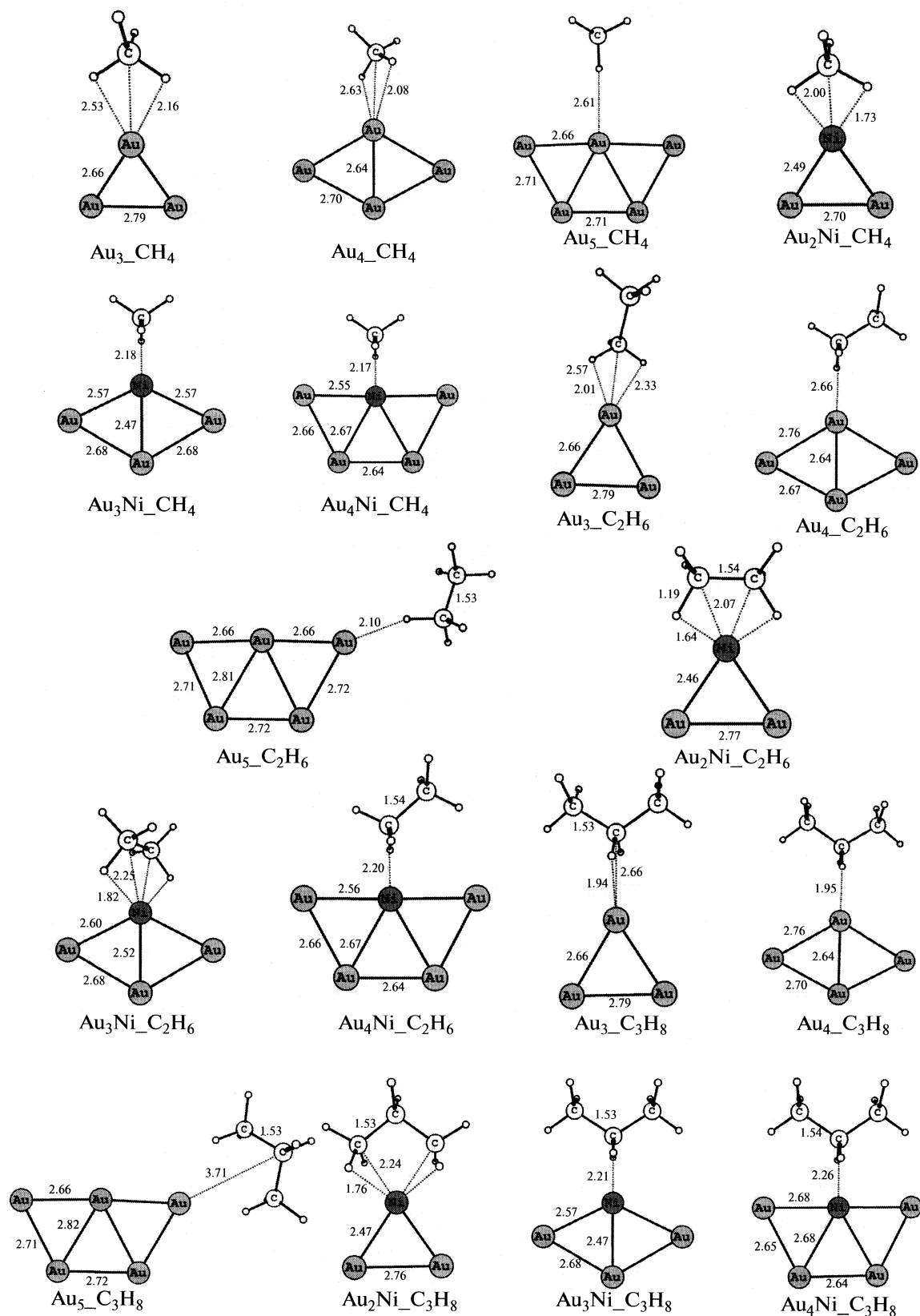


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов $Au_m-C_nH_{2n+2}$ и $Au_{m-1}Ni-C_nH_{2n+2}$ ($m = 3, 4, 5; n = 1, 2, 3$).

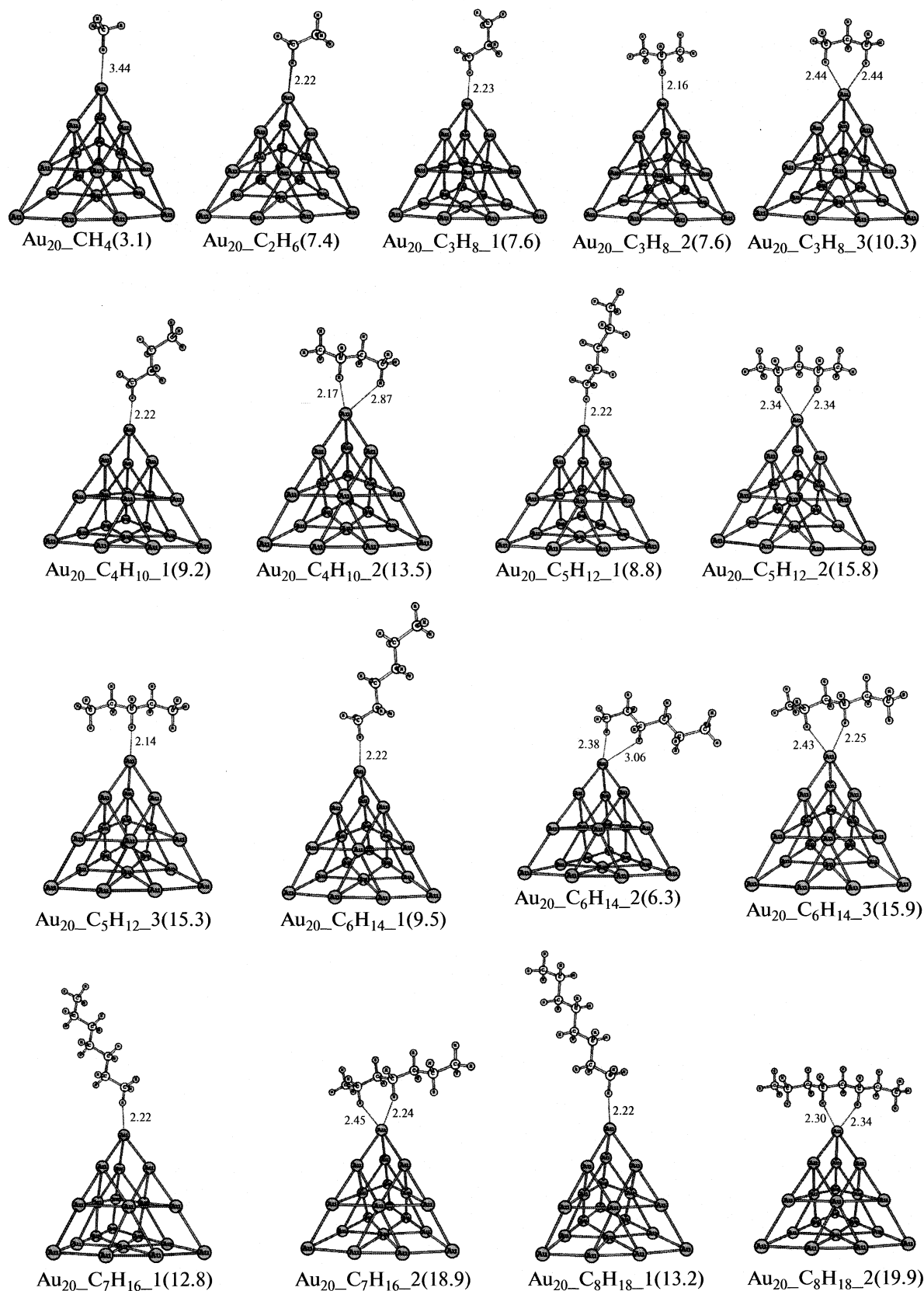


Рис. 4. Оптимизированные структуры комплексов $\text{Au}_{20}\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1-8$), в скобках указана энергия связи адсорбат-кластер в кДж/моль, расстояния Au-N в Å.

Таблица 4. Рассчитанные значения энергии адсорбции ($E_{\text{алс}}$, кДж/моль) и расстояния между атомами золота и водорода ($R(\text{Au}-\text{H})$, Å) алканов C_1-C_8 различного строения на вершине, ребре и грани кластера Au_{20}

Алкан	На вершине монодентатно		На вершине бидентатно		На грани		На ребре	
	$E_{\text{алс}}$	$R(\text{Au}-\text{H})$	$E_{\text{алс}}$	$R(\text{Au}-\text{H})$	$E_{\text{алс}}$	$R(\text{Au}-\text{H})$	$E_{\text{алс}}$	$R(\text{Au}-\text{H})$
CH_4	3.1	2.33	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	7.4	2.22	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	7.6	2.23	10.3	2.44, 2.44	—	—	—	—
<i>n</i> - C_4H_{10}	9.2	2.22	13.5	2.17, 2.87	—	—	—	—
<i>n</i> - C_5H_{12}	8.8	2.22	15.8	2.34, 2.34	9.6	2.73, 2.91, 3.02, 3.21	12.5	2.82, 2.54, 2.43
<i>n</i> - C_6H_{14}	9.5	2.22	15.9	2.25, 2.43	—	—	—	—
<i>n</i> - C_7H_{16}	12,8	2.22	18.9	2.24, 2.45	—	—	17.6	2.59, 2.53, 2.62, 2.89
<i>n</i> - C_8H_{18}	13,2	2.22	19.9	2.30, 2.34	—	—	16.3	2.39, 2.49, 2.71, 3.06
<i>изо</i> - C_8H_{18}	14,3	2.15, 2.98, 3.09	—	—	—	—	—	—

ванию наименее прочного комплекса $\text{Au}_{20}-\text{C}_5\text{H}_{12_1}$ со связью 8.8 кДж/моль.

Для C_6H_{14} возможно образование нескольких различных комплексов с кластером Au_{20} (рис. 5). Вертикальное его расположение может приводить к структуре с тремя слабыми связями $\text{Au}-\text{H}$, $\text{Au}_{20}-\text{C}_6\text{H}_{14_2}$ или одной связью $\text{Au}-\text{H}$, $\text{Au}_{20}-\text{C}_6\text{H}_{14_1}$, что значительно выгоднее: энергетический выигрыш $\text{Au}_{20}-\text{C}_6\text{H}_{14_2}$ равен 3.7 кДж/моль, а в комплексе $\text{Au}_{20}-\text{C}_6\text{H}_{14_1}$ составляет уже 9.5 кДж/моль. В случае гексана появляется комплекс с “наклоненным” углеводородом $\text{Au}_{20}-\text{C}_6\text{H}_{14_3}$ с удлиненными расстояниями $\text{Au}-\text{H}$ 2,38 и 3.06 Å, что согласуется с малым значением энергии связи такого комплекса, равным 6.3 кДж/моль. Наиболее выгодно для гексана образовать комплекс $\text{Au}_{20}-\text{C}_6\text{H}_{14_4}$ симметрично по вершине с двумя связями $\text{Au}-\text{H}$, при этом достигается выигрыш в энергии 15.9 кДж/моль.

Для углеводородов состава C_7H_{16} и C_8H_{18} сохраняются закономерности, найденные для более легких углеводородов. Наиболее стабильные комплексы образуются при координации алканов симметрично относительно вершины кластера Au_{20} по двум связям $\text{Au}-\text{H}$: 18.9 и 19.9 кДж/моль для $\text{Au}_{20}-\text{C}_7\text{H}_{16_2}$ и $\text{Au}_{20}-\text{C}_8\text{H}_{18_2}$ соответственно (рис. 4). Монодентатная координация углеводородов остается невыгодной по сравнению с бидентатной; в соответствующих комплексах $\text{Au}_{20}-\text{C}_7\text{H}_{16_1}$ и $\text{Au}_{20}-\text{C}_8\text{H}_{18_1}$ энергии связи составляют 12.8 и 18.9 кДж/моль.

Таким образом, атом золота в вершине показал умеренную активность по отношению к связыванию углеводородов. Во всех случаях координация алканов осуществляется без участия углерода че-

рез одну или несколько слабых связей $\text{Au}-\text{H}$. В полученных комплексах расстояния $\text{C}-\text{C}$ соответствуют аналогичным расстояниям в молекулах алканов. При увеличении количества атомов в углеродной цепи наблюдается рост энергии их связи в комплексах $\text{Au}_{20}-\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, диапазон рассчитанных энергий связи составляет от 3.1 кДж/моль для метана до 19.9 кДж/моль для октана.

Ребро кластера также представляет собой альтернативный адсорбционный центр. Для сравнения свойств атомов золота на ребре с атомами в вершине для трех углеводородов: C_5H_{12} , C_7H_{16} , C_8H_{18} проведен поиск стабильных комплексов $\text{Au}_{20}-\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, образованных с участием реберных атомов. Результат оптимизации таких структур приведен на рис. 5. Для пентана возможно образование двух комплексов, координированных по ребру кластера: без участия вершинного атома $\text{Au}_{20}-\text{C}_5\text{H}_{12_4}$ и с участием вершинного атома $\text{Au}_{20}-\text{C}_5\text{H}_{12_5}$. Несмотря на наличие трех связей $\text{Au}-\text{H}$, эти комплексы менее стабильны, чем в случае координации по вершине $\text{Au}_{20}-\text{C}_5\text{H}_{12_3}$ (12.5 против 15.3 кДж/моль). Координация по грани кластера энергетически еще менее выгодна. Так, энергия связи в комплексе $\text{Au}_{20}-\text{C}_5\text{H}_{12_5}$ равна всего лишь 9.6 кДж/моль. С ростом количества углерода в цепи происходит увеличение прочности их связи с кластером. Так в $\text{Au}_{20}-\text{C}_7\text{H}_{16_3}$ это значение достигает 17.6 кДж/моль, но для $\text{Au}_{20}-\text{C}_8\text{H}_{18_3}$ энергия связи незначительно падает до 16.3 кДж/моль. Полученные результаты указывают на важную роль в адсорбции вершин и реберных атомов, и меньшую — граней.

Интересно оценить степень влияния строения углеводорода на сорбцию. Согласно наблюдениям, теплоты адсорбции для разветвленных алка-

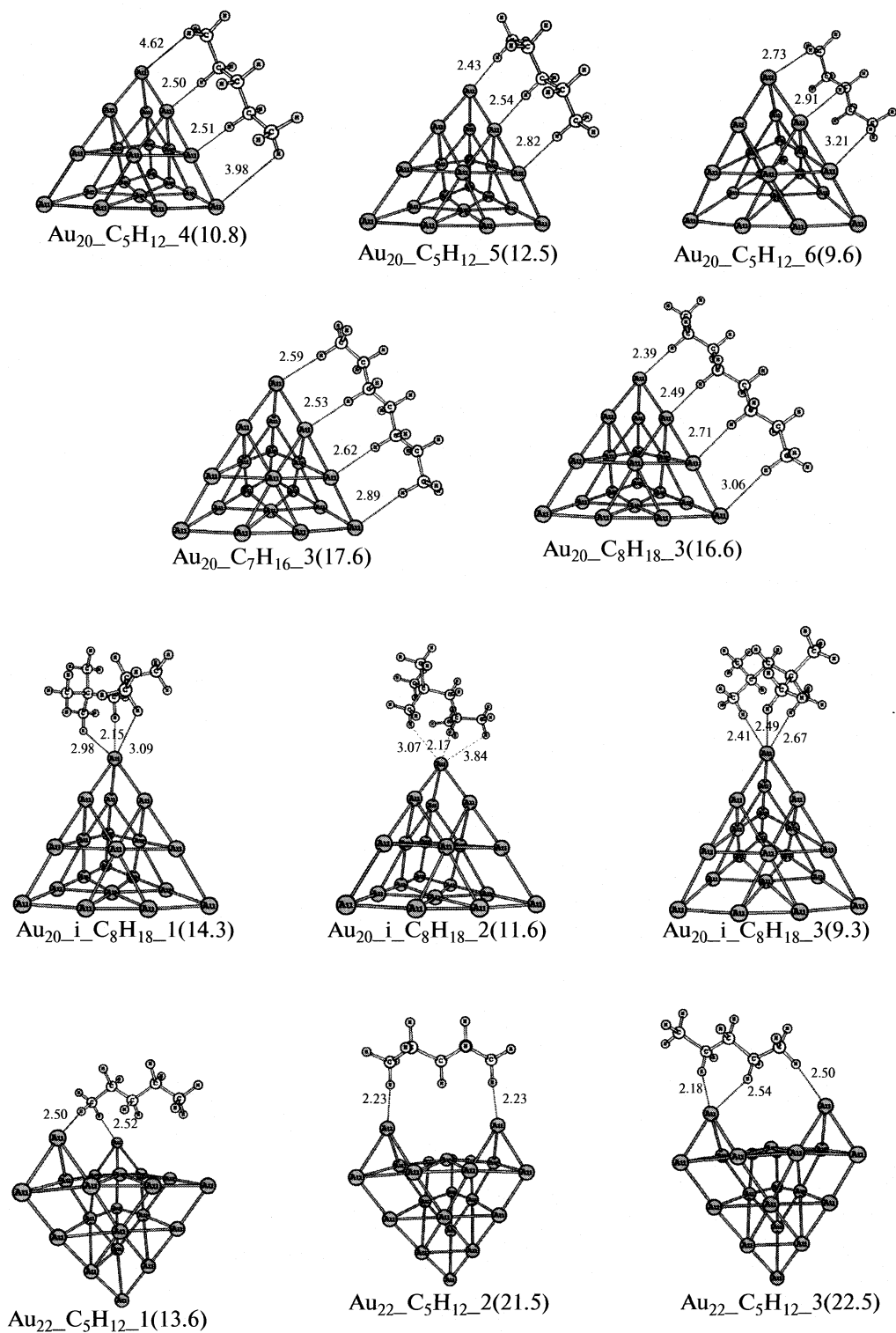


Рис. 5. Оптимизированные структуры комплексов Au₂₀-C_nH_{2n+2} ($n = 5-8$), образованные водородными связями Au-H на ребрах и гранях кластера Au₂₀, структуры комплексов Au₂₀-i-C₈H₁₈ и Au₂₂-C₅H₁₂, в скобках указана энергия связи адсорбат-кластер в кДж/моль, расстояния Au-H в Å.

нов меньше, чем для неразветвленных. Мы провели расчет комплексов *i*-C₈H₁₈ (CH₃C(CH₃)₂CH₂CH(CH₃)CH₃) с кластером золо-

та Au₂₀ (рис. 5). Образование наиболее стабильного комплекса Au₂₀-i-C₈H₁₈_1 сопровождается энергетическим выигрышем в 14.3 кДж/моль, то-

гда как для неразветвленного октана рассчитанное значение может быть больше, 19.9 кДж/моль.

Формирование наночастиц происходит под влиянием многих факторов, приводящих к отклонению от идеальной структуры и образованию дефектов. Для изучения влияния дефектов в структуре наночастицы на ее адсорбционную способность была рассчитана энергия связи C_5H_{12} с дефектным кластером Au_{22} , который образован из Au_{20} путем добавления двух атомов золота. Таким образом, в структуре Au_{22} появляются два дополнительных дефекта. В наиболее стабильном комплексе $Au_{22}-C_5H_{12}$ 3 пентан расположен между двумя дефектами, соединяя их (рис. 5), это сопровождается энергетическим выигрышем в 22.5 кДж/моль. Напомним, что максимальная рассчитанная ранее энергия связи в идеальном кластере $Au_{20}-C_5H_{12}$ составляла не более 16 кДж/моль.

Мы видим, что квантово-химическое моделирование предсказывает образование поверхностных комплексов средней силы между алканами и модельными кластерами Au и $Au + Ni$. Расчет хорошо воспроизводит направление изменений энергии связывания, происходящих с ростом длины цепи углеводорода и при разветвлении углеродного скелета. Изменение расчетной энергии связывания, происходящее при введении в наночастицу золота атомов никеля, хорошо согласуются с обнаруженными экспериментально эффектами синергизма в катализе и адсорбции на биметаллических системах $Au + Ni$.

В то же время, как видно из сравнения данных табл. 2–4 экспериментальные значения теплот адсорбции лучше согласуются с данными расчета для малых кластеров (табл. 3), чем с расчетом для структурно более близкой модели — кластера Au_{20} . При этом необходимо помнить, что приведенные в табл. 2 величины не могут быть отнесены только к адсорбции на наночастицах золота и представляют собой результат усреднения теплот по всем адсорбционным центрам — как находящимся на поверхности наночастиц металла, так и принадлежащим носителю. Можно говорить лишь о том, что теплоты адсорбции на металле превышают характерные для носителя ZrO_2 по крайней мере на 7 кДж/моль, но реальная разность может быть существенно больше. Таким образом, при качественном согласии, расхождение количественных результатов расчета для Au_{20} и данных эксперимента может быть больше. Его невозможно объяснить приближениями расчета — как уже отмечалось ранее, имеющиеся в литературе данные указывают на достаточную надежность примененных расчетных методик. Рассмотрим вероятные причины наблюдаемого различия.

Первая, и наиболее очевидная, состоит в том, что идеальные структуры кластеров не передают в

полной мере реальную структуру поверхности. Расчет показывает (см. выше), что уже сравнительное небольшое искажение структуры (добавление двух лишних атомов) приводит к увеличению расчетной энергии взаимодействия в полтора раза. Учитывая возможность образования на поверхности самых разнообразных дефектов, мы вправе предполагать, что взаимодействие алканов с реальными наночастицами должны быть существенно более сильным, нежели с идеальной моделью или выбранным нами случайным образом модельным кластером Au_{22} .

Другая возможная причина состоит в дефиците электронной плотности на кластерах, благодаря которому последние могут приобретать частичный положительный заряд. Подобное перераспределение зарядов может происходить за счет взаимодействий с подложкой или с фрагментами органических молекул, остающимися на поверхности наночастиц при использованном методе получения. Наличие таких углеродсодержащих фрагментов было зафиксировано нами ранее экспериментально методом РФЭС [22]. Известно, что адсорбционная и каталитическая активность нанокластеров золота может резко возрастать при появлении на них положительного заряда [9]. Проведенные нами предварительные расчеты взаимодействия молекул углеводородом с положительно заряженными кластерами золота подтверждают это предположение. Подробно результаты такого расчета будут опубликованы в последующих работах.

Таким образом, экспериментальные и расчетные данные показывают, что при взаимодействии *n*-алканов с золотосодержащими наночастицами образуются прочные поверхностные комплексы. Комплексы предельных углеводородов *изо*-строения менее прочные, нежели комплексы *n*-алканов. Взаимодействие парафинов со смешанными системами $Au + Ni$ сильнее, нежели с частицами индивидуального золота. Местами координации алканов на поверхности наночастиц являются вершины и ребра, локализация на гранях менее вероятна. Экспериментально наблюдаемые величины теплот адсорбции превышают расчетные энергии стабилизации поверхностных комплексов. Вероятными причинами расхождения являются высокая дефектность нанокластеров и наличие на них частичного положительного заряда.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-33131-а, № 08-03-00824 и № 10-03-00999) и Президента РФ для поддержки кандидатов наук и их научных руководителей (МК-3156.2007.3, МК-5703.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N.* // Chem. Lett. 1987. V. 16. P. 405.
2. *Wetterer S.M., Lavrich D.J., Cummings T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9266.
3. *Hashmi A.S.K., Hutchings G.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 7896.
4. *Смирнов В.В., Николаев С.А., Муравьева Г.П. и др.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 281.
5. *Смирнов В.В., Николаев С.А., Тюрина Л.А., Васильков А.Ю.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 4. С. 316.
6. *Николаев С.А., Смирнов В.В., Белецкая И.П. и др.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 9–10. С. 58.
7. *Тюрина Л.А., Николаев С.А., Гуревич С.А. и др.* // Катализ в промышленности. Спецвыпуск. 2008. С. 86.
8. *Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10. С. 2215.
9. *Stakheev A.Yu., Kustov L.M.* // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 188. P. 3.
10. *Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S. et al.* // J. Catal. 2004. V. 223. P. 232.
11. *Morikawa Y., Ishii H., Seki K.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 041403(R).
12. *Kondakov S.E., Smirnov V.V., Olenin A.Yu.* // Bull. Soc. Chim. Belg. 1995. V. 104. P. 369.
13. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
14. *Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е.* // Журн. физ. химии. 2004. V. 78. P. 2027.
15. *Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E.* // Gold Bull. 2007. V. 40. P. 115.
16. *Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
17. *Pyukko P.* // Inorg. Chim. Act. 2005. V. 358. P. 4113.
18. *Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
19. *Kryachko E.S., Remacle F.* // Int. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. P. 2922.
20. *Gao Y., Bulusu S., Zeng X.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15680.
21. *Johansson M.P., Sundholm D., Vaara J.* // Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.). 2004. V. 43. P. 2678.
22. *Самадани-Лангеруди Н.* Адсорбционные и каталитические свойства оксидов кремния, алюминия и циркония, модифицированных соединениями железа: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 136 с.
23. *Coq B., Figueras F.* // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 1753. P. 178.
24. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 2. С. 168.
25. *Stakheev A.Y., Kustov L.M.* // Applied Catalysis A. 1999. V. 188. P. 17.
26. *Николаев С.А., Смирнов В.В., Белецкая И.П. и др.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 9–10. С. 58.
27. *Hakkinen H., Landman U.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 2287.
28. *Li G.P., Hamilton I.P.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 420. P. 474.
29. *Li J., Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S.* // Science. 2003. V. 299. P. 864.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:147

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ СОЛЕВОЙ ПАССИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ

© 2010 г. Ю. А. Попов*, Н. А. Ковальчуков**, Г.Н. Шикин**, В. А. Попова**

*ГНЦ РФ «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

**Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: vera27525@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2009 г.

Разработана теоретическая модель зарождения пассивирующего солевого слоя на поверхности S анодно-растворяющегося металла, который рассматривается, как новая фаза, возникающая по механизму гетерогенного зародышеобразования и служит родственной подложкой для дальнейшего роста пассивного слоя. Учтено, что согласно опыту поверхность S реальных металлов неоднородна, т.е. плотность анодного тока флуктуирует на S. Принято, что на больших флуктуациях тока возникают локализованные области объемом ΔV_ϕ в которых концентрации C_M , C_A ионов M^{z+} , A^{n-} достигают уровня насыщения. Сделан вывод, что при достаточно больших флуктуациях тока эти концентрации могут достигать уровня насыщения, поэтому области ΔV_ϕ рассматриваются как материнские фазы, в которых с определенной вероятностью образуются зародыши соли A_nM_m . Рассмотрено формирование таких объемов ΔV_ϕ и кинетика образования в них зародышей, из которых формируется пассивирующий солевой слой конечной толщины.

Хорошо известно, что на поверхности S активно растворяющихся металлов (например, железа) в зависимости от ионного состава электролита перед наступлением оксидной пассивности могут образоваться тонкие слои труднорастворимой соли, уменьшающие ток растворения на несколько порядков. В ее молекулах участвуют ионы M^{z+} металла. Это явление известно, как солевая пассивация металлов.

Зарождение слоя происходит в местах наибольшей плотности анодного тока, распределенных вдоль поверхности S. На ней наблюдаются [1–4] самопроизвольные резкие колебания тока. С каждым его увеличением связано появление и быстрый рост дендритных солевых кристалликов (типа $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ в случае железного анода). С уменьшением тока они, напротив растворяются. Ток флуктуирует вдоль поверхности S, ее часть покрывается соевым слоем. В этом смысле на S зарождается новая фаза. Она может образоваться в серной, хлорной, азотной, фосфатных кислотах, в растворах солей типа $NaSO_4$ и др. Толщина (δ) слоев достигает $\sim 10^{-5}$ см и более, и они становятся пористыми [1–5].

В работе [1] произведена скоростная микрокиносъемка солевого слоя на поверхности железного анода в растворе 0.5 М H_2SO_4 при сильном увеличении (~ 4000 раз). Наблюдается явление, названное авторами “копошением” кристалликов. Его стабильно функционирующая поверхность

состоит из маленьких двоякопреломляющихся непрерывно движущихся кристалликов, постоянно меняющих свой вид. По своим оптическим характеристикам они соответствуют составу $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ и возникают также в структуре слоя. Эти данные свидетельствуют о некоторой непростоте механизма солевого пассивации. Действительно так как в ней участвуют ионы M^{z+} растворяющегося металла, то солевой слой не должен покрывать всю поверхность S, т.е. экранировать источник ионов M^{z+} . Поэтому его структура не может быть ни статической, ни сплошной. В ней существует динамичная система связанных, все время изменяющихся пор, по которым ионы M^{z+} отводятся в раствор, а активизирующие анионы электролита поступают на поверхность растворения S. Эти процессы наблюдаются при скоростной микрокиносъемке [1] и рассматриваются в наших работах.

Отметим вначале, что существующие теории солевого пассивации ограничены адсорбционными представлениями. Например, в случае фосфатных растворов принимается реакция образования моноатомного пассивирующего фосфата (пленки) [6–10], имеющая вид



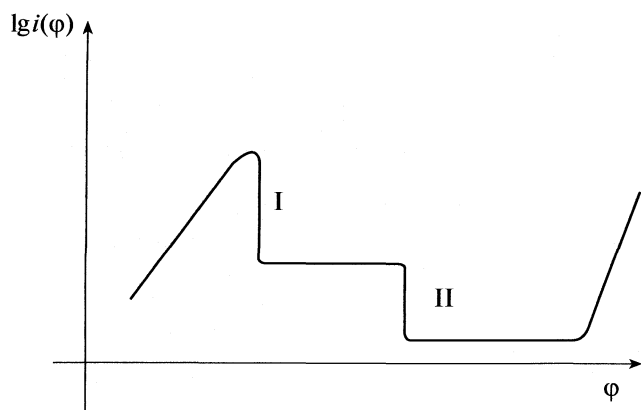


Рис. 1. Вольтамперная кривая анодного растворения металла: I – область солевой пассивации, II – область оксидной пассивности.

Согласно (1) молекулы FeHPO_4 осаждаются на S , образуя островки пленки. Скорость $i_{\text{ос}}$ осаждения с константой K равна

$$i_{\text{ос}} = (1 - \Theta) K c \exp\left(\frac{2\alpha F\phi}{RT}\right), \quad c = [\text{HPO}_4^{2-}], \quad (2)$$

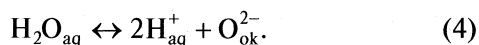
степень Θ стационарного заполнения островками пленки и ток i_a анодного растворения на S определяются условиями

$$(1 - \Theta) K c \exp\left(\frac{2\alpha F\phi}{RT}\right) = K_p \Theta, \quad (3)$$

$$i_a = (1 - \Theta) i_0 \exp\left(\frac{n\alpha\phi}{RT}\right),$$

где K_p – скорость растворения островков. Соотношения типа (1)–(3) можно совершенствовать, но они не выходят за рамки адсорбционных моделей, не описывают наблюдаемые закономерности [1–6], и содержат лишь идею равновесного существования островков моноатомной пленки.

Обобщая адсорбционные модели вначале учтем, что солевая пассивация предшествует оксидной пассивности, наблюдаемой при больших значениях $\phi > \phi_n$ анодного потенциала (рис. 1), превышающих так называемый флуде-потенциал ϕ_n . В области оксидной пассивности $\phi > \phi_n$ на границе с электролитом происходит равновесная реакция



Возникающие ионы $\text{O}_{\text{ок}}^{2-}$ внедряются в решетку металла, образуя ячейки оксида M_2O_3 . Из них формируется кристаллический оксидный слой, тормозящий анодное растворение на 5–7 порядков. В нем диффундируют по вакансионному механизму в противоположных направлениях ионы $\text{M}_{\text{ок}}^{z+}$ и $\text{O}_{\text{ок}}^{2-}$. Их потоки и реакция (4) на внешней

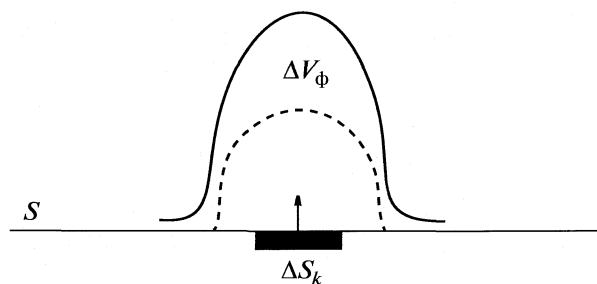


Рис. 2. Зародыш (пунктирная линия) в объеме ΔV_k флуктуации (сплошная линия).

границе слоя обеспечивают стабильность пассивного состояния.

Механизм солевой пассивации совершенно другой. При значениях $\phi < \phi_n$ реакция (3) не происходит, металлическая поверхность S в отличие от оксидной области свободна от прочных кислородных связей. Поэтому скорость ее растворения существенно больше и меньше защитные свойства солевого слоя. Так как в области $\phi < \phi_n$ наблюдается [1–4] образование кристалликов соли, частично экранирующих поверхность S , то моделирование солевой пассивации начнем с гетерогенного образования зародышей труднорастворимой соли, создающей на S новую фазу. В дальнейшем рассмотрим механизм движения ионов в солевом слое, объясним динамизм его структуры в стационарном режиме (т.е. непрерывное “копшение” кристалликов соли), определим условие его термодинамического равновесия с электролитом и толщину.

Модель поверхности S

Для механизма указанной гетерогенной нуклеации важны флуктуации анодного тока на поверхности S , о которых сказано выше. Они обусловлены ее энергетической неоднородностью, т.е. неодинаковой скоростью i_k растворения различных участков ΔS_k . Всю поверхность представим суммой этих участков, т.е.

$$S = \sum_k \Delta S_k, \quad (5)$$

плотность i_k тока на k -й площадке равна

$$i_k = \beta_k i_0(\phi), \quad i_0(\phi) = K \exp\left(\frac{\alpha z F \phi}{k T}\right), \quad (6)$$

где i_k – плотность тока на k -й площадке, $i_0(\phi)$ – средняя на S , т.е. макроскопически измеряемая плотность флуктуирующего тока, ϕ – анодный потенциал. Параметр β_k описывает флуктуации, т.е. отклонение $i_k(\phi)$ от $i_0(\phi)$. Неоднородность связана, например, с кристаллитной структурой

металла, неодинаковой активностью кристаллитных граней при их выходе на границу с электролитом, наличием межзерновых границ и др.

Если флуктуация положительна (т.е. $\beta_k > 1$), то в локальный объем ΔV_k над площадкой ΔS_k поступает большее количество растворяющихся ионов M^{z+} (рис. 2) и противоионов A^{n-} электролита. При достаточно большом значении β_k в ΔV_k постепенно возникает раствор, насыщенный ионными компонентами¹. Поэтому согласно [11–15] в ΔV_k образуется с вероятностью W_k зародыш соли (рис. 2) со стехиометрией молекул $A_n M_m$, т.е. происходит гетерогенная нуклеация. Поверхность площадки ΔS_k служит подложкой, а объем ΔV_k материнской фазой. Этот процесс распространяется по поверхности S , создавая первые (пограничные с металлом) зародыши солевого слоя, т.е. родственную подложку для его дальнейшего роста. Ее образование представляет раннюю стадию солевой пассивации металлов с характерным временем τ , вероятностью W_k гетерогенной нуклеации, и размером объема ΔV_k материнской фазы. Они и постепенное насыщение объема ΔV_k ионными компонентами определяются уравнениями электродиффузии.

Образование материнской фазы в объеме ΔV_k

Флуктуации тока на активной площадке ΔS_k (с $\beta_k \gg 1$) случайны, но процесс накопления в объеме ΔV_k ионных компонент M^{z+} , A^{n-} , способных образовывать труднорастворимую соль детерминирован. Концентрации C_A , C_M этих компонент удовлетворяют условию электронейтральности $zC_M = nC_A$ и выражаются через приведенную концентрацию $C(\mathbf{r}, t)$, именно

$$C_M = nC(\mathbf{r}, t), \quad C_A = zC(\mathbf{r}, t), \quad C(\mathbf{r}, t) = \frac{C_A}{z} = \frac{C_M}{n}. \quad (7)$$

Приведенная концентрации $C(\mathbf{r}, t)$ определяется стандартным уравнением электродиффузии [16]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C, \quad D_0 = \frac{D_M D_A (z+n)}{(zD_M + nD_A)}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial x} = -q(t), \quad q(t) = \frac{\beta_k i_0}{zFD_M(z+n)}.$$

Индекс s в граничном условии $\partial C_s / \partial x = -q(t)$ означает, что производная $\partial C_s / \partial x$ относится к поверхности S^2 . Уравнение (8) нужно решать в объеме ΔV_k флуктуации. Но ее граничная поверх-

ность подвижна и представима лишь качественно. Упрощая учтем, что диффузионный поток ионов M^{z+} после их отрыва от поверхности ΔS_k локализован вдоль нормального к ней направления по оси ox , влияя тем самым на форму объема ΔV_k флуктуации. Приближенно она подобна столбику высотой $h(t)$ (рис. 2), равной длине диффузионного пути ионов M^{z+} за время существования флуктуации, который далее определяется. За это время диффузионный поток достигает поверхности $x = h(t)$ и не пересекая ее как бы в нее “упирается”. Она движется, ограничивая этот поток и поэтому область электролита $x > h(t)$ в текущий момент времени t диффузией ионов M^{z+} еще не возмущена. Это соответствует конечной величине скорости диффузии³, тогда

$$\Delta V_k = \Delta S_k h(\tau), \quad C = C(x, t). \quad (9)$$

Изложенный подход реализуется граничными условиями для приведенной концентрации $C = C(x, t)$ на поверхности $x = h(t)$. Так как поток диффузии ионов M^{z+} ее не пересекает и пространство $x > h(t)$ этой диффузией не возмущено, то должно быть:

$$\frac{\partial C(h(t), t)}{\partial x} = 0, \quad C(h(t), t) = C_0, \quad (10)$$

$$C_{M0} = nC_0, \quad C_{A0} = zC_0,$$

где C_0 – объемное значение приведенной концентрации. В итоге имеем краевую задачу

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C_s(t)}{\partial x} = -q(t),$$

$$C(h, t) = C_0, \quad \frac{\partial C(h, t)}{\partial x} = 0.$$

Ее приближенное решение получено в форме

$$C(x, t) = C_0 + \frac{q}{2h(t)} [h(t) - x]^2, \quad x \leq h, \quad (11)$$

$$h(t) = \left(6D_0 \frac{1}{q(t)} \int_0^t q(\xi) d\xi \right)^{1/2} = (6D_0 t)^{1/2}.$$

Согласно (9), (11) с ростом $h(t)$ увеличивается объем $\Delta V_k(t)$ материнской фазы и одновременно в нем возрастают концентрации C_A , C_M ионных компонент. Если в некоторый момент τ ими достигается значение насыщения C_H , то на площадке ΔS_k возникает с вероятностью $W(C_H)$ двухкомпонентный

² Граничное условия $\partial C_s / \partial x = -q(t)$ в (8) автоматически получается из выражений для потоков j_{MS} , j_{AS} ионов M^{z+} , A^{n-} на поверхности S : $j_{MS} = -D_M \nabla C_M + D_M z \alpha E C_M = i_k / zF$, $j_{AS} = -D_A \nabla C_A - D_A z \alpha E C_A = 0$, $\alpha = F/RT$.

³ В [17] отмечается, что обычно в уравнениях параболического типа скорость установления решения предполагается бесконечной, что прямо противоречит молекулярно-кинетической теории.

¹ Например, в случае железного анода в зависимости от состава раствора это могут быть электролиты типа $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$, $Fe^{2+} + HPO_4^{2-}$, $3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-}$ в общем виде $mM^{z+} + aA^{n-}$, $mz = na$.

Таблица 1. Времена рождения зародышей и размеры флуктуации

$\beta_k i_0(\varphi)$, А/см ²	τ_k , с	$h_k(\tau)$, см
10^{-4}	0.9375	0.75×10^{-3}
10^{-3}	0.9375×10^{-2}	0.75×10^{-4}
10^{-2}	0.9375×10^{-4}	0.75×10^{-5}

Примечание. $c_0 = 10^{-3}$ моль/литр, $D_0 \sim 10^{-7}$ см²/с, $z = 2$, $n = 3$.

Таблица 2. Радиусы зародышей

ΔS_k , см ²	$h_k(\tau)$, см	r_k , см
10^{-6}	0.75×10^{-3}	0.56×10^{-3}
10^{-8}	0.75×10^{-4}	0.56×10^{-4}
10^{-10}	0.75×10^{-5}	0.56×10^{-5}

зародыш соли $A_a M_m$. На его структуру затрачиваются ионы объема ΔV_k , поверхность ΔS_k экранируется, величина $h(t)$ на ΔS_k достигает максимума

$$h_{\max} = (6D_0\tau_k)^{1/2}. \quad (12)$$

Следовательно, материнская фаза изменяется, возникший зародыш оказывается в неравновесных условиях и также начинает изменяться. Происходит его эволюция. На нее влияют аналогичные процессы на соседних участках ΔS_k . Вычислим время τ гетерогенного образования зародышей и рассмотрим его кинетику.

Время τ_k образования зародышей

Приближенно примем, что все количество $Q(\tau)$ молей ионов M^{z+} , находившихся в конечный момент τ_k в объеме флуктуации ΔV_k , вошло в структуру зародыша на площадке ΔS_k и его радиус $r_k \sim h_{\max}$. Поэтому $Q(\tau)$ определяется концентрацией $C_M = nC$ (моль/см³) ионов M^{z+} и согласно (11) равно любому из двух выражений (13), (14)

$$Q(\tau_k) = \int_0^{\tau_k} mC(x, t) dx \Delta S_k = \\ = n \left[C_0 h(\tau_k) + \frac{qh^2(\tau_k)}{6} \right] \Delta S_k = \Delta n (\text{моль}), \quad (13)$$

$$Q(\tau_k) = \frac{\beta_k i_0 \tau_k}{zF} \Delta S_k, \quad (14)$$

число Δn_0 молей молекул $A_a M_m$ в зародыше $\Delta n_0 = (1/m)\Delta n$.

Из сопоставления (13), (14) следует:

$$n \left[C_0 h_k + \frac{qh_k^2}{6} \right] = \frac{\beta_k i_0 \tau_k}{zF}, \quad h_k(\tau) = (6D_0\tau_k)^{1/2}.$$

Отсюда находим искомое время τ_k для площадки ΔS_k при $D_1 \sim D_2$

$$\tau_k = \left(\frac{zFC_0}{i_0\beta_k} \right)^2 \frac{6D_0(z+n)^2}{(z+n-1)^2}. \quad (15)$$

Варьируемым параметром в (15), характеризующим металл, является $\beta_k i_0(\varphi)$. С ростом насыщения равновесный радиус r_k (т.е. величина $h_k(\tau)$) должен уменьшаться, а вероятность W_p зародышеобразования увеличится. Значения τ_k , $h_k(\tau)$, r_k в зависимости от $\beta_k i_0(\varphi)$ и ΔS_k с использованием (12), (15) и формул $V_3 \sim h(\tau)\Delta S_k$, $r_k^2 \sim \Delta S_k/\pi$ приведены в табл. 1 и 2.

Значения ΔS_k в табл. 2 соответствуют линейным размерам $l \sim (10^{-5} - 10^{-3})$ см. [14] кристаллитных зерен в кристаллитной структуре металлов. Согласно табл. 1 с увеличением β_k уменьшается время τ_k образования зародыша на площадке ΔS_k . Физически это очевидно, ибо флуктуация $\beta_k i_0(\varphi)$ плотности анодного тока на этой площадке является источником ионов M^{z+} . Поэтому с ростом β_k ускоряется насыщение объема ΔV_k ионными компонентами, т.е. быстрее формируется материнская фаза. Данные табл. 2 свидетельствуют о взаимном соответствии вычисленных величин и структурных параметров металла. Видно, что согласуются значения радиусов r_k и величин $h(\tau_k)$, объемы флуктуаций $V_k \sim h(\tau_k)\Delta S_k$, зародышей $V_3 \sim h(\tau_k)r_k^2$ и размеры кристаллитных зерен.

Кинетика гетерогенного образования двухкомпонентного зародыша на поверхности S . Статистический разброс начальных радиусов

Рассмотрим зародыш соли $A_a M_m$ на некоторой площадке ΔS_k . Согласно [13, 14] его равновесный радиус r_k и вероятность $W(r_k)$ рождения равны

$$r_k = \frac{B}{\Delta\mu}, \quad B = 2\sigma V_0, \quad (16)$$

$$\Delta\mu = (\mu_{АН} - \mu_{АК}) + (\mu_{МН} - \mu_{МК}),$$

V_0 – мольный объем, $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала компонент при переходе двухкомпонентной ионной системы из начального Н в конечное К состояния. На каждой площадке ΔS_k имеем

$$\begin{aligned}
\mu_{\text{АН}} &= \bar{\mu}_{\text{А}} + aRT \ln C_{\text{АН}}, \\
\mu_{\text{АК}} &= \bar{\mu}_{\text{А}} + aRT \ln C_{\text{АК}}, \\
\mu_{\text{МН}} &= \bar{\mu}_{\text{М}} + mRT \ln C_{\text{МН}}, \\
\mu_{\text{МК}} &= \bar{\mu}_{\text{М}} + mRT \ln C_{\text{МК}}, \\
\Delta\mu &= RT \ln(C_{\text{Н}}/C_{\text{пр}}), \quad C_{\text{Н}} = C_{\text{АН}}^a C_{\text{МН}}^m, \\
C_{\text{пр}} &= C_{\text{АК}}^a C_{\text{МК}}^m,
\end{aligned} \quad (17)$$

где $C_{\text{пр}}$ – концентрация насыщения двухкомпонентной системы (т.е. произведение растворимости соли $M_m A_a$). Величины $C_{\text{АН}}$, $C_{\text{МН}}$ и $C_{\text{АК}}$, $C_{\text{МК}}$ представляют концентрации ионных компонент соответственно в начальном и конечном состояниях (т.е. в растворе и в зародыше). Если дополнительно учесть скачок межфазного потенциала $\Delta\phi$, преодолеваемый ионами при конденсации в поле двойного электрического слоя, то $\Delta\mu$ уточняется к виду

$$\Delta\mu = RT \ln \left[K(\phi) \frac{C_{\text{Н}}}{C_{\text{пр}}} \right], \quad K(\phi) = \exp[n\alpha F \Delta\phi]. \quad (18)$$

Вследствие флуктуаций тока концентрации $C_{\text{А}}$ и $C_{\text{М}}$ также флуктуируют, т.е. их значения различны на разных ΔS_k :

$$\begin{aligned}
C_{\text{АН}} &= \bar{C}_{\text{АН}} + \Delta C_{\text{АК}}, \quad C_{\text{МН}} = \bar{C}_{\text{МН}} + \Delta C_{\text{МК}}, \\
C_0 &= \bar{C}_{\text{АН}}^a \bar{C}_{\text{МН}}^m, \quad C_{\text{Н}} = C_0 + \Delta C_k, \\
\Delta C_k &\approx \left(a \frac{\Delta C_{\text{АК}}}{\bar{C}_{\text{АН}}} + m \frac{\Delta C_{\text{МК}}}{\bar{C}_{\text{МН}}} \right),
\end{aligned} \quad (19)$$

где $\bar{C}_{\text{АН}}$, $\bar{C}_{\text{МН}}$ – средние на поверхности S концентрации, а $\Delta C_{\text{АК}}$, $\Delta C_{\text{МК}}$ – их флуктуации на площадках ΔS_k . Исходя из (18), (19) для каждого ΔS_k имеем:

$$\Delta\mu_k = RT \ln \left[K(\phi) \frac{C_0 + \Delta C_k}{C_{\text{пр}}} \right]. \quad (20)$$

Согласно (16), (20) на разных площадках ΔS_k радиусы r_k различны, т.е. $r_k = \bar{r} + \Delta r_k$, где \bar{r} – среднее значение радиусов, Δr_k – их статистический разброс на множестве площадок ΔS_k . Соответственно (16), (20)

$$\bar{r} = (B/RT) / \ln \left[K(\phi) \frac{C_0}{C_{\text{пр}}} \right], \quad \Delta r_k \cong -(\bar{r})^2 \frac{\Delta C_k RT}{C_0 B}. \quad (21)$$

Согласно (21) на множестве площадок ΔS_k с различной плотностью тока $\beta_k i_0(\phi)$ возникают зародыши с неодинаковыми начальными значениями радиусов. Они оказываются в неравновесных условиях и должны начать растворяться. Дополнительно необходимо учесть их взаимодействие, поскольку зародыши с меньшими радиусами могут расти за счет растворения более крупных бли-

жайших соседей и наоборот. Происходит перераспределение ионов между зародышами разных размеров и в общем случае возникает их конкуренция за ионные компоненты. Поэтому изменяются радиусы, т.е. происходит эволюция зародышей.

Уравнение эволюции зародыша

Можно показать с учетом кривизны поверхности зародыша радиусом $R(t)$, что уравнение его эволюции имеет вид

$$\frac{dR(t)}{dt} = Q \left[C - C_{\text{Н}} \exp\left(\frac{B}{R(t)}\right) \right], \quad Q = \frac{Mv}{\rho},$$

где ρ и M – его плотность и мольный вес материнской фазы, v – скорость ее движения через поверхность зародыша. Отсюда следует правильное выражение для равновесного радиуса при $dR(t)/dt = 0$:

$$R_p = \frac{B}{\ln(C/C_{\text{Н}})}.$$

Таким образом, разработана теоретическая модель зарождения пассивирующего солевого слоя, основанная на экспериментальных данных (например, [1–6]) о флуктуациях анодного тока на неоднородной поверхности металла S . Принято, что если они достаточно велики, то на них образуются локализованные объемы ΔV_k электролита, насыщенные их ионными компонентами. В них с определенной вероятностью рождаются зародыши солевого слоя. Из них происходит его дальнейшее формирование. Вычислены линейные размеры объемов ΔV_k и радиусы зародышей в зависимости от величин флуктуаций, от межфазного скачка потенциала и концентраций ионных компонент, от коэффициентов диффузии и зарядности ионов. Определено время τ_k образования зародышей в зависимости от указанных величин, а также параметров кристаллитной структуры металла. Рассмотрен статистический разброс радиусов $r_k = \bar{r} + \Delta r_k$, влияющий на диффузию ионных компонент, на структуру слоя и его защитные свойства. Образование зародыша происходит в малом объеме ΔV_k . Поэтому изменяется материнская фаза и начинается его эволюция, уравнение которой приведено. Из этих зародышей постепенно формируется пассивирующий солевой слой конечной толщины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Keddam M., Froment M., Moree P.* // *Compt. Rend. Acad.* 1961. V. 253. № 22. P. 2529.
2. *Сухомин А.И.* Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 320 с.
3. *Pigedud A., Kirkpatrick H.B.* // *Corrosion.* 1969. V. 25. № 5. P. 209.

4. *Alkire R., Erusberger D., Beck T.R.* // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 9. P. 1382.
5. *Beck T.R.* // Ibid. 1982. V. 11. P. 2412.
6. *Saito H., Shbata T.* // Corros. Sci. 1979. V. 19. № 10. P. 693.
7. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А.* // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 12. С. 1725.
8. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А.* // Там же. 1973. Т. 9. № 11. С. 1713.
9. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А.* // Там же. 1976. Т. 12. № 3. С. 406.
10. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
11. *Попов Ю.А.* // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 6. С. 762.
12. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
13. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1976. 447 с.
14. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янцэ – К, 1977. 384 с.
15. *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
16. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: ФИЗМАТГИЗ, 1959. 700 с.
17. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 735 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ МОНОМЕРОВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ
ПЛЕНКИ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА**

© 2010 г. Б. Н. Афанасьев*, Ю. А. Положенцева*, А. М. Тимонов**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

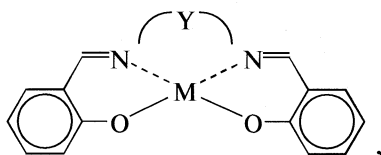
**Санкт-Петербургский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

E-mail: afanasev.boris@mail.ru, amtimonov@yahoo.com

Поступила в редакцию 26.11.2009 г.

Изучена адсорбция комплексов никеля (II) и меди (II) с лигандом N,N'-этиленбис(салицилидени-мином) на углеродных материалах и границе воздух–раствор. Показано, что наблюдается корреляция между адсорбционными параметрами и строением полимерных пленок, образованных путем окисления на электроде выше указанных соединений (мономеров).

Модификация электродных поверхностей тонкими полимерными пленками, содержащими редокс-центры, стала одним из главных направлений исследований в последние двадцать лет [1–5]. В качестве материалов-модификаторов широко используются редокс-полимеры, полученные на основе комплексов металлов с основаниями Шиффа, обладающие целым рядом уникальных свойств: векторной редокс-проводимостью, электрохромизмом, способностью к селективному катализу:



где Y = –CH₂–CH₂–, M = Ni [NiSalen], M = Cu [CuSalen].

При изучении свойств этих материалов используется весь спектр физических и физико-химических методов [1–5]. Однако, несмотря на интенсивные исследования к настоящему времени отсутствует единая точка зрения на строение этих полимеров и механизм их проводимости.

Свойства полимерных соединений зависят от природы металла, на котором происходит полимеризация, природы металла, входящего в состав мономера, природы растворителя. Все это позволяет предположить, что свойства этих композиций во многом определяются строением поверхностного слоя, возникающего на границе металл–раствор. Однако в литературе практически отсутствуют данные по адсорбции этих соединений. Это обусловлено тем, что адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) из растворов обусловлена двумя факторами: выталкиванием молекул из объема раствора на поверхность (гид-

рофобный эффект) и взаимодействием молекул ПАВ с поверхностью адсорбента. Экспериментальными методами разделить эти эффекты нельзя.

В работе исследована адсорбция комплексов NiSalen и CuSalen на поверхности графита и границе воздух–раствор из ацетонитрильных растворов, а также получены полимерные соединения поли-[NiSalen], структуры которых исследовались методом сканирующей электронной микроскопии.

Если адсорбция ПАВ происходит на границе воздух–раствор, то она обусловлена только гидрофобным эффектом. В этом случае для разбавленных бинарных растворов справедливы уравнения [6, 7]:

$$\Delta G_A^\circ = (\Delta_{\text{ads}} G^\circ)^S - RT \ln f_{\text{org}}^\infty + RT \ln f_{\text{org}}^{\text{ads}}. \quad (1)$$

Здесь ΔG_A° и $(\Delta_{\text{ads}} G^\circ)^S$ – стандартные энергии Гиббса, соответствующие несимметричному и симметричному выбору стандартного состояния в объеме раствора и в поверхностном слое на границе воздух/раствор; f_{org}^∞ и $f_{\text{org}}^{\text{ads}}$ – коэффициенты активности ПАВ, соответствующие симметричному выбору стандартного состояния в бесконечно разбавленном растворе и поверхностном слое, когда степень заполнения поверхности $\theta \rightarrow 0$. По определению, в этом случае коэффициенты активности, соответствующие несимметричному выбору стандартного состояния, равны единице. Для ΔG_A° справедливы уравнения:

$$\Delta G_A^\circ = \Delta G_{A,G}^\circ + RT \ln v, \quad (2)$$

$$\Delta G_{A,G}^\circ = -RT \ln m_{\text{sol}} B, \quad (3)$$

где $\Delta G_{A,G}^\circ$ – стандартная энергия Гиббса, соответствующая изотерме Генри, B – адсорбционная постоянная в этой изотерме, m_{sol} – число молей

растворителя в растворе, ν — число молей растворителя, которые вытесняются из поверхностного слоя при адсорбции одного моля ПАВ.

Стандартная энергия Гиббса $(\Delta_{\text{ads}}G^\circ)^S$ может быть вычислена по уравнению:

$$(\Delta_{\text{ads}}G^\circ)^S = (1/\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})(\sigma_{\text{org}} - \sigma_{\text{sol}}), \quad (4)$$

где $\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}}$ — максимальное число молей ПАВ, адсорбированных на единице поверхности, σ_{org} и σ_{sol} — поверхностное натяжение органического вещества и растворителя соответственно. Если органическое вещество при температурах, соответствующих опыту, находится в жидком состоянии, то σ_{org} легко измерить. Для плохо растворимых ПАВ справедливо термодинамическое уравнение [8]:

$$f_{\text{org}}^\infty \approx 1/X_{\text{org}}^{\text{sat}}, \quad (5)$$

где $X_{\text{org}}^{\text{sat}}$ — мольная доля ПАВ в насыщенном растворе. Уравнения (1)–(5) могут быть использованы для вычисления коэффициентов активности ПАВ в поверхностном слое. В работе [9] вычислены $f_{\text{org}}^{\text{ads}}$ для ряда алифатических спиртов и ароматических соединений. При этом было найдено, что, во-первых, для всех ПАВ величина $f_{\text{org}}^{\text{ads}} > 1$, что соответствует положительным отклонениям от закона Рауля, во-вторых, коэффициенты активности $f_{\text{org}}^{\text{ads}}$ и f_{org}^∞ связаны между собой эмпирическим уравнением:

$$\ln f_{\text{org}}^\infty \cong p_1 \ln f_{\text{org}}^{\text{ads}}, \quad (6)$$

где $p_1 = 2.1 \pm 0.1$. Эти результаты свидетельствуют о том, что при выводе уравнений, описывающих адсорбцию ПАВ из растворов, поверхностный слой нельзя рассматривать как идеальный раствор, и при достаточно высоких значениях $f_{\text{org}}^{\text{ads}}$ в определенной области θ в поверхностном слое будут образовываться “островки” (кластеры), состоящие преимущественно из молекул ПАВ и растворителя.

Если ПАВ адсорбируются на поверхности твердого тела, то справедливы уравнения [9]:

$$\Delta(\Delta G_{A,G}^\circ) = \Delta(\Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ)_{\text{exp}} + \frac{\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}} - (\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})'}{\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}}(\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})'}(\sigma_{\text{org}} - \sigma_{\text{sol}}) - RT \ln \frac{\nu'}{\nu}, \quad (7)$$

где

$$\Delta(\Delta G_{A,G}^\circ) = \Delta G_{A,G}^\circ - (\Delta G_{A,G}^\circ)^{\text{air}}, \quad (8)$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ) = \Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ - \nu \Delta G_{\text{Me-sol}}^\circ, \quad (9)$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ)_{\text{exp}} = \Delta(\Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ) + RT \ln \left[\frac{(f_{\text{org}}^{\text{ads}})'}{f_{\text{org}}^{\text{ads}}} \right]. \quad (10)$$

В этих уравнениях $\Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ$ и $\Delta G_{\text{Me-sol}}^\circ$ — стандартные энергии Гиббса, характеризующие связь адсорбент–ПАВ и адсорбент–растворитель, соответственно, а $\Delta(\Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ)$ — относительная энергия Гиббса, которая показывает, насколько сильно молекула ПАВ связана с поверхностью твердого тела по сравнению с ν молекулами растворителя. Параметры $(f_{\text{org}}^{\text{ads}})'$, $(\Gamma_{\text{ads}}^{\text{max}})'$ и ν' характеризуют адсорбцию ПАВ на металле или оксиде. Избыточная энергия Гиббса $\Delta(\Delta G_{A,G}^\circ)$ показывает, насколько стандартная энергия Гиббса $\Delta G_{A,G}^\circ$, вычисленная по уравнению (3), на границе твердое тело/раствор отличается от стандартной энергии Гиббса на границе воздух/раствор $(\Delta G_{A,G}^\circ)^{\text{air}}$.

Таким образом, приведенные термодинамические уравнения позволяют вычислить параметр $\Delta G_{A,G}^\circ$, характеризующий степень заполнения поверхности молекулами ПАВ, параметр $\Delta(\Delta G_{\text{Me-SAS}}^\circ)_{\text{exp}}$, характеризующий связь молекулы ПАВ с поверхностью адсорбента и коэффициент $f_{\text{org}}^{\text{ads}}$, характеризующий структуру поверхностного слоя, возникающего на границе раздела двух фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался ацетонитрил марки 0. Комплексы металлов синтезировались по общеизвестной методике [10].

Адсорбционный метод: В работе использован природный крупночешуйчатый графит марки “FG+198”, характеристики которого представлены ниже: гранулометрический состав (масс. %): >0.315 мм — 2.2, >0.16 мм — 69.8, <0.16 мм — 28.0; зольность — не более 2.0 мас. %; насыпной вес — 0.48 т/м³. Удельная площадь поверхности составляла 0.7 м²/г. Количество адсорбированного вещества определяли по убыли этого вещества в объеме раствора:

$$\Delta n = (C_{\text{org}}^\circ - C_{\text{org}})V, \quad (11)$$

где C_{org}° и C_{org} — концентрации ПАВ в исходном растворе и в растворе, в котором часть растворенного ПАВ адсорбировалась на поверхности графита; V — объем раствора. Поверхностный избыток приравнялся к поверхностной концентрации:

$$\Gamma = \Delta n/A, \quad (12)$$

где A — удельная поверхность графита. Адсорбция мономеров на границе воздух/раствор изучена двумя методами. По первой методике поверхностное натяжение измеряли по отражению луча лазера от мениска [11]. Абсолютная погрешность равна ± 0.1 мН/м. Вторая методика — это усовершенствованный метод пластинки Вильгельми

[12]. Абсолютная погрешность этого метода составляет ± 0.5 мН/м.

Фарадеевский импеданс: Для проведения импедансных измерений использовали электрохимический комплекс PAR M273 Electrochemical Impedance System, M273 Potentiostat/Galvanostat (EG&G, PARC, USA), M5315 Two Channel Preamplifier и M5301A Lock-in Amplifier с компьютерным управлением. Интервал частот составлял 0.1 Гц–100 кГц. В качестве рабочего электрода использовался диск стеклографита диаметром 3 мм, MF-2070 фирмы “BAS”, США. Для получения классического вида годографа растворы содержали небольшую добавку ферроцена. Рабочее значение потенциала 0.44В измерялось относительно хлоридсеребряного электрода.

Электрополимеризация: Для проведения электрополимеризации была использована трехэлектродная ячейка с разделенными пространствами рабочего электрода, вспомогательного электрода (пластина из стеклографита) и хлоридсеребряного электрода сравнения. Необходимое значение потенциала задавалось с помощью потенциостата Epsilon-2 (“BAS”, США). Формирование полимера осуществляли в условиях динамической полимеризации в диапазоне потенциалов 0.0–1.2 В, $V_s = 0.1$ В/с, $Q = 0.05$ Кл/см², 0.1 моль/л (Et₄N)BF₄/АН.

Сканирующая электронная микроскопия: Сканирующая электронная микроскопия использовалась для оценки морфологии полимерных пленок, полученных при формировании из растворов комплексов разной концентрации. Для электронномикроскопических исследований полимер получали на стеклоуглеродном материале ACC 710-25 в указанных выше условиях. После формирования полимера электроды тщательно промывали ацетонитрилом для удаления фонового электролита и сушили в вакуумном эксикаторе. Микрофотографии снимались на электронном сканирующем микроскопе JSM-35CF (JEOL), увеличение в 10000 раз. Напыление золота проводилось на установке JFC-1100 (JEOL). Полученные микрофотографии обрабатывались с помощью программы ImageTool-3.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование адсорбции Ni(Salen) на границе воздух/раствор показало, что это соединение плохо адсорбируется из ацетонитрильных растворов. При концентрациях, близких к насыщенным, уменьшение поверхностного натяжения не превышает 0.9 мН/м. Поэтому мы не смогли построить изотерму и предположили, что при всех концентрациях зависимость $\sigma_{\text{орг}}$ от $C_{\text{орг}}$ линейна.

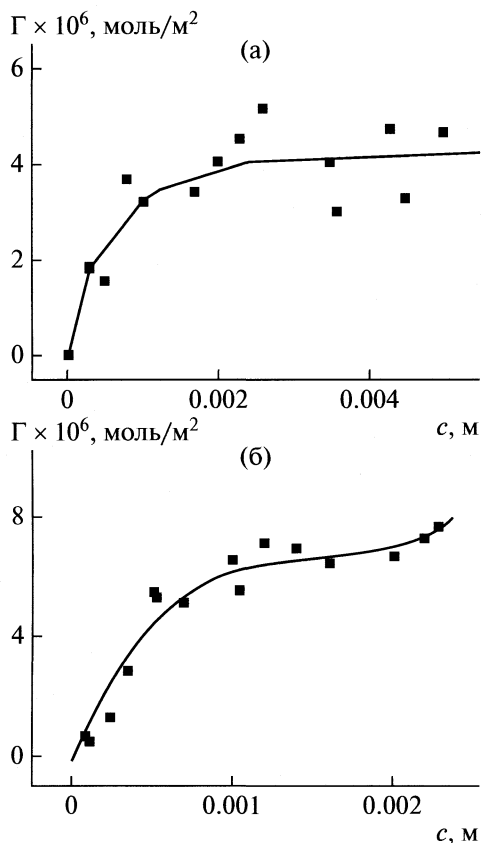


Рис. 1. Экспериментальные изотермы адсорбции комплексов NiSalen (а) и CuSalen (б) на чешуйчатом графите.

Тогда значение $d\sigma/dX_{\text{орг}} = (1.1 \pm 0.5)$ Н/м. Величина $(\Delta G_{A,G}^{\circ})^{\text{air}}$, вычисленная по уравнению [13]:

$$(\Delta G_{A,G}^{\circ})^{\text{air}} = -RT \ln \left[\left(\frac{d\sigma}{dX_{\text{орг}}} \right)_{X_{\text{орг}} \rightarrow 0} \frac{1}{RT\Gamma_{\text{орг}}^{\text{max}}} \right] \quad (13)$$

при $\Gamma_{\text{орг}}^{\text{max}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/м² равна $-(10.6 \pm 1.3)$ кДж/моль. Близкое значение $(\Delta G_{A,G}^{\circ})^{\text{air}}$ получено и для Cu(Salen). На рис. 1 приведены опытные изотермы адсорбции для комплексов NiSalen и CuSalen, полученные на графите. Значения поверхностных избытков рассчитывались по уравнениям (11) и (12).

Энергия Гиббса адсорбции $\Delta G_{A,G}^{\circ}$, соответствующая изотерме Генри, рассчитывается как тангенс угла наклона касательной, проведенной через точку $C_{\text{орг}} = 0$ по уравнению (3). Найденные значения приведены в таблице. В работе [14] при изучении адсорбции NiSalen на терморасширенном графите было найдено, что $\Delta G_A^{\circ} \cong -21$. Затем по уравнению (8) рассчитывались избыточные энергии Гиббса $\Delta(\Delta G_{A,G}^{\circ})$. Если предположить, что

Адсорбционные параметры ПАВ

ПАВ	$\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}} \times 10^6$	$-\Delta G_{\text{A,G}}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta(\Delta G_{\text{A}}^{\circ})$, кДж/моль	$f_{\text{org}}^{\text{ads}}$
Ni(SalEn)	4.5	24.5	14.0	46
Cu(SalEn)	6.0	25.6	15.6	74

$\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}} \approx (\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})'$, $v \approx v'$, то $\Delta(\Delta G_{\text{A,G}}^{\circ}) \approx \Delta(\Delta G_{\text{Me-SAS}}^{\circ})_{\text{exp}}$. Как видно из таблицы значения $\Delta(\Delta G_{\text{A,G}}^{\circ})$ имеют достаточно высокие отрицательные значения, что указывает на слабую хемосорбцию этих соединений [14, 15].

Растворимость NiSalen при $t = (20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ равна 5×10^{-3} М. Растворимость CuSalen несколько ниже $X_{\text{org}}^{\text{sat}} = 2 \times 10^{-3}$ М. По уравнению (3) были рассчитаны f_{org}^{∞} , а затем по уравнению (4) оценены значения $f_{\text{org}}^{\text{ads}}$ (см. выше). Как видно из рис. 1, при адсорбции CuSalen величина $(\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})'$ выходит на предел, равный 6×10^{-6} моль/м², а затем наблюдается ее рост. Формально можно предположить, что молекулы CuSalen адсорбируются на поверхности углеродного материала вертикально, и при высоких концентрациях мономера наблюдается образование полислоев. Однако в работах [1–5] показано, что обычно полимер образуется на поверхности электрода в том случае, если молекулы мономеров плоско ориентированы. Известно [16], что CuSalen в ацетонитрильных растворах в основном существует в виде димеров, а также возможно образование более сложных соединений.

Концентрация димеров в объеме раствора будет в два раза меньше, чем аналитическая концентрация мономеров. Поэтому, если на поверхности углеродного материала адсорбируются димеры, находящиеся в растворе, то рассчитанные по уравнениям (11) и (12) поверхностные избытки Γ будут в два

раза меньше, чем приведенные на рис. 1б, и истинное значение $(\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})' \approx 3 \times 10^{-6}$ моль/м². Эта величина хорошо согласуется со значением $\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}}$, рассчитанным при условии, что молекула мономера плоско расположена на поверхности углеродного материала. Таким образом, полученное экспериментальное значение $(\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})'$ для CuSalen может быть объяснено в рамках адсорбции димеров, которые имеют структуру “сэндвича” и плоско расположены на поверхности графита. При увеличении концентрации комплекса, по-видимому, необходимо учитывать адсорбцию более сложных конгломератов.

При адсорбции NiSalen $(\Gamma_{\text{org}}^{\text{max}})' \approx 4 \times 10^{-6}$ моль/м². Эта величина согласуется со значением $(3.5 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ моль/м², полученным в работе [14], при изучении адсорбции NiSalen на терморасширенном графите. Таким образом, замена одной марки графита на другую не приводит к существенному изменению адсорбционных параметров. Согласно [17], в растворах NiSalen также возможно образование димеров, хотя их концентрация, по-видимому, незначительна. Таким образом, можно предположить, что на поверхности углеродного материала возможно образование поверхностного слоя, состоящего преимущественно из плоско ориентированных молекул мономера NiSalen и некоего количества адсорбированных димеров.

Для получения дополнительной информации о строении поверхностного слоя были проведены измерения фарадеевского импеданса стеклографитового электрода в растворах комплексов различной концентрации, из которых затем находилось значение емкости двойного электрического слоя (ДЭС) по уравнению [16]:

$$C_{\text{dl}} = 1/2\pi f_{\text{max}} R_{\text{ct}}, \quad (14)$$

где C_{dl} – емкость ДЭС, f_{max} – максимальное значение частоты на полуокружности годографа, R_{ct} – сопротивление переноса заряда.

Согласно [18], емкость ДЭС лежит в пределах от 3 мкФ/см² для базовой плоскости С(001) на высоко ориентированном пиролитическом графите до 70 мкФ/см² для полированного графита. Экспериментально найденное значение емкости ДЭС для фонового электролита составило 16 мкФ/см², что хорошо согласуется с данными, полученными при помощи моста переменного тока в ацетонитрильных растворах для ртути, олова, висмута [19, 20]. В растворах комплексов значение емкости ДЭС меняется незначительно по сравнению с раствором фонового электролита (рис. 2).

При адсорбции CuSalen емкость ДЭС уменьшается, а при адсорбции NiSalen растет. Это мож-

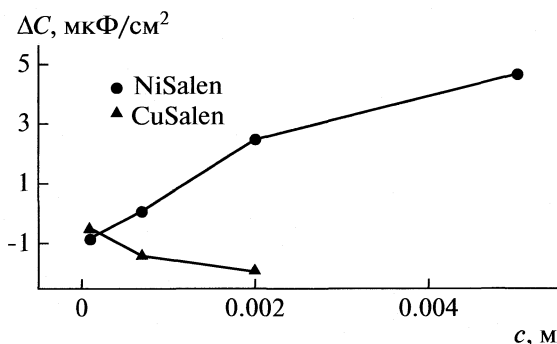


Рис. 2. Изменение емкости ДЭС в растворах комплексов NiSalen и CuSalen различной концентрации по сравнению с раствором фонового электролита.

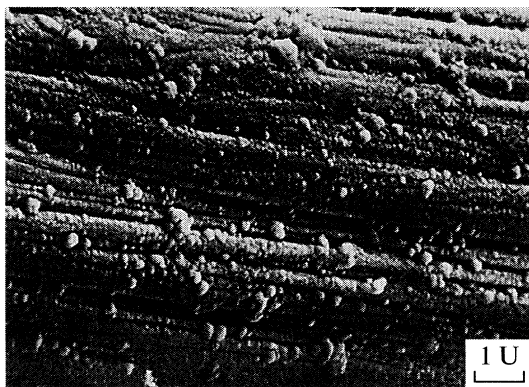


Рис. 3. Микрофотография полимера поли-[Ni(SalEn)], полученного в условиях динамической полимеризации в диапазоне потенциалов 0.0–1.2 В, $V_s = 0.1$ В/с, $Q = 0.05$ Кл/см², концентрация комплекса $c_k = 0.1$ ммоль/л, 0.1 моль/л (Et₄N)BF₄/АН, $\langle d \rangle = 0.109$ мкм, $d_0 = 0.048$. Здесь и далее $\langle d \rangle$ – средняя величина фрагмента, d_0 – наименьшая величина фрагмента.

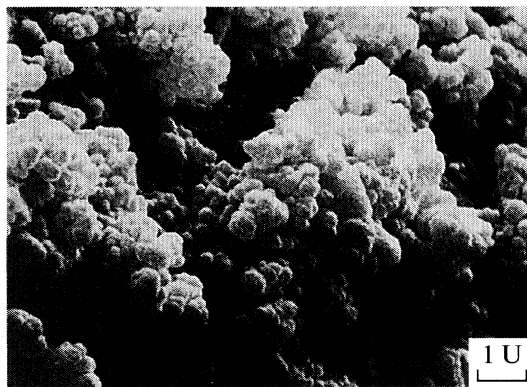


Рис. 4. Микрофотография полимера поли-[Ni(SalEn)], полученного в условиях динамической полимеризации в диапазоне потенциалов 0.0–1.2 В, $V_s = 0.1$ В/с, $Q = 0.05$ Кл/см², $c_k = 1$ ммоль/л, 0.1 моль/л (Et₄N)BF₄/АН, $\langle d \rangle = 0.178$ мкм, $d_0 = 0.158$ мкм.

но объяснить, используя модель двух параллельных конденсаторов, согласно которой [21]:

$$C = C_0(1 - \theta) + C_1\theta, \quad (15)$$

где C_0 – емкость ДЭС в растворе фонового электролита, C_1 – емкость ДЭС при полном заполнении поверхности молекулами адсорбированного вещества.

При изучении адсорбции анилина на положительно заряженной поверхности ртути емкость ДЭС практически не менялась, что связывалось с плоской ориентацией адсорбированных молекул и переносом заряда с молекулы на электрод [22]. Аналогичная картина может наблюдаться и в нашем случае. При адсорбции димеров CuSalen и их плоской ориентации $C_0 \cong C_1$. Если адсорбируются более сложные конгломераты, то $C_0 > C_1$, что приводит к незначительному снижению емкости с ростом концентрации комплекса. В случае адсорбции мономеров NiSalen и их плоской ориентации $C_1 > C_0$. Для плоского конденсатора справедливо уравнение:

$$C = \varepsilon/4\pi d, \quad (16)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость в поверхностном слое на границе электрод/раствор, d – толщина ДЭС.

Емкость ДЭС C_1 при адсорбции NiSalen может быть больше C_0 , если при адсорбции плоско ориентированных молекул мономера наблюдается увеличение ε и уменьшение d . Увеличение θ приводит к незначительному увеличению емкости. Таким образом, вся совокупность экспериментальных данных указывает на плоскую ориентацию адсорбированных молекул и на различное

строение поверхностного слоя при адсорбции NiSalen и CuSalen, соответственно.

Если предположить, что $f_{\text{org}}^{\text{ads}} \approx (f_{\text{org}}^{\text{ads}})'$, то высокие значения коэффициентов активности $f_{\text{org}}^{\text{ads}}$ (таблица) указывают на возможность образования на поверхности графита “островков”, состоящих из насыщенных растворов мономера в ацетонитриле и ацетонитрила в мономере. Островки, образованные преимущественно адсорбированными молекулами ацетонитрила, могут служить основанием пор, через которые противоионы могут подходить к поверхности электрода. Увеличение θ приводит к уменьшению числа таких островков и их размеров.

Поверхностный слой, образующийся при адсорбции CuSalen и состоящий из димеров и более сложных конгломератов, имеет более сложную и менее упорядоченную структуру по сравнению с поверхностным слоем, состоящим из молекул NiSalen. Поэтому можно ожидать, что проводимость полимерной пленки поли-CuSalen будет хуже, чем проводимость пленки поли-NiSalen, что согласуется с экспериментальными данными [23, 24]. В области достаточно низких концентраций мономера поверхностный слой имеет однородную структуру, т.е. молекулы мономера и ацетонитрила равномерно распределены по поверхности электрода. В области высоких концентраций мономера поверхностный слой будет состоять из островков, преимущественно образованных молекулами ацетонитрила, и островков, преимущественно образованных молекулами мономера.

Можно ожидать, что и структура полимерной пленки, полученной при низких концентрациях мономера, будет отличаться от структуры пленки, полученной при высоких концентрациях мономера. Для проверки этой гипотезы была исследо-

вана морфология пленок, полученных из растворов комплексов разной концентрации при пропуске одинакового количества электричества, затраченного на процесс полимеризации. Как видно из рис. 3 и 4, с ростом концентрации мономера увеличивается неоднородность пленок, растут размеры образующихся глобул, увеличивается пористость. Эти данные подтверждают гипотезу о том, что структура и свойства полимерной пленки зависят от строения поверхностного слоя, образующегося при адсорбции мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murray R.W.* // *Electroanalytical Chemistry* / Ed. by A.J. Bard. N.Y.: Marcel Dekker, 1984. V. 13. P. 191.
2. *Dahm C.E., Peters D.G.* // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 406. № 1–2. P. 119.
3. *Дмитриева Е.А., Логвинов С.А., Курдакова В.В. и др.* // *Электрохимия.* 2005. Т. 41. № 4. С. 433.
4. *Hamnett A., Abel J., Eameaim J. et al.* // *J. Phys. Chem. and Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 5147.
5. *Vilas-Boas M., Santos J., Henderson M. et al.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 7460.
6. *Nikitas P., Rappa Louisi A.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 361.
7. *Афанасьев Б.Н., Александрова Е.А.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. С. 1130.
8. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашева И.М., Пукинский И.Б.* Термодинамика разбавленных растворов электролитов. Л.: Химия, 1982. С. 240.
9. *Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Положенцева Ю.А.* // *Защита металлов.* 2008. Т. 44. № 2. С. 134.
10. *Audebert P., Capdevielle P., Maury M.* // *New J. Chem.* 1992. V. 16. № 6. P. 697.
11. *Левичев С.А.* // *Вест. ЛГУ.* 1978. № 16. С. 85.
12. *Naskov B.A., Akintyev A.V., Bibilin A. Yu., Miller R.A.* // *J. Adv. in Colloid a. Interface Sci.* 2003. V. 104. P. 245.
13. *Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Яковлева О.Р.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 4. С. 722.
14. *Афанасьев Б.Н., Можжерина Е.А., Акулова Ю.П. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 2004. Т. 77. № 10. С. 1643.
15. *Afanasyev B.N., Akulova Yu.P., Kotlyar M.M.* // *J. Solid State Electrochem.* 1997. V. 1. № 1. P. 68.
16. *Barsoukov E., Macdonald J.R.* (eds.) *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., Wiley Interscience Publications, 2005.
17. *Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Кузьмина Н.П. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2005. Т. 46. № 5. С. 843.
18. *Lust E., Jänes A., Pärn T., Nigu P.* // *J. Solid State Electrochem.* 2004. V. 8. P. 224.
19. *Емец В.В., Дамаскин Б.Б.* // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 10. С. 1239.
20. *Емец В.В., Дамаскин Б.Б.* // *Электрохимия.* 2005. Т. 41. № 10. С. 1170.
21. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В.* Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.
22. *Дяткина С.Л., Дамаскин Б.Б.* // *Электрохимия.* 1966. Т. 2. С. 1340.
23. *Родягина Т.Ю., Чепурная И.А., Васильева С.В., Тимонов А.М.* // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78. С. 1416.
24. *Васильева С.В., Чепурная И.А., Логвинов С.А. и др.* // *Электрохимия.* 2003. Т. 39. № 3. С. 344.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.4+544.774+549.657

КИНЕТИКА КАТИОННОГО ОБМЕНА АМОРФИЗОВАННОГО ТЕРСКИТА

© 2010 г. Н. В. Чуканов*, А. И. Казаков*, И. В. Пеков**, А. А. Григорьева**

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области
E-mail: chukanov@icp.ac.ru

**Московский государственный университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 09.12.2009 г.

Кинетика катионного обмена между природно-аморфизованным микропористым цирконосиликатом терскитом $\text{Na}_4\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и водными растворами фторида цезия изучена калориметрическим методом в изотермических условиях, в температурном интервале 27.5–55.2°C, при концентрациях CsF 0.6–2.2 моль/л. Скорость процесса описана кинетическим уравнением $k, \text{ч}^{-1} = 3.1 \times 10^3 C_{\text{CsF}}^{0.92} \exp(-(21 \pm 8) \times 10^3/RT)$. Установлено, что при замещении Na^+ на Cs^+ равновесие резко смещено в сторону Cs-замещенной формы сорбента, в которой содержание Cs_2O после насыщения составляет 25.5–29.1 мас. %. Показано, что средняя теплота Q_0 ионного обмена в интервале температур 27.5–32.4°C составляет ~3.4 кДж на 1 моль Na^+ . Сделан вывод, что сорбенты на основе А-терскита могут представлять практический интерес в процессах извлечения из вод изотопа ^{137}Cs .

Алюмосиликатные цеолиты, как синтетические, так и природного происхождения, давно и широко используются в промышленности, сельском хозяйстве, а также в лабораторной практике в процессах очистки питьевых вод, осушки и очистки газов, промежуточных и конечных продуктов органического синтеза, сорбции токсичных веществ и радионуклидов. Применяются они и в качестве катализаторов.

Синтетические цеолитоподобные титано-, ниобо- и цирконосиликаты лишь в последние полтора десятилетия вошли в практику как катализаторы селективного окисления органических субстратов, иониты и сорбенты. Область их применения в химической технологии быстро расширяется. Структуры таких микропористых материалов базируются на гетерополиэдрических каркасах, содержащих тетраэдры SiO_4 и октаэдры TiO_6 , NbO_6 или ZrO_6 [1].

Основными проблемами, возникающими при исследовании кристаллохимических механизмов и кинетики ионообмена на синтетических микропористых гетерокаркасных материалах являются их полифазность и огромная трудность получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований. Природные объекты этого класса – цеолитоподобные минералы с гетерополиэдрическими каркасами – проявляют значительное кристаллохимическое разнообразие и служат удобными моделями для изучения и прогнозирования технологически важных свойств гетерокаркасных микропористых материалов (см. обзоры [2, 3]). В многотоннажных технологических процессах большое значение имеют природные материалы, содержащие алюмосиликатные

цеолиты, однако возможности практического использования природных титано-, ниобо- и цирконосиликатов изучены пока еще недостаточно.

В настоящей работе исследована кинетика катионного обмена природно аморфизованной разновидности минерала терскита $\text{Na}_4\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, названной нами А-терскитом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы терскита, представленного аморфизованной разновидностью, были отобраны из высокощелочного пегматита¹ Шкатулка, вскрытого подземными выработками рудника Умбозеро на горе Аллуйв в Ловозерском массиве (Кольский полуостров, Россия). Это крупное пегматитовое тело, детально охарактеризованное в [4], очень богато цирконосиликатами, которые представлены минералами групп эвдиалита и ловозерита, гейдоннеитом и терскитом. Последний развивается в основном путем замещения более раннего минерала литвинскита $\text{Na}_3\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$. Аморфизованный терскит, изученный в настоящей работе, слагает непрозрачные белые до светло-кремовых тонкозернистые агрегаты, достигающие в поперечнике 10 см.

Химический состав исходного минерала и продуктов его ионного обмена изучен методом локального рентгеноспектрального анализа на ска-

¹ Пегматиты – геологические тела крупно- и гигантозернистого строения, кристаллизовавшиеся на значительной глубине от земной поверхности, чаще всего из магматических расплавов силикатного состава, обогащенных летучими компонентами (в первую очередь H_2O и F) и обычно также редкими элементами (Li, Be, Zr, Nb, Ta, REE, U, Th и др.).

Таблица 1. Пределы содержаний различных компонентов (мас. %) в исходном А-терските и продуктах его ионного обмена с водными растворами CsF

Компонент	Исходный А-терскит	Продукты ионного обмена
Na ₂ O	8.9–9.8	1.4–4.1
K ₂ O	0.7–0.8	0.2–0.3
Cs ₂ O	0	25.5–29.1
CaO	0.4–1.4	0.5–1.9
ThO ₂	0–2.3	0–1.0
UO ₂	1.0–1.6	0.7–1.7
Al ₂ O ₃	0–0.6	0–0.5
ZrO ₂	18.1–20.2	17.0–18.3
TiO ₂	0.7–1.8	0.5–1.0
Nb ₂ O ₅	1.4–2.0	0.9–2.6
SiO ₂	53.3–55.5	45.6–47.7
P ₂ O ₅	0–1.2	0–1.1

нирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight. Анализ выполнен при ускоряющем напряжении на вольфрамовом катоде 20 кВ и токе поглощенных электронов на Co 0.3 нА. Угол отбора рентгеновского излучения 35°, фокусное расстояние между образцом и детектором 25 мм. Во избежание искажений результатов анализа вследствие дегидратации образца и диффузии натрия под действием электронного пучка, при получении рентгеновского спектра сканировали площадку 70 × 70 мкм на полированной поверхности образца. Анализ включений производили в точке, без сканирования.

Исходный А-терскит по химическому составу существенно отклоняется от идеальной стехиометрии, что связано как с изоморфными замещениями Zr на Ti и Nb, так и с поздними низкотемпературными преобразованиями в природных условиях (гидратация, выщелачивание части натрия и кремния, а также вхождение примесей Th и U, привнесенных в ходе природного ионного обмена с поздними гидротермальными растворами, разлагавшими находившиеся в непосредственном контакте с терскитом собственные минералы этих элементов) (табл. 1). Усредненная эмпирическая формула исследованного образца, рассчитанная на 6 атомов Si + P + Al, может быть записана в виде: $H_x(Na_{2.0}K_{0.1}Ca_{0.1}U_{0.04}Th_{0.03})(Zr_{1.03}Ti_{0.10}Nb_{0.07})(Si_{5.94}P_{0.04}Al_{0.02}O_{16}) \cdot nH_2O$. Минерал содержит редкие включения размером до 0.01 мм ториевого титаносиликата, химический состав которого отвечает упрощенной формуле $NaThCa_{0.5}TiSi_4O_{12}(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Терскит является узкопористым цеолитоподобным материалом с плотностью каркаса 18 узлов (Si и Zr) на 1000 Å³. Его каркас образован разветвленными цепями состава H₂Si₃O₉, связанными между собой октаэдрами ZrO₆ через общие вершины октаэдров и SiO₄-тетраэдров [5].

В результате выщелачивания части компонентов, а также, возможно, вследствие воздействия радиоактивного излучения, создаваемого примесями урана и тория, в природных условиях произошла аморфизация терскита. Под термином “аморфизованный” мы понимаем здесь отсутствие дальнего порядка периодичности структуры, выражающееся в рентгеноаморфности, при сохранении межатомных взаимодействий ближнего порядка, что фиксируется методами колебательной спектроскопии. Порошковая рентгенограмма нашего образца (дифрактометр STOE STADI MP, первично-монокроматизированное CuK_α-излучение) содержит только широкое гало с максимумом при 3.33 Å. В ИК-спектре аморфизованного терскита (спектрофотометр SPECORD 75 IR, съемка в таблетке с KBr при автоматическом вычитании спектра таблетки чистого бромида калия, помещенного в пучок сравнения) присутствуют сильные широкие полосы при 3460, 1652 см⁻¹ (соответственно валентные и деформационные колебания молекул H₂O); 987, 450 см⁻¹ (соответственно валентные и деформационные колебания тетраэдров SiO₄), а также слабые полосы при 2170 и 1365 см⁻¹, предположительно относящиеся к колебаниям кислотных групп. По сравнению с кристаллическим терскитом, аморфизованный образец дает диффузный ИК-спектр с повышенными интенсивностями полос H₂O.

Кинетика катионного обмена между А-терскитом и водными растворами фторида цезия изучена калориметрическим методом в изотермических условиях, в температурном интервале 27.5–55.2°С, при концентрациях CsF от 0.6 до 2.2 моль/л. Скорости теплового выделения измеряли с помощью дифференциального автоматического калориметра ДАК-1-2 [6]. Используемый калориметр позволяет непосредственно измерять непрерывно во времени тепловой поток с поверхности реакционной ампулы или компенсировать этот поток с помощью эффекта Пельтье, измеряя необходимый для этого ток. При подготовке каждого эксперимента в стеклянную ампулу с полным внутренним объемом около 2 см³ помещали примерно 50 мг терскита, прикапывали на минерал 10 мг воды, приливали 1.5 мл раствора CsF, после чего ампулу запаивали и помещали в калориметр. Предварительную пропитку образца водой проводили для того, чтобы обеспечить чисто диффузионный механизм вхождения катионов

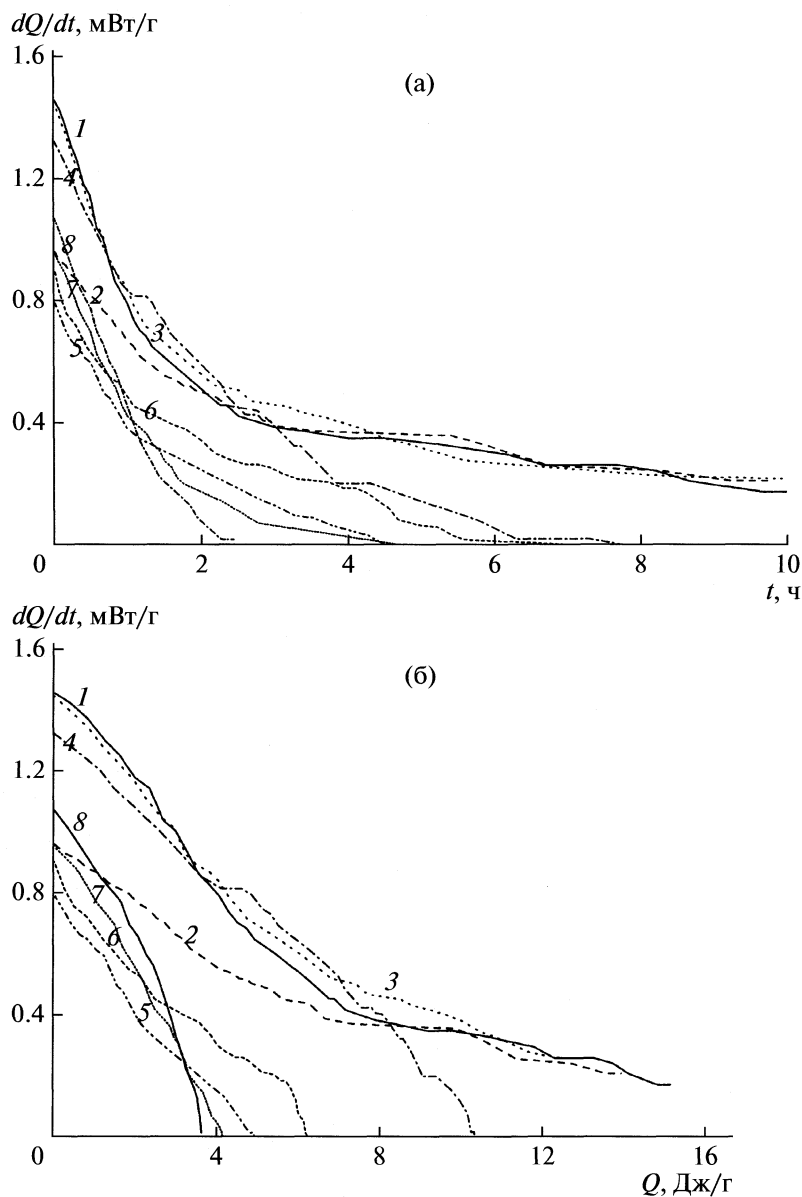


Рис. 1. Зависимости скоростей тепловыделения от времени (а) и от текущей теплоты (б) при ионном обмене Na^+ на Cs^+ в А-терските: 1 – 27.5, 2 – 29.4, 3 – 30.3, 4 – 32.4, 5 – 36.9, 6 – 40.1, 7 – 44.9, 8 – 55.2°C.

Cs^+ в поры сорбента по жидкой фазе и избежать проникновения раствора CsF в поры минерала за счет действия капиллярных сил.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ИОННОГО ОБМЕНА

Ионообменный процесс терскит + Cs^+ протекает с выделением тепла. На рис. 1 представлены полученные зависимости скоростей тепловыделения от времени и от текущей теплоты процесса в расчете на 1 г сорбента в интервале изученных температур.

Большая часть зависимости скорости тепловыделения от текущей теплоты процесса описывается уравнением прямой линии

$$dQ/dt = kQ_0 - kQ, \quad (1)$$

что соответствует протеканию процесса по уравнению реакции первого порядка $d\eta/dt = k(1 - \eta)$,

где $\eta = \frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dQ}{dt} dt}$ – глубина протекания реакции; $d\eta/dt = \frac{1}{Q_0} \left(\frac{dQ}{dt} \right)$ – скорость процесса, $\frac{dQ}{dt}$ –

Таблица 2. Константы скорости и тепловые эффекты ионного обмена А-терскита с 0.6 М раствором CsF

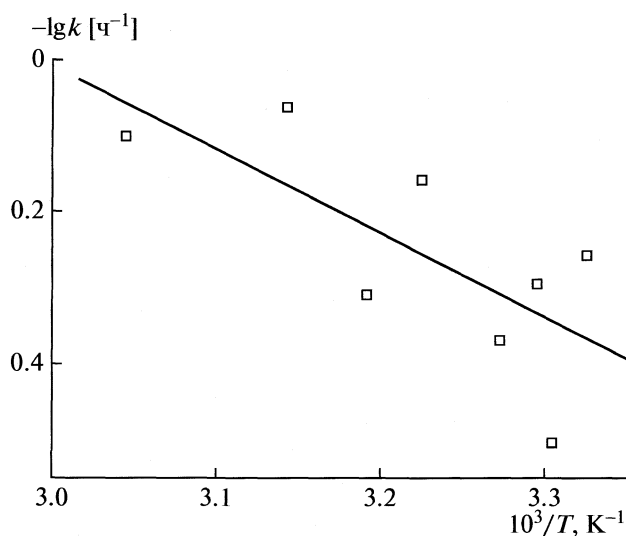
$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{ч}^{-1}$	Q_0	Q_0^*
		Дж/г	
27.5	0.55	9.6	10.9
29.4	0.31	10.9	12.1
30.3	0.51	10.1	11.3
32.4	0.43	11.3	13.0
36.9	0.70	5.4	6.3
40.1	0.50	6.3	7.5
44.9	0.87	4.2	5.0
55.2	0.80	5.0	6.3

скорость тепловыделения, $\int_0^{\infty} \frac{dQ}{dt} dt = Q_0$ — полная
 теплота ионного обмена, $\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt = Q$ — теплота
 ионного обмена к моменту времени t (текущая
 теплота).

В табл. 2 приведены найденные величины константы скорости и полной теплоты ионного обмена при экспериментальных температурах.

Аррениусовская зависимость константы скорости обмена от температуры (рис. 2) при постоянной концентрации раствора CsF 0.6 моль/л определяется выражением:

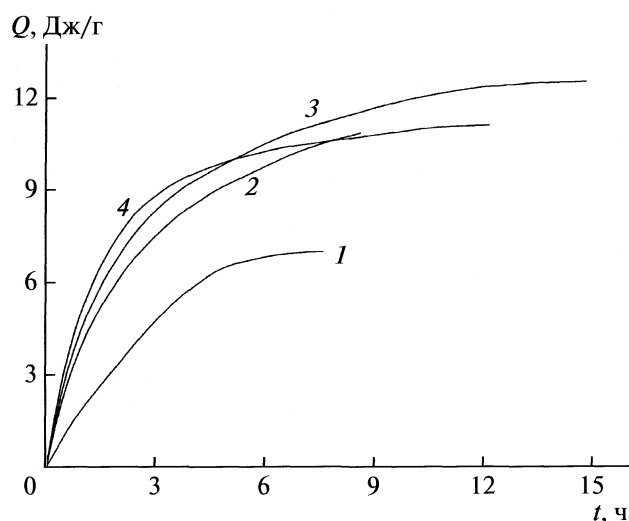
$$k, \text{ч}^{-1} = (1.94 \pm 0.04) \times 10^3 \exp(-(21 \pm 8) \times 10^3/RT).$$

**Рис. 2.** Аррениусовская зависимость константы скорости обмена Na^+ на Cs^+ в А-терските.

Средняя теплота Q_0 ионного обмена в интервале температур 27.5–32.4 $^\circ\text{C}$ составляет ~ 10.5 Дж/г, что соответствует ~ 3.4 кДж на 1 моль ионов Na^+ . При более высоких температурах фиксируемая теплота процесса ниже, что может быть связано с протеканием процесса на значительную глубину за время прогрева ампулы в микрокалориметре до температуры в эксперименте (15 мин).

В табл. 2 приведены теплоты Q_0^* , полученные суммированием экспериментально фиксируемой величины теплоты процесса и теплоты, рассчитанной по уравнению реакции первого порядка, которая могла бы выделиться за 15 мин нахождения ампулы при температуре эксперимента. При данном предположении получается верхняя оценка теплоты, не фиксируемой прибором за время прогрева ампулы, и она должна быть близка к реальному значению вследствие небольшой величины энергии активации ионного обмена. Исправленная с учетом времени прогрева теплота процесса в высокотемпературном интервале экспериментов по-прежнему ниже низкотемпературных значений, что может быть связано с изменением механизма процесса с увеличением температуры, в том числе с ростом вклада эндотермического процесса десорбции воды из минерала в суммарную теплоту.

Зависимость скорости ионного обмена А-терскита от концентрации водного раствора CsF изучена в стандартных условиях (29.4 $^\circ\text{C}$, 50 мг терскита, 1.5 мл раствора). Концентрация соли составляла 0.6, 1.0, 1.5 и 2.2 моль/л. На рис. 3, 4 представлены зависимости выделяющейся теплоты в процессе ионного обмена от времени и зависимости скорости тепловыделения от текущей

**Рис. 3.** Зависимости текущей теплоты от времени при ионном обмене Na^+ на Cs^+ в А-терските при 29.4 $^\circ\text{C}$: 1 — 0.6, 2 — 1.0, 3 — 1.5, 4 — 2.2 моль/л CsF.

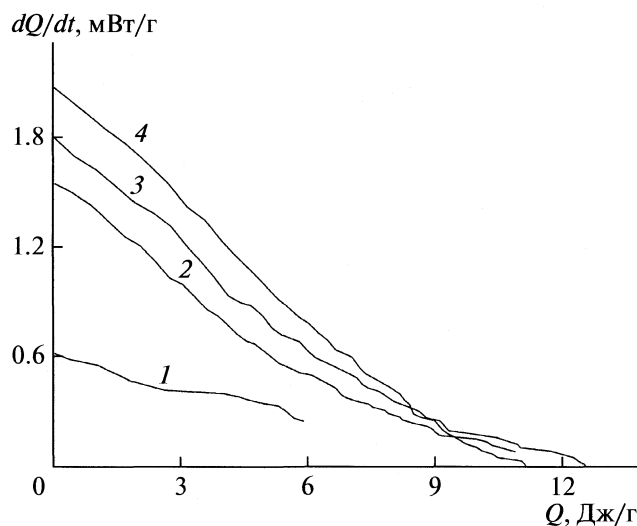


Рис. 4. Зависимость скоростей тепловыделения от текущей теплоты процесса при ионном обмене Na^+ на Cs^+ в А-терските при 29.4°C : 1 – 0.6, 2 – 1.0, 3 – 1.5, 4 – 2.2 моль/л CsF .

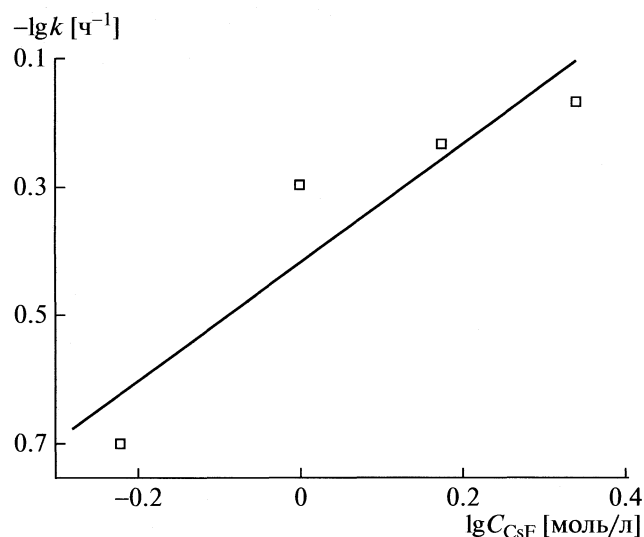


Рис. 5. Зависимость константы скорости ионного обмена Na^+ на Cs^+ в А-терските от концентрации раствора CsF при 29.4°C .

теплоты процесса при различных концентрациях водного раствора CsF . Видно, что, как и в случае 0.6 М раствора CsF , при всех других концентрациях процесс обмена описывается уравнением реакции первого порядка (1). Константы скорости найдены по тангенсам угла наклона прямых, представленных на рис. 4.

Зависимость константы скорости от концентрации фторида цезия C_{CsF} в логарифмических координатах представлена на рис. 5. Исходя из параметров прямой на рис. 5 для зависимости константы скорости от C_{CsF} получено выражение:

$$k, \text{ч}^{-1} = 0.7 C_{\text{CsF}}^{0.92}$$

В пределах экспериментальной ошибки константа скорости ионного обмена пропорциональна концентрации соли в растворе, что может свидетельствовать о лимитировании всего процесса скоростью внешней диффузии катиона из раствора в поры сорбента. При объединении с температурной зависимостью константы скорости, установленной для 0.6 М раствора, для нее получено итоговое выражение:

$$k, \text{ч}^{-1} = 3.1 \times 10^3 C_{\text{CsF}}^{0.92} \exp(-(21 \pm 8) \times 10^3 / RT).$$

Химический состав продукта ионного обмена А-терскита практически не зависит от температуры, при которой проводился процесс, и от концентрации раствора: во всех случаях >80% натрия и 60–70% калия в минерале замещаются цезием. Содержание Cs_2O после насыщения составляет 25.5–29.1 мас. %. Вариации локальных содержаний различных компонентов (табл. 1) связаны с неоднородностью исходного образца.

Титан-ториевый силикат, образующий включения в терските, также участвует в ионном обмене

не с CsF с образованием фазы, в которой локальные содержания компонентов варьируют в пределах (мас. %): Na_2O – 0.4–1.0, K_2O – 0.2, Cs_2O – 17.2–17.6, CaO – 2.7–2.9, ThO_2 – 24.5–26.9, Al_2O_3 – 0.2–0.3, TiO_2 – 6.9–8.7, Nb_2O_5 – 0.7–1.7, SiO_2 – 30.2–30.5, P_2O_5 – 0.5. Состав этой катион-замещенной фазы приблизительно соответствует формуле $\text{CsThCa}_{0.5}\text{TiSi}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ИК-спектр Cs -замещенного аморфизованного терскита незначительно отличается от спектра исходного сорбента. В результате ионного обмена происходит лишь незначительное понижение частоты в максимуме полосы $\text{O}-\text{H}$ -валентных колебаний (до $3420\text{--}3440 \text{ см}^{-1}$), свидетельствующее о возрастании средней прочности водородных связей. Таким образом, молекулы H_2O , образующие в исходном образце наиболее слабые водородные связи, вытесняются ионами цезия. Полосы при 2170 и 1365 см^{-1} в продуктах ионного обмена отсутствуют, из чего можно сделать вывод о замещении цезием и водорода, входившего в состав кислотных групп исходного терскита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протекание ионного обмена А-терскита с Cs^+ по кинетическому закону 1-го порядка при низких значениях энергии активации и тепловых эффектов свидетельствует о том, что скорость процесса скорее всего лимитируется низкоэнергетическими внутриканальными процессами. В случае диффузионного режима эффективный кинетический порядок процесса был бы существенно <1.

Как отмечалось выше, энергетический выигрыш при замещении Na^+ на Cs^+ в А-терските составляет всего 3.4 кДж /моль. Вместе с тем, тот факт, что в условиях проведенных экспериментов насыщающая концентрация цезия в А-терските не зависит от концентрации CsF в водном растворе, свидетельствует о том, что при замещении Na^+ на Cs^+ равновесие резко смещено в сторону Cs -замещенной формы сорбента. В совокупности это означает, что стабилизация ионов Cs^+ в каналах А-терскита связано преимущественно с энтропийными факторами.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что сорбенты на основе А-терскита могут представлять практический интерес в процессах селективного извлечения из вод ионов цезия, в том числе радиоактивного изотопа ^{137}Cs , выброс которого в окружающую среду может происходить в результате ядерных испытаний или аварий на АЭС.

В отличие от полнокристаллического природного терскита, для которого примеси актиноидов нехарактерны, А-терскит может содержать U и Th в очень существенных количествах — до целых процентов. Возможно, именно вхождение этих радиоактивных компонентов в терскит в ходе природного катионообмена (замещения Na) и является главной причиной аморфизации минерала: это хорошо известный процесс метамиктизации — разрушения кристаллической структуры в результате облучения альфа-частицами. В любом случае эти высоковалентные катионы удерживаются аморфизованным терскитом гораздо прочнее, чем Na и K, что однозначно доказывают наши

ионообменные эксперименты с цезием, к которому аморфизованный терскит обладает высоким сродством, а также тот факт, что уран и торий сохранились в минерале в течение геологического времени, несмотря на интенсивную проработку пегматита Шкатулка поздними щелочными гидротермальными растворами. Таким образом, аморфизованный терскит обладает сильно выраженной способностью, с одной стороны, к обмену низковалентными крупными катионами при сильном сродстве к цезию, а с другой — к фиксации высоковалентных крупных катионов. Последнее ставит его в ряд материалов, перспективных для иммобилизации актиноидов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 09-05-12001-офи_м и 09-05-00143-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227.
2. Chukanov N.V., Pekov I.V. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2005. V. 57: Micro-and mesoporous mineral phases. P. 105.
3. Pekov I.V., Chukanov N.V. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2005. V. 57: Micro-and mesoporous mineral phases. P. 145.
4. Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, 2001. 432 с.
5. Пудовкина З.В., Черницова Н.М. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 3. С. 645.
6. Галюк О.С., Рубцов Ю.И., Малиновская Г.Ф., Манелис Г.Б. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 9. С. 2319.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:541.12:661.184:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ АДСОРБЦИИ
ЭТИЛГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ
ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2010 г. Н. А. Булычев*, В. Н. Фомин**, Е. Б. Малюкова***, Н. Б. Урьев****

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

**Российская академия наук, Научный центр нелинейной волновой механики и технологии, Москва

***Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина

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

E-mail: nbulychev@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2009 г.

Методом инфракрасной спектроскопии исследован процесс адсорбции гидрофильного полимера этилгидроксиэтилцеллюлозы (ЭГЭЦ) на поверхности неорганических пигментов TiO_2 и Fe_2O_3 под влиянием интенсивного механического воздействия. В качестве методов механоактивации использовано ультразвуковое воздействие и механическая обработка в звуковом диапазоне частот. Установлено, что интенсивное воздействие на водные дисперсные системы TiO_2 и Fe_2O_3 приводит к активации поверхности неорганических оксидов и способствует интенсификации адсорбции полимера; приводит к образованию адсорбционно-сольватных слоев ЭГЭЦ повышенной плотности, определяющих седиментационную устойчивость дисперсных систем.

Пигменты TiO_2 и Fe_2O_3 применяются при изготовлении резинотехнических, кабельных и т.п. изделий и широко используются в лакокрасочной промышленности, в том числе и в производстве красок на водной основе. Последние являются экологически безопасными системами, что обуславливает перспективность развития их производства.

Хорошо известно, что качество красок, пигментных паст и других дисперсных систем существенно зависит от степени дисперсности твердых компонентов и устойчивости дисперсных систем. Для повышения дисперсности коллоидных систем используются различные виды механического воздействия с сочетанием с введением ряда полимеров. Так, в ряде работ метод механохимического модифицирования, заключающийся в механической обработке оксидов металлов с полимерами в устройствах различных типов, использован для получения дисперсных систем оксидов титана, железа, хрома и свинца в воде и органических растворителях [1–3]. Авторы делают вывод о повышении дисперсности порошков, увеличении скорости и величины адсорбции полимера из растворителя на поверхность оксидов при механическом воздействии благодаря структурным изменениям в поверхностном слое твердой фазы. Проблемы, связанные с устойчивостью этих дисперсных систем, а также способы связывания по-

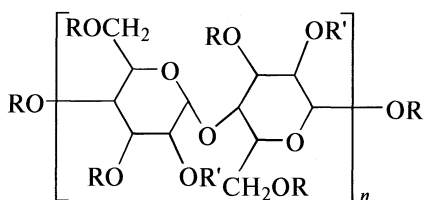
лимеров с поверхностью в работах не рассматривались.

В работе [4] для стабилизации водных дисперсных систем пигмента TiO_2 использовали водорастворимые полимеры, а в исследованиях [5–9] показано, что значительно повысить устойчивость этих суспензий удается при обработке их в поле ультразвука. Авторами установлено, что ультразвуковая обработка водных дисперсных систем пигментов в присутствии полимеров приводит к эффективной дезагломерации частиц. На основании результатов экспериментов по измерению ζ -потенциала поверхности пигмента высказано предположение, что ультразвуковое воздействие активирует адсорбцию полимера и образование адсорбционно-сольватных слоев [5, 6]. Однако механизм протекающих на поверхности частиц процессов остается не до конца выясненным [10–12]. Поэтому целью представленной работы является выявление закономерностей адсорбции этилгидроксиэтилцеллюлозы с поверхностью частиц TiO_2 и Fe_2O_3 в условиях интенсивного механического воздействия при помощи спектроскопических методов, а также исследование влияния природы оксида и способа механоактивации на характер взаимодействия полимера с поверхностью частиц и получение качественной информации об образующихся в процессе этого воздействия адсорбционных слоях полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Для исследования выбраны два пигмента: пигмент Fe_2O_3 (красный) фирмы Bayer, и пигмент TiO_2 (рутил) марки RN-56 фирмы Kronos. Размер первичных частиц Fe_2O_3 составляет 0.3 мкм. Размер первичных частиц TiO_2 составляет 0.2 мкм. В качестве стабилизатора водных дисперсных систем использовали нетоксичный водорастворимый гидрофильный полимер — этилгидроксиэтилцеллюлозу (ЭГЭЦ) фирмы Bergel с молекулярной массой 60000. Ниже приведена структурная единица макромолекулы этилгидроксиэтилцеллюлозы:



Методы исследования

Интенсивное механическое воздействие на водные суспензии методом ультразвукового воздействия осуществляли на ультразвуковом генераторе УЗДН-2 с частотой 22 кГц и интенсивностью 1.5 Вт/см². Время обработки варьировали от 2 до 30 мин. Другой метод механоактивации заключался в обработке суспензий методом механического волнового воздействия, при этом использовали вибростенд типа ЭДВК-250 с диапазоном частот 40–250 Гц и с амплитудой ~0.5 атм [7, 8].

Средний размер частиц пигментов оценивали на приборе Coulter-N-4-particle size analyzer. Адсорбцию ЭГЭЦ на частицах в водных дисперсных системах изучали методом ИК-фурье-спектроскопии. В работе сравнивали образцы дисперсных систем пигментов, полученные при обычном перемешивании на лабораторной мешалке в воде и в 1% водном растворе ЭГЭЦ и образцы этих дисперсных систем, полученные при обработке методом механического волнового воздействия и в ультразвуковом поле. Порошкообразные образцы отмывали водой, высушивали при комнатной температуре до постоянного веса и затем регистрировали спектры этих порошков. Инфракрасные спектры с разрешением 2–4 см⁻¹ регистрировались на приставке диффузного отражения фирмы Харрик и К° при помощи ИК-Фурье-спектрометра Перкин-Эльмер-2000 с МСТ-детектором. Для увеличения отношения сигнал/шум проводилось накопление спектров и их усреднение по 1000 сканирований. Анализировались как исходные спектры, так и разностные спектры, полученные

вычитанием из спектра оксида с адсорбированной ЭГЭЦ спектра чистого оксида [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение адсорбции полимера на пигментных частицах, а также исследование влияния природы пигмента и способа механоактивации на характер взаимодействия полимера с поверхностью частиц проведены исследования методом инфракрасной фурье-спектроскопии. Проведено сравнение ИК-спектров образцов дисперсных систем пигментов TiO_2 и Fe_2O_3 , полученных в отсутствие интенсивного воздействия (при перемешивании на лабораторной мешалке) в воде и в 1% водном растворе ЭГЭЦ с ИК-спектрами образцов этих дисперсных систем, полученных при диспергировании механическим способом на вибростенде и с использованием ультразвуковой обработки. Спектры указанных образцов представлены на рис. 1–3, где также для сравнения приведены спектры исходных пигментов и ЭГЭЦ. В табл. 1 приведены результаты измерений пиковых интенсивностей некоторых полос поглощения.

Спектры исходных оксидов TiO_2 (рис. 1, кривая 1) и Fe_2O_3 (рис. 2, кривая 1) содержат широкую полосу поглощения валентных колебаний $\nu(\text{O}-\text{H})$ при 3000–3800 см⁻¹, принадлежащих как поверхностным ОН-группам, так и молекулярно сорбированной воде, связанными водородной связью. В области ниже 1000 см⁻¹ находятся широкие интенсивные полосы поглощения, принадлежащие валентным колебаниям связей $\text{Me}-\text{O}$ на поверхности частиц оксидов и деформационным колебаниям воды и ОН-групп. Отсутствие полос органических загрязнений при 2800–3100 см⁻¹ свидетельствует о чистоте поверхности исходных пигментов.

Согласно [13–15], в ИК-спектре исходной ЭГЭЦ (рис. 1 и 2, кривая 2) интенсивная полоса при 1123 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ простых эфирных группировок, а полоса 1170–1150 см⁻¹ — преимущественно связям $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в циклических фрагментах. Полоса 1030 см⁻¹ относится к колебаниям $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ первичных спиртовых группировок, а полоса 1075 см⁻¹ к тем же колебаниям во вторичных спиртовых группах. К деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в группировках глюкозы принадлежат полосы 1314 и 1405 см⁻¹. Деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в группах $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ находятся при 1457 и 1375–1385 см⁻¹. Валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ дают сложную полосу с пиками при 2979, 2922 и 2866 см⁻¹ (наложение полос поглощения симметричных и асимметричных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ в группах $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$) и менее интенсивной поло-

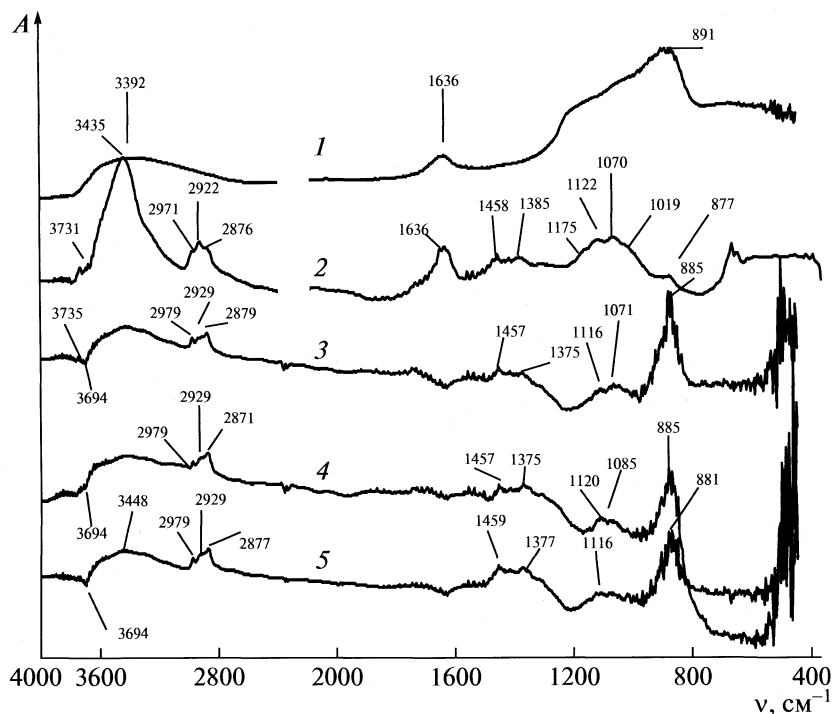


Рис. 1. ИК-спектры TiO_2 : 1 – TiO_2 , 2 – ЭГЭЦ, 3 – $\text{TiO}_2 + \text{ЭГЭЦ}$, 4 – $\text{TiO}_2 + \text{ЭГЭЦ}$ после ультразвуковой обработки, 5 – $\text{TiO}_2 + \text{ЭГЭЦ}$ после виброволновой обработки. Концентрация TiO_2 – 1%, ЭГЭЦ – 1%.

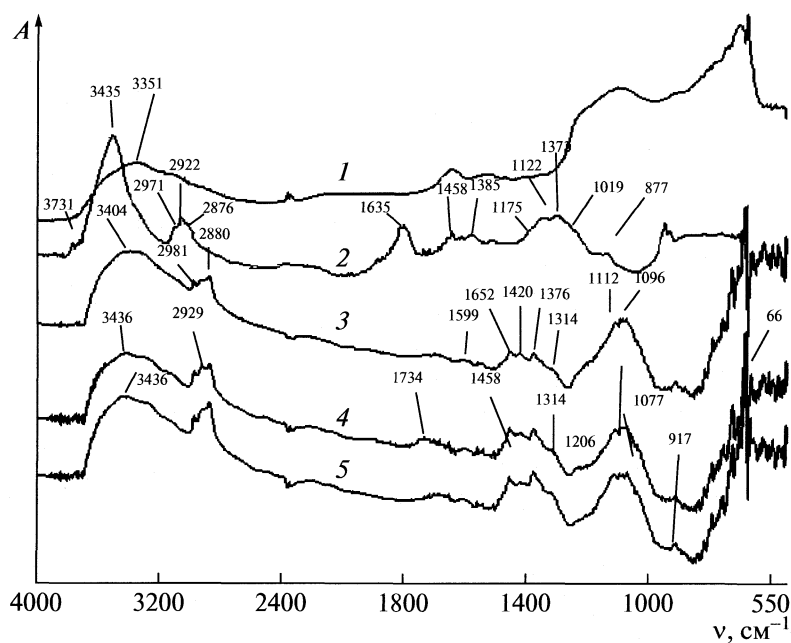


Рис. 2. ИК-спектры Fe_2O_3 : 1 – Fe_2O_3 , 2 – ЭГЭЦ, 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ЭГЭЦ}$, 4 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ЭГЭЦ}$ после ультразвуковой обработки, 5 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ЭГЭЦ}$ после виброволновой обработки. Концентрация Fe_2O_3 – 1%, ЭГЭЦ – 1%.

сой в виде плеча при 2830 см^{-1} (метоксигруппа – $\text{CH}_2\text{—O—}$). Валентным колебаниям связей O—H групп принадлежит широкая полоса поглощения связанных водородной связью гидроксиль-

ных групп ЭГЭЦ и адсорбированной воды с максимумом при 3435 см^{-1} и узкий пик свободных гидроксильных групп ЭГЭЦ при 3731 см^{-1} . Интенсивная полоса при 1635 см^{-1} принадлежит де-

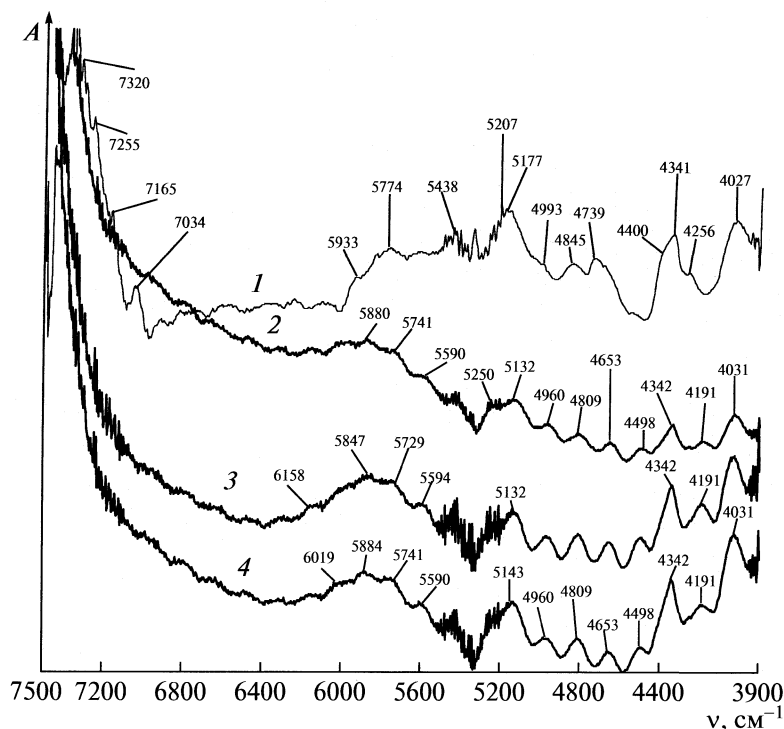


Рис. 3. ИК-спектры Fe_2O_3 в ближней инфракрасной области: 1 – ЭГЭЦ, 2 – Fe_2O_3 + ЭГЭЦ, 3 – Fe_2O_3 + ЭГЭЦ после ультразвуковой обработки, 4 – Fe_2O_3 + ЭГЭЦ после виброволновой обработки. Концентрация Fe_2O_3 – 1%, ЭГЭЦ – 1%.

формационным колебаниям адсорбированной на ЭГЭЦ молекулярной воды.

ИК-спектры пигментов TiO_2 и Fe_2O_3 , обработанных раствором ЭГЭЦ при обычном перемешивании, приведены на рис. 1 и 2, кривые 3. Сравнение этих спектров с ИК-спектрами исходных пигментов и ЭГЭЦ показывает, что на фоне полос оксида появляются дополнительные полосы поглощения, принадлежащие ЭГЭЦ, что говорит об адсорбции полимера на поверхности частиц оксида. Об участии поверхностных групп $\text{Me}-\text{O}$ оксидов во взаимодействии с ЭГЭЦ свидетельствует появление в разностных спектрах интенсивного пика при 885 см^{-1} в спектрах с TiO_2 (рис. 1, кривая 3) и при 670 см^{-1} в случае Fe_2O_3 (рис. 2, кривая 3). Появление данных полос обусловлено перераспределением связей металл-кислород на поверхности частиц оксидов вследствие адсорбции полимера. Кроме того, при адсорбции ЭГЭЦ уменьшается интенсивность поверхностных “свободных” гидроксильных групп оксида титана, что вызвано их взаимодействием с ЭГЭЦ [6].

В спектре ЭГЭЦ после взаимодействия с поверхностью частиц оксидов можно отметить ряд отличий от спектра исходного полимера. В частности, уменьшается интенсивность полосы 1635 см^{-1} , т.е. при адсорбции на пигментах ЭГЭЦ

освобождается от молекул слабо связанной воды. Полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ свободных OH -групп ЭГЭЦ при 3731 см^{-1} исчезает, т.е. OH -группы ЭГЭЦ реагируют с поверхностью частиц оксидов. Значительно изменяется вид спектра в других областях – в области валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ при $2800\text{--}2980\text{ см}^{-1}$, в области колебаний связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Уменьшается интенсивность полосы пиранозных колец при 1170 см^{-1} и исчезает полоса при 1030 см^{-1} , принадлежащая первичным спиртовым группам.

Полоса вторичных спиртовых групп смещается от 1070 см^{-1} в исходной ЭГЭЦ к 1096 см^{-1} , а полоса простых эфирных группировок смещается от 1122 к 1096 см^{-1} . Таким образом, из рассмотрения изменений в ИК-спектрах ЭГЭЦ при ее адсорбции на оксидах, можно заключить, что ЭГЭЦ связывается с поверхностью через концевые гидроксильные группы и при этом происходят значительные изменения конформации макромолекулы по сравнению с ее конформацией в чистом виде или в матрице КВг. Более очевидные выводы о состоянии макромолекулы при адсорбции можно сделать из анализа интенсивностей полос поглощения, значения которых приведены в табл. 1. В табл. 1 представлены значения пиковых интенсивностей полос поглощения ЭГЭЦ и их отнесение, а также представлены значения отношения пиковых интенсивностей (выделены курсивом)

Таблица 1. Пиковые интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах и их отношения (*курсив*) для ЭГЭЦ в матрице КВг, при традиционной адсорбции из водных растворов на неорганических пигментах (Адс), при интенсивной обработке ультразвуком (УЗ) и механическим способом (М)

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	ЭГЭЦ в КВг	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ЭГЭЦ}$			$\text{TiO}_2 + \text{ЭГЭЦ}$		
			Адс	+ М	+ УЗ	Адс	+ М	+ УЗ
1030	$\nu(\text{СОН}) \tau$	0.09						
1070	$\nu(\text{СОН})$	0.11	0.093	0.16	0.1867	0.071	0.055	0.0495
		<i>1.13</i>	<i>4.15</i>	<i>2.28</i>	<i>2.25</i>	<i>1.18</i>	<i>0.63</i>	<i>0.56</i>
1119	$\nu(\text{СОС})$	0.1	0.088	0.15	0.17	0.069	0.035	0.054
		<i>1</i>	<i>3.93</i>	<i>2.14</i>	<i>2.05</i>	<i>1.15</i>	<i>0.4</i>	<i>0.6</i>
1314	$\delta(\text{СН})$ кольцо	0.02	0.02	0.055	0.077	0.119	0.11	0.0855
		<i>0.21</i>	<i>0.89</i>	<i>0.79</i>	<i>0.93</i>	<i>1.98</i>	<i>1.25</i>	<i>1</i>
1385	$\delta(\text{СН})-\text{СН}_3$	0.033	0.035	0.1	0.13	0.12	0.14	0.12
		<i>0.34</i>	<i>1.56</i>	<i>1.43</i>	<i>1.57</i>	<i>2.0</i>	<i>1.6</i>	<i>1.36</i>
1419	$\delta(\text{СН})$ кольцо	0.053	0.031	0.08	0.091	0.11	0.11	0.99
		<i>0.55</i>	<i>1.38</i>	<i>1.14</i>	<i>1.09</i>	<i>1.83</i>	<i>1.25</i>	<i>11.2</i>
1457	$\delta(\text{СН})-\text{СН}_2-$	0.063	0.031	0.085	0.096	0.125	0.11	0.10
		<i>0.65</i>	<i>1.38</i>	<i>1.21</i>	<i>1.16</i>	<i>2.08</i>	<i>1.25</i>	<i>1.13</i>
2880	$\nu(\text{СН})$	0.083	0.033	0.083	0.112	0.081	0.12	0.12
		<i>0.86</i>	<i>1.47</i>	<i>1.18</i>	<i>1.35</i>	<i>1.35</i>	<i>1.36</i>	<i>1.36</i>
2922	$\nu(\text{СН})$	0.097	0.0224	0.07	0.083	0.060	0.088	0.0885
		<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>
2960	$\nu(\text{СН})$	0.063	0.023	0.045	0.053	0.052	0.062	0.075
		<i>0.65</i>	<i>1.03</i>	<i>0.64</i>	<i>0.64</i>	<i>0.87</i>	<i>0.76</i>	<i>0.85</i>
3435	$\nu(\text{ОН})$ в	0.403	0.1	0.178	0.219	0.167	0.256	0.102
		<i>4.15</i>	<i>4.46</i>	<i>2.54</i>	<i>2.64</i>	<i>2.78</i>	<i>2.91</i>	<i>1.15</i>

этих же полос поглощения к интенсивности полосы валентных колебаний связей С–Н в группировках $-\text{СН}_2-$ при 2920–2927 см^{-1} , которая принята за стандарт в измерениях количества адсорбированной ЭГЭЦ [6].

Из табл. 1 видно, что по сравнению с интенсивностью полосы 2920–2930 см^{-1} , значения интенсивностей остальных полос при адсорбции изменяются, если их сравнивать со спектром ЭГЭЦ в матрице КВг. Видно также, что интенсивность всех полос падает в случае Fe_2O_3 , в случае же TiO_2 интенсивность полос поглощения колебаний связей С–О– почти не изменяется, а интенсивность полос поглощения связей С–Н растет. Можно полагать, что если в исходном состоянии молекулы ЭГЭЦ закручены в клубки вследствие ассоци-

ации и самоассоциации водородными связями, то адсорбция на поверхности приводит к разрыву внутренних и внешних водородных связей, т.е. к “выпрямлению” макромолекулы или же к появлению ее зигзагообразной конформации, подобно тому, что наблюдалось для молекул полиметилметакрилата на окиси алюминия [16].

Подтверждение конформационных превращений ЭГЭЦ при адсорбции на пигменте Fe_2O_3 можно видеть в ИК-спектрах в ближней инфракрасной области (рис. 3). В исходной молекуле ЭГЭЦ (рис. 3, кривая 1) поглощение в области 4100–4500 см^{-1} соответствуют комбинационным частотам валентных и деформационных колебаний связей С–Н в группировках: $-\text{СН}_3$ при 4400 см^{-1} , $-\text{СН}_2$ при 4341 см^{-1} , $-\text{СН}$ при 4256 см^{-1} .

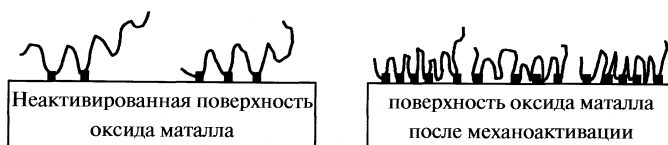


Рис. 4. Схема адсорбции макромолекулы ЭГЭЦ на неактивированной и активированной поверхности частиц оксида металла. Квадратами обозначены активные центры.

Полосы в области $5207\text{--}5177\text{ см}^{-1}$ и $7034\text{--}7320\text{ см}^{-1}$ принадлежат комбинационным колебаниям и обертонам 2ν адсорбированной воды и гидроксидов ЭГЭЦ. Первые обертоны 2ν -валентных колебаний связей С–Н находятся в области $5600\text{--}5980\text{ см}^{-1}$. В результате адсорбционного взаимодействия ЭГЭЦ с поверхностью пигмента (рис. 4, кривая 2) происходят значительные изменения спектра — уменьшается интенсивность комбинационной полосы адсорбированной воды при 5207 см^{-1} , исчезают полосы обертонов гидроксидов ЭГЭЦ при $7034\text{--}7320\text{ см}^{-1}$, значительно смещаются комбинационные полосы $-\text{CH}_3$ групп от 4400 к 4498 см^{-1} и $-\text{CH}$ групп от 4256 к 4191 см^{-1} . Значительные смещения наблюдаются и для полос обертонов колебаний CH_2 — вместо максимумов 5774 и 5933 см^{-1} наблюдаются максимумы при 5880 , 5741 и 5590 см^{-1} . Такие изменения в спектрах в ближней ИК-области полимеров характерны для молекул, претерпевающих существенные изменения конформации в результате адсорбции.

Из табл. 1 по росту интенсивности полосы 2922 см^{-1} можно оценить, во сколько раз увеличивается количество адсорбированного полимера под воздействием механоактивации. В табл. 2 представлены соотношения количества адсорбированного полимера на поверхности оксидов после механического воздействия к количеству адсорбированного полимера без механического воздействия.

Видно, что оба типа интенсивного воздействия приводят к увеличению количества адсорбированного полимера, причем для разных оксидов на-

Таблица 2. Отношение интенсивностей полос поглощения $\nu = 2922\text{ см}^{-1}$ адсорбированной ЭГЭЦ после и до интенсивного воздействия

Система	М	УЗ
TiO_2	1.47	1.48
Fe_2O_3	3.12	3.75

Обозначения: М — механическая обработка, УЗ — ультразвуковая обработка.

блюдаются существенные различия в увеличении адсорбции под воздействием ультразвуковой и механической обработки. При этом необходимо учитывать изменение размеров частиц оксидов титана и железа в суспензиях после механического и ультразвукового воздействия. Эти данные представлены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 2 и 3, можно заключить, что для диоксида титана интенсивное воздействие приводит к увеличению суммарной площади поверхности частиц в 1.2 раза после механической обработки и в 1.3 раза после ультразвуковой обработки. В то же время, интенсивность полосы поглощения адсорбированного полимера увеличивается в 1.47 раза.

Для оксида железа этот эффект выражен еще ярче: после механической обработки площадь поверхности увеличивается в 2.1 раза, после ультразвуковой обработки — в 2.5 раза, а величина адсорбции увеличивается в 3 раза (механическая обработка) и в 3.8 раза (ультразвук). Это свидетельствует о том, что количество адсорбированного полимера на единицу площади поверхности возрастает, т.е. в процессе механической обработки происходит активация поверхности с образованием дополнительных активных центров адсорбции. Из данных табл. 2 и 3 следует также, что увеличение количества адсорбированного полимера на единицу площади поверхности после механоактивации для диоксида титана происходит в 1.2 раза, а для оксида железа — в 1.5 раза.

Схема, иллюстрирующая влияние механоактивации на увеличение плотности слоя адсорбированной ЭГЭЦ, представлена на рис. 4.

Можно сделать вывод, что интенсивное воздействие приводит к активизации процессов адсорбции молекул полимера на поверхности оксидов, так как в процессе механоактивации в присутствии полимера происходит диспергирование агломератов частиц, сопровождающееся образованием поверхности с большим числом активных центров адсорбции, на которой происходит дополнительное образование адсорбционных слоев полимера.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии исследован процесс адсорбции этилгидроксиэтилцеллюлозы на поверхности частиц TiO_2 и Fe_2O_3 в водных суспензиях, в том числе под влиянием ультразвуковой обработки и механического воздействия и получена качественная информация об образующихся в процессе этого воздействия адсорбционных слоях полимера. Показано, что ЭГЭЦ прочно адсорбируется на поверхности оксидов титана и железа и в результате механоак-

Таблица 3. Средний размер частиц оксидов титана и железа и отношение общей поверхности стабилизированных ЭГЭЦ пигментов

Система	Диаметр, мкм			$S_{\text{tot, M, УЗ}}/S_{\text{tot, I}}$	
	I	M	УЗ	M	УЗ
TiO ₂ + ЭГЭЦ	0.85	0.71	0.65	1.2	1.3
Fe ₂ O ₃ + ЭГЭЦ	1.4	0.65	0.56	2.1	2.5

Обозначения: I – исходное состояние, M и УЗ – механическая и ультразвуковая обработка соответственно.

тивации количество адсорбированного полимера на единице площади поверхности частиц возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булычев Н.А., Кистерев Э.В. // Инженерная физика. 2009. № 9. С. 33.
2. Гагина И.А., Серебрякова Н.В., Соколова Н.П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 123.
3. Булычев Н.А. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 451.
4. Zubov V.P., Kuzkina I.F., Ivankova I.I., Schmitz O.J. // European Coating J. 1998. № 11. P. 856.
5. Kuzkina I.F., Ivankova I.I., Zubov V.P. et al. // Ibid. 2000. № 12. P. 18.
6. Зубов В.П., Серебрякова Н.В., Арутюнов И.А. и др. // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 3. С. 343.
7. Ганиев Р.Ф., Булычев Н.А., Фомин В.Н. и др. // Докл. 2006. Т. 407. № 4. С. 499.
8. Ганиев Р.Ф., Булычев Н.А., Фомин В.Н. и др. // Там же. 2008. Т. 423. № 2. С. 218.
9. Булычев Н.А. // Материаловедение. 2009. Т. 151. № 10. С. 25.
10. Казале А., Портер Р. // Реакции полимеров под действием напряжений. Л.: Химия, 1983. С. 28.
11. Giles C.H., McEwan T.H., Nakhawa S.N., Smith D. // J. Chem. Soc. 1960. № 9. P. 3973.
12. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. М.: Наука и техника, 1973. С. 456.
13. Langkilde F.W., Svantesson F. // J. Pharmaceutical & Biomedical Analysis. 1995. V. 13. № 4/5. P. 409.
14. Kapsabelis S., Prestidge C.A. // J. Colloid and Interface Sci. 2000. V. 228. P. 297.
15. Mathur Sh., Moudgil B.M. // Ibid. 1997. V. 196. P. 92.
16. Урюпина О.Я., Михайлова С.С., Серебрякова Н.В. // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 10. С. 442.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.12

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
АДСОРБЦИИ НА МИКРОЧАСТИЦАХ**

© 2010 г. Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович

ГНЦ “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 21.12.2009

Исследовано влияние размерного фактора при адсорбции не взаимодействующих молекул на микроскопических частицах. Процесс адсорбции рассмотрен в большом каноническом ансамбле для высокодисперсных кристаллических частиц на частицах разного размера. Изучена роль величины участка поверхности, содержащей на грани число адсорбционных центров в диапазоне от 10 до 10^5 , и влияние флуктуаций плотности адсорбированных молекул на изотерму адсорбции. Обсуждена проблема расчета флуктуаций в неоднородных системах, описывающих адсорбцию на разных гранях микрочастиц, отличающихся энергиями связи молекул с поверхностью. Установлено, что наибольшее влияние флуктуаций плотности проявляется при малых заполнениях каждой грани частицы. Сделан вывод, что по мере увеличения общего заполнения поверхности среднеквадратичные флуктуации плотности имеют осциллирующий характер при любых размерах частиц. Сформулирован подход уточняющий описание адсорбции на микрочастицах за счет учета влияния флуктуаций на величину максимального значения функции распределения.

Адсорбционные процессы в ультрадисперсных системах сильно зависят от степени дисперсности адсорбента. С уменьшением размера частиц дисперсных материалов все более существенными становятся эффекты флуктуации [1–3]. Это положение, установленное Гиббсом, хорошо известно, но традиционно игнорируется в физико-химических задачах, так как большинство экспериментальных систем имеют макроскопические размеры, для которых флуктуации малы. В последнее время резко активизировался интерес к материалам, имеющим размеры от нескольких до сотен нанометров. Особое внимание привлекают процессы адсорбции веществ из пара и жидкости на поверхности ультрадисперсных частиц и диффузия внутри них. Помимо размерных факторов важное значение имеют неоднородные свойства самих частиц дисперсных материалов. От них зависят физико-химические свойства открытых поверхностей и стенок пор.

Ранее вопрос о вкладе равновесных флуктуаций обсуждался в работах Хилла [4–6], заложившего основы термодинамики малых систем, и в работе [7], в которой обсуждалась роль макроскопических флуктуаций на неоднородных поверхностях. В силу макроскопичности систем [7] вклад флуктуаций не позволил получить принципиально новую информацию из изотерм адсорбции. Теоретические исследования в рамках флуктуационной теории адсорбции до настоящего времени не проводились.

Существующая макроскопическая теория адсорбции достаточно хорошо описывает основные

факторы адсорбционных систем: неоднородность поверхности и латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами [8]. Но при переходе к ультрадисперсным частицам эта теория должна быть дополнена учетом равновесных флуктуаций, отражающих дискретный характер адсорбционных центров на разных гранях микрочастиц. Этот переход сформулирован в работах [9, 10] для не взаимодействующих между собой молекул, занимающих один адсорбционный центр поверхности. В данной работе впервые проведены численные расчеты изотерм адсорбции и флуктуационные характеристики для малых микрочастиц, имеющих на гранях число адсорбционных центров от 10 до 10^5 .

Пусть на однородной поверхности грани, содержащей число адсорбционных центров M находится N число адсорбированных молекул, $N_v = M - N$ — число свободных центров. Отношение $\theta = N/M$ характеризует заполнение грани. Обозначим через J внутреннюю статистическую сумму адсорбированной молекулы, включая энергию связи с поверхностью. Статистическая сумма системы запишется как

$$\Xi = \sum_N P(N, M), P(N, M) = C_M^N J^N \exp(\beta \mu N),$$

где $C_M^N = M!/(N!N_v!)$, $\beta = (kT)^{-1}$; μ — химический потенциал молекул, $\mu = kT \ln(P/J_0)$, J_0 — статсума молекулы газовой фазы.

Химический потенциал молекулы для данной задачи связан с числом адсорбированных молекул четырьмя разными изотермами адсорбции через: A — дифференциальную производную [1–3] для

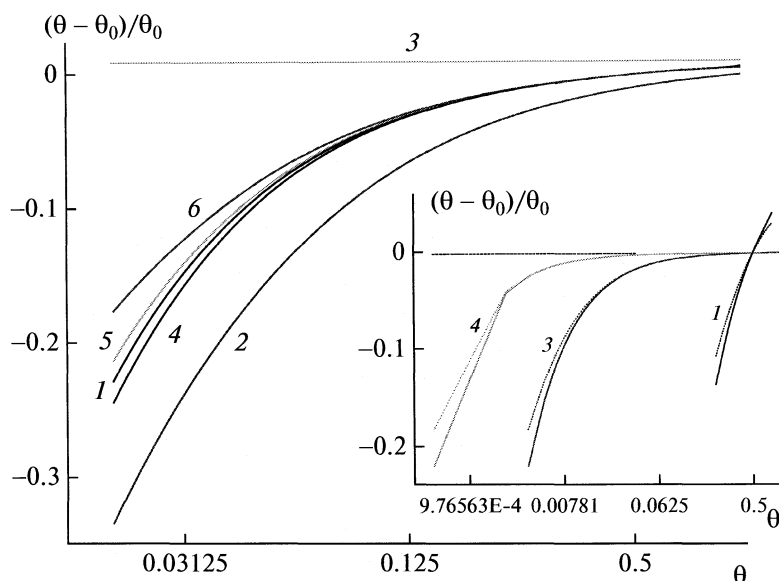


Рис. 1. Зависимости $(\theta - \theta_0)/\theta_0$ от θ в логарифмическом масштабе для $M = 10^2$ с использованием A_k , $k = 1, \dots, 6$, значения k показаны на кривых. На вставке показаны аналогичные кривые для $M = 10^m$, $m = 1, 3, 4$, значения m показаны на кривых, сплошные линии – с использованием A_5 , контурные – с использованием A_6 .

макроскопических значений M ; и через три разностные производные для ограниченных значений M ; Б – несимметричный способ, $\Delta N = +1$ [4–6]; В – несимметричный способ, $\Delta N = -1$, и Г – симметричный способ, $\Delta N = \pm 1$ [9, 10].

С точностью до членов M^{-3} можно представить выражения для изотерм адсорбции как

$$\ln(aP) = \ln(N/N_v) + A_k, \quad k = 1-6, \quad a = J\beta/J_0, \quad (1)$$

где $N_v = M - N$, и вклады A_k отвечают следующим вариантам расчетов:

$$(A) A_1 = (1/N - 1/N_v)/2 + (1/N^2 - 1/N_v^2)/12 - (1/N^3 - 1/N_v^3)/180,$$

$$(Б) A_2 = 1/N - 1/(2N^2) + 1/(3N^3),$$

$$(В) A_3 = -1/N_v + 1/(2N_v^2) - 1/(3N_v^3),$$

$$(Г) A_4 = (1/N - 1/N_v)/2 + (1/N^2 - 1/N_v^2)/4 - (1/N^3 - 1/N_v^3)/6.$$

Для сравнения приведены выражение (Д) – $A_5 = (1/N - 1/N_v)/2$, отвечающее первой размерной поправке, и точное выражение (Е) – $A_6 = \ln\{[(N + 1)N_v]/[N(N_v + 1)]\}/2$.

Эти шесть кривых представлены на рис. 1 в относительных координатах $\Delta\theta = (\theta - \theta_0)/\theta_0$ для $M = 100$. Значения θ_0 на оси абсцисс в диапазоне от нуля до единицы относятся к макроскопическим значениям. Рекомендации Хилла по использованию разностных производных $\Delta N = +1$ (Б) и $\Delta N = -1$ (В) дают максимальные отличия от точного решения (Е). Учет первой поправки оказался наиболее приближенным к точному решению, тогда как учет третьих поправок как в дис-

кретном (Г), так и в континуальном описании (А) имеет большие отклонения, чем кривая 5 (рис. 1) для варианта (Д). Таким образом, простое увеличение числа членов разложения в ряд по M^{-k} , $k > 1$, не приводит автоматически к увеличению точности расчета.

На вставке рис. 1 приведены кривые для вариантов (Д) и (Е) в случаях $M = 10^m$, где показатель степени $m = 1, 3$ и 4 указан на кривых. Сплошные линии соответствуют точным вкладам A_6 , а пунктирные – учету первых поправок от размерных эффектов A_5 . С уменьшением M резко уменьшается диапазон, в котором определены значения безразмерной плотности θ , отражающий учет ограниченности размера участка поверхности $1/M \leq \theta \leq (M - 1)/M$.

Для определения влияния флуктуаций плотности необходимо знание дисперсии $\eta = -D/2$ функции распределения $P(N, M)$, которая выражается через вторые разностные производные как $D = \Delta^2 P(N, M)/\Delta N^2|_{T, M}$. В работе [10] получены следующие выражения точного значения D^E и с учетом вклада первой поправки D^1 .

$$D^E = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{N(N-1)N_v(N_v-1)}{(N+1)(N+2)(N_v+1)(N_v+2)} \right], \quad (2)$$

$$D^1 = [-(M+2)/NN_v].$$

Формуле для D^E соответствует точное выражение A_6 в уравнении изотермы (1). В величине D^1 эффекты ограниченности размера граней микро-

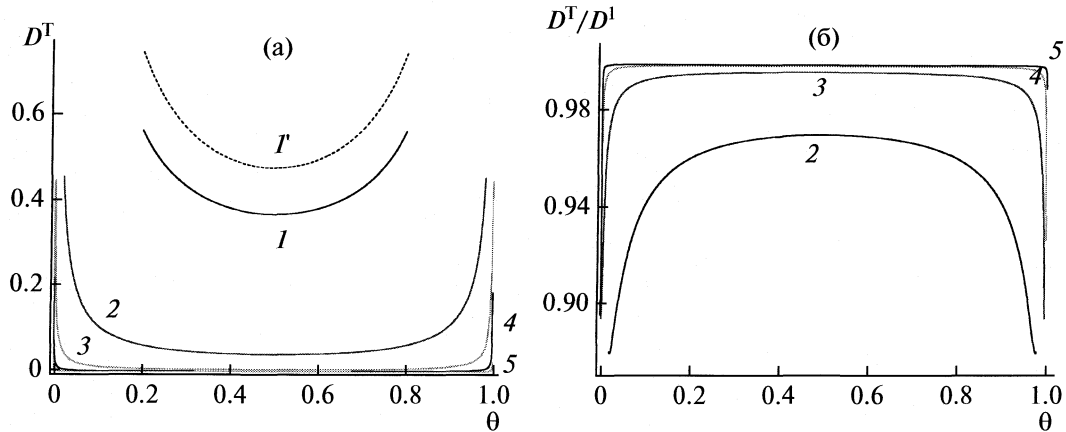


Рис. 2. Зависимости D^E (а) и отношения D^E/D^I (б) от θ для однородной поверхности при $M = 10^m$ с использованием A_6 , значения m показаны на кривых; кривой Γ отвечает D^I с использованием A_5 для $M = 10$.

кристаллов учитываются в первом порядке по M^{-1} (расчет идет с использованием выражения A_5).

На рис. 2а показаны концентрационные зависимости коэффициентов D^E и D^I . С ростом M величина дисперсии резко уменьшается. Так для $M = 10^5$ практически остается нулевой во всем диапазоне плотности, как для макроскопических размеров. Для $M = 10^4$ в области малых и больших заполнений появляются отличия от нулевых значений для 2–3% плотности. Далее с уменьшением M до 10^3 область отличий D^E от нулевого значения простирается до 20%. При еще меньших значениях M величина D^E отличается от макроскопического размера во всем диапазоне плотности, начиная с $M = 500$ –600. Кривые для $M = 10$ демонстрируют максимальные отличия дисперсии для малых участков. Пунктирная кривая Γ относится к аналогичной зависимости, полученной с учетом первой размерной поправки, т.е. приближенные решения завышают значения дисперсии. Отношения D^E/D^I показаны на рис. 2б для $M = 10^2$ – 10^5 .

Приведенные кривые для адсорбции частиц на однородной поверхности указывают на важность учета флуктуационных эффектов в случае малых размеров граней микросталлов. В реальных материалах хорошо известна неоднородность поверхности из-за наличия разных граней и их ребер [11–13]. Поэтому для малых частиц нельзя пренебрегать вкладами разных граней. Описание неоднородных идеальных систем сводится к суммированию вкладов любых характеристик, рассчитанных для отдельных граней.

Полная изотерма адсорбции запишется как $\theta(P) = \sum_{q=1}^t F_q \theta_q(P)$, где $\theta_q(P) = N_q/M_q$ – локальное заполнение участка типа q , $1 \leq q \leq t$, t – число типов узлов, $F_q = M_q/M$ – доля узлов типа q на всей поверхности, $\sum_{q=1}^t F_q = 1$ [8]. Отличия в

энергиях связей Q_q частицы с участками поверхности типа q необходимо выделить в явном виде через локальные константы Генри $a_q = a_0 \exp(\beta Q_q)$, здесь a_0 – предэкспонента, имеющая размерность обратного давления. Локальные заполнения связаны с химпотенциалом как [10]

$$\ln(a_q P) = \ln(N_q/N_{qv}) - \frac{1}{2} \ln \left[\frac{N_q(N_{qv} + 1)}{(N_q + 1)N_{qv}} \right], \quad (3)$$

где $N_{qv} = M_q - N_q$, второе слагаемое представляет собой обобщение выражения (1) с точным учетом всех размерных вкладов (выражения A_6 для разных граней).

Заполнения разных граней кристалла происходят в соответствии с величинами констант Генри, поэтому влияние флуктуаций при малых и больших заполнениях на разных гранях приводит к качественно новой ситуации. Смысл ее иллюстрирует рис. 3, на котором показаны числа адсорбированных молекул на двух малых гранях кристалла ($\Delta Q = Q_1 - Q_2$). По оси абсцисс отложена степень заполнения поверхности θ малого кристалла. Пунктирная кривая относится к макроскопической решетке. Видно влияние размерного фактора на локальные заполнения разных граней неоднородной поверхности. Результаты расчета показывают, что 1) отличия степени заполнения малой и макроскопической систем достаточно заметны, и 2) протяженность области по θ , в которой наблюдаются данные отклонения, достаточно большая, и можно говорить о возможности их экспериментального обнаружения.

Формула (2) для точного выражения второй разностной производной функции распределения на участке типа q переписывается следующим образом:

$$D_q = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{N_q(N_q - 1)N_{qv}(N_{qv} - 1)}{(N_q + 1)(N_q + 2)(N_{qv} + 1)(N_{qv} + 2)} \right]. \quad (4)$$

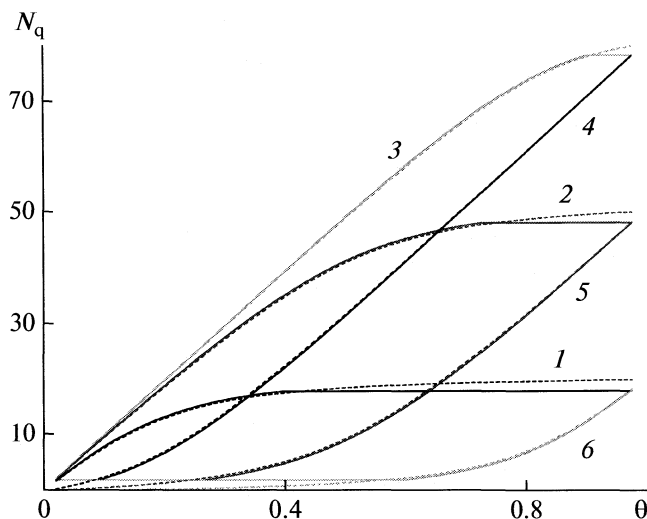


Рис. 3. Зависимости N_q , $q = 1, 2$ от $\theta = N/M$ для $t = 2$ при значениях молекулярных параметров $\beta\varepsilon = 1$, $Q_1 = 3\varepsilon$, $\Delta Q = 3\varepsilon$. Кривые 1, 2, 3 соответствуют N_1 , кривые 4, 5, 6 – N_2 для $F_1 = 0.2, 0.5, 0.8$ соответственно. Сплошными линиями обозначены кривые для $M = 100$, точечными линиями – кривые для $M = \infty$.

Уравнение для флуктуации плотности адсорбированных молекул на неоднородной поверхности малых частиц запишется как [10]

$$\eta = \sum_{q=1}^t M_q \eta_q, \quad \eta_q = \theta_q(1 - \theta_q)/(1 - D_q), \quad (5)$$

$$D_q = \frac{1}{2M_q} \left(\frac{M_q + N_q^2 + (M_q - N_q)^2}{(N_q + 1)(M_q - N_q + 1)} \right),$$

где η_q – вклад локальных флуктуаций плотности на участке узлов типа q . При увеличении M_q второе слагаемое η_q обращается в ноль, и получается известное выражение [7], а для однородной поверхности формула переходит в известное выражение для флуктуаций молекул одного сорта на однородной поверхности ($t = 1$) $\eta = M\theta(1 - \theta)$ [7, 14].

Анализ выражения (5) показывает: 1) Максимальные локальные размерные флуктуации плотности существуют при $\theta_q \rightarrow 0$ и $\theta_q \rightarrow 1$. При $\theta_q \sim 1/2$ реализуются максимальные флуктуации плотности, не связанные с размерными эффектами, в том числе, и для макроскопических систем. 2) Важную роль в величине η играют соотношения площадей граней M_q/M_p . 3) Флуктуации плотности на неоднородной поверхности осциллируют – максимальное число осцилляций равно числу типов центров t при условии полного разделения вкладов η_q от разных участков поверхности.

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости флуктуации плотности адсорбированных молекул на неоднородной поверхности, со-

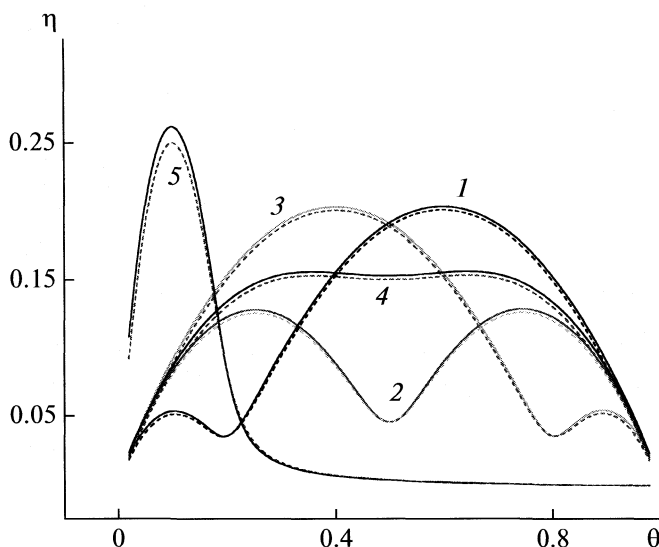


Рис. 4. Зависимости η от θ для $t = 2$ при значениях молекулярных параметров $\beta\varepsilon = 1$, $Q_1 = 3\varepsilon$. Кривые 1, 2, 3 соответствуют $\Delta Q = 6\varepsilon$ и $F_1 = 0.2, 0.5, 0.8$ соответственно, кривая 4 – $\Delta Q = 3\varepsilon$ и $F_1 = 0.5$; 5 относится к локальным флуктуациям η_1 , соответствующим узлам первого типа кривой 1 для $F_1 = 0.2$ и $\Delta Q = 6\varepsilon$. Сплошными линиями обозначены кривые для $M = 100$, контурными линиями – кривые для $M = \infty$.

стоящей из двух типов центров. Расчет выполнен для трех поверхностных составов. Отличие кривых для малых с $M = 100$ (сплошные линии) и макроскопических (точечные линии) систем наблюдается при любых плотностях. В области средних заполнений отличия невелики, но для малых и больших заполнений они увеличиваются. Для наглядности приведены кривые 5, относящиеся к локальным флуктуациям, соответствующим узлам первого типа кривой 2 (рис. 4). Варьирование состава поверхности резко влияет на вид концентрационной зависимости средне-квадратичной флуктуации η . Наличие максимумов величины η связано с переходом от преимущественного заполнения одного участка к другому и от соотношения в энергиях связей ΔQ . Если отличия невелики (кривая 4), то оба участка заполняются одновременно и максимумы отсутствуют. Этот факт для макросистем был отмечен ранее в работе [7].

В заключение данной работы обсудим два вопроса по повышению точности расчета характеристик адсорбции на неоднородных поверхностях.

Первый вопрос связан с тем, что возрастание флуктуаций по мере уменьшения размера малой системы, приводит к влиянию флуктуации на средние значения заполнения граней. Такой факт отсутствует в макроскопических системах, но для малых систем можно показать, что дискретная природа статистики приводит к нарушению хоро-

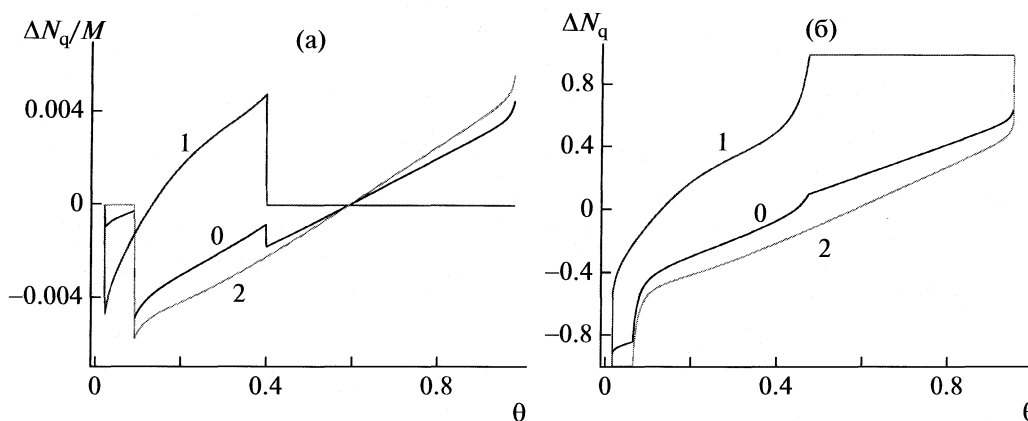


Рис. 5. Зависимости исходных значений $\Delta N_q/M$ (а) и скорректированных значений ΔN_q (б), $q = 0, 1, 2$, от θ для $t = 2$ при значениях молекулярных параметров $\beta\varepsilon = 1$, $Q_1 = 3\varepsilon$, $\Delta Q = 3\varepsilon$, $F_1 = 0.2$ на поверхности $M = 100$. Значения q показаны на кривых.

шо известных выражений для моментов гауссовских функций распределений [14], которые аппроксимируют дискретные функции распределений в малых системах [10]. Природа такого нарушения связана с асимптотическим ($M \rightarrow \infty$) характером гауссовских функций распределений и сложностью определения значения M , начиная с которого данная аппроксимация становится достаточно точной.

Среднее число адсорбированных частиц с учетом флуктуаций получается по известной формуле Гиббса [1]: $\langle N \rangle = \partial \{kT \ln \Xi\} / \partial \ln P$, в которой учтена дисперсия функции распределения $P(N, M)$. Данное уравнение Гиббса непосредственно следует из функций распределения и не зависит от типа переменных (дискретного или непрерывного) для числа молекул. В этом случае

$$\langle N \rangle = \partial \{ \ln [P_q(N_q, M_q)] \} + (1/2) \ln \pi - (1/2) \ln \eta_q / \partial \ln P = N_q - \Delta N_q, \quad (6)$$

где $\langle N_q \rangle$ – среднее число частиц, находящихся на поверхности при заданном химпотенциале μ , а $\Delta N_q = \partial \ln(\eta_q) / [2 \partial \ln(P)]$ – изменение этого числа за счет флуктуации. На рис. 5а показаны кривые поправок к локальным изотермам адсорбции для двух типов центров с учетом флуктуационных вкладов плотности, относящихся к поверхности из числа узлов $M = 100$. Вертикальные и горизонтальные участки кривых показаны для наглядности изменений ΔN_q . Для малых плотностей поправки отрицательные, что приводит к увеличению степени заполнения каждого участка поверхности, а для больших степеней заполнения флуктуационные поправки уменьшают общее заполнение. Значения

поправкам $q = 0$ отвечают средние поправки, относящиеся ко всей поверхности:

$$\Delta N_0 = \sum_{q=1}^t F_q \Delta N_q.$$

Анализ показал, что с ростом размера поверхности влияние флуктуации быстро уменьшается. Для значений превышающих $M = 10^5$ можно говорить о пренебрежении малых отклонений от макроскопического поведения системы. В частном случае однородной поверхности и ограничиваясь учетом только первой размерной поправки, получим выражения для ΔN работы [4].

Второй вопрос связан со спецификой учета флуктуаций на неоднородных поверхностях. Структура уравнений (3) и (4) показывает, что основную проблему в расчете эффектов флуктуации на неоднородных поверхностях, играют, так называемые, граничные или “запрещенные” значения $N_q^b = 0, 1, M_q - 1, M_q$, для которых правые части выражений (3) и (4) не определены. На рис. 1 показано, как с уменьшением M уменьшается диапазон значения безразмерной плотности θ , который отвечает данному размеру участка поверхности $1/M \leq \theta \leq (M-1)/M$. На рис. 3 и 4 показано, что при приближении локальной плотности к малым и большим заполнениям всегда происходит увеличение роли флуктуаций, и именно при этих значениях N_q локальные связи отсутствуют. В общем случае увеличение числа типов центров t неизбежно приводит к увеличению общего числа узлов поверхности, к которым относятся “запрещенные” числа молекул $N_q^b = 0, 1, M_q - 1, M_q$ при больших и малых заполнениях граней каждого типа центров. Их число равно $N^b = 4t$, поэтому с ростом t возрастает общее число граничных значений N^b .

Чем более неоднородна поверхность по энергиям связей, тем более существенен данный фактор, так как в ходе заполнения одной грани другие грани будут оставаться практически свободными или наоборот практически полностью заполненными. В обеих ситуациях роль флуктуации возрастает. Такая ситуация всегда реализуется при отличиях локальных заполнений, связанных с разницей в значениях $\beta\Delta Q = \beta(Q_1 - Q_2) > 3$, например, для $t = 2$ (см. рис. 4).

Наличие “запрещенных” значений N_q^b необходимо контролировать во всех расчетах и это представляет собой одну из проблем по расчету адсорбции на неоднородных поверхностях. Очевидно, что прямое суммирование вкладов в большой статистической сумме для неоднородных поверхностей [10] будет давать учет всех конфигураций без исключения, но это очень трудоемкая процедура. Переход к использованию информации о максимальных вкладах и об их дисперсиях существенно упрощает расчет. Но и в этом случае задача для неоднородных поверхностей остается сложной из-за большого вклада “запрещенных” значений N_q^b . Поэтому представляется возможным ввести аппроксимации граничных значений чисел заполнений на каждой из граней, чтобы проводить расчет во всем диапазоне плотности с учетом флуктуаций. Напомним, что в качестве предельного значения при малых N (т.е. для идеального газа или вакансий) имеем $\langle \Delta N^2 \rangle = 1$ [1–3]. В качестве простейшего метода аппроксимации описания плотности в области “запрещенных” значений N_q^b можно доопределить предельные значения ΔN_q так, чтобы они также были равны единице. Это будет отвечать удвоенному значению текущей плотности в области предельных малых и больших заполнений. Расчеты флуктуационных поправок ΔN_q с указанной аппроксимацией приведены на рис. 5б.

Таким образом, получено, что наибольшее относительное влияние флуктуаций плотности проявляется при малых заполнениях каждой грани частицы. Сама величина флуктуирующего вклада при больших заполнениях такая же, как и при малых заполнениях. По мере увеличения общего заполнения неоднородной поверхности среднеквадратичные флуктуации плотности имеют осциллирующий характер при любых размерах

граней, с учетом осцилляций на счет различий в энергиях связи молекул на разных участках поверхности.

Установлено, что размер поверхности, содержащий не менее, чем 10^5 адсорбционных центров можно условно считать за тот размер, больше которого флуктуационные поправки малы. Эта оценка определяет размеры микрокристаллов (адсорбентов, катализаторов, мембран и т.д.), для которых важен учет влияния равновесных флуктуаций на равновесные распределения молекул и на скорости адсорбции – десорбции, поверхностную миграцию и диффузию внутри частиц, и на поверхностные каталитические реакции, в том числе, для кластерного катализа, химических сенсоров, и т.д.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00035а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
3. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
4. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3182.
5. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. N.Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
6. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. N.Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
7. Oh B.K., Kim S.K. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 3427.
8. Товбин Ю. К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
9. Товбин Ю. К. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 11. В печати.
10. Товбин Ю. К. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 12. В печати.
11. Roberts M.W., McKee C.S. Chemistry of the Metal-gas Interface. Oxford: Clarendon Press, 1978.
12. Somorjai G.A. Chemistry in two-dimension surface. N.Y., Ithaca: Cornell Univ. Press L., 1981.
13. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
14. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М.: Мир, 1984. Т. 1. 528 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ДЕСОРБЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БУТАНОЛА,
АДСОРБИРОВАННОГО НА АКТИВИРОВАННОМ В ПЛАЗМЕ
ВОДОРОДА ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗО-ФОСФАТЕ (LISICON)**

© 2010 г. А. И. Пылинина*, И. И. Михаленко*, Т. В. Ягодковская**, В. Д. Ягодковский*

*Российский университет дружбы народов, Москва

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

E-mail: pylinina@list.ru

Поступила в редакцию 29.12.2009 г.

В проточных условиях с газохроматографическим анализом продуктов изучена реакционная способность и десорбция бутанола-2 для $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, не подвергнувшегося и подвергнувшегося обработке в плазме тлеющего разряда водорода. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что количество фосфатных групп на поверхности фосфата в два раза выше стехиометрического и возрастает после плазмохимической обработки, также возрастает прочность связи бутанола с фосфатом и изменяется селективность разложения спирта с образованием олефина (дегидратация) и кетона (дегидрирование). Показано, что после обработки плазмой центры реакции дегидрирования дезактивируются. Установлено, что селективность превращений спирта в адсорбированном состоянии и в условиях паровой фазы различна. Сделан вывод, что кетон образуется из адсорбированного спирта, поскольку значения энергии активации дегидрирования одинаковые для обоих вариантов проведения реакции.

Суперионные проводники (СИП – Super Ion-ic-CONductors) и среди них семейство сложных фосфатов относятся к новому классу малоизученных катализаторов. Твердые электролиты с общей химической формулой $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{3+} = \text{Sc}, \text{Sr}, \text{Fe}, \text{In}$) были обнаружены в 1983 году независимо двумя группами ученых из России [1] и Франции [2] 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, например, твердофазным и гидротермальным синтезом или кристаллизацией из расплава, золь–гель-методом. Фосфаты семейства LISICON сочетают ряд важных физических свойств в одном материале. Их каркас образован сопрягающимися по вершинам тетраэдрами $[\text{PO}_4]$ и октаэдрами $[\text{MO}_6]$. Заряд этого жесткого каркаса скомпенсирован ионами лития, которые могут перемещаться по каналам проводимости. Каркасы $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_\infty$ обладают различной симметрией вследствие разной упаковки четырехъядерных комплексов $2\text{MO}_6-2\text{PO}_4$: “паркетная” упаковка приводит к моноклинной симметрии каркаса, а “штабельная” – к ромбоэдрической [3].

Известно [4–6], что воздействие плазмы низкого давления на состояние поверхности позволяет получать материалы с особыми свойствами, что определяет применение плазмы для модифицирования катализаторов и адсорбентов. В работе [7] на примере превращений бутанола-2 исследо-

вано влияние плазмохимических обработок в кислороде, водороде и аргоне на каталитическую активность $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Показано, что плазмохимическая обработка является эффективным способом повышения активности катализатора и изменения селективности. Характер активирующего действия зависит от выбора плазмообразующего газа.

Цель работы – получить характеристики десорбции и превращений бутанола-2, адсорбированного на $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, до и после плазмохимической обработки фосфата в атмосфере H_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец двойного фосфата $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ получен методом твердофазного синтеза и представляет собой порошок белого цвета с удельной поверхностью $12 \text{ м}^2/\text{г}$, которая определялась по тепловой десорбции азота методом БЭТ на газоанализаторе Газохром-1. Плазмохимическая обработка (ПХО) проводилась в зоне горения тлеющего разряда в водороде с использованием вакуумной проточной электро-разрядной установки переменного тока с частотой 50 Гц. Проточный режим работы обеспечивал отвод газообразных продуктов с последующей их концентрацией в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Конструкция реактора позволяла обрабатывать в плазме твердые образцы с параллельным измерением температуры. Электроды находились вне зоны протекания реак-

ции и во время горения разряда охлаждались водой. Напряжение на электродах – 1500 В, сила тока – 150 мА, давление плазмообразующего газа – водорода 1 мм рт.ст. Образцы помещали на кварцевую лопатку слоем толщиной в ~1 мм и выдерживали в течение 20 мин при температуре горения разряда (200°C), после чего образец охлаждали при откачке до температуры ~20°C.

Состав поверхности $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ охарактеризован методом РФЭС: фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM-800 с использованием излучения $\text{Al } K_{\alpha 1,2}$ с энергией 1486.6 эВ, в качестве внутреннего стандарта выбрали линию $\text{C } 1s$ образца ($E_{\text{св}} = 285$ эВ).

Для изучения термодесорбции и реакционной способности адсорбированного спирта использовалась установка проточного типа с хроматографическим анализом продуктов (детектор – ДИП, разделение на колонке, заполненной паропаком). Количество вещества (n , моль) характеризовали площадью пика S .

Фосфат сначала подвергали обработке в токе гелия (400°C, 30 мин с расходом 1.1 л/ч), а затем выдерживали в смеси гелий–спирт при 240°C в течение 5 ч. После насыщения спиртом смесь снова заменяли на гелий и регистрировали кинетику десорбции и реакций с участием адсорбированного спирта при четырех температурах в интервале 240–340°C. Кинетический опыт проводили в изотермических условиях в течение 15 мин, после чего температуру повышали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что плазмохимическая обработка влияет на удельную поверхность $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: до ПХО величина $S_{\text{уд}} = 12$ м²/г, а после ПХО – $S_{\text{уд}} = 19 \pm 0.5$ м²/г.

Из данных РФЭС видно (табл. 1), что поверхностный слой LISICON не соответствует стехиометрическому составу. Атомные соотношения P/Fe и O/Fe завышены в 2 раза, что свидетельствует об избыточной концентрации фосфатных групп на поверхности $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. После ПХО их поверхностная концентрация увеличивается на 5–9%. Зарядовое состояние железа не изменяется после обработки, значение $E_{\text{св. Fe } 2p} = 713 \pm 0.2$ эВ соответствует форме Fe^{+3} [8]. Обработка не влияет на Оже-параметр, который составляет 1984.4 и 1984.5 до и после ПХО соответственно.

Следовательно, плазмохимическая обработка не приводит к существенному изменению состава поверхностного слоя, но имеет место разрыхления поверхности фосфата (редиспергирование частиц), так как удельная поверхность образца LISICON после ПХО возрастает в ~1.5 раза.

Таблица 1. Данные РФЭС для $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Образец	Атомное отношение		Энергия связи, эВ		
	P/Fe	O/Fe	P 2p	Fe 2p	O 1s
По стехиометрии	1.5	6			
1. Исходный	3.3	11.1	133.9	712.8	531.7
2. После ПХО в H_2	3.6	11.7	133.8	713.0	531.6

На рис. 1а показаны временные зависимости площади пика десорбированного спирта при различных температурах. Видно, что после плазмохимической обработки десорбция спирта значительно выше, чем с исходной поверхности. При 240°C различия составляют 1.5–2 раза, что согласуется с увеличением общей поверхности образца после ПХО, однако при 270 и 300°C они достигают шестикратного значения. Суммарное количество десорбированного спирта (площадь под кривыми 1 и 2) отличается в 1.7 раза. Все это указывает как на увеличение числа центров адсорбции после ПХО, так и на изменение их состояния, что будет обсуждаться ниже.

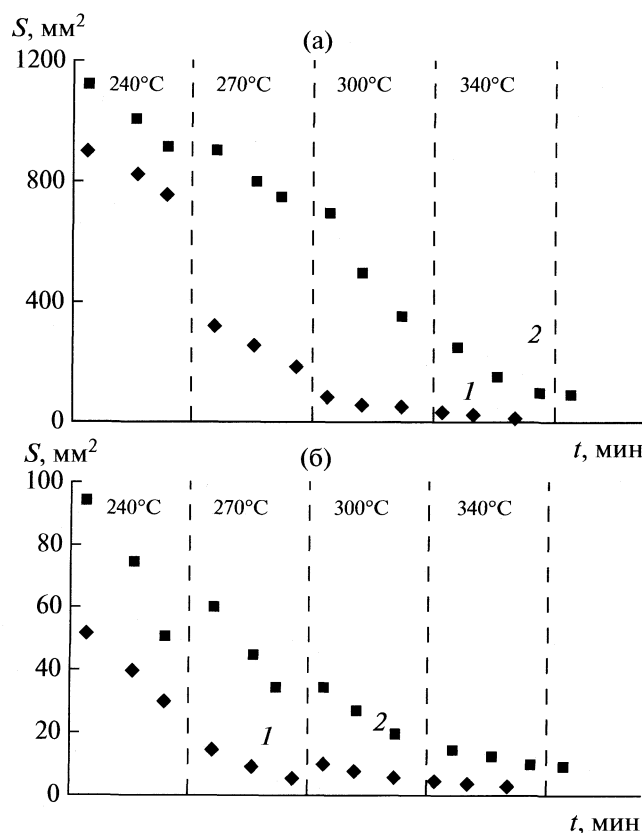


Рис. 1. Десорбция бутанола-2 (а) и образование бутенов (б) в адсорбционном слое до (1) и после (2) плазмохимической обработки $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в тлеющем разряде водорода.

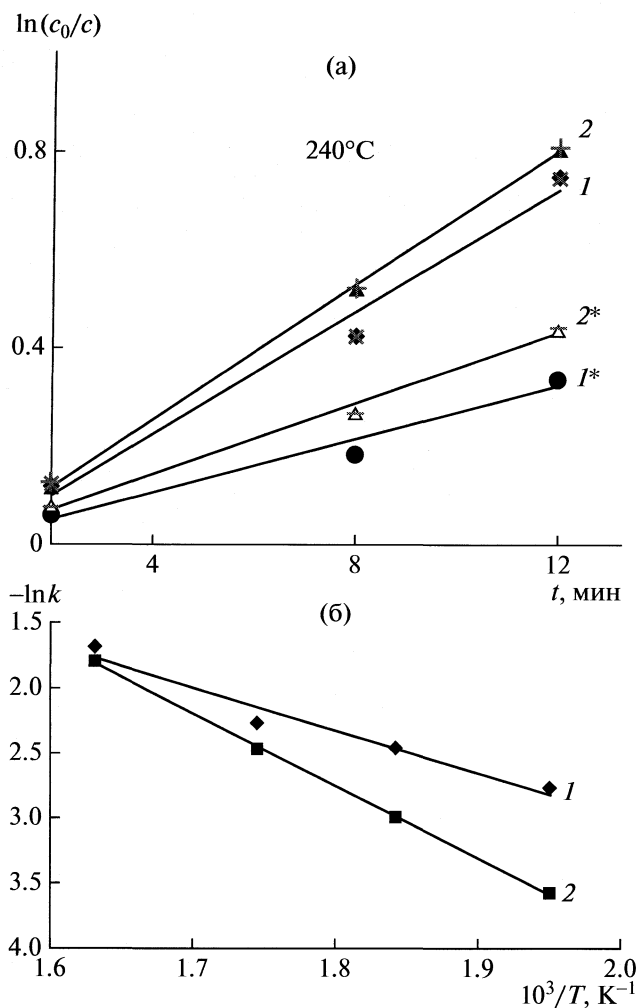


Рис. 2. Влияние ПХО (I^* , 2^*) на кинетику десорбции спирта (I , I^*) и образования бутенов (2 , 2^*) при температуре 240°C (а) и температурные зависимости константы скорости (3 , 3^*) десорбции спирта (б).

Для исходного образца помимо десорбции наблюдается дегидратация и дегидрирование спирта с образованием бутена и метилэтилкетона соответственно. После ПХО в адсорбционном слое

протекает только реакция дегидратации, что согласуется с результатами, полученными при непрерывной подаче спирта в зону катализатора [7]. На рис.16 приведены временные зависимости выхода бутена (площади пика продукта дегидратации) до и после ПХО. В случае образца с ПХО, выход бутена выше, по сравнению с исходным образцом.

Обработка LISICON в плазме тлеющего разряда водорода приводит к дезактивации центров реакции дегидрирования бутанола. Метилэтилкетон не образуется независимо от условий проведения реакции – спирт в адсорбционном слое (I) или в паровой фазе (II).

Кинетические зависимости десорбции соответствуют первому порядку: в линейных координатах $\ln n_0/n$ – время получены прямые с коэффициентами регрессии не хуже 0.98 (рис. 2). Исходное суммарное количество адсорбированного спирта, способного к десорбции n_0 и определялось интегрированием кривых рис. 1, так же определялось значение n – количество спирта, оставшегося на поверхности образца к моменту времени десорбции при соответствующей температуре. По тангенсу угла наклона линеаризованных зависимостей определены эффективные константы первого порядка скорости десорбции и реакций превращения адсорбированного спирта (табл. 2).

Значения $k_{\text{дес}}$ увеличиваются с ростом температуры и различаются для образцов до и после ПХО. После ПХО константа скорости десорбции снижается в 2.2 (240°), 1.7 (270°), 1.2 (300°) и 1.1 (340°) раза. Аррениусовские зависимости $k_{\text{дес}}$ показаны на рис. 2б, а рассчитанные из них энергии активации десорбции приведены в табл. 2. После ПХО значение $E_{\text{а, дес}}$ возрастает в 1.7 раза (28 и 47 кДж/моль), т.е. прочность связи спирта с активированной в плазме поверхностью больше, чем с исходной. Рост предэкспоненциального множителя $\ln A$ после обработки в два раза указывает на увеличение числа центров с $E_{\text{а, дес}} = 47$ кДж/моль.

Таблица 2. Характеристики десорбции и реакций адсорбированного C_4H_9OH

Процесс	k , мин ⁻¹				E_a , кДж/моль	
	240°	270°	300°	340°	I	II [7]
Образец 1						
Десорбция	0.062	0.085	0.104	0.183	28 (3.6)	–
Дегидратация	0.041	0.069	0.085	1.008	130 (25.4)	80 (–1.2)
Дегидрирование	0.095	0.118	0.128	–	26 (0.53)	30 (–11.1)
Образец 2						
Десорбция	0.028	0.050	0.085	0.166	47 (7.3)	–
Дегидратация	0.037	0.063	0.070	0.142	33 (4.5)	100 (4.3)
Дегидрирование	отсутствует				–	–

Примечание. В скобках приведены значения $\ln A$.

Аналогичным способом определены константы скорости (k) реакции дегидратации и дегидрирования адсорбированного бутанола и энергии активации этих реакций, протекающих без подачи спирта в поток газа-носителя (табл. 2).

Влияние ПХО на реакционную способность спирта очень значительно: дегидрирование отсутствует, а энергия активации дегидратации адсорбированного спирта снижается на 100 кДж/моль (130 против 33 кДж/моль). Следовательно, после ПХО не только образуются новые центры с повышенной прочностью связи спирта с поверхностью (данные десорбции), но, по-видимому, изменяется селективность его превращения. Прочно связанная форма спирта менее активна, поэтому в реакции дегидратации соотношение $\ln A_{\text{ПХО}}/\ln A_{\text{исх}} = 4.5/25$, а дегидрирования не наблюдается.

Сравним характеристики каталитических превращений бутанола в адсорбционном слое и в условиях парофазной реакции [7], т.е. при непрерывной подаче спирта в зону катализатора при одинаковых условиях (скорость потока смеси, навеска катализатора, температура и т.д.). Из данных табл. 2 видно, что для образцов до ПХО значения энергии активации реакции дегидрирования $E_a^{\text{МЭК}}$ адсорбированного спирта (опыт I) и спирта из паровой фазы (опыт II) практически совпадают. Из чего следует, что каталитическое образование метилэтилкетона происходит только из адсорбированного бутанола-2. Для реакции дегидратации такого совпадения нет и значения энергии активации образования бутена $E_a^{\text{Б}}$ в парофазных условиях в 1.6 ниже, чем в поверхностном слое (130 против 80 кДж/моль). Это можно объяснить тем, что в адсорбционном слое дегидратации подвергаются лишь слабосвязанные с поверхностью молекулы спирта. А в условиях опыта II в дегидратации участвует и прочно связанная форма адсорбции спирта, доля которой увеличивается с ростом температуры.

Этот факт подтверждают и температурные зависимости селективности образования метилэтилкетона в опытах I и II. Антибатный характер кривых рис. 3 показывает различие механизма реакции дегидрирования в адсорбционном слое и в паровой фазе: в первом случае селективность увеличивается с ростом температуры, а во втором — уменьшается и при высоких температурах основная реакция — дегидратация.

Процент превращения спирта из адсорбированного состояния не превышает 20% и практически не зависит от температуры и ПХО (табл. 3). В это же время, в условиях паровой фазы с ростом температуры конверсия спирта увеличивается, достигая 60–65%. Этот факт может быть объяснен разной природой центров реакции дегидратации и дегидрирования и их различной доступностью при низких и высоких температурах. Со-

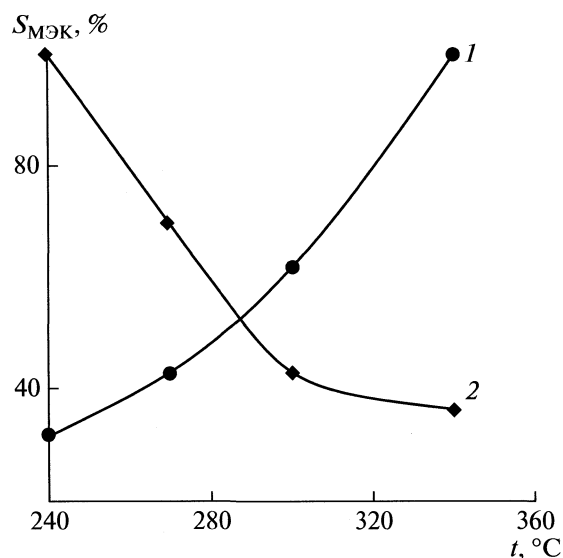


Рис. 3. Температурные зависимости селективности реакции образования метилэтилкетона из адсорбированного спирта (1) и паровой фазы (2).

гласно данным [5–7] в состав каталитически активного центра реакции дегидратации входит ион металла, в нашем случае Fe^{3+} , и ион кислорода анионного каркаса. В случае парофазной реакции при повышении температуры подвижность, а значит и доступность, ионов железа увеличивается, что подтверждается ростом селективности реакции дегидратации и ростом общей конверсии спирта. В случае превращений предварительно адсорбированного спирта, молекулы взаимодействуют с центрами, доступными при температуре адсорбции, т.е. при 240°C , и количество таких центров меньше, чем при более высоких температурах.

В случае предварительно адсорбированного спирта доминирует десорбция, а не каталитическое превращение спирта. Различия в конверсии спирта для парофазной реакции и реакции в адсорбционном слое могут быть связаны с различным соотноше-

Таблица 3. Влияние температуры на общую конверсию адсорбированного спирта (I) и спирта из паровой фазы (II)

Условия опыта	W, %			
	240°	270°	300°	340°
Образец 1				
I	7	15	16	16
II	0	10	25	48
Образец 2				
I	7	7	5	6
II	2	13	25	63

нием ионов железа и фосфатных групп на поверхности в пользу каталитически активного железа, содержание которого увеличивается с ростом температуры. Это обусловлено изменением с ростом температуры кристаллографических характеристик решетки фосфата и подвижности ионов лития в каналах проводимости твердого электролита [3].

Таким образом, в работе установлено, что после плазмохимической обработки в водороде общая поверхность LISICON-фосфата увеличивается без изменения состава, который отличается от стехиометрического двукратным увеличением содержания PO_4 -групп на поверхности. После активации в плазме значения энергии активации десорбции и дегидратации адсорбированного спирта, рассчитанные по константам скорости, изменяются. После обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в H_2 прочность связи спирта с поверхностью увеличивается, а центры дегидрирования бутанола дезактивируются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генкина Е.А., Демьянец Л.Н., Иванов-Шиц А.К. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 5. С. 257.
2. D'Yvoire F., Paintard-Screpel M., Bretey E., De la Rochere M. // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. Pt 2. P. 851.
3. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2000. Т. 1. 615 с.
4. Дадашева Е.А., Ягодковская Т.В., Широ Е.С. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 746.
5. Пылинина А.И., Доброва Е.П., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 650.
6. Пылинина А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Изд-во РУДН, 2005. 150 с.
7. Пылинина А.И., Михаленко И.И., Иванов-Шиц А.К. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1.
8. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.723

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ НА ИОНООБМЕННИКАХ
И АКТИВНЫХ УГЛЯХ

© 2010 г. С. В. Хорольская, Е. В. Золотухина, Л. Н. Полянский, С. В. Пешков,
Т. А. Кравченко, В. А. Крысанов

Воронежский государственный университет

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2010 г.

Изучен процесс химического осаждения никеля в виде труднорастворимых осадков в матрицах ионообменников и активных углей различных типов из раствора хлорида никеля и электролита химического никелирования. Установлено, что сорбция ионов никеля из раствора хлорида никеля наиболее эффективно происходит макропористыми хелатообразующим ионообменником Purolite D24002 и сульфокатионообменником КУ-23-15/100 и гелевым сульфокатионообменником КУ-2-8. Показано, что в сульфокатионообменники никель поступает в виде противоионов, Purolite D24002 сорбирует ионы никеля в основном за счет комплексообразования. Отмечено, что последующее осаждение никеля в виде твердой фазы в порах матрицы освобождает ионогенные центры, что позволяет проводить повторные циклы сорбции; после трех циклов химического осаждения никеля в статических условиях его количество на 170–250% превышает ионообменную емкость сорбентов. Сделан вывод, что в электролите химического никелирования никель находится преимущественно в виде отрицательно заряженных и нейтральных комплексов с глицином, которые не могут связываться с исследуемыми матрицами, в связи с чем процесс сорбции целесообразно проводить при пониженном значении рН раствора.

Проблема разделения или выделения компонентов из сложных по составу растворов решается разнообразными химическими и электрохимическими методами: разделением, осаждением, экстракцией, сорбционным концентрированием, селективным восстановлением. Наибольший интерес представляет выделение ионов тяжелых металлов на сорбционных материалах, осуществляемое безреагентным методом за счет процессов сорбции и ионного обмена [1–6]. В то же время для выделения компонентов из растворов сложного состава целесообразно использовать сорбенты, способные одновременно к ионному обмену и комплексообразованию, или нескольких сорбентов различной природы совместно [3, 6–8]. Например, известен способ технологического извлечения никеля из отработанных электролитов химического никелирования, в котором выделение никеля осуществляется на комплексах — иминодиацетатных ионообменниках с их последующей регенерацией [8]. Способность переходных металлов к комплексообразованию позволяет повысить эффективность их сорбции и извлечения из сложных по составу растворов такими ионообменниками. Так, на карбоксильном катионообменнике в NH_4^+ -форме можно селективно извлекать ионы металлов, переводя их предварительно в аммиачные комплексы [9].

Сорбционное извлечение металлов можно сделать более эффективным, если накапливать

металл в порах ионообменников в виде малорастворимого соединения, освобождая тем самым функциональные центры матрицы для нового взаимодействия с ионами металла. Известен способ извлечения и концентрирования ионов металла в виде гидроксидов или частиц металла в ионообменной матрице [10–12]. Так, селективное извлечение ионов меди из смешанных медно-цинковых электролитов основано на образовании комплексов меди и цинка с аминогруппами ионообменника, дальнейшем ионообменном вытеснении ионов Zn^{2+} из анионообменника за счет большей селективности к ионам Cu^{2+} . Последующее химическое восстановление ионов Cu^{2+} до дисперсного металла позволяет освободить ионогенные центры анионообменника для нового цикла сорбции. Таким способом можно достичь 300% и более превышения ионообменной емкости матрицы за счет концентрирования металла в виде дисперсного металлического осадка [11].

Цель настоящей работы состоит в выявлении физико-химических закономерностей сорбции ионов никеля и их накопления в виде дисперсного осадка представителями различных классов ионообменников и активных углей из раствора хлорида никеля и электролита химического никелирования.

Таблица 1. Основные характеристики ионообменников

Матрица	Состав матрицы	Функциональные группы	Пористость	ε , мг-экв/см ³
Purolite D24002	акрил-дивинилбензольная	–N(CH ₂ COOH) ₂	макропористый	1.5
Purolite A109	стирол-дивинилбензольная	–NH ₂	макропористый	
KУ-23 15/100 [13]	стирол-дивинилбензольная	–SO ₃ H	макропористый	1.1
KУ-2-8 [13]	стирол-дивинилбензольная	–SO ₃ H	гелевый	1.9
СКС-3	синтетический уголь	–	микропористый	0.8
БАУ	активный природный уголь	–	макропористый	0.4

Обозначения: ε – ионообменная емкость по H⁺ (для углей емкость приведена в мг-экв/г по 0.1 М HCl).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ряд ионообменников различной природы: низкоосновный аминоксодержащий анионообменник Purolite A109; хелатообразующий иминодиацетатный полиамфолит Purolite D24002; макропористый сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-23 15/100; гелевый сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-2-8. Их основные характеристики приведены в табл. 1. Все ионообменные материалы предварительно подготовлены путем кислотно-основного кондиционирования [13]. Кроме того, сорбцию ионов никеля проводили синтетическими и природными активными углями СКС-3 и БАУ.

Исследуемые растворы – 0.125 М раствор хлорида никеля и электролит ванны химического никелирования (рН 6) следующего состава: 0.125 М хлорид никеля, 0.2 М аминоксусная кислота NH₂CH₂COOH (HGly) и 0.12 М ацетат натрия CH₃COONa.

Для осаждения ионов никеля проводили предварительное насыщение ионообменников и углей насыпным объемом 3 см³ в статических условиях раствором, содержащим ионы Ni²⁺ (объемом 50 см³), в течение 3 сут. до установления ионообменного равновесия. Накопление ионов никеля в матрице из раствора хлорида никеля осуществляли в виде труднорастворимого гидроксида Ni(OH)₂. С этой целью отмытые дистиллированной водой ионообменники в Ni²⁺-форме обрабатывали 2.5% раствором гидроксида натрия объемом 30 см³. Цикл ионообменного насыщения – химического осаждения проводился трехкратно. Для уменьшения концентрации ионов никеля, перешедших вследствие частичного растворения гидроксида никеля в раствор, противоионы Ni²⁺ осаждали также в виде карбоната или проводили восстановление до металлического состояния щелочным раствором дитионита натрия (6% Na₂S₂O₄ в 2.5% NaOH) объемом 50 см³. Таким способом противоионы

Ni²⁺ переводили в координационно-неактивную форму.

Остаточную концентрацию ионов Ni²⁺ в растворе определяли комплексометрическим титрованием трилоном Б (индикатор – мурексид) [14]. Из разности начальной концентрации раствора и концентрации раствора после контакта с сорбентами находили равновесные степени сорбции ионов никеля различными ионообменниками

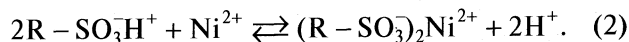
$$\alpha = \frac{(c_0 - c)V}{\varepsilon_H \bar{V}}, \quad (1)$$

где c_0 – исходная концентрация ионов никеля в растворе, моль/л; c – концентрация ионов никеля в растворе после контакта с сорбентом, моль/л; ε_H – ионообменная емкость ионообменника по H⁺, ммоль/см³; V – объем раствора насыщения, см³; \bar{V} – объем набухшего ионообменника, см³.

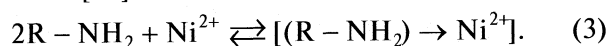
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначально исследовали сорбционную способность всех исследуемых ионообменных матриц (анионо-, катионообменники, амфолит) и углей в отношении ионов никеля в статических условиях. С этой целью проводили последовательные циклы насыщения матриц ионами никеля из 0.125 М раствора хлорида никеля и их осаждение в виде гидроксида никеля.

При насыщении ионами никеля сильнокислотных сульфокатионообменников КУ-23-15/100 и КУ-2-8 происходит ионный обмен

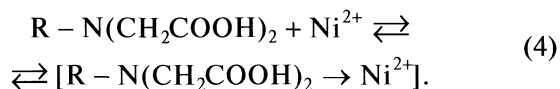


В аминоксодержащем анионообменнике Purolite A109 ионы никеля координационно связываются с аминоксодержащими матрицами, образуя комплексы за счет неподеленной электронной пары атома азота [15]



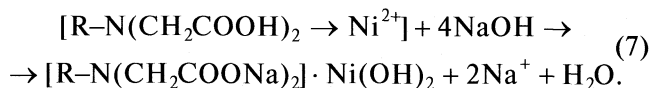
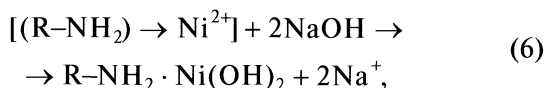
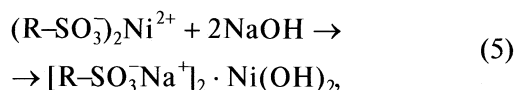
Иминодиацетатный амфолит Purolite D24002 участвует в реакциях комплексообразования с ионами никеля не только за счет электронной па-

ры третичного азота, но и электронной пары атома кислорода карбоксильных групп, поскольку карбоксильные группы являются слабодиссоциированными [15]. В результате формируются хелатные комплексы

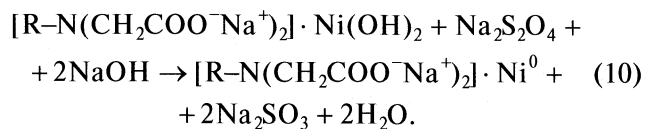
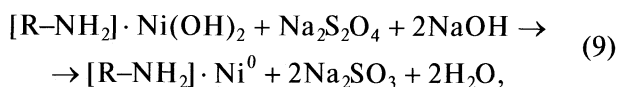
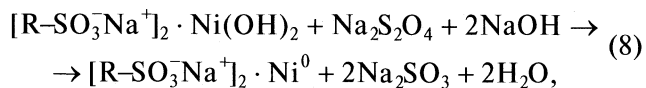


Угли сорбируют ионы никеля вследствие наличия небольшого количества сульфо-, карбоксильных и фенольных групп [16].

После ионообменного насыщения матриц и отмытки их от необменно поглощенного электролита проводили осаждение ионов никеля в виде гидроксида по схеме [17]



После трехкратного проведения реакций (2)–(7) весь сорбированный в виде гидроксида металл восстанавливали дитионитом натрия



Из сравнения данных о степени сорбции ионов никеля после каждого цикла насыщения–осаждения, представленных в табл. 2, можно су-

Таблица 2. Концентрация сорбированных из 0.125 М раствора NiCl₂ ионов никеля (\bar{c}_i , мг-экв/см³) в зависимости от номера i цикла ионообменного насыщения – химического осаждения

Сорбент	\bar{c}_1	\bar{c}_2	\bar{c}_3
Purolite D24002	0.87	0.85	0.87
Purolite A109	0.27	0.37	0.38
KY-23-15/100	0.64	0.62	0.60
KY-2-8	0.92	0.77	0.75
СКС-3	0.37	0.47	0.53
БАУ	0.25	0.35	0.38

дить о сорбционной способности исследуемых материалов. Количество ионов никеля, поглощенных в каждом цикле одним и тем же сорбентом, различаются незначительно. Из рис. 1 видно, что в результате трехкратного статического насыщения и осаждения ионов никеля в матрицах получают композиты со значительной долей металлического никеля (или его гидроксида).

Для аминосодержащего анионообменника Purolite A109 очевидна невысокая сорбционная способность. Наибольшая сорбционная способность присуща ионообменникам хелатообразующего типа Purolite D24002, сульфокатионообменникам KY-23-15/100 и KY-2-8. Среди исследованных углей максимальной сорбционной способностью в отношении ионов никеля обладает БАУ.

Сорбция ионов никеля из электролита химического никелирования исследовалась на ионообменниках Purolite D24002, KY-23-15/100 и KY-2-8. Ионы никеля в таком электролите существуют преимущественно в виде глицинатных комплексов разного состава [NiGly]⁺, [NiGly₂]⁰, [NiGly₃]⁻, что существенно осложняет сорбцию и накопление никеля. Состав комплексов, который следует из распределительной диаграммы (рис. 2), зави-

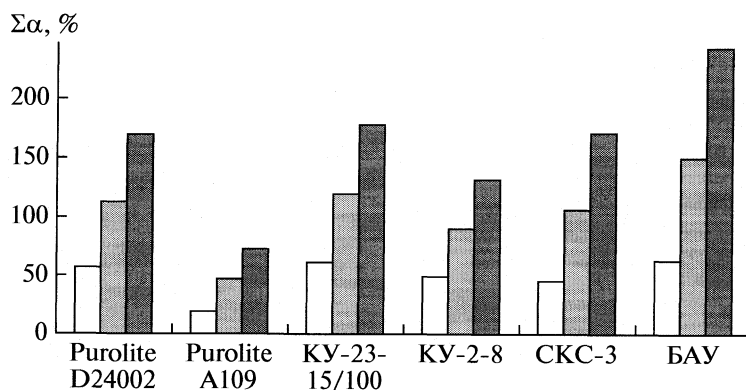


Рис. 1. Суммарная степень сорбции никеля из 0.125 М раствора хлорида никеля сорбентами в зависимости от номера цикла осаждения, рассчитанная по уравнению (1).

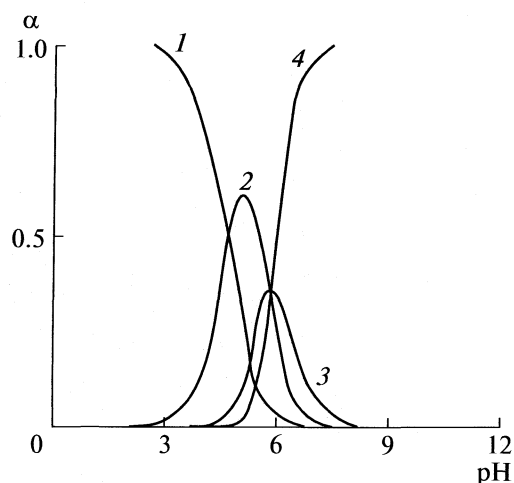


Рис. 2. Распределительная диаграмма для системы $\text{NiCl}_2\text{-HGly}$ в водном растворе: 1 – Ni^{2+} ; 2 – $[\text{NiGly}]^+$; 3 – $[\text{NiGly}_2]^0$; 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$ [18].

сит от pH раствора [18]. Значение pH исследуемого электролита химического никелирования равно 6, поэтому в системе преимущественно находятся комплексы $[\text{NiGly}_3]^-$ и $[\text{NiGly}_2]^0$, в меньшем количестве – $[\text{NiGly}]^+$, доля ионов Ni^{2+} очень мала. В то же время наличие в ионообменниках ионов H^+ может приводить к смещению равновесия комплексообразования между ионами никеля и аминокислотой в сторону ионов Ni^{2+} .

Осаждение никеля после каждого цикла ионообменного насыщения проводили в виде трех малорастворимых соединений: гидроксида никеля, карбоната никеля и металлического никеля. Карбонат никеля получался при взаимодействии ионообменных матриц в Ni^{2+} -форме с карбонатом натрия

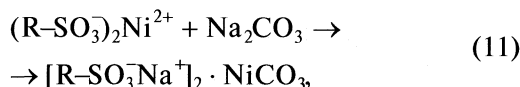


Таблица 3. Концентрация сорбированных из электролита химического никелирования ионов никеля (\bar{c}_i , мг-экв/см³) в зависимости от природы труднорастворимого осадка и номера цикла (N) ионообменное насыщение–химическое осаждение

Соединение	N	Purolite D24002	KY-23-15/100	KY-2-8
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1	0.38	0.22	0.42
	2	0	0	0.05
NiCO_3	1	0.27	0.27	0.50
	2	0.08	0	0.03
Ni^0	1	0.10	0.27	0.43
	2	0.13	0.07	0.08

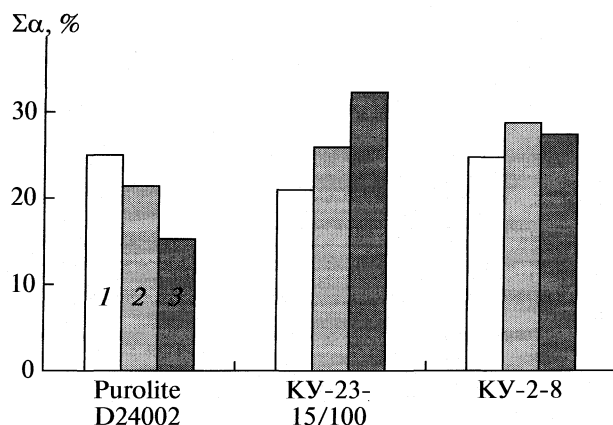
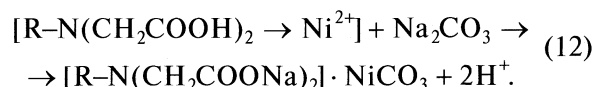


Рис. 3. Суммарная степень накопления гидроксида никеля (1), карбоната никеля (2) и металлического никеля (3) в двух циклах насыщения–осаждения из электролита химического никелирования.



Результаты двух циклов насыщения и осаждения ионов никеля в виде различных соединений приведены на рис. 3.

В процессе сорбции исследуемыми матрицами могут извлекаться преимущественно ионы Ni^{2+} и положительно заряженные комплексные ионы. В результате образуются новые комплексные соединения с участием глицина, как это было показано на примере хелатообразующих анионообменников АНКБ в [19]. Отрицательно заряженные комплексы никеля с глицином являются коионами по отношению к исследуемым матрицам и втесняются во внешний раствор. Вследствие этих причин степень сорбции никеля из электролита химического никелирования в первом цикле ионообменного насыщения – химического осаждения снижается в 2–3 раза в сравнении с раствором хлорида никеля (табл. 2 и 3).

Во втором цикле сорбция ионов никеля из раствора химического никелирования практически не происходит. Это, вероятно, связано как с накоплением глицина в ионообменниках в ходе первого цикла осаждения, так и с изменением pH внутри зерна сорбентов. В процессах (5), (7) и (11), (12) ионообменники переходят в Na^+ -форму, pH внутри зерна возрастает, вследствие чего преобладающей формой становится отрицательно заряженный комплекс никеля с глицином $[\text{NiGly}_3]^-$.

Об определяющей роли pH раствора в сорбции ионов никеля из электролита химического никелирования свидетельствуют данные рис. 4. Видно, что в кислых средах наблюдается возрастание степени сорбции практически в два раза за счет

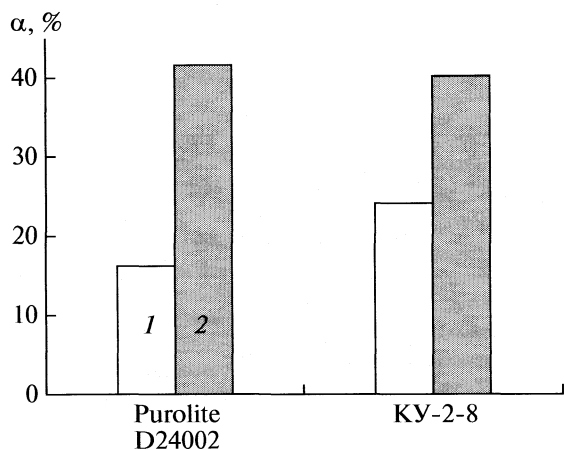


Рис. 4. Степень сорбции никеля ионообменниками из электролита химического никелирования с рН 6 (1) и рН 3 (2) в одном цикле химического осаждения.

увеличения доли положительно заряженных частиц $[\text{NiGly}]^+$ и Ni^{2+} в растворе.

Таким образом, ионообменное насыщение и осаждение ионов никеля в виде труднорастворимых соединений в матрицах ионообменников различной природы и активных углей позволяет эффективно (с превышением ионообменной емкости на 170–250%) извлекать и накапливать ионы никеля из растворов. Сорбционное концентрирование ионов никеля из электролитов химического никелирования существенно осложняется наличием в растворах никеля в виде отрицательно заряженных комплексов с глицином. Изменение рН среды в ходе химического осаждения никеля из комплексов с глицином в ионообменники приводит к снижению степени сорбции никеля из электролита химического никелирования. Уменьшение рН раствора позволяет двукратно повысить степень сорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 10-08-91331_ННИО и 10-08-00847).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Warszawsky A.* // Hydrometallurgy. 1977. V. 2. № 3. P. 197.

2. *Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 70. № 2. С. 302.
3. *Biesuz R., Pesavento M., Gonzalo A., Valiente M.* // Talanta. 1998. V. 47. № 1. P. 127.
4. *Kiefer R., Hoell W.H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40 (21). P. 4570.
5. *Abou-Mesalam M.M.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V. 225. № 1–3. P. 85.
6. *Mendes F.D., Martins A.H.* // Intern. J. Mineral Processing. 2004. V. 74. № 1–4. P. 359.
7. *Babjak J.* Process for Nickel Removal from Concentrated Aqueous Cobaltous Sulfate Solutions: Pat. 4320099 USA // 1980. Jul. 28. 5 p.
8. *Хазель М.Ю., Малкин В.П.* Способ ионообменной очистки сточных вод от цветных металлов: Пат. 2106310 РФ. // Заявл. 21.01.94 (№ 94001964/25); опубл. 10.03.98. Бюл. № 7. 5 с.
9. *Хазель М.Ю., Петер Л., Зародин Г.С.* Способ извлечения никеля из отработанных растворов гальванических производств: Пат. 2125105 РФ // Заявл. 06.12.96 (№ 96123204/02); опубл. 20.01.96. 8 с.
10. *Вольф И.В., Синякова М.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 1. С. 415.
11. *Кравченко Т.А., Зеленский Е.С., Крысанов В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1689.
12. *Иониты.* Каталог / Под ред. А.Б. Пашкова. Черкассы: НИИ “Пластмассы”, 1980. 33 с.
13. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
14. *Пешкова В.М., Савостина В.М.* Аналитическая химия никеля. М.: Наука, 1966. 203 с.
15. *Салдадзе К.М., Копылова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
16. *Кожевников А.В.* Электроноинообменники. Л.: Химия, 1972. 128 с.
17. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И., Конев Д.В.* Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
18. *Булавин А.А., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 7. С. 923.
19. *Хазель М.Ю., Селеменев В.Ф., Слепцова О.В., Соцкая Н.В.* // Вестн. ВГУ. Сер. Химия, биология, фармация. 2008. № 1. С. 55.

УДК 547.56+543.42

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ И ПЕРЕГРУППИРОВКИ ФРИСА В АЦЕТАТАХ ФЕНОЛОВ И ИЗОМЕРНЫХ ИМ АЦЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

© 2010 г. И. Г. Мамедов, А. М. Магеррамов, М. Р. Байрамов, Е. В. Мамедова

Бакинский государственный университет, Азербайджан

E-mail: ib.nmrlab@list.ru

Поступила в редакцию 25.05.2009 г.

Методом ЯМР-релаксации в растворе ацетона- d_6 исследована динамика процессов релаксации и перегруппировки Фриса в ацетатах некоторых фенолов и изомерных им ацетильных производных. Получены результаты измерений спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C и ^1H , которые указывают на возможность их использования для определения подвижности и энергий активации молекулярных движений соединений в различных системах.

Успехи, достигнутые за последние годы в изучении ядерного магнетизма, имеют большое теоретическое и практическое значение. В частности, вопросы, касающиеся теории и применения ядерной релаксации, нашли отражение в многочисленных литературных источниках и число их непрерывно растет.

Изучение динамики различных растворов методом ядерной магнитной релаксационной спектроскопии позволяет не только проводить сопоставление теоретических моделей строения молекул, но и исследовать механизмы релаксации, определить энергию активации молекулярных движений, внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий, образования комплексов, ассоциатов и т.д. [1–12].

Как известно, карбонилзамещенные производные алкенилфенолов применяются в качестве реагентов в органическом синтезе, а также мономеров-стабилизаторов в реакциях полимеризации [13]. Поэтому представляет определенный интерес исследование различных ацетат- и ацетилзамещенных фенолов методом ЯМР-релаксации, выявление взаимосвязи между их строением и поведением в исследуемых системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование образцов соединений проводили на импульсном спектрометре AVANCE 300 фирмы Bruker при рабочей частоте 300 МГц для ^1H , 75 МГц для ^{13}C (программное обеспечение — TopSpin 3.1), снабженном регулятором темпера-

туры — датчиком BVT 3200. Погрешность датчика не более ± 1 К.

Значения спин-решеточной релаксации вычисляли по стандартной методике с использованием импульсной последовательности инверсия—восстановление [T -180- τ -90°] (погрешность в измерениях ± 0.01 – 0.10 с).

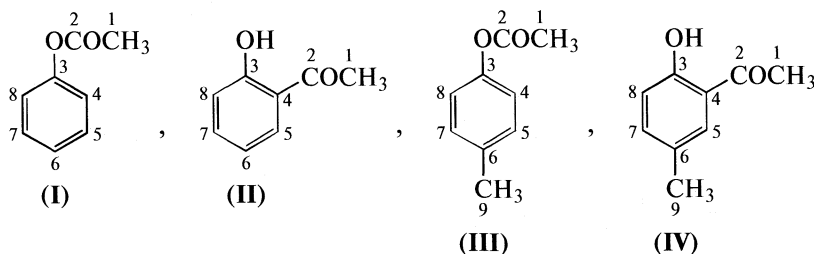
Активационные параметры молекулярных движений рассчитывались исходя из формулы [3]:

$$E = 19.13 [T^{(1)} T^{(2)} / (T^{(2)} - T^{(1)})] \lg(T_1^{(2)} / T_1^{(1)}),$$

где $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ — температуры, которым соответствуют времена релаксации $T_1^{(1)}$ и $T_1^{(2)}$. Погрешность в расчетах ± 0.1 – 0.5 кДж/моль. Фактор НОЕ вычисляли исходя из отношения интенсивностей в спектрах, снятых при полном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами и при развязке, только во время регистрации спектра [14]. Образцы исследовали в растворе ацетона- d_6 и CCl_4 (в случае CCl_4 для lock-сигнала использовано несколько капель ацетона- d_6). Перегруппировки Фриса сложных эфиров фенолов проводили в присутствии AlCl_3 или под воздействием УФ-облучения по известным методикам [15–17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения молекулярной динамики в качестве модельных соединений выбраны ацетат (I), *n*-толилацетат (III) и их производные — 2-гидроксиацетофенон (II) и 2-гидрокси-5-метилацетофенон (IV), полученные перегруппировкой Фриса



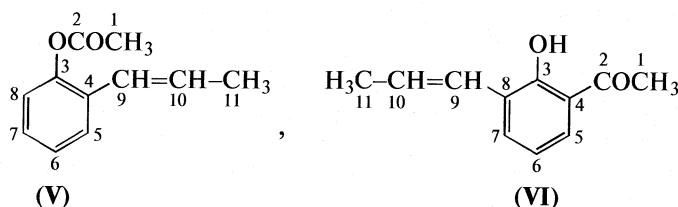
Для метильных групп всех четырех соединений вычислены времена спин-решеточной релаксации (T_1) на ядрах ^1H и ^{13}C при различных температурах и концентрациях в растворе дейтероацетона. Выявлено, что для этих фрагментов диполь-дипольный C–H-механизм является преобладающим (что характерно для диполь-дипольного механизма релаксации при повышении температуры, при котором одновременно повышается и время спин-решеточной релаксации).

Исходя из зависимости спин-решеточной релаксации, обусловленной диполь-дипольным механизмом, от температуры определены значения энергии активации молекулярного движения [3, 7] (табл. 1). Значения энергии активации молекулярного движения для метильных групп на различных ядрах (^1H и ^{13}C) различны, что указывает на анизотропную молекулярную реориентацию в жидкости [1].

Таблица 1. Времена спин-решеточной релаксации (T_1) ядер ^1H и ^{13}C и энергия активации молекулярного движения в 5 и 10%-ном растворе ацетона- d_6 при различных температурах (x – концентрация соединений)

$x, \%$	Фрагмент	-20°C	-5°C	5°C	22°C	40°C	50°C	$E, \text{кДж/моль}$
I								
5	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	2.43	3.68	4.51	4.73	5.25	5.81	8.45
10	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	2.35	3.27	4.45	4.55	5.13	5.75	8.68
5	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	–	–	–	12.37	12.60	–	–
10	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	7.28	8.53	10.27	11.49	11.65	12.04	4.88
II								
5	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	1.94	2.15	2.33	3.27	3.68	3.89	6.75
10	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	1.85	2.03	2.22	2.98	3.33	3.78	6.93
5	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	–	–	–	11.61	11.93	–	–
10	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	7.23	8.18	10.23	10.48	10.77	11.35	4.37
III								
5	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	2.38	2.91	3.43	3.77	4.61	5.64	8.37
10	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	2.19	2.69	3.05	3.70	4.52	5.22	8.42
5	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	–	–	–	9.29	–	12.31	–
10	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	5.87	7.47	8.05	9.40	11.43	12.03	6.96
5	$\text{ArCH}_3 (^1\text{H})$	1.83	2.17	3.38	3.75	4.57	4.74	9.23
10	$\text{ArCH}_3 (^1\text{H})$	1.83	2.14	2.97	3.29	4.12	4.68	9.11
5	$\text{ArCH}_3 (^{13}\text{C})$	–	–	–	8.58	–	9.55	–
10	$\text{ArCH}_3 (^{13}\text{C})$	5.86	7.28	8.10	9.05	9.19	9.32	4.50
IV								
5	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	1.73	3.06	3.28	4.13	4.33	4.82	9.94
10	$\text{COCH}_3 (^1\text{H})$	1.53	2.79	3.17	4.09	4.10	4.26	9.93
5	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	–	–	–	8.69	–	12.03	–
10	$\text{COCH}_3 (^{13}\text{C})$	5.32	6.28	7.19	8.14	9.76	10.97	7.02
5	$\text{ArCH}_3 (^1\text{H})$	2.48	3.17	3.75	4.78	5.33	5.46	7.65
10	$\text{ArCH}_3 (^1\text{H})$	2.43	3.14	3.55	4.19	5.34	5.41	7.76
5	$\text{ArCH}_3 (^{13}\text{C})$	–	–	–	8.63	–	10.21	–
10	$\text{ArCH}_3 (^{13}\text{C})$	8.15	9.07	9.23	9.42	10.71	11.61	3.43

Ниже приведены структурные формулы исследованных 2-пропенилфенилацетата (V) и продукта его Фрисовской перегруппировки, 2-гидрокси-3-пропенилацетофенона (VI):



Проведенные исследования показали, что для всех углеродов, несущих атомы водорода, диполь-дипольный С–Н-механизм является преобладающим. Для соединения VI, по температурной зависимости определены значения энергий активации молекулярного движения, контролирующего этот механизм релаксации (табл. 2).

Как видно из табл. 2, для соединения V обнаружены близкие значения спин-решеточной релаксации (T_1) для ароматических углеродов, несущих атомы водорода, можно объяснить отсутствием доминирующей оси вращения для данной молекулы.

Сравнение значений времен релаксации двух CH_3 -групп и CH -групп в одном и том же соединении V показало, что время T_1 для углеродов CH_3 -группы превышает время T_1 для атома углерода в CH -группе. Эти данные позволяют сделать вывод, что внутри молекулы для этих метильных групп, наряду с диполь-дипольной (ДД) релаксацией происходит и спин-вращательная (СВ) релаксация [4]. Вычисленные доли ДД-, СВ-релаксаций для углерода карбонильной и пропенильной CH_3 -групп соответственно составляют 94 : 6 и 87.5 : 12.5%.

Для соединения VI, в жидкости полученные данные позволяют сделать заключение о реализации относительно анизотропной молекулярной реориентации.

Для некоторых групп в соединениях I–VI вычислены значения времен диполь-дипольного и спин-вращательного механизмов релаксации (табл. 3). Известно, что в соединениях II и IV имеется внутримолекулярная водородная связь. Продолжая исследование в этом направлении, было изучено образование водородной связи в 2-гидрокси-3-пропенилацетофеноне (VI) в 5%-ном растворе ацетона- d_6 и CCl_4 . В ^1H ЯМР-спектре сигнал гидроксильной группы обнаруживается при 12.74 м.д. Но вследствие взаимодействия с дейтероацетоном в 5%-ном растворе ацетона- d_6 сигнал гидроксильной группы для данного соединения наблюдается при 12.93 м.д. Результаты этих исследований указывают на образование внутримолекулярной водородной связи и в этом соединении.

По методу Т. Шеффера [12] вычислены значения энергий водородной связи и установлено, что энергии внутримолекулярной водородной связи в соединениях II, IV, VI равны 8 ± 1 ккал/моль (для соединения II и IV в растворе CDCl_3 сигнал гидроксильной группы наблюдается соответственно при 12.11 и 12.10 м.д.).

Сравнение энергий внутримолекулярной водородной связи для соединений II, IV и VI с энергией образования подобной связи в орто-аминометилированных производных алкенилфенолов [8] показало, что в последних энергия этой связи

Таблица 2. Времена спин-решеточной релаксации (T_1) ядер ^1H и ^{13}C и энергия активации молекулярного движения соединений V в 5%-ном и VI в 10 %-ном растворе ацетона- d_6 при различных температурах

Фрагмент	22°C	40°C	Фрагмент	x, %	-20°C	-5°C	5°C	22°C	40°C	50°C	E, кДж/моль
V			VI								
COCH_3 (^1H)	2.99	3.78	COCH_3 (^1H)	5	—	—	—	2.21	2.97	—	—
COCH_3 (^{13}C)	7.29	9.06	COCH_3 (^{13}C)	10	1.40	1.59	1.96	2.15	2.85	3.76	9.58
CH_3 (^1H)	3.62	4.40	CH_3 (^1H)	5	—	—	—	8.25	8.98	—	—
CH_3 (^{13}C)	7.07	8.54	CH_3 (^{13}C)	10	3.05	4.86	6.93	7.23	8.76	9.45	10.97
CH (^{13}C)	4.15	5.70	CH (^{13}C)	5	—	—	—	3.81	4.71	—	—
CH (^{13}C)	4.06	5.63	CH (^{13}C)	10	1.90	2.57	3.32	3.46	4.38	4.53	8.43
CH (^{13}C)	4.09	5.23	CH (^{13}C)	5	—	—	—	8.03	9.72	—	—
CH (^{13}C)	4.01	5.21	CH (^{13}C)	10	4.96	5.43	7.37	7.76	9.34	10.83	7.57
$=\text{CH}$ (^{13}C)	6.16	7.46									
$=\text{CH}$ (^{13}C)	6.16	8.59									

Таблица 3. Время спин-решеточной релаксации (T_1), η -фактор NOE, ДД- и СВ-механизмы релаксации для водородсодержащих углеродов ^{13}C при 22°C

Атом	η	T_1, c	$\alpha, \%$	$R_1^{\text{CB}}, \text{c}^{-1}$	$T_1^{\text{CB}}, \text{c}$	$\alpha, \%$	$R_1^{\text{ДД}}, \text{c}^{-1}$	$T_1^{\text{ДД}}, \text{c}$
			СВ-релаксация			ДД-релаксация		
I								
C1	1.46	12.37	27	0.0218	45.87	73	0.0590	16.95
C4–C8	1.96							
C5–C7	1.96							
C6	1.88							
II								
C1	1.51	11.61	24.5	0.0211	47.39	75.5	0.0650	15.38
C5	1.87							
C6	1.92							
C7	1.94							
C8	1.81							
III								
C1	1.47	9.29	26.5	0.0285	35.09	73.5	0.0791	12.64
C4–C8	1.90							
C5–C7	1.88							
C9	1.27	8.58	36.5	0.0425	23.53	63.5	0.0740	13.51
IV								
C1	1.56	8.69	22	0.0253	39.53	78	0.0898	11.14
C5	1.88							
C7	1.82							
C8	1.80							
C9	1.13	8.63	43.5	0.0504	19.84	56.5	0.0655	15.27
V								
C1	1.88	7.29	6	0.0082	121.95	94	0.1289	7.76
C5	1.92	4.15	4	0.0096	104.17	96	0.2315	4.32
C6	1.82	4.06	9	0.0222	45.05	91	0.2241	4.46
C7	1.88	4.09	6	0.0147	68.03	94	0.2298	4.35
C8	1.88	4.01	6	0.0149	67.11	94	0.2344	4.27
C9	1.94	6.16	3	0.0049	204.08	97	0.1575	6.35
C10	1.88	6.16	6	0.0097	103.09	94	0.1526	6.55
C11	1.75	7.07	12.5	0.0177	56.49	87.5	0.1238	8.08
VI								
C1	1.91	8.25	4.5	0.0055	181.8	95.5	0.1158	8.64
C11	1.79	8.03	10.5	0.0131	76.34	89.5	0.1115	8.97

меньше, чем в орто-ацетилпроизводных фенолов. Для аминометилированных производных значения энергии связи колеблются в диапазоне 5.2–6.3 ккал/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [6].

Как видно из табл. 3, после перегруппировки Фриса значения T_1 для ацетильных метильных групп уменьшаются. Такое уменьшение подвижности метильных групп можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи.

Сополимеры, полученные на основе 2-гидрокси-3-пропилацетофенона (VI), характеризуются высокой светостабильностью и устойчивостью против различных воздействий.

Таким образом, результаты проведенных всесторонних исследований по изучении спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C и ^1H отражают точную динамику поведения молекул в растворе и могут быть успешно применены для определения состава, подвижности и энергии активации различных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bakmutov V.I.* Practical NMR Relaxation for Chemists. N.Y.: Wiley, 2004. 202 p.
2. *Вашман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. 236 с.
3. *Вашман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: 1986. 231 с.
4. *Леви Г., Нельсон Г.* / Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М: 1975. 296 с.
5. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 288 с.
6. *Москва В.В.* // СОЖ. 1999. Т. 2. С. 58.
7. *Лексин В.В., Сякаев В.В., Самуилов Я.Д.* // Бултеровские сообщения. 1999. С. 61.
8. *Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мамедов И.Г.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1382.
9. *Mamedov I.G., Maharratov A.M., Bayratov M.R.* // Actual Problems of Magnetic Resonance and Its Application. Kazan. 23–28 September 2007. P. 165.
10. *Мамедов И.Г., Магеррамов А.М., Байрамов И.Г.* // Матер. IX Междунар. семинара по магнитному резонансу. Ростов-на-Дону, 15–20 сентября 2008. С. 43.
11. *Мамедов И.Г., Магеррамов А.М., Байрамов М.Р.* // 5-я Зимняя молодежная школа-конференция. СПб., 1–5 декабря 2008. С. 148.
12. *Schaefer T.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 17. P. 1888.
13. *Шляпинтох В.Я.* Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
14. *Braun S., Kalinowski H.O., Berger S.* 100 and More Basic NMR Experiments. VCH. 1996. 418 p.
15. *Бюлер К., Пирсон Д.* Органические синтезы. М.: Мир, 1973. Ч. 2. С. 126.
16. *Титце Л., Айхер Т.* Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. С. 173.
17. Препаративная органическая химия / Под. ред. Вульфсона. М.: 1959. С. 297.

УДК 541.128

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭМИССИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2010 г. О. В. Матросова*, Ю. Н. Руфов**, М. В. Вишнецкая*

* Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва

** Институт химической физики имени Н. Н. Семенова, Москва

E-mail: mvvishnetskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2009 г.

Методом термодесорбции в интервале 20–350°C впервые обнаружена низкотемпературная эмиссия синглетной формы дикислорода $^1\text{O}_2$ с поверхности индивидуальных и смешанных оксидов V и Mo. Установлено, что количество десорбирующего $^1\text{O}_2$ и температурный интервал эмиссии $^1\text{O}_2$ зависят от состава катализатора. После удаления с поверхности оксида низкотемпературная форма $^1\text{O}_2$ может быть вновь генерирована после его контакта с кислородом.

Механизм каталитического окисления на гетерогенных катализаторах и как следствие состав продуктов реакции определяется природой активных интермедиатов, генерируемых на поверхности катализатора. В ранних публикациях Ивamoto и Лансфорда [1] отмечалось, что реакции окисления углеводородов заметным образом зависят от природы поверхностных частиц кислорода, возникающих при взаимодействии молекулярного кислорода с поверхностью оксида. Поэтому понимание природы хемосорбированных кислородных частиц – важная предпосылка для понимания каталитических реакций с участием кислорода. Частицы O_2^- , O_2^{2-} , O^- и O^{2-} были идентифицированы на поверхности оксидов [1–11], их реакционная способность и свойства описаны в работах [12, 13]. Стабилизация этих частиц обусловлена взаимодействием молекулярного кислорода с координационно-ненасыщенными катионами, имеющими степень окисления ниже, чем на обычных участках поверхности.

В рамках ионных моделей процесс адсорбции кислорода сопровождается электронным переходом от координационно-ненасыщенных центров с повышенной электронной плотностью на молекулу кислорода. При высоких температурах заряженные формы молекулярного кислорода неустойчивы: они разлагаются при нагревании и реокисляют поверхность оксида [3]. При высоких температурах O_2^- были идентифицированы на оксидных системах, таких как MgO [1], La_2O_3 [4], Bi_2O_3 [8], SnO_2 [9] и CeO_2 [10]. Супероксочастицы O_2^{2-} нашли на CeO_2 [14], SnO_2 [9], SrTiO_3 [15] и тонких пленках NiO, допированных литием [16, 17].

Ранее в целом ряде работ [18–23] были развиты представления о возможном участии молекул кислорода в электронно-возбужденном синглетном состоянии ($^1\text{O}_2$) в реакциях гомогенно-каталитического окисления. В то же время роль электронно-возбужденного дикислорода в гетерогенном окислительном катализе до сих пор оставалась малоизученной, хотя возможное участие синглетного кислорода в окислительных превращениях на гетерогенных катализаторах предполагалось ранее [24–26]. При этом рассматривалось участие высокотемпературной формы $^1\text{O}_2$, генерируемой выше 300°C и связанной с окислением решеточного кислорода катализатора.

Между тем, на Ca- и Cs-формах цеолита ZSM-5, кроме высокотемпературной формы, обнаружена также низкотемпературная форма $^1\text{O}_2$ с температурой максимума термодесорбции 55°C [27], которая появлялась на поверхности цеолитов после их контакта с воздухом при комнатной температуре в течение 24 ч.

Цель настоящей работы – количественное определение методом термодесорбции низкотемпературной эмиссии $^1\text{O}_2$ с поверхности индивидуальных и смешанных оксидов ванадия и молибдена, установление оптимальных условий его образования, а также участия в окислении толуола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы V_2O_5 и MoO_3 готовили термическим разложением метаванадата и метамолибдата аммония при температуре 400–500°C. Двойной оксид $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ соосаждали из насыщенного водного раствора метаванадата и метамолибдата аммония, взятых в необходимом соотношении с последующим термическим разложением. Полу-

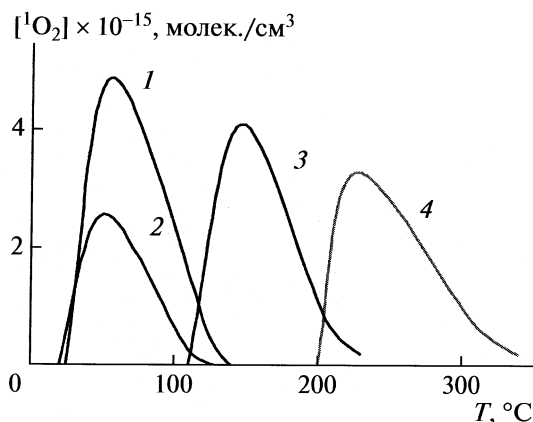


Рис. 1. Кривые термодесорбции $^1\text{O}_2$ с поверхности оксидов: 1 — V_2O_5 , 2 — MoO_3 , 3 — $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$, 4 — $3\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.

ченные порошкообразные материалы прессовали в таблетки, дробили и отбирали фракцию частиц 0.25–0.5 мм. Все приготовленные образцы имели удельную поверхность около $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Количество $^1\text{O}_2$ определяли струевым методом при давлении 1 кПа по кислороду и линейной скорости потока воздуха $20 \text{ см}^3/\text{с}$. На выходе из кварцевого реактора газ быстро охлаждался до комнатной температуры и поступал в калиброванный детектор с красителем, интенсивность хемилюминесценции которого пропорциональна концентрации $^1\text{O}_2$. Сигнал с ФЭУ поступал на резонансный усилитель, АЦП и далее на компьютер.

Окисление толуола проводили на индивидуальных оксидах ванадия и молибдена, а также смешанных $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ оксидах (молярные соотношения 3 : 1 и 1 : 3). Каталитические исследования проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 3 см^3 в интервале температур $250\text{--}500^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении и объёмной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} . Тoluол в реактор подавали в смеси с воздухом при мольном отношении 1 : 10. Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе “Cambridge GC-95”, снабженном ПИД, капиллярной кварцевой колонкой (50 м) с фазой FFAP. Газообразные продукты анализировали на хроматографе “Кристаллюкс 4000М”, снабженном катарометром, набивной колонкой (5 м) с активированным углем. Экстрагированные из полученного катализата малеиновый ангидрид и бензойную кислоту количественно определяли титрованием 0.1 М NaOH на приборе АТП-02.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены данные по термодесорбции $^1\text{O}_2$ с поверхности $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$. Характер термодесорбции зависит от состава катализатора и наблюдается в интервале $20\text{--}350^\circ\text{C}$. Для V_2O_5 и MoO_3 термодесорбция начинается при 20°C и заканчивается при 130°C , однако количество десорбирующегося с V_2O_5 синглетного кислорода, пропорциональное площади под термодесорбционной кривой, в ~ 2 раза больше, чем для MoO_3 . Введение 25% MoO_3 в оксид ванадия приводит к некоторому снижению количества десорбирующегося $^1\text{O}_2$ по сравнению с полученным для V_2O_5 . Термодесорбция наблюдается в интервале $120\text{--}250^\circ\text{C}$, при этом температура максимума T_{max} на термодесорбционной кривой соответствует 140°C . При повышении содержания MoO_3 до 75% наблюдается дальнейшее снижение количества десорбирующегося $^1\text{O}_2$, при этом T_{max} смещается до 220°C . Смещение кривой термодесорбции $^1\text{O}_2$ в область более высоких температур свидетельствует об упрочнении связи кислорода с поверхностью. Необходимо отметить, что после удаления с поверхности оксида низкотемпературная форма $^1\text{O}_2$ может быть вновь генерирована после его контакта с кислородом.

Природа кислородных частиц, образующих $^1\text{O}_2$, не вполне ясна. Температурный интервал десорбции $^1\text{O}_2$ ($50\text{--}300^\circ\text{C}$) соответствует температурам разложения пероксокомплексов ванадия ($50\text{--}80^\circ\text{C}$) и молибдена ($90\text{--}200^\circ\text{C}$) [28]. Поэтому можно предположить, что на поверхности ванадий-молибденовых оксидов существуют пероксидные группы, которые при разложении выделяют синглетный кислород, участвующий в окислении толуола по боковой цепи с образованием бензальдегида.

В пользу разрушения пероксидных групп при нагревании $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ свидетельствуют данные работ [29, 30], в которых изучали взаимодействие молекулярного кислорода с поверхностью оксида ванадия при $80\text{--}610 \text{ К}$. Предположение о существовании на этих системах пероксидных групп авторы сделали на основании спектральных данных и квантово-химических расчетов.

Анализ продуктов окисления толуола кислородом воздуха на исследуемых катализаторах показал, что при температурах $350\text{--}500^\circ\text{C}$ оно протекает с образованием бензальдегида, бензойной кислоты, малеинового ангидрида и оксидов углерода (CO_x). В то же время при 300°C в продуктах реак-

Выход бензальдегида (c) при окислении толуола (300°C) на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ и количество десорбирующегося $^1\text{O}_2$

$[\text{MoO}_3]$, мол. %	c , мол. %	$[^1\text{O}_2] \times 10^{-17}$, молек./г	T_{max} , $^\circ\text{C}$
0	3.1	3	55
25	8.5	2.5	145
75	19.0	2.1	225
100	0.2	1.4	50

ции обнаруживается только бензальдегид. В таблице приведены данные по выходу бензальдегида на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$, а также количеству десорбирующегося $^1\text{O}_2$.

Как видно из приведенных данных, количество десорбирующегося $^1\text{O}_2$ почти одинаково для всех образцов. Таким образом, количество активных центров на исследованных катализаторах приблизительно одинаково, однако энергия связи кислородных частиц с поверхностью значительно различается, о чем свидетельствует положение максимумов на термодесорбционных кривых. Поэтому наблюдается корреляция выходов бензальдегида и T_{max} для $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ разного состава (рис. 2).

Возникает вопрос о природе такой корреляции. Действительно, окисление толуола протекает при 300°C , а эмиссия наблюдается при более низких температурах. Однако даже если рассматривается не разложение пероксогрупп, а десорбция поверхностных кислородных соединений, образующих при нагревании $^1\text{O}_2$, то после их удаления с поверхности оксидов возникают кислородные вакансии, которые и являются теми активными центрами, на которых возможна активация триплетной формы молекулярного кислорода и окисление углеводорода.

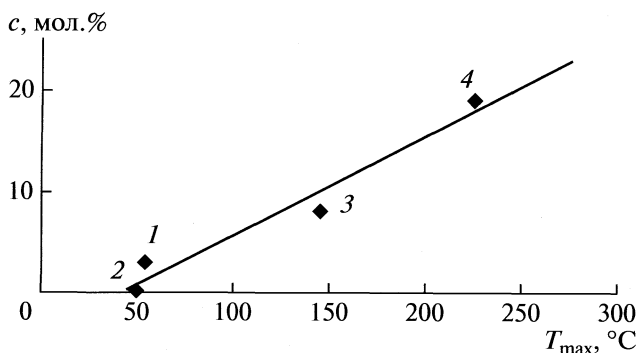


Рис. 2. Корреляция выхода бензальдегида (c) при 300°C и T_{max} для различных катализаторов; 1–4 — см. рис. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwamoto M., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 3079.
2. *Henrich V.E.* // Rep. Prog. Phys. 1985. V. 48. P. 1481.
3. *Davydov A.A.* Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surfaces of Transition Metal Oxides. Chichester, United Kingdom: Wiley & Sons, 1990.
4. *Louis C., Chang T.L., Kermarec M. et al.* // Coll. Surf. 1993. A 72. P. 217.
5. *Freund H.-J., Dillmann B., Seiferth O. et al.* // Catalysis Today 1996. V. 32. P. 1.
6. *Dillmann B., Rohr F., Seiferth O. et al.* // Faraday Disc. 1996. V. 105. P. 295.
7. *Haneda M., Mizushima T., Kakuta N.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 4459.
8. *Barreca D., Morazzoni F., Rizzi G.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 200. V. 13. P. 1743.
9. *Kawabe T., Tabata K., Suzuki E. et al.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 4239.
10. *Pushkarev V.V., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L.* // Ibid. 2004. V. 108. P. 5341.
11. *Sheppard N.* // Vibrational Spectroscopy of Adsorbates. Springer Series in Chemical Physics / Ed. by Willis R.F. Vol. 15. Berlin: Springer Verlag, 1980. P. 165.
12. *Che M., Tench A.J.* // Adv. Catalysis. 1982. V. 31. P. 77.
13. *Che M., Tench A.J.* // Adv. Catalysis. 1983. V. 32. P. 1.
14. *Li C., Domen K., Maruya K., Onishi T.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 683.
15. *Bermudez V.M., Ritz V.H.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. P. 160.
16. *Badyal J.P.S., Zhang X., Lambert R.M.* // Surf. Sci. 1990. L15. P. 225.
17. *Carley A.F., Jackson S.D., Roberts M.W., O'Shea J.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 141. P. 454.
18. *Kasha M., Brabham D.E.* // Singlet Oxygen / Ed. by H.H. Wasserman, R.W. Murray, N.Y.: Academic Press, 1979. P. 1.
19. *Davies M.J.* // Photochem Photobiol. Sci. 2004. V. 3. P. 17.
20. *Kanofsky J.R.* // J. Biol. Chem. 1983. V. 258. P. 5991.
21. *Kanofsky J.R.* // Ibid. 1984. V. 259. P. 5596.
22. *Kanofsky J.R., Sima P.* // Ibid. 1991. V. 266. P. 9039.
23. *Redmond R.W., Gamlin N.J.* // Photochem. Photobiol. 1999. V. 70. P. 391.
24. *Dmuchovsky B., Freerks M.C., Pierron E.D. et al.* // J. Catal. 1965. V. 4. P. 291.
25. *Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 284. С. 378.
26. *Вишневецкая М.В., Емельянов А.Н., Шербаков Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 2152.
27. *Romanov A.N., Rufov Y.N., Korchak V.N.* // Mendeleev Commun. 2000. V. 10. № 3. 116.
28. *Вольнов И.И.* // Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. М.: Наука, 1989. 175 с.
29. *Abu Haija M., Guimond S., Romanysyn Y. et al.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1497.
30. *Guimond S., Abu Haija M., Kaya S. et al.* // Topics in Catalysis. 2006. V. 38. № 1–3. P. 117.

УДК 532.13

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 0.1–160 МПа НА ИЗОТЕРМИЧЕСКУЮ СЖИМАЕМОСТЬ И ОБЪЕМНУЮ ВЯЗКОСТЬ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА ПРИ 298 К

© 2010 г. М. Н. Родникова*, В. М. Троицкий**, Д. Б. Каюмова*,
И. А. Солонина*, М. А. Гунина*

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

**ВНИИГАЗ, Московская область, пос. Развилка

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.01.2010 г.

На уникальной установке Micro PVT Systems измерена изотермическая сжимаемость и объемная вязкость этиленгликолевых растворов тетрагидрофурана в интервале концентрации 0–20 мол. % ТГФ и давлений 0.1–160 МПа при 298 К. Полученные результаты интерпретированы с позиций структурных изменений в системе этиленгликоль – ТГФ.

Этиленгликоль (ЭГ) обладает пространственной сеткой водородных связей [1]. Именно поэтому его изотермическая сжимаемость при 25°C в 2 раза меньше, чем у соответствующего алифатического спирта и в 4 раза меньше, чем у жидких алканов [2]. Температурная зависимость изотермической сжимаемости растворителей с трехмерной сеткой Н-связей также меньше, чем у жидкостей, не обладающих ею [3, 4]. Влияние давления на изотермическую сжимаемость различных жидкостей изучено значительно меньше. Но из имеющихся литературных данных можно сделать вывод об устойчивости трехмерной сетки Н-связей и поэтому меньшей зависимости сжимаемости от давления у растворителей, обладающих сеткой, чем у жидкостей, не имеющих пространственной сетки Н-связей [5]. Необычные свойства проявляет вода, имеющая минимум изотермической сжимаемости при 46°C и 0.1 МПа, исчезающий при ~300 МПа [6]. Все приведенные данные свидетельствуют об устойчивости пространственной сетки Н-связей в жидкостях.

Цель работы – исследование влияния небольших добавок циклического эфира – тетрагидрофурана (ТГФ) на пространственную сетку Н-связей ЭГ в интервале давлений 0.1–160 МПа. Молекула ТГФ имеет сольвофобную часть – углеводородный цикл, состоящий из четырех CH_2 -групп, и эфирный кислород, способный образовывать Н-связи с молекулами ЭГ. Дипольный момент молекулы ТГФ равен 1.73 D [7]. Наиболее стабильная конформация молекулы как в газовой фазе, так и в кристалле – твист-ванна [8–10], но при этом всюду отмечается псевдовращение и легкость перехода в другие конформации [8, 10].

Водные растворы ТГФ в области концентраций, богатых водой, исследовались различными методами. Большинство из этих работ указывают на превалирование в гидратации молекулы ТГФ гидрофобной составляющей [11–13]. Именно гидрофобная гидратация объясняет микрогетерогенность системы H_2O – ТГФ в районе концентраций 10–50 мол. % ТГФ по данным рассеяния нейтронов [14].

В настоящей работе мы исследовали достаточно разбавленные растворы ТГФ в ЭГ (от 0 до 20 мол. % ТГФ) в интервале давлений 0.1–160 МПа с целью изучения устойчивости и лабильности пространственной сетки Н-связей в ЭГ и определения характера сольватации молекулы ТГФ в ЭГ. О меньшей лабильности трехмерной сетки Н-связей в ЭГ по сравнению с водой из данных раман-спектроскопии был сделан вывод в работе [15]. Мы измеряли изотермическую сжимаемость и объемную вязкость этиленгликолевых растворов ТГФ в интервале давлений 0.1–160 МПа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ЭГ марки “Arcos” с содержанием воды 0.05%, определенной методом Фишера. ТГФ марки “Arcos” перегонялся над суспензией металлического натрия с последующей добавкой бензофенона и перегонкой. Чистоту ТГФ проверяли на хроматомасс-спектрометре, присутствие пероксида – раствором KI в уксусной кислоте. Все операции по отбору проб проводили в сухом боксе в токе азота. ТГФ хранили под аргоном в темной колбе. Измерения проводили на уникальной установке Micro PVT Systems, описанной в [16]. Погрешность измерения изотермической

Изотермическая сжимаемость ($\beta_T \times 10^{11}$, Па^{-1}) чистых растворителей и их смесей в интервале концентраций 0–20 мол. % ТГФ при давлениях (p) от 0.1 до 160 МПа

$x(\text{ТГФ}),$ мол. %	$p, \text{МПа}$							
	0.1	1	10	20	50	75	100	160
0	37.37	37.19	35.45	33.60	28.61	25.09	22.16	18.05
2.95	37.70	37.52	35.75	33.87	28.82	25.26	22.31	18.20
5.04	38.96	38.77	36.88	34.89	29.52	25.76	22.65	18.36
7.07	39.48	39.29	37.42	35.44	30.11	26.35	23.22	18.85
9.78	40.72	40.52	38.57	36.51	30.94	27.02	23.75	19.16
14.82	42.75	42.54	40.48	38.31	32.44	28.30	24.84	19.98
20.39	44.77	44.54	42.38	40.08	33.87	29.49	25.82	20.63
100	80.88	80.41	75.86	71.03	58.01	48.81	41.13	30.31

сжимаемости составляла не более 1%. Изотермическая сжимаемость оценивалась по результатам изменения объема от давления, создаваемого электромеханическим прессом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермическая сжимаемость как чистых растворителей, так и их смесей в интервале концентраций 0–20 мол. % ТГФ при давлениях от 0.1 до 160 МПа представлены в таблице и на рис. 1. Ясно видно, что изотермическая сжимаемость ТГФ значительно больше, чем ЭГ при всех исследованных нами давлениях. Зависимость сжимаемости от давления значительно больше у ТГФ, чем у ЭГ. Увеличение концентрации ТГФ в этиленгликолевых растворах постепенно увеличивает сжимаемость системы, причем, наибольшее увеличение сжимаемости происходит при нормальном давлении 0.1 МПа и наибольшей концентрации ТГФ. Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что молекулы ТГФ разрушают пространственную сетку Н-связей в ЭГ, причем, вероятно, не за счет превалирования сольвофильной сольватации молекулы ТГФ (образование Н-связей эфирного кислорода с молекулами ЭГ), а за счет малой лабильности пространственной сетки Н-связей в ЭГ [15], большого размера молекулы ТГФ и сравнительно небольшой донорной способности эфирного кислорода ТГФ [17].

Вторая часть работы посвящена измерению объемной вязкости в разбавленных этиленгликолевых растворах ТГФ. Напомним, что объемная вязкость описывает диссипативные силы, возникающие при всестороннем равномерном расширении или сжатии и пропорциональна скорости деформации. Она возникает лишь при адиабатном процессе и характеризует вязко-упругие свойства системы [18]. В [19, 20] предложен уни-

кальный метод определения объемной вязкости, основанный на адиабатическом сжатии исследуемого объекта и автоматической записи во времени возникающих в объекте напряжений и деформаций. Система оснащена высокоточными датчиками объема и давления, а малость измеряемой ячейки решает проблему термостабилизации объекта в процессе сжатия. Погрешность измерения объемной вязкости составляет 2%. Полученные данные по объемной вязкости ТГФ, ЭГ и их смесей представлены на рис. 2 и рис. 3, в виде барической зависимости объемной вязкости чистых веществ ТГФ и ЭГ и их смесей в интервале концентраций 0–20 мол. % ТГФ и при давлениях 0.1–160 МПа. При нормальном давлении 0.1 МПа наибольшей объемной вязкостью обладает ЭГ,

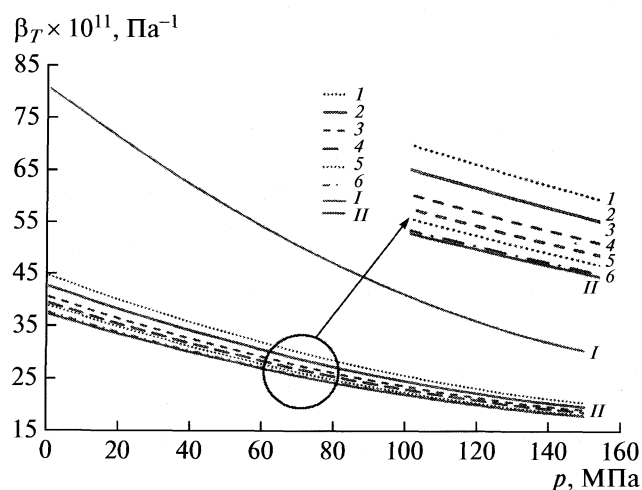


Рис. 1. Барическая зависимость сжимаемости (β) этиленгликолевых растворов ТГФ разных концентраций: 1 — 20.39, 2 — 14.82, 3 — 9.78, 4 — 7.07, 5 — 5.04, 6 — 2.95 мол. доли; I — ТГФ, II — ЭГ.

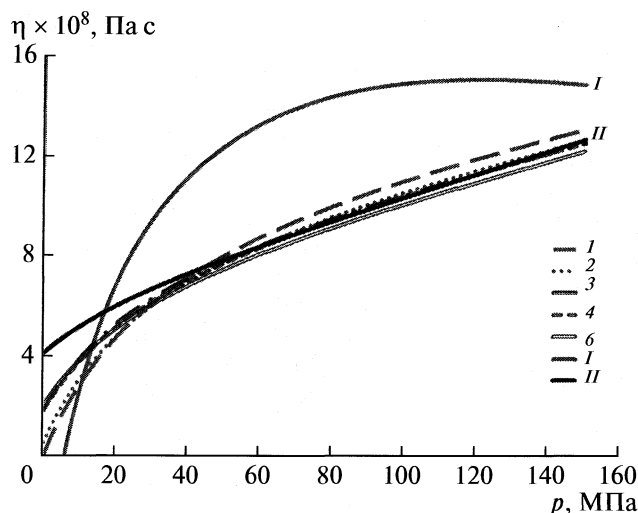


Рис. 2. Барическая зависимость объемной вязкости (η) в системе ЭГ – ТГФ. Обозначения см. рис. 1.

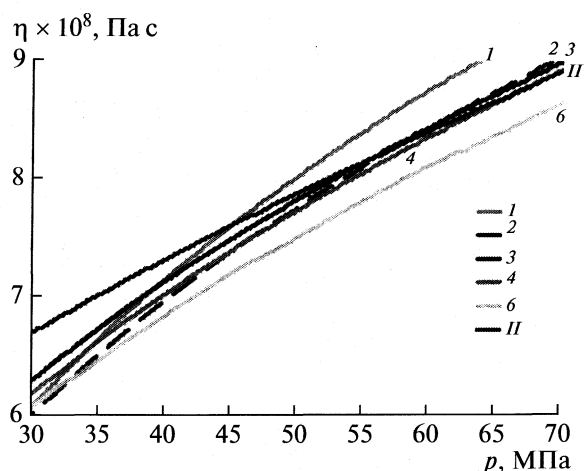


Рис. 3. Барическая зависимость объемной вязкости в системе ЭГ – ТГФ в области 30–70 МПа. Обозначения см. рис. 1.

наименьшей – ТГФ. С увеличением концентрации ТГФ в смеси объемная вязкость растворов уменьшается. С повышением давления в районе 18–50 МПа концентрационная зависимость объемной вязкости меняется. Начиная с 18 МПа наибольшей объемной вязкостью начинает обладать ТГФ. Барическая зависимость объемной вязкости ТГФ имеет максимум при ~ 100 МПа. Объемная вязкость ЭГ значительно меньше зависит от давления, чем объемная вязкость исследуемых нами смесей ЭГ–ТГФ.

Из полученных нами данных как по барической зависимости изотермической сжимаемости, так и по барической зависимости объемной вязкости этиленгликолевых растворов ТГФ в интервале концентраций 0–20 мол. % ТГФ при давлениях 0.1–160 МПа можно сделать вывод о разрушении пространственной сетки Н-связей в ЭГ молекулами ТГФ. Отсутствие сольвофобных эффектов в системе ЭГ – ТГФ мы объясняем малой лабильностью пространственной сетки Н-связей в ЭГ из-за присутствия углеводородного мостика в молекуле ЭГ, размером и конформацией молекулы ТГФ и малой способностью эфирного кислорода молекулы ТГФ образовывать Н-связи с ЭГ. В отличие от системы H_2O – ТГФ, в которой обнаружены гидрофобные эффекты, связанные с большой лабильностью пространственной сетки в воде, в этиленгликолевых растворах ТГФ с помощью использованных нами методов исследования сольвофобные эффекты обнаружены не были.

Работа поддержана грантами Президиума РАН 20П3 и Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00135).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Родникова М.Н. // Современные проблемы общей и неорганической химии. М.: РАН ИОНХ, 2004. С. 276.
3. Карцев В.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 764.
4. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 27. № 4. С. 187.
5. Троицкий В.М., Родникова М.Н., Вальковская Т.М., Каюмова Д.Б. // Тез. докл. на XVI Международной конференции по химической термодинамике в России. Суздаль, 2007. Т. 1. С. 1/S-76.
6. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 279 с.
7. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971.
8. Gadioli B., Golombeau C., Jobic H., Berthier G. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7844.
9. Luger P., Buschmann J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983. B. 22. S. 410.
10. David W.I.F., Ibberson R.M. // Acta. Cryst. 1992. V. C48. P. 301.
11. Strangert J., Campe T. // J. Mol. Struct. 2005. V. 734. P. 183.

12. *Freitas G., Gordiero M.* // J. Mol. Struct. (TEOCHEM). 1995. V. 335. P. 189.
13. *Родникова М.Н., Захарова Ю.А., Каюмова Д.Б., Солонина И.А.* // Журн. физ химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 594.
14. *Takamika T., Nakamizo A., Tabata M. et al.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. P. 143.
15. *Родникова М.Н., Чумаевский Н.А., Троицкий В.М., Каюмова Д.Б.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 947.
16. *Belonenko V.N., Troitsky V.M., Belyaev Yu.E. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2000. V. 32. P. 1203.
17. *Gutmann V.* The Donor–Acceptor Molecular Interactions. N.Y.: Plenum, 1978.
18. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. С. 514.
19. *Белоненко В.Н., Троицкий В.М., Беляев Ю.Э., Николашев В.Г.* // Патент РФ 2216007 14.08.2001.
20. *Троицкий В.М., Родникова М.Н., Валковская Т.М., Солонина И.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1593.

УДК 544.652+544.112

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НИТРИЛОВ РЯДА $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$

© 2010 г. Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев, И. О. Манюгин, А. Б. Зиновьева, И. Н. Коновалова, Н. В. Степанова

Мурманский государственный технический университет

E-mail: putincevnm@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 18.02.2010 г.

Произведен расчет характеристики поляризации пропионитрила при 20°C и определены значения деформационной молярной поляризации и диэлектрической проницаемости нитрилов ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Нитрилы – органические соединения, содержащие одну или несколько цианогрупп. Проанализируем значения $P_{M\text{деф}}^{\text{полн}}$ и ϵ_∞ нитрилов ряда $\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_2)_n$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Для этого произведем расчет характеристик поляризации пропионитрила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) при 20°C [1–3]:

$$P_M = (\epsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \left[\frac{p^2}{kT} L(x_F) \right], \quad (1)$$

$$L(x_F) \approx \frac{2U_{\text{вз}}}{2U_{\text{вз}} + RT} = \frac{2u_{\text{вз}}}{2u_{\text{вз}} + kT}, \quad (2)$$

$$N_A p F L(x_F) = 2U_{\text{вз}}, \quad (3)$$

$$N_A \alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}} F^2 = 2U_{\text{вз}}, \quad (4)$$

$$P_{M\text{деф}}^{\text{полн}} = (\epsilon_\infty - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}, \quad (5)$$

где ϵ_S – статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ – деформационная составляющая диэлектрической проницаемости, p – дипольный момент молекулы в среде, V_0 – молярный объем, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹, $L(x_F)$ – функция Ланжевена, F – величина напряженности локального электрического поля, $U_{\text{вз}}$ – внутренняя энергия взаимодействия, $P_{M\text{деф}}^{\text{полн}}$ – полная деформационная молярная поляризация, $\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$ – полная деформационная поляризуемость молекулы.

Расчет значений $P_{M\text{деф}}^{\text{полн}}$ и ϵ_∞ нитрилов произведем по данным пропионитрила, так как для этого вещества можно определить величину $U_{\text{вз}}$ при 20°C, а данные по ϵ_S при 20°C различных авторов не сильно отличаются друг от друга (27.7 [4], 27 [5], 28.86 [6]). Примем, что $\epsilon_S^{20} = 27.7$, так как это значение ближе к среднему из приведенных величин.

Величину энергии взаимодействия ($U_{\text{вз}}^{20} = 34350$ Дж/моль) при 20°C находим линейной интерполяцией по значениям $U_{\text{вз}}$ при 25°C

(33930 Дж/моль) [7] и при температуре кипения $\{U_{\text{вз}}(97.16^\circ\text{C}) \approx \Delta H_{\text{пар}} - RT_{\text{кип}} \approx 27880$ Дж/моль} [4]. Величина V_0 при $T = 293.15\text{K}$ равна 70.450×10^{-6} м³/моль [6]. Подставляя эти данные в (1)–(5), получаем: $L(x_F) = 0.96574$, $p = 10.766 \times 10^{-30}$ Кл, $\mu = 3.228$ D, $F = 1.10196 \times 10^{10}$ В/м, $\epsilon_\infty = 1.915$, $\alpha_{\text{деф}}^{20\text{полн}} = 947.573 \times 10^{-42}$ Кл м²/В, $P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}} = 64.447 \times 10^{-6}$ м³/моль.

Величина постоянного дипольного момента молекулы (μ) пропионитрила в газе по данным [8] равна 3.7 D, а по данным [4, 5] – 4.0 D. Расчетное значение дипольного момента молекулы в жидком состоянии при $T = 293.15$ K (3.228 D) меньше величины постоянного дипольного момента (μ) молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$.

Представим величину молярной поляризации пропионитрила в виде суммы молярных поляризаций связей

$$P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}} = 5P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}(\text{C}_{sp}^3-\text{H}) + P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}(\text{C}_{sp}^3-\text{C}_{sp}^3) + P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}(\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp}\equiv\text{N}_{sp}) = (\epsilon_\infty - 1)V_0$$

Значения $P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}$ связей C_{sp}^3-H и $(\text{C}_{sp}^3-\text{C}_{sp}^3)$ определим из значений полной молярной деформационной поляризации воды, метанола, 1,4-диоксана и 2,3-диметилбутана. Данные по воде и метанолу рассчитаны в [1–3], а значения $P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) и $P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}$ (C_6H_{14}) находились из формулы (5) по экспериментальным данным о диэлектрической проницаемости ϵ_∞^{20} [6] и V_0^{20} [6]. Значения $P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}$ связей C_{sp}^3-H и $\text{C}_{sp}^3-\text{C}_{sp}^3$ равны 4.185×10^{-6} и 13.248×10^{-6} м³/моль соответственно. Отсюда величина $P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}}$ группы связей $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp}\equiv\text{N}_{sp}$ в нитрилах при 20°C равна:

$$P_{M\text{деф}}^{20\text{полн}} \text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp}\equiv\text{N}_{sp} = 30.274 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Молярная деформационная поляризация нитрилов ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ может быть записана в виде ($\text{м}^3/\text{моль}$):

$$P_{\text{Мдеф}}^{20\text{полн}} = \{42.829 + (N_{\text{C}} - 2) \times 21.618\} \times 10^{-6}, \quad (6)$$

где $P_{\text{Мдеф}}^{20\text{полн}} = 42.829 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ – деформационная молярная поляризация ацетонитрила, а N_{C} – число атомов углерода в молекуле.

Ацетонитрил (CH_3CN). В предположении аддитивности деформационная молярная поляризация ацетонитрила $P_{\text{Мдеф}}^{\text{полн}}$ равна:

$$\begin{aligned} P_{\text{Мдеф}}^{20\text{полн}} &= 3P_{\text{Мдеф}}^{20\text{полн}}(\text{C}_{\text{sp}}^3-\text{H}) + P_{\text{Мдеф}}^{20\text{полн}}\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}}\equiv\text{N}_{\text{sp}} = \\ &= (\epsilon_{\infty} - 1)V_0 = 42.829 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Значения V_0 и ϵ_{S}^{20} : $V_0^{20} = 52.246 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ [6], $\epsilon_{\text{S}}^{20} = 36.76$ [6, 9]. Из выражения (6) при $P_{\text{Мдеф}}^{20\text{полн}} = 42.829 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ и $V_0^{20} = 52.246 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, получаем: $\epsilon_{\infty}^{20} = 1.820$.

На рис. 1, 2 представлена графическая зависимость $\epsilon'' = f(\epsilon')$ ацетонитрила, из которой видно, что $\epsilon_{\infty}^{20} \approx 2$. Из аналогичных зависимостей пропионитрила и валеронитрила [6] также следует, что значения ϵ_{∞}^{20} этих веществ приблизительно равны 2.

Справочные данные ϵ_{∞}^{25} ацетонитрила, определенные экстраполяцией экспериментальной зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$, равны: $\epsilon_{\infty}^{25} = 3.51$ (0–89 ГГц) [11], $\epsilon_{\infty 1}^{25} = 4.00$ (0.9–40 ГГц) и $\epsilon_{\infty 2}^{25} = 2.26$ (0.9–89 ГГц) [12]. В [9] экстраполяция экспериментальной зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ для ϵ_{∞}^{20} дает: 2.18 (уравнение Дебая); 2.30 (уравнение Дэвидсона–Коула) и 2.20 (уравнение Диссадо–Хилла). Величина ϵ_{∞}^{20} , найденная в [9] из соотношения Клаузиуса–Моссотти с использованием молярных рефракций химических связей по Левину, равна 1.82.

Величина ϵ_{∞}^{20} ацетонитрила, рассчитанная в настоящей работе (1.820), меньше значения $\epsilon_{\infty 2}^{25} = 2.26$ [12]. Этот факт свидетельствует о том, что у нитрилов имеется третья область дисперсии, которая, как и у метанола (рис. 3) [12], представлена в виде малой полуокружности на левом краю зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$. Это предположение подтверждается видом графической экстраполяции зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$, изображенной на рис. 2, которая, по-видимому, как и в метаноле, представляет собой результат наложения трех областей дисперсии Дебая [12]. Из рис. 2 можно видеть, что значение ϵ_{∞}^{20} ацетонитрила практически совпадает с величиной $(n_{\text{D}}^{20})^2 = 1.80660$ (таблица).

Из выражения (6) найдем значения ϵ_{∞} нитрилов ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$: $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ (бутиронитрил), $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ (валеронитрил), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CN}$ (капрононит-

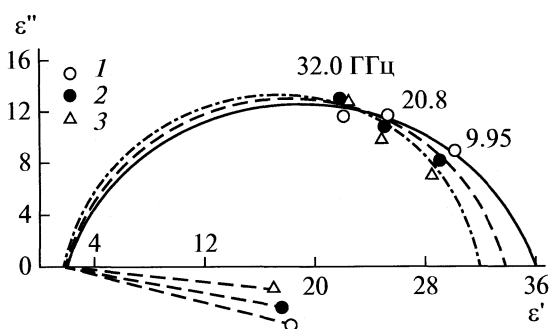


Рис. 1. Зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ для ацетонитрила при 30°C и 9.95 ГГц (1), 40°C и 20.8 ГГц (2), 50°C и 32.0 ГГц (3) [6].

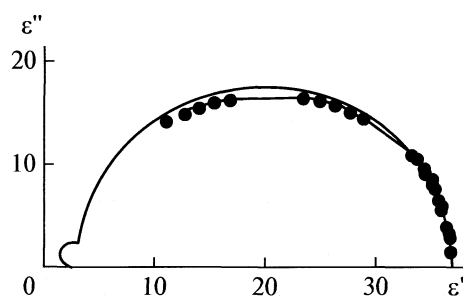


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ для ацетонитрила. Точки – эксперимент при 20°C, линия – расчет при 25°C [10].

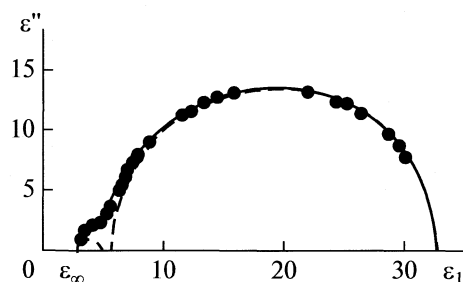


Рис. 3. Зависимость $\epsilon'' = f(\epsilon')$ метанола при 298.15 К [12].

рил), $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CN}$ (каприлонитрил) и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CN}$ (стearонитрил). Значения характеристик поляризации нитрилов сведем в таблицу. Из таблицы видно, что с ростом числа атомов углерода в молекулах нитрилов ряда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ значения ϵ_{S}^{20} уменьшаются, а ϵ_{∞}^{20} , $(n_{\text{D}}^{20})^2$ и $\epsilon_{\infty}^{20}/(n_{\text{D}}^{20})^2$ – увеличиваются.

Справочное значение ϵ_{∞} валеронитрила (1.93) [6] при температурах 30, 40 и 50°C может рассматриваться в качестве приближенного значения ϵ_{∞}^{20} , так как в данном случае не приводится зависимость ϵ_{∞} от температуры (из-за невысокой “разре-

Значения характеристик поляризации нитрилов ($P_{M,деф}^{20полн} \times 10^6$ и $V_0 \times 10^{-6}$, м³/моль)

Формула	$P_{M,деф}^{20полн}$	V_0 [б]	ϵ_s^{20} [б]	ϵ_∞^{20} (расч.)	$(n_D^{20})^2$ [б]	$\epsilon_\infty^{20} / (n_D^{20})^2$
CH ₃ CN	42.829	52.246	36.76	1.820	1.80660	1.0074
C ₂ H ₅ CN	64.447	70.450	27.7 [4]	1.915	1.86541	1.0266
C ₃ H ₇ CN	86.065	87.354	24.73	1.985	1.91490	1.0366
C ₄ H ₉ CN	107.683	104.570	20.14	2.030	1.95189	1.0400
C ₅ H ₁₁ CN	129.301	120.666	17.70	2.072	1.97937	1.0468
C ₇ H ₁₅ CN	172.537	153.919	—	2.121	2.01697	1.0516
C ₁₇ H ₃₅ CN	388.717	—	—	—	—	—

шающей способности” метода определения ϵ_∞).

Значение ϵ_∞^{20} валеронитрила, найденное в настоящей работе (2.030), отличается от справочного на 5%, что в принципе находится в пределах погрешности “экспериментального” метода определения ϵ_∞ .

Хорошее согласие “экспериментального” и расчетного значений ϵ_∞ валеронитрила позволяет считать, что значения высокочастотной диэлектрической проницаемости нитрилов ряда CH₃(CH₂)_nCN, а также величина молярной деформационной поляризации $P_{M,деф}^{20полн}$ ($C_{sp3} - C_{sp} \equiv N_{sp}$) определены достаточно надежно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 667.
2. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 660.
3. Путинцев Д.Н., Путинцев Н.М. // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1474.
4. Справочник химика: Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / 3-е изд., испр. Л.: Химия. Ленингр. отд-е, 1971. Т. 1. 1070 с.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
6. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. Справочник. М.: Изд.-во МАИ, 1999. 856 с.
7. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Изд.-во НГУ, 1968. 387 с.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
9. Усачева Т.М., Лифанов Н.В., Журавлев В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1962.
10. Лященко А.К., Новскова Т.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 11. С. 1949.
11. Castner E.W., Maroncelli M. // J. Mol. Liquids. 1998. 77. P. 1.
12. Barthel J., Buchner R. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 10. P. 1473.

ЮРИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ ПАПУЛОВ (к 75-летию со дня рождения)

4 июня 2010 г. исполнилось 75 лет со дня рождения заведующего кафедрой физической химии Тверского университета, доктора химических наук, профессора Ю.Г. Папулова.

Ю.Г. Папулов родился 4 июня 1935 г. в г. Троицке Челябинской области. В 1953 г. окончил с серебряной медалью школу № 1 в г. Ирбите Свердловской области и поступил на химический факультет МГУ. В 1958 г. он окончил химфак МГУ, в 1961 г. — аспирантуру МГУ. Защитил кандидатскую диссертацию. В 1961–1963 гг. он — старший научный сотрудник и начальник физико-химической лаборатории ВНИИ синтетических волокон (г. Калинин) в период ее организации и становления, в 1963 г. стал доцентом кафедры физики, а затем химии Калининского государственного педагогического института; в 1969 г. (в неполные 34 года) защитил докторскую диссертацию. После преобразования института в университет по инициативе Ю.Г. Папулова создана кафедра физической химии (1973), которую он возглавляет уже более 37 лет.

Ю.Г. Папулов — автор (и соавтор) около 400 научных работ, в том числе 25 монографий и учебных пособий по расчетным методам исследования, теории групп и теории графов в химии, конформационному анализу и компьютерному моделированию, выполняемых в рамках различных программ и грантов. Им разработаны:

1) методы генерирования и систематизации изомеров замещения молекулярных полиэдров (по вершинам, ребрам и граням) на основе теории перечисления графов, алгоритмы решения комбинаторных и теоретико-графовых задач, возникающих в ходе сбора и обработки информации по структуре и свойствам веществ;

2) феноменологические методы расчета и прогнозирования физико-химических свойств веществ, позволяющих выбирать из многих (еще не изученных и даже не полученных) соединений те, которые (согласно прогнозу) удовлетворяют поставленным требованиям (совместно с В.М. Смоляковым и М.Г. Виноградовой);

3) методы молекулярной механики и конформационной статистики, а также методы прямого компьютерного моделирования (Монте-Карло, молекулярной и стохастической динамики) для исследования сложных полимерных систем (совместно с П.Г. Халатуром).



На конференциях в разных странах Ю.Г. Папулов сделал более 100 докладов. Он — ответственный редактор межвузовских научных сборников: “Свойства веществ и строение молекул”, “Расчетные методы в физической химии” и пр.; за последнее время — журнала “Вестник ТвГУ. Сер. Химия”.

На высоком научном уровне Ю.Г. Папулов читает лекции по квантовой химии и строению вещества, а также спецкурсы. Им подготовлено 20 кандидатов наук; семь его учеников (П.Г. Халатур, П.П. Исаев, В.М. Смоляков, Л.Ю. Васильева, Г.А. Исаева, М.Г. Виноградова, А.В. Березкин) стали докторами наук. Сложившийся на кафедре творческий коллектив расценивается специалистами как *научная школа*, хорошо известная у нас в стране и мире.

Ю.Г. Папулов — председатель диссертационного совета Д 212.263.02 по физической химии (химические и физико-математические науки) в

Тверском университете, член ряда экспертных советов (Москва, Тверь) и т.д. Был членом УМО университетов России по химии, депутатом Тверского городского совета. Входит в состав Тверского городского клуба краеведов. Имеет труды по краеведческой тематике; занимается исследованием жизни и деятельности ученых, связанных с Тверским краем (А.А. Воскресенский, Д.И. Менделеев, В.И. Вернадский и др.). Он – председатель Оргкомитета Региональных Менделеевских чтений (г. Удомля Тверской обл.).

Ю.Г. Папулов избран действительным членом (академиком) Петровской академии наук и искусств (ПАНИ) в 1994 г. и Российской академии естествознания (РАЕ) в 2005 г., членом Нью-Йоркской академии наук (1995); включен в международные биографические справочники.

Ю.Г. Папулов – заслуженный деятель науки РФ (1994), соросовский профессор (1997, 1998),

был удостоен государственной научной стипендии для ведущих ученых России (1994–2003), почетный профессор ТвГУ (2004), награжден нагрудным знаком “Почетный работник высшего профессионального образования РФ” (2004), лауреат премии им. Д.И. Менделеева (2005), присуждаемой ПАНИ. Ю.Г. Папулов имеет диплом РАЕ “Золотая кафедра России” (2008), почетное звание РАЕ “Основатель научной школы” (2008), награжден нагрудным знаком “За заслуги в развитии Тверского государственного университета” (2009).

50 лет назад вышла первая работа Ю.Г. Папулова на страницах “Журнала физической химия”, с тех пор он – постоянный автор нашего журнала.

Коллеги, ученики, редколлегия и редакция “Журнала физической химии” сердечно поздравляют Юрия Григорьевича и желают здоровья и творческих успехов.

Памяти В.М. ЖУЛИНА

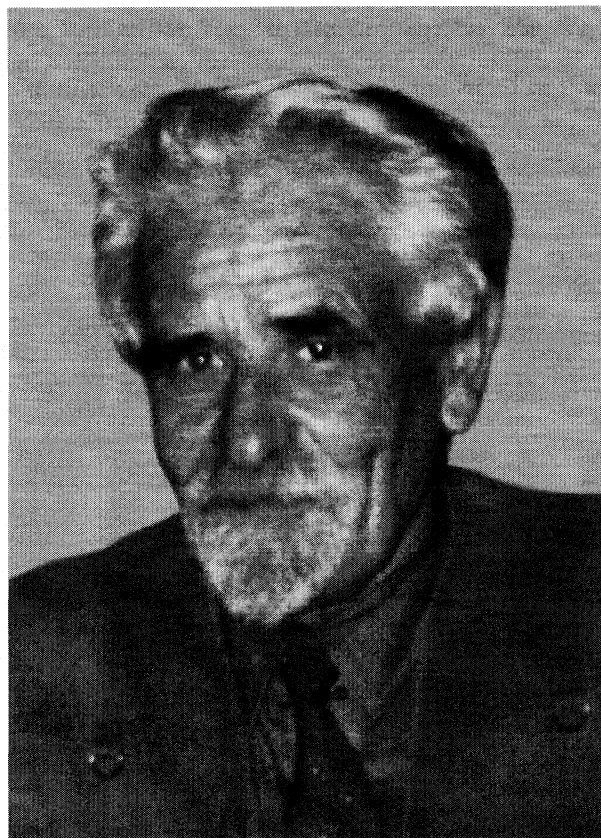
27 августа 2010 г. исполнилось бы 80 лет со дня рождения заслуженного деятеля науки Российской Федерации, доктора химических наук, профессора Виктора Михайловича Жулина (27.08.1930–3.08.2003). Он был выдающимся ученым в области физической органической химии.

В.М. Жулин родился в крестьянской семье в деревне Бежаново Горьковской области. В 1953 г. он закончил с отличием Горьковский государственный университет. Практически весь трудовой стаж В.М. Жулина – 50 лет, с 1 октября 1953 г. и до последних дней жизни, связан с работой в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, где он прошел путь от аспиранта до заведующего лабораторией и заместителя директора.

В.М. Жулин внес значительный вклад в развитие химической кинетики обратимых и необратимых реакций органических, кремнийорганических и гетероциклических соединений в условиях высоких и сверхвысоких давлений. Бесспорны его достижения в теории и практике органического синтеза с применением высокого давления, в химии высокомолекулярных соединений.

В работах В.М. Жулина большое внимание уделено роли динамических свойств жидкости как среды реакции. Хорошо известна его концепция влияния вязкости и предкристаллизационного состояния среды на направление и скорость химической реакции. Его научной школой доказано, что в области фазового перехода жидкость – твердая фаза при высоких давлениях возможно сильное смещение равновесия, позволяющее осуществлять синтез структур, практически не образующихся в других условиях, например, стереорегулярных ди- и полисахаридов, полибутиролактона, полихлорбутадиенов и др.

В списке научных трудов В.М. Жулина около 250 публикаций и 30 авторских свидетельств. Известность В.М. Жулина среди иностранных коллег связана не только с интересными результатами его исследований в области химии высоких давлений, но и с безупречным знанием английского языка, по заказу иностранных издательств он подготовил ряд блестящих обзоров, которые до сих пор цитируются в международной научной периодике. Плодотворной была научно-организационная и педагогическая деятельность В.М. Жулина. Долгие годы он был членом Ученого и специализированных советов, председателем Секции физико-органической химии Ученого со-



вета ИОХ РАН, с 1990 г. являлся членом редколлегии “Журнала физической химии”. В.М. Жулин подготовил более 20 кандидатов наук, некоторые из них стали докторами наук. Его ученики в настоящее время продолжают заниматься научной и преподавательской деятельностью в Канаде, США, в академических институтах и вузах нашей страны. Большой вклад В.М. Жулина в химическую науку и подготовку научных кадров был отмечен орденами Знак Почета и Дружбы Народов.

Виктор Михайлович обладал энциклопедическими знаниями и креативным образом мышления, не отметал, а тщательно проверял компьютерными расчетами и экспериментами, казалось бы, “безумные” идеи и неожиданные артефакты.

Коллеги, ученики и друзья отмечают исключительную порядочность, доброту и необычайную обаятельность Виктора Михайловича. Не только своей увлеченностью наукой, но и своим внимательным отношением к людям, готовностью оказать поддержку, прийти на помощь в трудную ми-

нута Виктор Михайлович снискал любовь и глубокое уважение всех, кому посчастливилось с ним работать и общаться. Он, например, не побоялся поддержать своего аспиранта О.Б. Рудакова, который попал на службу в ряды Советской Армии, стал публично критиковать “дедовщину” и некоторые неприглядные стороны советской действительности. В настоящее время О.Б. Рудаков — доктор химических наук, специалист в области физической химии и хроматографии, декан в одном из вузов г. Воронежа. А скольким талантливым молодым ученым из глубинки он помог

трудоустроиться в ИОХ РАН и других академических институтах Москвы... Можно привести еще множество примеров гражданской позиции и человеческих добродетелей В.М. Жулина.

Светлая память о Викторе Михайловиче Жулине — крупном ученом, учителе и гражданине навсегда останется в наших сердцах.

*Коллеги, друзья, ученики,
редколлегия и редакция
“Журнала физической химии”*