

Том 83, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2009



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 5 2009 Май

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. Ягодковский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2009 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 5, 2009

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Объемные свойства системы вода–диметилсульфоксид при 278–323.15 К и атмосферном давлении

Г. И. Егоров, Д. М. Макаров 805

Структура, нестехиометрия и термодинамические характеристики кислорода в феррите стронция $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, допированном ниобием

*П. В. Аникина, А. А. Марков, М. В. Патракеев,
И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников* 811

Термодинамика испарения системы $\text{NaI}-\text{PrI}_3$

В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, Т. Маркус 818

Стандартные энтальпии образования смешанных оксидов сурьмы и висмута

*Н. А. Грибченкова, А. В. Стеблевский, Л. Л. Мешков,
А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан* 826

Термохимия и кинетика комплексообразования порфиринов с неплоской структурой макроцикла

Д. Б. Березин, М. Б. Березин 830

Фазовые равновесия в системе тиомочевина–бензол

Г. Н. Чехова, Т. Я. Арапова, Ю. В. Шубин, Д. В. Пинаков 837

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика окисления оксиэтилированных изонилфенолов под действием пероксида водорода в присутствии неорганических солей

Ю. Н. Козырева, И. Н. Заздравных, Н. А. Глухарева, О. Е. Лебедева 843

Дегидрирование циклогексана на промышленном платиновом катализаторе АП-64, подвергнутому плазмохимической обработке

*В. Д. Ягодовский, З. В. Псху, Н. Ю. Исаева, Т. В. Ягодовская,
Р. А. Кифяк, К. С. Беляева* 847

Кинетика окислительного алкоголиза фосфида цинка в присутствии кислорода и смешанного катализатора FeCl_3-I_2 в растворе бутанола

Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева 852

Влияние механической активации и природы носителя на структурные и диффузионные свойства цеолитсодержащих катализаторов

*Л. М. Коваль, Ю. И. Гойворонская, М. Н. Потуданская,
Г. С. Боженкова, Е. А. Паукинтис* 856

Окислительная деструкция лигнина при озонировании древесины

Н. А. Мамлеева, С. А. Аутлов, А. В. Фионов, Н. Г. Базарнова, В. В. Лунин 860

О возможности отрыва атомарного водорода при захвате электрона брэнстедовским центром в цеолитах

М. Н. Михайлов, Н. Д. Чувылкин, И. В. Мишин, Л. М. Кустов 868

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

pVT-Свойства и фазовые равновесия в бинарной системе *n*-пентан + вода

С. М. Расулов, А. Р. Расулов 873

Влияние природы фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации янтарной кислоты

Т. Д. Орлова, С. А. Бычкова, П. В. Яшков 877

Расчет структурных параметров водных растворов пропанола по методу Монте-Карло <i>А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин</i>	880
Study of Temperature Effect on Uni-Univalent and Uni-Bivalent Ion Exchange Reaction <i>R. S. Lokhande and S. A. Parab</i>	889
Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов <i>В. М. Раева, С. К. Ключиков, А. К. Фролкова, Л. А. Серафимов</i>	893
Физико-химические свойства комплексонов – производных тетрапиридилпорфина <i>Н. М. Березина, М. И. Базанов, А. С. Семейкин, М. Б. Березин</i>	903

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Оптические свойства молекул и хромогенных агрегатов ксантеновых красителей <i>Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов</i>	911
Стационарные состояния и диссоциация радикала H ₃ O в кластерах воды <i>С. К. Чулков, Н. Ф. Степанов, Ю. В. Новаковская</i>	918
Maximizing the Solar Energy Storage of Di-Substituted Norbornadiene–Quadricyclane System Through Electronic Effects <i>E. Vessally</i>	930

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Ионный обмен H ⁺ –Cu ²⁺ на нанокompозите Cu ⁰ -сульфокатионообменник КУ-23 в растворах с различным значением рН <i>Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко</i>	934
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Термическое уравнение сорбции аммиака ацетатом целлюлозы <i>И. В. Воротынцева, Т. В. Гамаюнова</i>	939
Сорбция воды на кристаллических калекс[4]аренах <i>О. В. Суков, М. И. Воронова</i>	943
Динамика восстановительной сорбции кислорода зернистым слоем электроноинообменника с различной дисперсностью меди <i>Д. В. Конев, Т. А. Кравченко, А. И. Калинин, Е. С. Киприянова</i>	948
Кислородная нестехиометрия, термодинамические и структурные свойства двойных перовскитов PrBaCo _{2-x} Cu _x O _{5+δ} <i>А. Ю. Сунцов, И. А. Леонидов, А. А. Марков, М. В. Патракеев, Я. Н. Блиновсков, В. Л. Кожевников</i>	954
Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности <i>Д. В. Овсянникова, Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменов, С. И. Карпов</i>	961
Динамика сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами <i>А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир</i>	967

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние химической модификации на газохроматографические свойства полимерных сорбентов полисорба-1, хайсепа Q и диатомитового носителя хромосорба Р NAW <i>Е. Ю. Яковлева, В. Ю. Белоцерковская, В. П. Фадеева, Г. С. Литвак, Е. А. Паукитис, Д. Э. Бабушкин</i>	972
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Роль размерного фактора в электронных и пробойных процессах при барьерном электрическом разряде в дисперсной системе

М. М. Алиев, Е. А. Зеленкова

978

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохромные свойства систем индолиновые спирооксазины–термопластические полимеры, полученных методом сверхкритической флюидной импрегнации

*Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева, А. В. Котова, В. Т. Шаикова,
Б. И. Западский, Н. Л. Зайченко, Л. С. Кольцова, А. И. Шиенок,
П. С. Тимашев, В. Н. Баграташвили*

985

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Стандартные энтальпии сгорания и образования кобальтового комплекса тетраакс(4-метоксифенил)порфина в кристаллическом состоянии

Р. П. Тарасов, А. В. Волков, М. И. Базанов, А. С. Семейкин

993

ДИСКУССИИ

О колебательном характере процесса сорбции аминокислот на катионитах

М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, А. В. Пастухов, В. А. Даванков

996

К сведению читателей и авторов

1000

Сдано в набор 17.11.2008 г.

Подписано к печати 06.03.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 7.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.9

Бум. л. 12.5

Тираж 294 экз.

Зак. 200

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1+536.412+531.756

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД
ПРИ 278–323.15 К И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2009 г. Г. И. Егоров, Д. М. Макаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gie@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.09.2007 г.

В интервале температур 278–323.15 К во всей области составов при атмосферном давлении измерены плотности смеси вода–диметилсульфоксид (ДМСО) и рассчитаны парциальные мольные объемы воды и диметилсульфоксида, коэффициенты объемного термического расширения смеси, парциальные мольные коэффициенты объемного расширения компонентов. Установлено, что зависимости плотности смеси от состава при всех температурах проходят через максимум при $x \sim 0.6$ (x – мольная доля диметилсульфоксида). Показано, что зависимости парциальных мольных объемов воды и ДМСО от состава также проходят через экстремумы.

Отличия взаимодействия между молекулами воды, молекулами неэлектролита, молекулами неэлектролита и воды заметно проявляются на объемных свойствах, которые являются важным источником характеристик взаимодействия между компонентами в растворе. Появление в структуре воды молекул неэлектролита, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), способных к гидрофобным и гидрофильным взаимодействиям, вызывает перераспределение в объеме сетки водородных связей, что приводит к изменению упаковки раствора, изменению энергии межмолекулярных связей. Функциональная группа диметилсульфоксида $>S=O$ может формировать водородные связи с водой, в то время как две CH_3 -группы ДМСО ответственны за проявление гидрофобного эффекта. Следует ожидать, что сильное проявление гидрофобного эффекта в водной смеси будет также свидетельствовать и о усилении связи $>S=O \cdots H-O$. Очевидная сильная связь между молекулами диметилсульфоксида проявляется в том, что он склонен к самоассоциации [1, 2], имеет относительно высокую температуру замерзания ($T_{пл} = 291.60$ К) и ограниченную растворимость в воде ниже этой температуры [3, 4]. ДМСО, не обладает трехмерной сеткой [5], но у него можно предполагать наличие слабой Н-связи. Кроме того, молекула ДМСО, имея в своем составе CH_3 -группы, способна усиливать в смеси вода–ДМСО и сольвофобные взаимодействия [6–8], т.е. приводить к усилению взаимодействия между молекулами ДМСО.

Ранее плотность системы вода–ДМСО была измерена многими авторами [4, 9–22], измерения были проведены в основном при температуре выше 293.15 К, неисследованными до сих пор остаются области состава при температуре близкой к температуре максимальной плотности воды. Ре-

зультаты dilatометрических исследований смеси вода–ДМСО (мас. доли неэлектролита равной до 0.2515) до 243 К в работе [23] представлены, к сожалению, только графически. *A priori* следует ожидать, что при более низкой температуре структурные особенности в смеси будут проявляться рельефнее.

В данной работе приводятся результаты измерений плотности системы вода – диметилсульфоксид при атмосферном давлении (1.01 бар) в интервале температур 278–323.15 К (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, 323.15) во всей области составов (до 29 смесей).

Диметилсульфоксид марки “х.ч.” тщательно очищали по методикам [24, 25] и хранили под вакуумом. Содержание воды в перегнанном растворителе определяли по методу Фишера, и оно не превышало 0.04 мас. % (или 0.0001 мол. доли). Смеси готовили гравиметрическим способом, их приготовление и измерение плотности растворов осуществляли без контакта раствора с атмосферным воздухом.

Измерения плотностей индивидуальных растворителей и их смесей проводили с помощью вибрационного плотномера Anton Paar DMA-4500 без контакта с атмосферным воздухом. Перед каждым экспериментом плотномер калибровали бидистиллированной водой и сухим воздухом. Погрешность в приготовлении смесей не превышала 2×10^{-5} мол. доли, погрешность измерения температуры – 0.01 К, воспроизводимость измерений плотности составляла 1×10^{-5} г/см³.

Полученные значения плотности (ρ) системы вода – ДМСО представлены в табл. 1. Сравнение полученных величин плотности смеси, с приведенными в таблице с данными других авторов [9–22] удовлетворительное, отклонение находится в

Таблица 1. Плотности ρ (г/см³) смеси вода–ДМСО при различных температурах и атмосферном давлении (x – мольная доля ДМСО)

x	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	323.15 K
0.0000	0.999964	0.999099	0.997043	0.994029	0.988030
0.0119	1.00690	1.00561	1.00322	0.99996	0.99360
0.0248	1.01428	1.01248	1.00971	1.00613	0.99941
0.0367	1.02089	1.01862	1.01547	1.01156	1.00448
0.0496	1.02782	1.02503	1.02145	1.01724	1.00973
0.0624	1.03440	1.03113	1.02718	1.02263	1.01464
0.0743	1.04020	1.03651	1.03220	1.02733	1.01902
0.0871	1.04630	1.04217	1.03750	1.03231	1.02354
0.0990	1.05159	1.04711	1.04209	1.03666	1.02752
0.1483	1.07095	1.06510	1.05887	1.05229	1.04188
0.1851	1.08206	1.07547	1.06865	1.06150	1.05028
0.1975	1.08540	1.07863	1.07163	1.06433	1.05283
0.2466	1.09627	1.08882	1.08115	1.07322	1.06099
0.2955	1.10388	1.09599	1.08793	1.07962	1.06682
0.3248	1.10718	1.09906	1.09081	1.08239	1.06932
0.3931	1.11224	1.10376	1.09515	1.08634	1.07287
0.4901	1.11569	1.10686	1.09794	1.08889	1.07502
0.5867	1.11746	1.10820	1.09893	1.08956	1.07531
0.6828	1.11745	1.10798	1.09844	1.08887	1.07442
0.7784		1.10724	1.09753	1.08779	1.07311
0.8686		1.10649	1.09662	1.08674	1.07188
0.9210			1.09600	1.08605	1.07108
0.9683			1.09559	1.08557	1.07056
0.9799			1.09548 1.09048 ^a	1.08544 1.08044 ^b	1.07042
0.9914			1.09535	1.08532	1.07026
0.9938			1.09533	1.08529	1.07023
0.9958			1.09531	1.08527	1.07021
0.9971			1.09530	1.08526	1.07019
1.0000			1.09528 1.09028 ^a 1.0960 [14] 1.09637 [17] 1.09629 [19] 1.0956 [21]	1.08524 1.08023 ^b 1.0847 [15] 1.08647 [17] 1.08641 [19] 1.0870 [20] 1.0856 [21]	1.07017 1.0698 [15] 1.07159 [17] 1.06062 [22]

^a – Наши данные при 303.15 K; ^b – при 313.15 K.

пределах описанных погрешностей, и в табл. 1 для сравнения не приведены в связи с несовпадением составов. Разброс полученных величин плотностей ДМСО с представленными литературными данными обусловлен только чистотой используемого растворителя. Как известно, ДМСО высокой

чистоты является чрезвычайно гигроскопичным растворителем [25], примеси воды в нем в очень малых количествах заметно увеличивает плотность растворителя. По-видимому, только чистотой ДМСО следует объяснить результаты измерений авторов работы [18], которые исследовали

систему вода–ДМСО во всем интервале составов при 288.15 К, что является ниже температуры за- мерзания ДМСО.

Парциальные мольные объемы компонентов \bar{V}_1 и \bar{V}_2 находили по уравнениям

$$\bar{V}_1 = V_m - x(\partial V_m / \partial x)_{p,T}, \quad (1)$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - x)(\partial V_m / \partial x)_{p,T}, \quad (2)$$

где x – мольная доля ДМСО, (здесь и далее индекс 1 – вода, индекс 2 – ДМСО). Величины $(\partial V_m / \partial x)_{p,T}$ находили путем описания зависимости $V_m = f(x)$ полиномом шестой степени с последующим дифференцированием.

Парциальные мольные объемы воды \bar{V}_1^∞ и ДМСО \bar{V}_2^∞ при бесконечном разбавлении были найдены линейной экстраполяцией соответствующих кажущихся мольных объемов, рассчитанных по уравнениям

$$V_{\phi 1} = (V_m - xV_2^\circ) / (1 - x), \quad (3)$$

$$V_{\phi 2} = (V_m - (1 - x)V_1^\circ) / x. \quad (4)$$

Экстраполяция $V_{\phi 1}$ к $x \rightarrow 1$ приводит к иско- мой величине \bar{V}_1^∞ и экстраполяция $V_{\phi 2}$ к $x \rightarrow 0$ – к величине \bar{V}_2^∞ .

Коэффициент объемного термического рас- ширения α смеси находили по выражению

$$\begin{aligned} \alpha &= 1/v(\partial v / \partial T)_{p,x} = -\rho(\partial \rho / \partial T)_{p,x} = \\ &= -(\partial \ln \rho / \partial T)_{p,x}, \end{aligned} \quad (5)$$

где величины $(\partial \rho / \partial T)_{p,x}$ находили описанием зави- симости $\rho = f(T)_{p,x}$ полиномом третьей степени с последующим его дифференцированием.

Парциальный молярный коэффициент объем- ного термического расширения воды $\bar{\alpha}_1$ и парци- альный молярный коэффициент объемного тер- мического расширения ДМСО $\bar{\alpha}_2$ находили по уравнениям

$$\bar{\alpha}_1 = 1/\bar{V}_1(\partial \bar{V}_1 / \partial T)_{p,x}, \quad (6)$$

$$\bar{\alpha}_2 = 1/\bar{V}_2(\partial \bar{V}_2 / \partial T)_{p,x}. \quad (7)$$

Рассчитанные величины – парциальные моль- ные объемы компонентов, коэффициенты объем- ного термического расширения – для двух темпе- ратур 278.15 и 288.15 К (не исследованных ранее) представлены в табл. 2. Сравнение полученных в данной работе и литературных температурных зави- симостей предельных парциальных мольных объемов воды (\bar{V}_1^∞) и ДМСО (\bar{V}_2^∞) от температу- ры приведено на рис. 1.

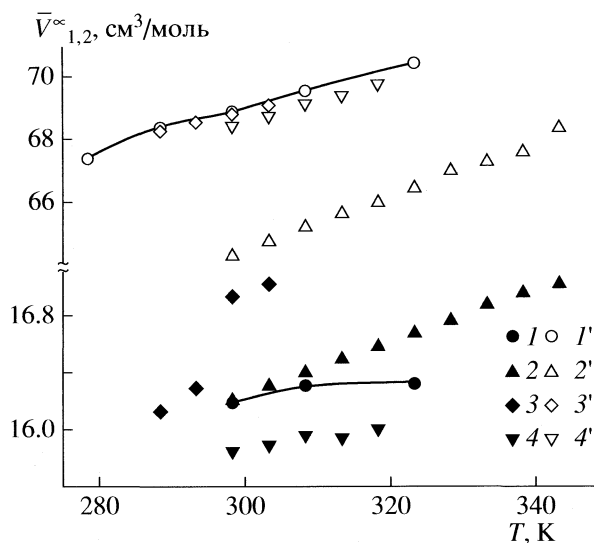


Рис. 1. Зависимости парциальных мольных объемов воды (1–4) и ДМСО (1'–4') от температуры в смеси во- да–ДМСО при атмосферном давлении; 1, 1' – наши данные, 2, 2' – данные [17], 3, 3' – [18], 4, 4' – [19].

Образование любой бинарной смеси сопро- вождается многими сопутствующими процессами, таких как разрушение структуры и разрыв связей в каждом индивидуальном растворителе, так формированием новой структуры и образова- нием новых связей в смеси. Изменение объемных свойств в такой системе характеризует суммар- ный итог всех этих взаимодействий. Как видно из приведенных данных в табл. 1, зависимости плот- ности системы вода – ДМСО от состава резко увеличиваются с ростом концентрации ДМСО в смеси при малых концентрациях неэлектролита и проходят через максимум при всех температурах при составе $x \approx 0.6$. Наличие максимума на зависи- мости $\rho = f(x)$ свидетельствует о более сильных взаимодействиях между молекулами воды и ДМСО, чем взаимодействия вода–вода [26]. Ста- билизация структуры смеси при определенном составе, и вызванный этим явлением скачок в термодинамических свойствах часто в литературе трактуется образованием комплексов.

В [9, 27–31] сделаны предположения об обра- зовании в смеси вода–ДМСО комплексов состава 3:1 и 2:1. До настоящего времени определенно трудно сделать заключение о природе проявлен- ный максимума на зависимости плотности от со- става, – связан ли он с формированием вышеупо- мянутых комплексов. Хотя данные вязкости и вре- мени диэлектрической релаксация [32–38] также показывают максимум при $x \approx 0.33$, и это можно принять как свидетельство существования ком- плекса 2:1. Но выводы спектроскопических иссле- дований в инфракрасной области [39, 40] и спек- тров комбинационного рассеяния [27, 41] не под-

Таблица 2. Парциальные мольные объемы воды (\bar{V}_1 , см³/моль) и ДМСО (\bar{V}_2 , см³/моль), коэффициенты объемного термического расширения (α) смеси вода–ДМСО при 278.15 и 288.15 К и атмосферном давлении (x – мольная доля ДМСО)

x	\bar{V}_1	\bar{V}_2	$\alpha \times 10^4$, 1/К	\bar{V}_1	\bar{V}_2	$\alpha \times 10^4$, 1/К
	278.15 К			288.15 К		
0.0000	18.02	67.38	0.22 0.16 [46]	18.03	68.39	1.49 1.51 [46]
0.0119	18.02	66.96	0.72	18.03	67.91	1.85
0.0248	18.03	66.60	1.28	18.04	67.49	2.27
0.0367	18.04	66.33	1.76	18.05	67.19	2.68
0.0496	18.04	66.11	2.35	18.06	66.94	3.11
0.0624	18.05	65.95	2.85	18.07	66.77	3.50
0.0743	18.06	65.86	3.25	18.08	66.67	3.86
0.0871	18.06	65.81	3.69	18.08	66.61	4.22
0.0990	18.06	65.80	4.05	18.08	66.61	4.53
0.1483	18.02	66.10	5.27	18.04	66.90	5.68
0.1851	17.93	66.55	5.96	17.96	67.33	6.24
0.1975	17.89	66.73	6.12	17.92	67.49	6.38
0.2466	17.68	67.46	6.67	17.72	68.16	6.95
0.2955	17.42	68.15	7.04	17.49	68.79	7.28
0.3248	17.26	68.52	7.29	17.34	69.12	7.44
0.3931	16.91	69.15	7.54	17.01	69.72	7.75
0.4901	16.61	69.54	7.88	16.65	70.20	8.01
0.5867	16.47	69.67	8.28	16.38	70.41	8.36
0.6828	15.76	70.08	8.45	16.18	70.55	8.58
0.7784	–	–	–	16.09	70.61	8.75
0.8686	–	–	–	16.62	70.56	8.92

держивают эти заключения. Проведенные исследования фазовых диаграмм [3], указали присутствие в системе вода–ДМСО двух комплексов состава 3:1 и 2:1. В пользу существования комплексов состава 2:1 сделано в работе [42] исследованиями диэлектрической спектроскопии переохлажденных водных растворов ДМСО.

Из приведенных данных следует, что уменьшение удельного объема смеси вода–ДМСО в точке ее минимума по сравнению с удельным объемом воды велико (при 278.15К уменьшение 10.5%, при 323.15К – 8.11%), и это изменение вызвано процессами “внедрения” CH_3 -групп молекулы ДМСО в пустоты структуры воды. Данный механизм приводит к стабилизации структуры смеси, а это в свою очередь приводит к увеличению числа “размещаемых” CH_3 -групп в пустоты. Уменьшение объема системы определяется как количеством внедряемых CH_3 -групп, так и степенью внедрения (в геометрическом понятии) углеводородных радикалов в пустоты. И эта убыль объема в образовавшейся смеси, заметно превос-

ходит увеличение объема за счет вытесняемых свободных молекул воды, несвязанных в каркасе тетраэдрической структуры воды [43, 44].

Концентрационные зависимости парциальных мольных объемов воды \bar{V}_1 (табл. 2) проходят через небольшой максимум в области малых составов ДМСО ($x \approx 0.08$). Увеличение парциального мольного объема воды при малых добавках ДМСО свидетельствует, что парциальный мольный объем воды в такой смеси занимает больший объем, чем собственный в индивидуальном растворителе, и это увеличение является результатом за счет прибыли вытесненных молекул воды, не связанных в каркас структуры воды. Концентрационные зависимости парциальных мольных объемов ДМСО в смеси проходят через минимум при $x \approx 0.08$. Такое поведение отлично от аналогичной зависимости ацетона в водной смеси (молекулы ДМСО и ацетона имеют сходное строение, но молярная масса первого в 1.35 раз больше). В смеси вода–ацетон минимум находится при $x \approx 0.06$, и он выражен в меньшем концентрацион-

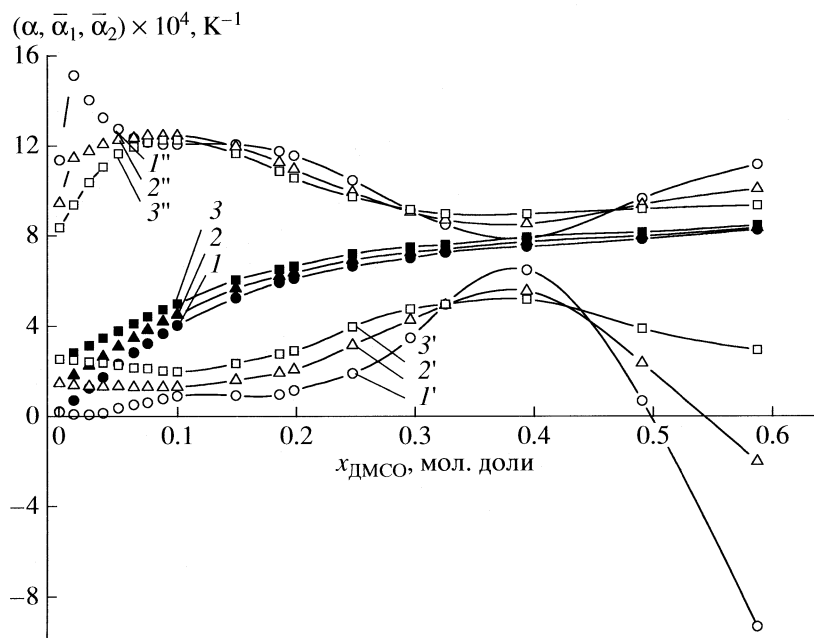


Рис. 2. Зависимости коэффициентов объемного расширения (α), парциальных молярных коэффициентов объемного расширения воды ($\bar{\alpha}_1$) и ДМСО ($\bar{\alpha}_2$) от состава в смеси вода–ДМСО при 278.15 (1), 288.15 (2) и 298.15 К (3) и при атмосферном давлении. Кривые 1, 2 и 3 относятся к α ; 1', 2' и 3' – $\bar{\alpha}_1$; 1'', 2'' и 3'' – $\bar{\alpha}_2$.

ном интервале [45]. Парциальные молярные объемы ДМСО (\bar{V}_2^∞) и воды (\bar{V}_1^∞) при бесконечном разведении увеличивается с ростом температуры (рис. 1), хотя изменение величин \bar{V}_1^∞ мало и оно сравнимо с погрешностью.

Зависимости $\alpha = f(x)$ при всех температурах практически симбатны (рис. 2), коэффициенты объемного расширения в системе вода–ДМСО при малых концентрациях неэлектролита резко увеличиваются (более выражено при низких температурах), после чего величина α изменяется монотонно. Бóльший рост величины α смеси в области малых концентраций ДМСО характеризует увеличение мольного объема от повышения температуры в условиях постоянного давления и, прежде всего, связан с наличием сетки водородных связей воды [47–49]. Количество вытесняемых свободных молекул H_2O несвязанных в каркасе структуры воды увеличивается как с повышением температуры (за счет увеличения колебательного движения), так и с увеличением концентрации молекул неэлектролита. Как видно из приведенных данных, увеличение концентрации неэлектролита и увеличение температуры влияют на значение α в одном направлении. Величины парциальных молярных коэффициентов объемного расширения воды $\bar{\alpha}_1$ с увеличением концентрации ДМСО в смеси в области малых добавок уменьшаются,

концентрационные зависимости $\bar{\alpha}_1$ являются антибатными соответствующим зависимостям $\bar{\alpha}_2$. Примечательно, что при 278.15 К (близкой к температуре максимальной плотности воды) в зависимости $\bar{\alpha}_2 = f(x)$ в области малых добавок ДМСО имеется ярко выраженный экстремум. Как видно из рис. 2, изменение α с увеличением мольной доли ДМСО при малых концентрациях неэлектролита аналогично изменению величин $\bar{\alpha}_2$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amey R.L. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 3358.
2. Clevern H.L., Wertum E.E. // Ibid. 1970. V. 74. № 6. P. 1309
3. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. // Nature. 1968. V. 220. P. 1315.
4. Murakami Y., Yamada T. // Chem. Eng. 1962. V. 26. № 8. P. 865.
5. Martin D., Weis A., Niclas H.J. // Angew. Chem. Int. 1967. B. 79. № 5. S. 34.
6. Kauzmann W. // Adv. Protein Chem. 1959. V. 14. P. 1.
7. Ben-Naim A. Hydrophobic Interactions. N.Y.: Plenum Press, 1980.

8. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
9. Kenttamaa J., Lindberg J.J. // Suomen Kem. 1960. V. 33. P. 32.
10. Cowie J.M.G., Toporowski P.M. // Can. J. Chem. 1961. V. 39. P. 2240.
11. Lindberg J.J., Lauren R. // Suomen Kem. 1962. V. 71. P. 37.
12. Lebel R.G., Goring D.A.I. // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 1. P. 100.
13. Рошковский Г.В., Овчинникова Р.А., Пенкина Н.В. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 8. С. 1858.
14. Aminabhavi T.M., Gopalakrishna B. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 856.
15. Saleh M.A., Akhar S., Ahmed M.S., Uddin M.H. // Phys. Chem Liq. 2002. V. 40. № 5. P. 621.
16. Sacco A., Matteoli E. // J. Sol. Chem. 1997. V. 26. № 5. P. 527.
17. Markarian S.A., Asatryan A.M., Zatikyan A.L. // J. Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37 P. 768.
18. Torres R.B., Marchiore A.C.M., Volpe P.L.O. // Ibid. 2006. V. 38. P. 526.
19. Crande M.C., Julia J.A., Carcia M., Marshoff C.M. // Ibid. 2007. V. 39. P. 1049.
20. Ritzoulis G. // Can. J. Chem. 1989. V. 67. P. 1105.
21. Aznaroz S.B., Mussari L., Postigo M.A. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 270.
22. Pruett D.J., Felker L.K. // Ibid. 1985. V. 30. P. 452.
23. Westh P. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 3222.
24. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
25. Martin D. Hauthal H.G. Dimethylsulfoxid. В.: Akad. Verl., 1971. 494 s.
26. Drinkard W., Kivelson D. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 62. P. 1494.
27. Lindberg J.J., Majani C. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 1477.
28. Fort R.J., Moore W.R. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1112.
29. Safford G.J., Schaffer P.C., Leung D.S. et al. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2140.
30. Schickman S.A., Amey R.L. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 98.
31. Kaatze U., Pottel R., Schafer M. // Ibid. 1989. V. 93. P. 5623.
32. Glasel J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 372.
33. Higashigaki Y., Christiansen D.H., Wang C.H. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2531.
34. Baker E.S., Jonas J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1790.
35. Madigosky W.M., Warfield R.W. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 1912.
36. Petrelia G., Petrelia M., Castagnicio M. et al. // J. Solution Chem. 1981. V. 10. P. 129.
37. DeVissser C., Hennesland M.J.M., Dunn L.A., Somsen G.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. P. 1159.
38. Puranik S.M., Kumbharkhane A.C., Mehrotra S.S. // Ibid. 1992. V. 88. P. 433.
39. Brink G., Falk M. // J. Mol. Struct. 1970. V. 5. P. 27.
40. Allerhand A., Schleyer P.V.R. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 371.
41. Bertoluzza A., Bonora S., Battaglia A., Monti P. // J. Raman Spectroscopy. 1979. V. 8. № 5. P. 231.
42. Murthy S.S.N. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6043.
43. Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 7. С. 1135.
44. Egorov G.I., Kolker A.M. // J. Mol. Liq. 2003. V. 106/2–3. P. 239.
45. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 17.
46. Chen Ch.-T., Fine R.A., Millero F.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 5. P. 2142.
47. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957. 182 с.
48. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. 404 с.
49. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды М.: Изд-во МГУ, 1998. 184 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТРУКТУРА, НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДА В ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, ДОПИРОВАННОМ НИОБИЕМ

© 2009 г. П. В. Аникина, А. А. Марков, М. В. Патракеев, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников

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

E-mail: anikina@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 28.02.2008 г.

Изучено влияние допирования ниобием феррита стронция $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, на структурные характеристики и кислородную нестехиометрию. Методом кулонометрического титрования получены диаграммы содержания кислорода в допированных производных в зависимости от температуры (650–950°C) и парциального давления кислорода в газовой фазе (10^{-4} –1 атм). Рассчитаны парциальные молярные энтальпии, $\Delta\bar{H}_O(x, \delta)$, и энтропии, $\Delta\bar{S}_O(x, \delta)$, кислорода в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$. На основе анализа зависимостей $\Delta\bar{S}_O(x, \delta)$ сделан вывод о том, что модель случайного распределения ионов и вакансий по доступным позициям в кислородной подрешетке позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные. Установлено, что увеличение парциальной энтальпии $\Delta\bar{H}_O(x, \delta)$ с уменьшением нестехиометрии δ указывает на наличие слабого репульсивного взаимодействия ионов кислорода в структуре $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Феррит стронция SrFeO_3 является типичным смешанным проводником [1]. Высокая проводимость по электронам и ионам кислорода при повышенных температурах обеспечиваются перекрытием $Fe3d$ - и $O2p$ -состояний, наличием ионов железа в различном зарядовом состоянии и большим количеством вакансий в анионной подрешетке [2, 3]. Рост концентрации кислородных вакансий сопровождается эффектами упорядочения. Сначала в матрице феррита образуются локально-упорядоченные кластеры вакансий [4, 5]. Затем, по мере увеличения нестехиометрии (δ) формируется ряд перовскитоподобных структур с различным типом дальнего порядка в расположении вакансий [3, 6]. При приближении к низкокислородной границе области гомогенности ($\delta = 0.5$) наблюдается переход феррита в орторомбическую структуру типа браунмиллерита [5], где упорядочение вакансий приводит к специфическому чередованию слоев ионов железа в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении и существенному уменьшению обеих компонент проводимости [7].

Данные рентгеновской дифракции показывают, что частичное замещение железа на такие элементы, как титан, хром, скандий, для ионов которых характерна октаэдрическая кислородная координация, способствует разрушению дальнего порядка и стабилизации кубической структуры допированных производных [7–10]. С другой стороны, изучение образцов с использованием локаль-

но чувствительных методов таких, как электронная микроскопия атомарного разрешения [5, 8] и мессбауэровская спектроскопия [9] свидетельствует в пользу того, что кубическая структура является таковой все же лишь в среднем, в достаточно больших масштабах. На расстояниях меньших длины когерентного рассеяния рентгеновского излучения наблюдается наноструктура допированных ферритов, определяемая наличием множественных ориентационно-разупорядоченных доменов с локальной структурой типа браунмиллерита. Признаки наноструктурирования обнаружены при электронно-микроскопическом исследовании при температурах, близких к $\sim 20^\circ\text{C}$, и в феррите $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, допированном ниобием [11]. Вместе с тем, недостаточно понятными являются характер и особенности структуры $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ при повышенных температурах ($\sim 1000\text{K}$), т.е. в условиях потенциального применения данных материалов (электроды высокотемпературных топливных элементов, кислородные сепарирующие мембраны). Для прояснения данного вопроса вполне естественным представляется использование высокотемпературных методов измерения свойств *in situ* таких, как исследование термодинамики высокотемпературного равновесия с газовой фазой.

Таким образом, задачей настоящей работы явилось изучение влияния замещения железа ниобием на структуру, кислородную нестехиометрию и термодинамические характеристики кислорода в допированном феррите стронция.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a , Å; c , Å – значение в скобках) образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученных при синтезе на воздухе

x	Структура, пр. гр.	a , Å (c , Å)
0	Тетрагональная $I4/mmm$ [6]	10.936, (7.709)
0.05	Кубическая $Pm-3m$	3.882
0.1	Кубическая $Pm-3m$	3.894
0.2	Кубическая $Pm-3m$	3.909
0.3	Кубическая $Pm-3m$	3.923
0.4	Кубическая $Pm-3m$	3.950

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, получены методом твердофазного синтеза при нагревании на воздухе. Стехиометрические навески исходных реагентов Fe_2O_3 , Nb_2O_5 и SrCO_3 квалификации “ос.ч.” смешивали в агатовой ступке и подвергали многостадийной термообработке с промежуточными стадиями гомогенизации и постепенным повышением температуры до 1350°C . Для состава с $x = 0.4$ конечная температура синтеза составляла 1400°C . Для оценки структурной стабильности в восстановительных условиях образцы $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ выдерживали при температуре 750°C в течение 2 ч и далее охлаждали со скоростью 2 К/мин в потоке газовой смеси 5% $\text{H}_2 + 95\% \text{Ar}$.

Контроль фазового состава осуществляли методом рентгеновской дифракции на порошках с использованием дифрактометра ДРОН-2 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в интервале углов $10-90$ град с шагом 0.03 град и экспозицией 5 с. Параметры решетки рассчитывали из данных обработки рентгенограмм методом полнопрофильного анализа [12].

Содержание кислорода в образцах в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе определяли методом кулонометрического титрования. Для измерений использовалась установка, оснащенная двумя электрохимическими ячейками, основной измерительной и вспомогательной изолирующей, из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Каждая ячейка оснащалась платиновыми электродами для функционирования кислородных насосов и датчиков. Образец в виде порошка известной массы помещали в корундовый контейнер, который затем устанавливали в измерительную ячейку. Ячейку закрывали крышкой из YSZ. Стык крышки с ячейкой заполняли высокотемпературной герметизирующей пастой. Сборку накрывали изолирующей электрохимической ячейкой, которую герметизировали в холодной зоне с помощью фланца. Изолирующую и измерительную ячейки заполняли смесью $95\% \text{O}_2 + 5\% \text{CO}_2$ и далее всю сборку нагревали до 950°C .

Процедуру кулонометрического титрования проводили путем порционного изменения содержания кислорода в замкнутом объеме измерительной ячейки посредством кислородного насоса. Одновременно кислородный насос изолирующей ячейки поддерживал минимальный градиент давления кислорода между внутренним и внешним объемом измерительной ячейки, что позволяло свести к минимуму неконтролируемые потоки кислорода через стенки измерительной ячейки и обеспечить высокую точность измерений. Дополнительные детали эксперимента описаны в работе [13]. Измерения электрических параметров проводили с помощью прецизионного вольтметра Solartron 7081. Работу кислородных насосов обеспечивали при помощи программируемого источника постоянного тока Yokogawa 7651. Управление температурным режимом с точностью $\pm 1 \text{ K}$ осуществляли с применением PID-регулятора Yokogawa UT155.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные параметры. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, синтезированных на воздухе. Видно, что набор рефлексов на рентгенограммах соответствует кубической структуре (пр. гр. $Pm-3m$). Параметр решетки увеличивается с ростом содержания ниобия (табл. 1), что указывает на соответствующий рост концентрации в твердом растворе ионов Fe^{3+} , более крупных, чем ионы Fe^{4+} . Отметим, что исходный феррит $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, полученный в тех же условиях, имеет тетрагональную структуру [3].

Обработка оксидов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ в потоке газовой смеси 5% $\text{H}_2 + 95\% \text{Ar}$ при 750°C приводит к частичному выходу кислорода из кристаллической решетки и изменению структуры только образцов с небольшим содержанием ниобия (рис. 2). Это видно из рентгенограмм составов с $x = 0.05$ и 0.1 , на которых фиксируется большее количество рефлексов, чем в случае образцов с $x \geq 0.2$, которые продолжают сохранять кубическую структуру (пр. гр. $Pm-3m$), свойственную образцам, полученным на воздухе. Результаты полнопрофильного анализа показывают, что рентгенограммы восстановленных образцов с $x = 0.05$ и 0.1 можно проиндексировать в кубической структуре с параметром элементарной ячейки, соответствующим удвоенному перовскиту. Структурные параметры восстановленных образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ приведены в табл. 2. Следует отметить, что феррит $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, полученный в тех же условиях, имеет максимальную нестехиометрию ($\delta = 0.5$) и структуру орторомбического браунмиллерита (рис. 2).

Кислородная нестехиометрия и парциальные термодинамические функции. На рис. 3 представлены изотермические зависимости содержания кислорода в ферритах $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимо-

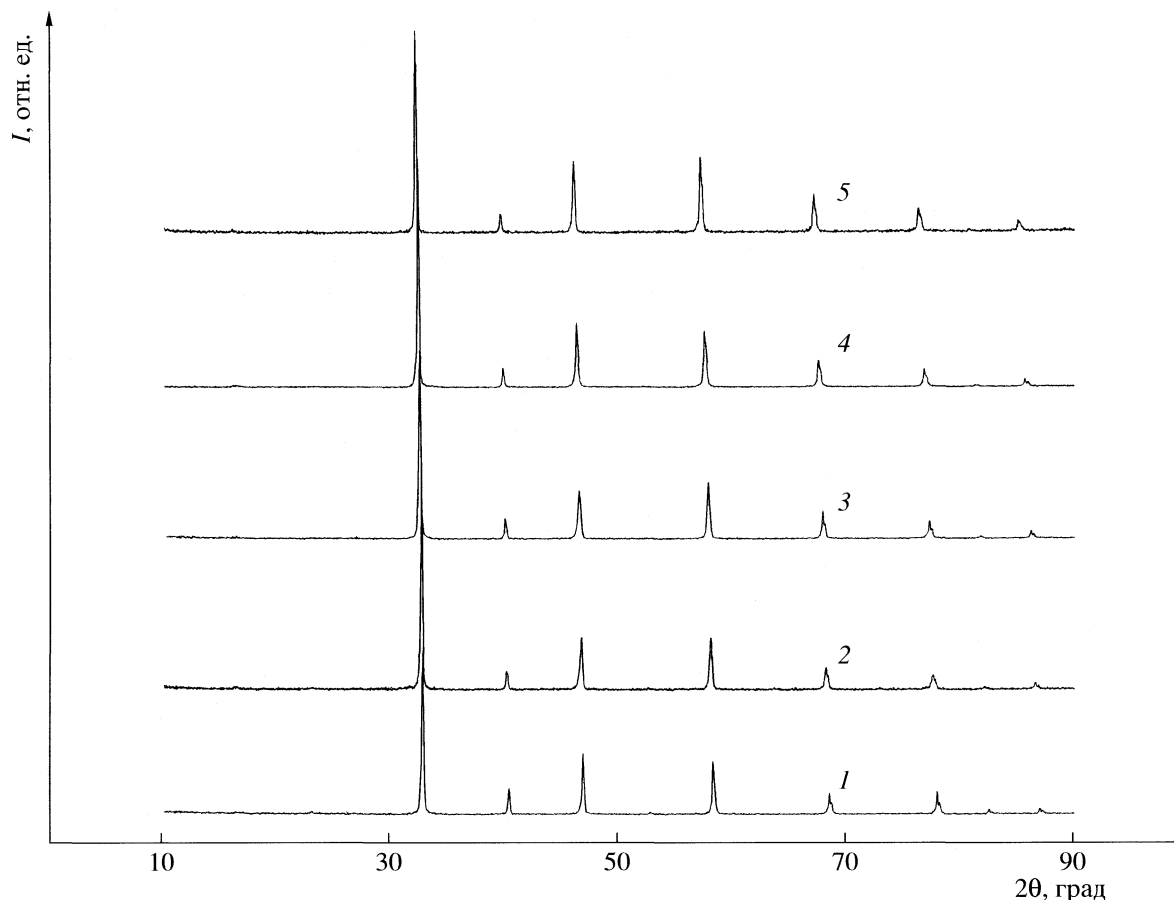


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4) и 0.4 (5), полученных при синтезе на воздухе; I – интенсивность.

сти от парциального давления кислорода (p_{O_2}). Видно, что увеличение содержания допанта приводит к увеличению общего содержания кислорода в образцах и одновременно к уменьшению диапазона изменения величины δ , т.е. к сужению области гомогенности по кислороду при средней степени окисления железа выше +3.

Полученные данные позволяют рассчитать величину химического потенциала кислорода в структуре феррита относительно стандартного состояния кислорода в газовой фазе:

$$\Delta\mu_{\text{O}}(x, \delta, T) = \frac{1}{2}RT \ln p_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Расчеты показывают, что функция $\Delta\mu_{\text{O}}(x, \delta, T)$ для каждого состава по x и δ линейно зависит от температуры. Это позволяет определить парциальную мольную энтальпию $\Delta\bar{H}_{\text{O}}(x, \delta)$ и парциальную энтропию $\Delta\bar{S}_{\text{O}}(x, \delta)$ слабосвязанного, т.е. способного к обратимому переходу в газовую фазу, кислорода в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$

при различных уровнях допирования в соответствии с известным соотношением

$$\Delta\mu_{\text{O}}(x, \delta, T) = \Delta\bar{H}_{\text{O}}(x, \delta) - T\Delta\bar{S}_{\text{O}}(x, \delta). \quad (2)$$

Соответствующие зависимости парциальных термодинамических функций приведены на

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки (a) образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, восстановленных в токе водорода

x	Сингония, пр. гр.	a , Å
0	Орторомбическая $lbmm$ [12]	5.666
0.05	Кубическая $Pm\bar{3}m$	7.874
0.1	Кубическая $Pm\bar{3}m$	7.866
0.2	Кубическая $Pm\bar{3}m$	3.938
0.3	Кубическая $Pm\bar{3}m$	3.948
0.4	Кубическая $Pm\bar{3}m$	3.960

Примечание. Для образца $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ параметры ячейки: $b = 15.547$ Å, $c = 5.529$ Å.

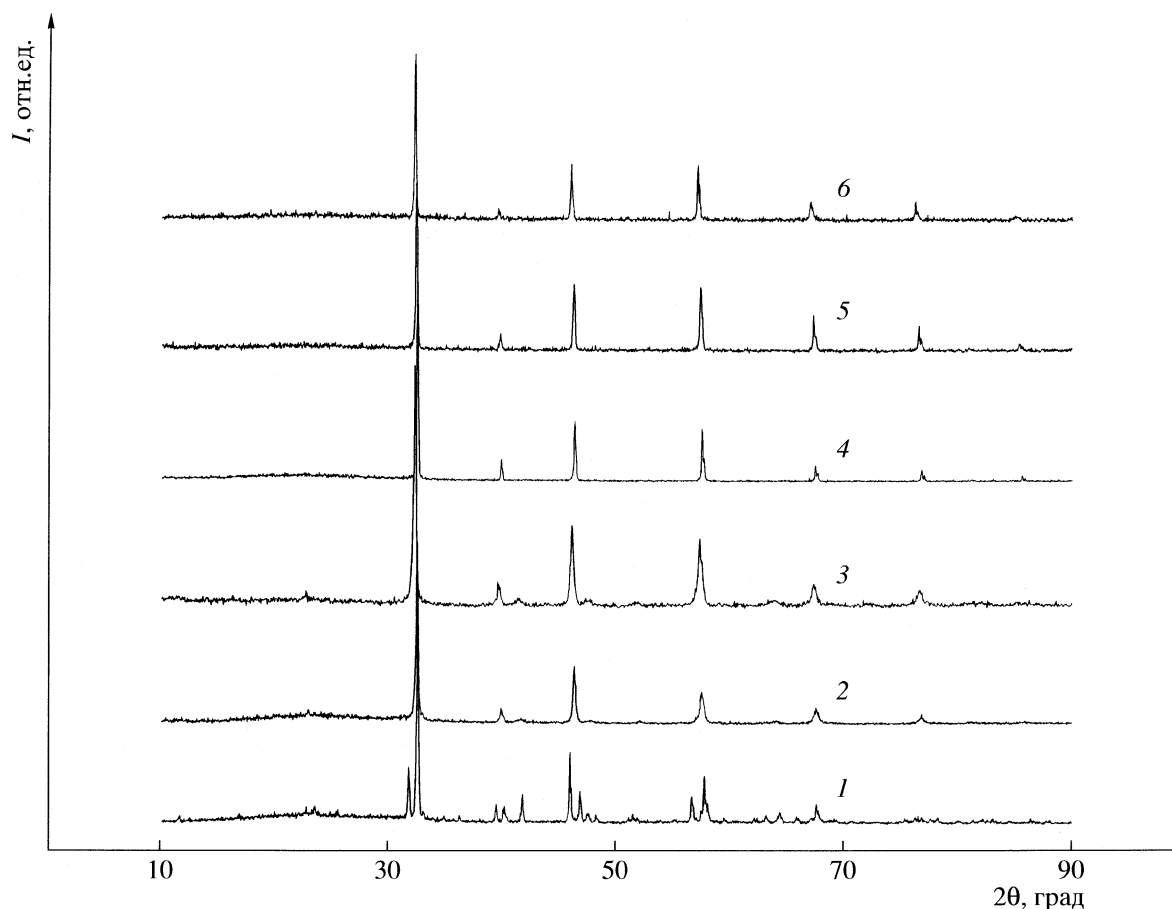
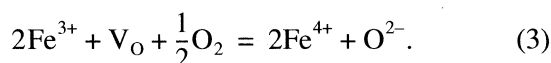


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.3 (5) и 0.4 (6), полученных в атмосфере водорода.

рис. 4. С увеличением содержания ниобия массив значений энтальпий и энтропий сдвигается в сторону больших содержаний кислорода, что обусловлено более высокой степенью окисления ниобия по отношению к железу и увеличением общего содержания кислорода в феррите при частичном замещении железа на ниобий. С учетом высокой стабильности ионов Nb^{5+} в оксидах, а также структурных данных, указывающих на наличие в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ионов Fe^{3+} , можно сделать вывод о том, что ниобий входит в твердый раствор $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ в виде ионов Nb^{5+} , компенсация которых происходит за счет частичного изменения состояния окисления ионов железа. Причем, кислород в ближайшем окружении ионов ниобия практически становится недоступным для обмена с газовой фазой, т.е. иммобилизуется.

Рассмотрим далее реакцию интеркаляции кислорода в феррит:



Соответствующая константа равновесия может быть представлена в виде

$$K_p = \frac{[\text{O}^{2-}][\text{Fe}^{4+}]}{[\text{V}_\text{O}][\text{Fe}^{3+}]^2} p_{\text{O}_2}^{-1/2}. \quad (4)$$

Используя соотношения (1), (2) и (4), получаем выражение для конфигурационной парциальной мольной энтропии кислорода в приближении случайного распределения ионов и вакансий по доступным позициям в кислородной подрешетке:

$$\Delta \bar{S}_\text{O}(x, \delta) = R \ln \frac{[\text{V}_\text{O}][\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{O}^{2-}][\text{Fe}^{4+}]^2} + \Delta S_\text{ox}, \quad (5)$$

где ΔS_ox часть энтропии, включающая спиновые и колебательные степени свободы. В соответствии с условиями электронейтральности и материаль-

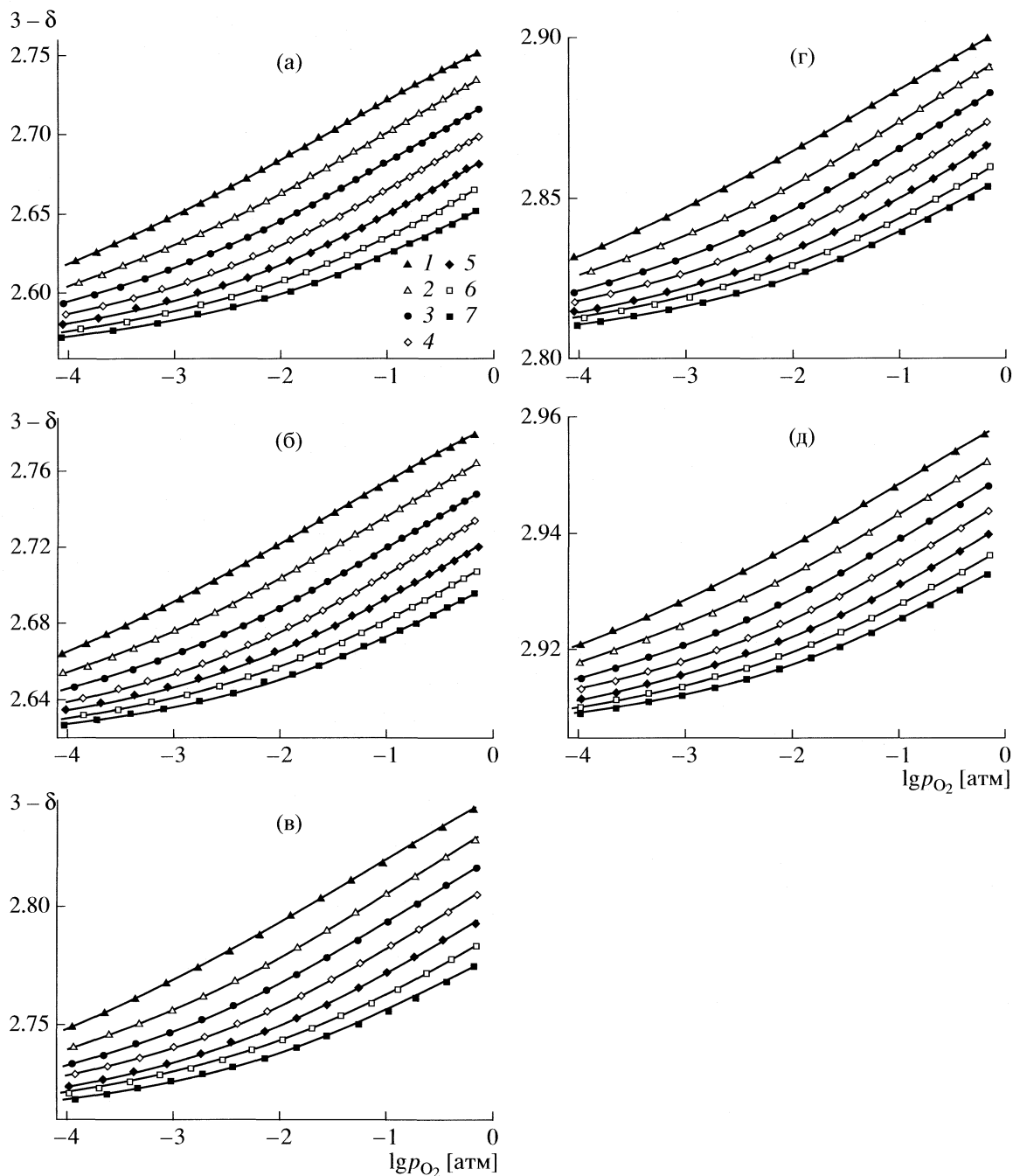


Рис. 3. Изотермические зависимости содержания кислорода в образцах $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.05$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г) и 0.4 (д), от парциального давления кислорода в газовой фазе при 650 (1), 700 (2), 750 (3), 800 (4), 850 (5), 900 (6), 950°C (7).

ного баланса все концентрации в соотношении (5) можно выразить через величину кислородной нестехиометрии (δ) и содержание ниобия (x) в виде:

$$\begin{aligned} [\text{V}_\text{O}] &= \delta, & [\text{O}^{2-}] &= 3 - \delta, \\ [\text{Fe}^{3+}] &= x + 2\delta, & [\text{Fe}^{4+}] &= 1 - 2\delta - 2x. \end{aligned} \quad (6)$$

В итоге, выражение для парциальной мольной энтропии в приближении идеального раствора принимает вид:

$$\Delta \bar{S}_\text{O}(x, \delta) = R \ln \frac{\delta(x + 2\delta)^2}{(3 - \delta)(1 - 2\delta - 2x)^2} + \Delta S_\text{ox}. \quad (7)$$

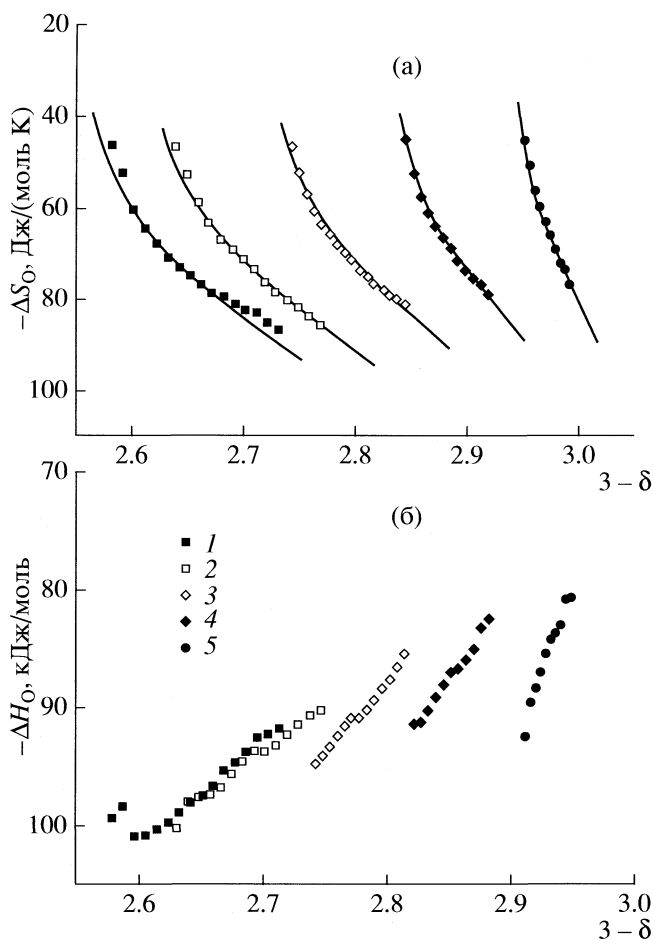


Рис. 4. Зависимости парциальной мольной энтропии (а) и энтальпии (б) кислорода в образцах $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4) и 0.4 (5), от содержания кислорода ($3-\delta$) в оксиде.

Концентрационные зависимости парциальной мольной энтропии, рассчитанные согласно (7), изображены на рис. 4а сплошными линиями. Значения $\Delta S_{\text{ок}}$ слабо возрастают в интервале -80 – -70 Дж/(моль К) при изменении x от 0.05 до 0.4. Наблюдаемые зависимости $\Delta \bar{S}_O(x, \delta)$ от индекса стехиометрии $3-\delta$ в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ вполне удовлетворительно описываются соотношением (7). Следовательно, в изученных интервалах допирования, стехиометрии и температуры распределение подвижных ионов кислорода по узлам кислородной подрешетки в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ в целом обусловлено случайным характером формирования вакансий.

Следует также обратить внимание (рис. 4б) на приблизительно линейный рост парциальной мольной энтальпии $\Delta \bar{H}_O(x, \delta)$, что указывает на наличие репульсивного взаимодействия ионов кислорода. В результате стремления оксида снизить полную энергию Гиббса это приводит к тому, что

кислородные вакансии имеют тенденцию располагаться на максимальном расстоянии друг от друга. Разумеется, это является предельно упрощенным приближением к описанию кислородной подсистемы в ферритах типа $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ и их аналогах, для которых характерно сильное перекрытие $\text{Fe}3d$ - и $\text{O}2p$ -состояний и смешанный, ионно-ковалентный характер химической связи [14]. Тем не менее, представленные данные показывают, что остаточное, т.е. за вычетом химического связывания, кулоновского экранирования и других эффектов, взаимодействие подвижных ионов кислорода $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ при температурах ~ 1000 К приводит к случайному распределению имеющихся в решетке вакансий.

Необходимо также заметить, что при средней степени окисления железа выше +3 энергия связи кислорода в решетке уменьшается с ростом его содержания. На зависимости $\Delta \bar{H}_O(\delta)$ для образца $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ при понижении содержания кислорода меньше 2.6 наблюдается резкое повышение энтальпии. Похожее, но более сильное изменение ранее мы наблюдали для $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, которое связывали с достижением границы существования кубической перовскитной фазы [4]. В случае недопированного феррита стронция происходит переход в орторомбическую браунмиллеритную структуру. В аналогичных условиях допированный феррит $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, как показано на рис. 2, имеет кубическую структуру с удвоенным перовскитным параметром элементарной ячейки. Различия между двумя кубическими структурами, вероятно, невелики, поэтому скачок на кривой $\Delta \bar{H}_O(\delta)$ для $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ меньше чем у $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

Таким образом, допирование ниобием является эффективным методом подавления структурного перехода перовскит-браунмиллерит, наблюдаемого в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ при уменьшении содержания кислорода в восстановительных условиях в исследованном интервале температур. Наблюдаемая в работе [11] наноструктура допированных ферритов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ при $x \leq 0.25$ с множественными ориентационно-разупорядоченными доменами образуется, очевидно, при температурах ниже 600°C . Размер таких доменов меньше длины когерентного рассеяния рентгеновского излучения, поэтому на рентгенограммах (рис. 2) восстановленных образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $0.2 \leq x \leq 0.4$ фиксируются только рефлексы простой кубической перовскитной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-33099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teraoka Y., Zhang H.M., Furukawa S., Yamazoe N. // Chem. Lett. 1988. V. 7. P. 1084.
2. Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Bakhteeva J.A. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3045.
3. Takeda Y., Kanno K., Takeda T. et al. // Ibid. 1986. V. 63. P. 237.
4. Patrakeev M.V., Sjiilova J.A., Mitberg E.B. et al. // New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage / Ed. by C. Julien, J.P. Pereira-Ramos, A. Momchilov. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic, 2002. P. 565.
5. Grenier J.C., Darriet J., Pouchard M., Hagenmuller P. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 1219.
6. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D. et al. // J. Solid State Chem. 2000. V. 151. P. 190.
7. Patrakeev M.V., Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A. et al. // Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems / Ed. by N. Orlovskaya and N. Browning. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 163.
8. Steinsvik S., Bugge R., Gjønnnes J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. P. 969.
9. Похолок К.В., Филимонов Д.С., Пичугин Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. С. 308.
10. Patrakeev M.V., Markov A.A., Leonidov I.A. et al. // Solid State Ionics. 2006. Т. 177. С. 1757.
11. Liu D., Yao X., Smyth D.M. et al. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 3345.
12. Rodrigues-Carvajal J. // Physica. V. B192. 1993. P. 55.
13. Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A. et al. // Ionics. 1998. V. 4. P. 191.
14. Шейн И.Р., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л. // Физика и техника полупроводников. 2006. V. 40. P. 1295.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.32

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ СИСТЕМЫ NaI–PrI₃

© 2009 г. В. Б. Моталов*, Л. С. Кудин*, Т. Маркус**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Исследовательский центр г. Юлих, Германия

E-mail: kudin@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.02.2008 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен процесс испарения бинарной системы NaI–PrI₃ в полном диапазоне концентраций. В интервале температур 623–994 К в насыщенном паре наряду с молекулами (NaI)_n, (PrI₃)_n ($n = 1–2$) и ионами Na⁺(NaI)_n ($n = 0–4$), Γ(PrI₃)_n ($n = 1–2$) впервые зарегистрированы смешанные молекулярные и ионные ассоциаты: NaPrI₄, Na₂PrI₅, NaPrI₃⁺, Na₂PrI₄⁺, Na₃PrI₅⁺, Na₄PrI₆⁺, NaPrI₅[–], NaPrI₂I₈[–]. Рассчитаны парциальные давления пара молекул и измерены константы равновесия реакций диссоциации нейтральных и заряженных ассоциатов. Определены энтальпии молекулярных и ионно-молекулярных реакций и получены энтальпии образования газообразных молекул и ионов.

Термодинамические аспекты испарения бромидов и иодидов металлов важны в связи с совершенствованием энергосберегающих источников света – металл-галогенидных ламп [1, 2]. Проведенные недавно систематические исследования [3, 4] испарения галогенидов металлов и бинарных систем на их основе продемонстрировали перспективность использования метода высокотемпературной масс-спектрометрии для определения термодинамических параметров газообразных молекулярных ассоциатов, играющих важную роль в химии ламп. Представленная работа является продолжением исследований [3, 4] и охватывает не только нейтральные, но и заряженные газообразные компоненты, обеспечивая, таким образом, полноту получаемой термодинамической информации.

Термодинамика испарения системы NaI–PrI₃ ранее не изучалась. Что касается индивидуальных компонентов системы, то недавно мы сообщали о комплексном исследовании трииодида празеодима [5]. В случае иодида натрия надежная информация получена только о молекулярных составляющих насыщенного пара [6]. Целью настоящей работы является исследование состава пара и получение полной термодинамической информации о нейтральных и заряженных компонентах насыщенного пара системы NaI–PrI₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались две экспериментальные установки на основе магнитных масс-спектрометров СН5 (I) и МИ1201 (II) секторного типа с ординарной фокусировкой, модифицированных для высо-

котемпературных исследований. Их описание и схематическое представление были даны ранее [7, 8]. Оба этих прибора позволяют исследовать нейтральные компоненты насыщенного пара в режиме ионизации электронами (ИЭ). Установка I обладает рядом преимуществ, связанных с высокопроизводительной системой откачки, высокой и стабильной чувствительностью прибора и др. Поэтому именно она была в основном использована при исследовании молекулярной составляющей пара. Установка II, в свою очередь, обладает другим важным достоинством, которое обуславливается применением комбинированного источника ионов, позволяющего работать попеременно в одном из двух режимов: режиме ИЭ и режиме термоионной эмиссии (ТЭ). В последнем анализируются заряженные компоненты пара, образующиеся внутри эффузионной ячейки в результате термической ионизации и вытягиваемые из ячейки при помощи электрического поля напряженностью 10⁴–10⁵ В/м. Изменение полярности напряжения (по отношению к потенциалу земли), прикладываемого к ячейке и к электродам ионно-оптической системы, позволяет проводить анализ ионов обоих знаков (положительных и отрицательных). Переключение из одного режима в другой занимает ~1 мин.

Образцы системы NaI–PrI₃ приготавливались многократной переплавкой смесей порошкообразных иодида натрия (99.5 мас. %, Merck, Германия) и трииодида празеодима (99.9 мас. %, Alfa Aesar, Johnson Matthey, Германия), взятых в различных пропорциях и запаянных в кварцевые ампулы в инертной атмосфере. Извлеченные из ампул и размолотые в агатовой ступке образцы

Таблица 1. Масс-спектры ионизации электронами (*I* – относительный ионный ток)

Состав, x(PrI ₃)	T, К	<i>I</i> , %						
		Na ⁺	NaI ⁺	Na ₂ I ⁺	NaPrI ₃ ⁺	Na ₂ PrI ₄ ⁺	PrI ₂ ⁺	Pr ₂ I ₅ ⁺
0.9	873	23	100	10	26	0.27	4.6	0.081
0.8	863	18	100	8.8	22	0.23	3.8	0.061
0.7	889	13	100	6.1	24	0.20	5.7	0.12
0.6	870	21	100	10	26	0.28	4.5	0.085
0.5	862	18	100	11	20	0.25	2.9	0.037
0.4	862	15	100	16	12	0.23	1.4	0.011
0.3	879	12	100	23	5.6	0.16	0.53	
0.2	873	12	100	38	1.9	0.080	0.15	
0.1	864	8.6	100	34	0.48	0.024	0.031	

системы помещались в молибденовые эффузионные ячейки с отверстиями диаметром 0.3–0.9 мм. Отношение площадей испарения/эффузии во всех случаях было не менее 150. Загрузка образцов осуществлялась в сухом боксе, после чего ячейка быстро помещалась в масс-спектрометр и откачивалась. С целью удаления остаточной влаги, образцы выдерживались в течение нескольких часов при температуре 150–250°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нейтральные компоненты пара

Выполнено тринадцать серий измерений с образцами системы различных составов, покрывающих полный диапазон концентраций с шагом 10 мол. %. В масс-спектрах ИЭ в интервале температур 623–965 К зарегистрированы ионы, приведенные в табл. 1 (энергия ионизирующих электронов 26 эВ). В табл. 1 приведены только наиболее важные ионы в масс-спектре; в дополнение, при нескольких температурах измерены небольшие ионные токи Pr⁺, PrI⁺, PrI₃⁺, NaPrI₄⁺, NaPrI₂⁺ и NaPrI⁺. Как видно, наряду с ионами, характерными для масс-спектров индивидуальных компонентов [5, 6], в масс-спектрах обнаружены ионы NaPrI⁺, NaPrI₂⁺, NaPrI₃⁺, NaPrI₄⁺ и Na₂PrI₄⁺, образованные ионизацией смешанных молекул NaPrI₄ и Na₂PrI₅.

Соотнесение ионов с молекулярными предшественниками выполнено с учетом следующих соображений: 1) каждый из ионов Na₂I⁺, Na₂PrI₄⁺ и Pr₂I₅⁺ имеет только одного молекулярного предшественника, а именно Na₂I₂, Na₂PrI₅ и Pr₂I₆, соответственно; 2) схема ионизации мономерных молекул PrI₃ известна из [5], а индивидуальный масс-спектр молекул NaI: Na⁺ (8), I⁺ (3), NaI⁺ (89), изу-

чен нами при испарении чистого иодида натрия на установке I. В скобках даны относительные ионные токи при 800 К.

Поскольку ионы Na⁺, NaI⁺, Pr⁺, PrI⁺, PrI₂⁺, PrI₃⁺ могут быть образованы за счет ионизации как мономерных молекул NaI и PrI₃, так и смешанных ассоциатов NaPrI₄, необходимо количественное определение вкладов в измеряемые ионные токи (расшифровка масс-спектра). В связи с тем, что ионный ток $I(\text{Na}_2\text{PrI}_4^+)$ значительно ниже ионных токов вышеупомянутых ионов (табл. 1), вкладами из молекул Na₂PrI₅ можно пренебречь. Кроме того, в соответствии с [5, 6], можно пренебречь вкладами за счет диссоциативной ионизации димерных молекул Na₂I₂ и Pr₂I₆.

Определение вклада в ионный ток Na⁺ за счет фрагментации при ионизации электронами молекул NaPrI₄ проведено по методике, заимствованной из [9]. Результаты регрессионного анализа отношений ионных токов, записанных в виде

$$I^*(\text{Na}^+)/I(\text{NaI}^+) = F_0 + F_1 I(\text{NaPrI}_3^+)/I(\text{NaI}^+), \quad (1)$$

$$I^*(\text{Na}^+)/I(\text{NaPrI}_3^+) = F_1 + F_0 I(\text{NaI}^+)/I(\text{NaPrI}_3^+), \quad (2)$$

показаны на рис. 1. В этих уравнениях $I^*(\text{Na}^+)$ – измеренный ионный ток. Коэффициенты $F_0 = I(\text{Na}^+, \text{NaI})/I(\text{NaI}^+)$ и $F_1 = I(\text{Na}^+, \text{NaPrI}_4)/I(\text{NaPrI}_3^+)$ определяют отношения вкладов в ионный ток Na⁺ из молекул NaI и NaPrI₄ к ионному току базовых ионов NaI⁺ и NaPrI₃⁺. Предполагается, что $I(\text{NaI}^+)$ и $I(\text{NaPrI}_3^+)$ обусловлены только ионизацией мо-

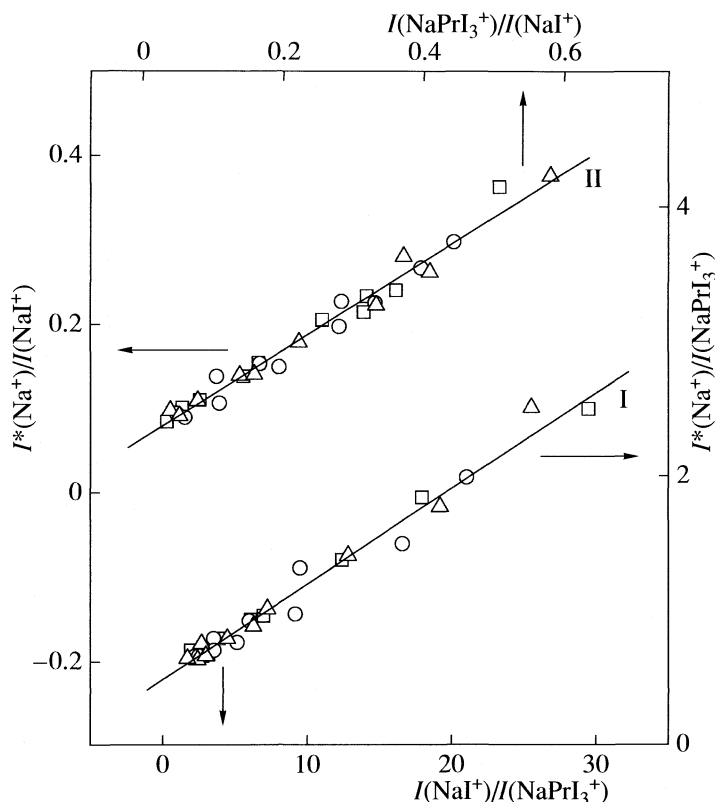


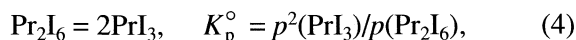
Рис. 1. Зависимости отношений ионных токов (разными символами показаны различные серии измерений); для I величины $F_1 = 0.50 \pm 0.02$ (отрезок), $F_0 = 0.07 \pm 0.01$ (наклон); для II – $F_1 = 0.52 \pm 0.02$ (наклон), $F_0 = 0.07 \pm 0.01$ (отрезок).

лекул NaI и NaPrI₄. Уравнения (1) и (2) выводятся из соотношения

$$I^*(\text{Na}^+) = I(\text{Na}^+, \text{NaI}) + I(\text{Na}^+, \text{NaPrI}_4) = F_0 I(\text{NaI}^+) + F_1 I(\text{NaPrI}_3^+) \quad (3)$$

делением на $I(\text{NaI}^+)$ и $I(\text{NaPrI}_3^+)$ соответственно. Из данных на рис. 1 видно, что коэффициент $F_0 = 0.07 \pm 0.01$ хорошо согласуется со значением 0.08 ± 0.02 , полученным из измерений с чистым иодидом натрия (см. выше). Это свидетельствует о корректности сделанного выше предположения и о надежности величин, полученных данным методом.

Вклады в ионные токи Pr^+ , PrI^+ , PrI_2^+ и PrI_3^+ из NaPrI₄ рассчитаны на основе постоянства константы равновесия реакции



в паре трииодида празеодима и рассматриваемой системы по уравнению

$$I(\text{PrI}_n^+, \text{NaPrI}_4) = I^*(\text{PrI}_n^+) - [\{I^2(\text{PrI}_n^+)/I(\text{Pr}_2\text{I}_5^+)\}^\circ I(\text{Pr}_2\text{I}_5^+)]^{1/2}, \quad (5)$$

где $n = 0-3$, $I^*(\text{PrI}_n^+)$ – измеренный ионный ток, $\{I^2(\text{PrI}_n^+)/I(\text{Pr}_2\text{I}_5^+)\}^\circ$ – отношение ионных токов, измеренных в эксперименте с трииодидом празеодима. Величина $\{I^2(\text{PrI}_n^+)/I(\text{Pr}_2\text{I}_5^+)\}^\circ$ пропорциональна константе равновесия (4). Коэффициенты фрагментации $F_2 = I(\text{Pr}^+, \text{NaPrI}_4)/I(\text{NaPrI}_3^+)$, $F_3 = I(\text{PrI}^+, \text{NaPrI}_4)/I(\text{NaPrI}_3^+)$, $F_4 = I(\text{PrI}_2^+, \text{NaPrI}_4)/I(\text{NaPrI}_3^+)$ и $F_5 = I(\text{PrI}_3^+, \text{NaPrI}_4)/I(\text{NaPrI}_3^+)$, полученные на основе этих расчетов, составили 0.03 ± 0.01 , 0.09 ± 0.01 , 0.04 ± 0.01 и 0.007 ± 0.002 соответственно.

Результаты соотношения ионов с молекулярными предшественниками даны в виде схемы ионизации на рис. 2. Относительные ионные токи, обусловленные фрагментацией молекул NaPrI₄, рассчитаны с учетом коэффициентов F_1-F_5 . Данные по ионизации молекул NaI, Na₂I₂, PrI₃ и Pr₂I₆ взяты из измерений с индивидуальными компонентами (см. выше).

Парциальные давления (p_i) газообразных молекул рассчитаны по уравнению

$$p_i = k_i T / \sigma_i, \quad (6)$$

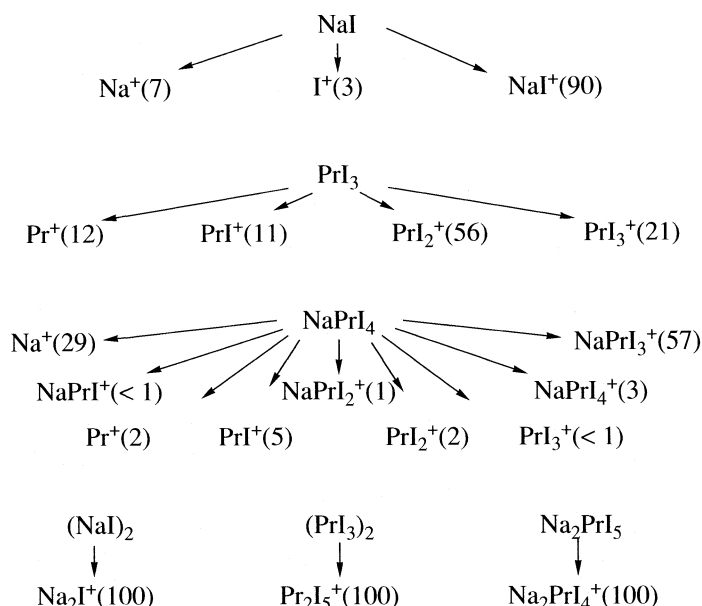


Рис. 2. Схема ионизации (в скобках даны относительные ионные токи).

где k – константа чувствительности масс-спектрометра (рассчитана с использованием данных о парциальном давлении молекул NaI над иодидом натрия [6] и ионных токов NaI⁺, измеренных при температурах ниже эвтектики (710 K) в области {NaI(кр.) + PrI₃(кр.)} фазовой диаграммы¹); I_i – полный ионный ток всех типов ионов, образованных из i -й молекулы; T – температура эффузионной ячейки; σ_i – сечение ионизации i -й молекулы (рассчитаны на основе атомных сечений $\sigma(\text{атом})$ [10] по уравнению $\sigma(\text{молекула}) = 0.75 \sum_i \sigma(\text{атом})$ [11]; для димерных молекул использовано уравнение $\sigma(\text{димер}) = 1.5 \sigma(\text{мономер})$ [11], а для смешанных ассоциатов – $\sigma(\text{NaPrI}_4) = \{\sigma(\text{NaI}) + \sigma(\text{PrI}_3)\}$ и $\sigma(\text{Na}_2\text{PrI}_5) = \{\sigma(\text{Na}_2\text{I}_2) + \sigma(\text{PrI}_3)\}$.

Заряженные компоненты пара

Выполнено пять серий измерений с образцами системы различного состава, приготовленными механическим смешением чистых компонентов, взятых в объемных пропорциях 1:4, 1:1 и 4:1. В масс-спектре ТЭ в интервале температур 723–1025 K зарегистрированы положительные и отрицательные ионы, приведенные в табл. 2. Как видно из табл. 2, наряду с ионами, характерными для компонентов системы, в насыщенном паре присутствуют смешанные ионные ассоциаты.

С целью определения энтальпий ионно-молекулярных реакций рассчитаны отношения давле-

ний ионов на основе измеренных ионных токов с учетом соотношения $p_{\text{ион}} \sim I(TM)^{1/2}/(\gamma b)$, где $p_{\text{ион}}$ – парциальное давление иона, I – ионный ток в режиме ТЭ, T – температура ячейки, M – молекулярная масса иона, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии вторично-электронного умножителя (принято $\gamma = M^{-1/2}$ [12]), b – коэффициент распространности измеренного изотопа.

Таблица 2. Масс-спектры термоионной эмиссии

Ионы	I , отн. ед.			
	NaI(4)–PrI ₃ (1)	NaI(1)–PrI ₃ (1)	Ионы	NaI(1)–PrI ₃ (4)
	957 K	961 K		961 K
Na ⁺	18	63	PrI ₄ [–]	100
Na ₂ I ⁺	100	100	Pr ₂ I ₇ [–]	3.1
Na ₃ I ₂ ⁺	6.3	3.0	NaPrI ₅ [–]	0.29
Na ₄ I ₃ ⁺	0.16	3.5×10^{-2}	NaPr ₂ I ₈ [–]	0.20
Na ₅ I ₄ ⁺		7.5×10^{-4}		
NaPrI ₃ ⁺		3.6×10^{-3}		
Na ₂ PrI ₄ ⁺	0.01	0.25		
Na ₃ PrI ₅ ⁺	9.8×10^{-3}	7.5×10^{-2}		
Na ₄ PrI ₆ ⁺		9.4×10^{-3}		

Примечание. В скобках даны объемные доли.

¹ Сведения о фазовой диаграмме системы NaI-PrI₃ получены нами из частного сообщения Д. Кобертца (Исследовательский центр г. Юлих, Германия).

Таблица 3. Энтальпии реакций (кДж/моль)

№	Реакция	ΔT , К	N	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$	
				II закон	III закон
1	$\text{NaPrI}_4 = \text{NaI} + \text{PrI}_3$	754–965	66	201 ± 10	216 ± 33
2	$\text{Na}_2\text{PrI}_5 = 2\text{NaI} + \text{PrI}_3$	764–965	61	354 ± 19	396 ± 38
3	$\text{NaPrI}_3^+ = \text{PrI}_3 + \text{Na}^+$	994	1		131 ± 29
4	$\text{Na}_2\text{PrI}_4^+ = \text{PrI}_3 + \text{Na}_2\text{I}^+$	931–1025	6	211 ± 31	187 ± 34
5	$\text{Na}_3\text{PrI}_5^+ = \text{PrI}_3 + \text{Na}_3\text{I}_2^+$	931–999	4	242 ± 48	232 ± 52
6	$\text{NaPrI}_5^- = \text{NaI} + \text{PrI}_4^-$	945–1033	6	192 ± 24	159 ± 41
7	$\text{NaPr}_2\text{I}_8^- = \text{NaI} + \text{Pr}_2\text{I}_7^-$	945–1033	6	276 ± 43	251 ± 74

Примечание. Со знаком “±” дана предельная погрешность, включающая погрешность в температурном интервале, оцененную в 5% от величины энтальпии [14] (II закон), систематическую погрешность в функциях приведенной энергии Гиббса (III закон) и статистическую погрешность, соответствующую на 95% доверительному интервалу (II и III закон).

Термохимия молекулярных и ионных ассоциатов

На основе парциальных давлений молекул и отношений парциальных давлений ионов определены константы равновесия реакций диссоциации смешанных молекулярных и ионных ассоциатов. При изучении ионно-молекулярных реакций (реакции 3–7, табл. 3) использованы измерения, выполненные в режимах ИЭ и ТЭ на установке П. Результаты определения энтальпий реакций по второму и третьему законам термодинамики и константы равновесия реакций даны в табл. 3, 4.

Необходимые для расчетов термодинамические функции приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T) = -G^\circ(T) - H^\circ(0)/T$ и энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ взяты из литературы [11] (NaI , Na_2I_2 , Na^+) и [13] (PrI_3). Термодинамические функции молекул и ионов Pr_2I_6 , Na_2I^+ , Na_3I_2^+ , PrI_4^- рассчитаны методом статистической термодинамики в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным (табл. 5), взятым из работы [14] для ионов Na_2I^+ , Na_3I_2^+ и оцененным линейной интерполяцией данных для Ln_2I_6 и LnI_4^- ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$), полученных в *ab initio* расчетах [15,16] в случае Pr_2I_6 и PrI_4^- .

Для оценки термодинамических функций ионов Pr_2I_7^- предложен подход, основанный на правиле аддитивности. Использовано уравнение

$$\Phi^\circ(\text{Pr}_2\text{I}_7^-) = \beta \{ \Phi^\circ(\text{PrI}_3) + \Phi^\circ(\text{PrI}_4^-) \}, \quad (7)$$

где Φ° – термодинамические функции $\Phi^\circ(T)$ или $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, β – эмпирический поправочный множитель, зависящий от природы соединения, типа термодинамических функций и температуры. Оценка величин β выполнена с использованием

термодинамических функций молекул PrI_3 и Pr_2I_6 по уравнению

$$\beta = \Phi^\circ(\text{Pr}_2\text{I}_6) / \{ \Phi^\circ(\text{PrI}_3) + \Phi^\circ(\text{PrI}_3) \}. \quad (8)$$

Этот же подход использован для оценки термодинамических функций смешанных молекулярных и ионных ассоциатов. Расчет проведен по уравнению

$$\Phi^\circ(\text{AB}) = \beta \{ \Phi^\circ(\text{A}) + \Phi^\circ(\text{B}) \}, \quad (9)$$

где AB – молекулярный или ионный ассоциат, A и B – фрагменты AB (молекулы или ионы). Множители β оценены по уравнению

$$\beta = (1/2) [\Phi^\circ(\text{Na}_2\text{I}_2) / \{ \Phi^\circ(\text{NaI}) + \Phi^\circ(\text{NaI}) \} + \Phi^\circ(\text{Pr}_2\text{I}_6) / \{ \Phi^\circ(\text{PrI}_3) + \Phi^\circ(\text{PrI}_3) \}]. \quad (10)$$

Оцененные величины β и термодинамические функции приведенной энергии Гиббса аппроксимированы в соответствии с [11] в интервале температур 298.15–2000 К полиномами:

$$\beta(T) = a + b \times 10^{-2} \ln x + c \times 10^{-7} x^2 + d \times 10^{-6} x^{-1} + ex + fx^2 + gx^3 \quad (x = T \times 10^{-4}), \quad (11)$$

$$\Phi^\circ(T) = a + b \ln x + c \times 10^{-4} x^2 + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3 \quad (\text{Дж}/(\text{моль К}); x = T \times 10^{-4}), \quad (12)$$

коэффициенты которых приведены в табл. 6, 7.

Энтальпии реакций (табл. 3), рассчитанные по методикам второго и третьего законов, согласуются в пределах погрешностей. Величины, полученные по третьему закону, выбраны в качестве рекомендованных энтальпий. Погрешности рекомендованных величин оценены с учетом согласованности величин, полученных по разным методикам.

Таблица 4. Константы равновесия реакций

Реакция	$-\ln K_p^\circ$	T, K	$-\ln K_p^\circ$	T, K	$-\ln K_p^\circ$	T, K	$-\ln K_p^\circ$	T, K	$-\ln K_p^\circ$	T, K	$-\ln K_p^\circ$	T, K
1	16.53	784	13.61	873	12.28	910	12.31	911	13.96	849	18.07	754
	16.04	795	14.60	835	13.55	874	12.88	907	11.96	937	11.11	965
	12.44	917	17.44	764	17.46	764	15.89	806	14.30	852	13.26	895
	12.05	933	11.23	965	11.66	949	12.65	913	13.77	875	15.00	834
	16.55	785	16.52	796	15.11	831	13.95	863	13.10	898	12.05	929
	11.39	959	12.62	911	14.65	846	17.67	768	16.56	791	15.23	835
	13.49	879	12.32	913	13.56	859	16.23	799	14.76	832	13.63	864
	12.88	889	12.28	911	14.02	852	16.59	786	14.94	833	13.56	873
	12.53	904	17.83	768	16.10	804	14.14	862	12.53	909	17.04	768
	17.02	780	15.01	836	14.22	862	13.31	893	12.57	916	15.59	810
	17.61	755	15.12	823	13.83	870	12.91	901	12.79	889	11.63	935
2	25.29	784	20.28	873	17.88	910	17.94	911	20.92	849	24.54	795
	22.00	835	20.22	874	18.08	907	17.47	937	15.95	965	18.34	917
	27.50	764	24.39	806	21.59	852	19.77	895	17.69	933	16.41	965
	16.98	949	18.79	913	20.56	875	22.54	834	25.41	785	25.39	796
	22.94	831	20.89	863	19.50	898	17.53	929	16.41	959	18.51	911
	22.13	846	25.39	791	23.22	835	20.14	879	18.07	913	20.54	859
	24.54	799	22.25	832	20.23	864	19.18	889	18.07	911	20.98	852
	25.24	786	22.50	833	20.28	873	27.63	768	24.74	804	21.31	862
	18.61	909	27.00	768	26.15	780	22.71	836	21.37	862	19.82	893
	18.50	916	24.61	810	22.89	823	20.74	870	19.04	901	18.78	889
	16.72	935										
3	2.16	994										
4	7.36	931	5.43	994	5.86	947	5.96	968	5.14	999	4.25	1025
5	9.63	931	8.17	947	7.94	968	7.04	999				
6	1.97	970	3.00	945	2.40	951	1.91	982	1.36	1012	0.66	1033
7	6.29	970	6.67	945	6.08	951	5.17	982	4.73	1012	3.47	1033

Примечание. № реакции соответствует № в табл. 3.

Таблица 5. Молекулярные постоянные

Молекула/ион	Симметрия	$r, \text{нм}$	$\angle, \text{град}$	$\nu, \text{см}^{-1}$
Pr ₂ I ₆	D_{2h}	0.293 (Pr–I _b) 0.315 (Pr–I _t)	88.3 (I _b –Pr–I _b) 91.7 (Pr–I _b –Pr) 114.7 (I _t –Pr–I _t)	5, 14, 19, 20, 25, 25, 26, 32, 35, 54, 108, 111, 114, 139, 171, 182, 193, 195
Na ₂ I ⁺	$D_{\infty h}$	0.281 (Na–I)		226.3, 51.1, 51.1, 254.1
Na ₃ I ₂ ⁺	$D_{\infty h}$	0.279 (Na–I _t) 0.286 (Na–I _b)		259.3, 78.3, 302.6, 248.5, 36.7, 36.7, 59.2, 59.2, 30.2, 30.2
PrI ₄ [–]	T_d	0.303		125, 30(2), 171(3), 40(3)

Примечания. Атомы иода в мостиковой и концевой позициях соответственно обозначены индексами b и t . В скобках приведено количество вырожденных колебаний. Молекулярные параметры ионов Na₂I⁺ и Na₃I₂⁺ взяты из работы [14]; r – расстояние, \angle – угол, ν – частоты колебаний.

Таблица 6. Коэффициенты полинома (11)

β	a	b	c	d	e	f	g
Pr_2I_7^-							
β_1	1.02799	5.88554	8.66460	2.32496	-0.324682	0.518183	-0.433736
β_2	1.13949	-2.59871	475.925	-6280.35	-1.10690	3.23786	-3.18854
Смешанные молекулярные и ионные ассоциаты							
β_1	1.00893	7.24837	-11.0139	438.315	-0.442475	0.978039	-1.20482
β_2	1.12690	-1.26424	197.320	-4365.40	-0.609488	1.52997	-1.47427

Примечание. Коэффициенты β_1 и β_2 относятся к $\Phi^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ соответственно.

Таблица 7. Коэффициенты полинома (12)

Молекула/ион	a	b	$-c$	d	e	$-f$	g
PrI_3	618.531	74.8876	-10.3	0.0076	100.257	127.997	74.004
Pr_2I_6	1196.58	181.853	12.0604	0.841234	13.9795	41.5424	60.0713
NaPrI_4	867.392	129.450	9.35639	0.662600	24.9327	44.0349	42.9299
Na_2PrI_5	1062.07	170.444	16.9059	1.06350	65.6037	170.223	210.347
Na_2I^+	453.208	61.3207	6.10427	0.311042	13.0810	37.3679	52.0802
Na_3I_2^+	713.388	109.807	11.0910	0.595368	31.3049	91.5622	131.020
PrI_4^-	762.979	107.57	6.67483	0.47115	6.75515	20.0827	29.1981
Pr_2I_7^-	1319.79	210.745	27.1883	1.26388	-24.5261	100.968	259.075
NaPrI_3^+	740.706	110.899	4.62888	0.490070	23.9715	31.0401	7.10849
$\text{Na}_2\text{PrI}_4^+$	959.154	150.600	13.4792	0.862358	53.9258	131.212	153.336
$\text{Na}_3\text{PrI}_5^+$	1177.31	194.991	21.3278	1.22374	111.630	303.190	396.594
NaPrI_5^-	982.676	156.614	23.4416	1.06254	-8.6591	85.1655	186.872
$\text{NaPr}_2\text{I}_8^-$	1430.67	243.891	36.6775	1.76398	65.6187	301.618	472.291

Примечания. Коэффициенты для PrI_3 взяты из работы [13]. Электронный вклад в термодинамические функции оценен как $nR \ln g$, где $g = 2J + 1$ – статистический вес основного электронного состояния иона Pr^{3+} ($^3\text{H}_4$ [18]), J – электронный момент иона Pr^{3+} , n – число атомов Pr. Вклад в функции возбужденных электронных состояний не учитывался. Статистический вес основного электронного состояния ионов Na_2I^+ и Na_3I_2^+ принят равным единице. Погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса, рассчитанных в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор”, оценены по методике [11], а в случае расчетов по правилу аддитивности – на основе погрешности в коэффициентах β_1 , и при 1000 К составили (кДж/моль): ± 8 (Na_2I^+), ± 14 (PrI_3), ± 20 (PrI_4^-), ± 23 (Na_3I_2^+), ± 25 (NaPrI_3^+), ± 30 (NaPrI_4 , $\text{Na}_2\text{PrI}_4^+$), ± 35 (Na_2PrI_5 , NaPrI_5^-), ± 45 (Pr_2I_6 , $\text{Na}_3\text{PrI}_5^+$), ± 50 (Pr_2I_7^-), ± 55 ($\text{NaPr}_2\text{I}_8^-$).

С использованием комбинации рекомендованных энтальпий реакций (табл. 3) с энтальпиями образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль, взятыми из справочника [11]: -90.6 ± 3.0 (NaI), 609.5 ± 0.7 (Na⁺), и определенными нами ранее [5, 17]: -373 ± 11 (PrI₃), -868 ± 27 (PrI₄⁻), -1430 ± 28 (Pr₂I₇⁻), 357 ± 5 (Na₂I⁺), 178 ± 10 (Na₃I₂⁺), рассчитаны энтальпии образования смешанных молекулярных и ионных ассоциатов.

Молекула/ион	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$
NaPrI ₄	-680 ± 25
Na ₂ PrI ₅	-951 ± 30
NaPrI ₃ ⁺	105 ± 30
Na ₂ PrI ₄ ⁺	-203 ± 30
Na ₃ PrI ₅ ⁺	-427 ± 40
NaPrI ₅ ⁻	-1115 ± 40
NaPr ₂ I ₈ ⁻	-1774 ± 70

Работа выполнена в рамках совместного германо-российского проекта “Определение термодинамических данных по галогенидам металлов” (проект 03/005 RUS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Waymouth J.F. Electric discharge Lamps. Cambridge: MIT Press, MA, 1971. P. 206.
- Work D.E. // Lighting Res. Technol. 1981. V. 13. P. 143.
- Hilpert K., Niemann U. // Thermochemica Acta. 1997. V. 299. P. 49.
- Markus T., Niemann U., Hilpert K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 372.
- Моталов В.Б., Кудин Л.С., Маркус Т. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 418.
- Hilpert K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. B. 88. S. 132.
- Hilpert K., Ruthardt K. // Ibid. 1987. B. 91. S. 724.
- Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. // Rap. Comm. Mass Spec. 1997. V. 11. P. 1536.
- Wagner K., Schäfer H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1979. B. 451. S. 67.
- Mann J.B. // Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. by K. Ogata and T. Hayakawa. Tokyo: University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
- Gilles P.W., Conard B.R., Sheldon R.I., Bennet J.E. // Thermodynamics of nuclear materials. IAEA. Vienna, 1975. V. 2. P. 499.
- Осина Е.Л., Юнгман В.С., Горохов Л.Н. // Электронный журнал “Исследовано в России”. 2000. Т. 8. С. 124 (<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/008.pdf>).
- Гусаров А.В. Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: 1986. 399 с.
- Kovács A. // Chem. Phys. Letters. 2000. V. 319. P. 238.
- Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А. // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 3. С. 218.
- Воробьев Д.Е. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств молекулярных и ионных ассоциатов в парах галогенидов лантанидов и систем на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново. 2005. 165 с.
- Martin W.E., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels. The rare-earth elements. NSRDS NBS60. Washington: National Bureau of Standards. 1978. 411 p.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 543.51+536.423.1+546.865–31

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ
ОКСИДОВ СУРЬМЫ И ВИСМУТА**

© 2009 г. Н. А. Грибченкова*, А. В. Стеблевский*, Л. Л. Мешков**,
А. С. Алиханян*, Г. Д. Нипан*

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

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

E-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 05.03.2008 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы сечения $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiSbO}_4$ и $\text{BiSbO}_4\text{--Sb}_2\text{O}_4$ фазовой диаграммы системы Bi--Sb--O . Рассчитаны стандартные энтальпии образования смешанных оксидов сурьмы и висмута: Bi_3SbO_6 (г), $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (г), BiSb_3O_6 (г), Bi_3SbO_7 (тв.) и BiSbO_4 (тв.), а также стандартные энтальпии некоторых реакций с участием этих оксидов.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы установлено, что в паре над системой Bi--Sb--O присутствуют молекулы: Bi , BiO , Sb_4O_6 , Bi_3SbO_6 , $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, BiSb_3O_6 , а также Bi_2 , Bi_2O_3 в количестве менее 1%. Рассчитаны индивидуальные масс-спектры обнаруженных смешанных молекул (Bi_3SbO_6 , $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, BiSb_3O_6) и определены парциальные давления всех компонентов газовой фазы. Определен конгруэнтный характер сублимации соединений Bi_3SbO_7 и BiSbO_4 . Полученные результаты интерпретированы в виде p - x -сечений двух квазибинарных оксидных систем: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiSbO}_4$ и $\text{BiSbO}_4\text{--Sb}_2\text{O}_4$ (рисунки) [1]. На основании величин парциальных давлений компонентов пара вычислены активности компонентов квазибинарных систем [1]. В данной работе определены стандартные энтальпии некоторых реакций, протекающих при парообразовании в системе Bi--Sb--O .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов для исследуемой системы методом твердофазного синтеза, результаты рентгенофазового анализа, описание масс-спектрального эксперимента, расшифровка масс-спектров, определение абсолютных величин парциальных давлений компонентов газовой фазы и общего давления над системой детально описаны в [1]. Следует отметить, что определение конгруэнтного характера парообразования соединений Bi_3SbO_7 и BiSbO_4 позволило применить бинарное приближение и рассматривать исследуемые сечения трехкомпонентной системы как две квазибинарные: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiSbO}_4$ и $\text{BiSbO}_4\text{--Sb}_2\text{O}_4$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет энтальпий реакций проводили по II и III законам термодинамики. Необходимая для расчета по второму закону температурная зависимость давления кислорода (не измеряемого в эксперименте), была получена из температурной зависимости константы равновесия реакции



определенной при исследовании чистого оксида висмута [2]:

$$K_p(1) = p_{\text{BiO}}/p_{\text{Bi}}p_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Логарифмируя это выражение, получим

$$\lg K_p(1) = \lg \frac{p_{\text{BiO}}}{p_{\text{Bi}}} - \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2},$$

откуда

$$\lg p_{\text{O}_2} = 2 \left(\lg \frac{p_{\text{BiO}}}{p_{\text{Bi}}} - \lg K_p(1) \right).$$

С учетом того, что

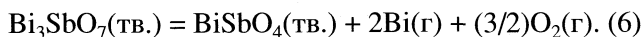
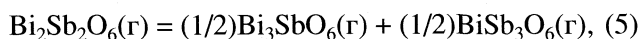
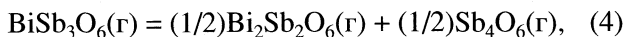
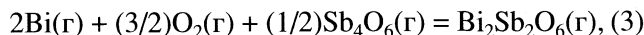
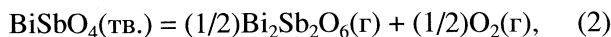
$$\lg \frac{p_{\text{BiO}}}{p_{\text{Bi}}} = \lg \left(\frac{I_{\text{BiO}^+/\text{BiO}} \sigma_{\text{Bi}}}{I_{\text{Bi}^+/\text{Bi}} \sigma_{\text{BiO}}} \right),$$

где $I_{\text{A}^+/\text{A}}$ – ток ионов A^+ , образованных при ионизации молекул A , σ_{A} – полное сечение ионизации молекул A , из экспериментальных данных и значений $K_p(1)$ были рассчитаны температурные зависимости парциального давления кислорода над конгруэнтно сублимирующимися кристаллическими фазами Bi_3SbO_7 и BiSbO_4 :

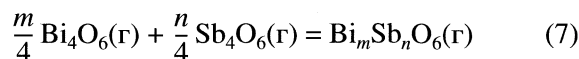
$$\lg p_{\text{O}_2}[\text{атм}] = -20191/T + 11.8 \quad (\text{BiSbO}_4),$$

$$\lg p_{O_2}[\text{атм}] = -21790/T + 13.6 \quad (\text{Bi}_3\text{SbO}_7).$$

Полученные уравнения позволили рассчитать температурные зависимости констант равновесия реакций:

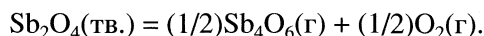


По второму закону термодинамики для реакций (2)–(6) были рассчитаны стандартные энтальпии в интервале 1200–1100 К. При пересчете полученных энтальпий реакций к 298 К использовали данные по теплоемкости Bi(г) и кислорода из [3]. Теплоемкость смешанных молекул $\text{Bi}_m\text{Sb}_n\text{O}_6$ оценивали, комбинируя теплоемкости молекул $\text{Bi}_4\text{O}_6(\text{г})$ и $\text{Sb}_4\text{O}_6(\text{г})$ [4, 5], считая, что изменения теплоемкостей реакций



равны нулю.

Так как теплоемкость $\text{BiSbO}_4(\text{тв.})$ неизвестна, то изменение теплоемкости реакции (2) принимали таким же, как для реакции



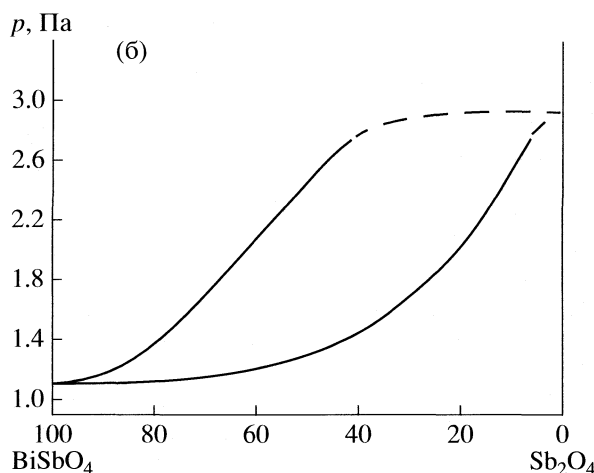
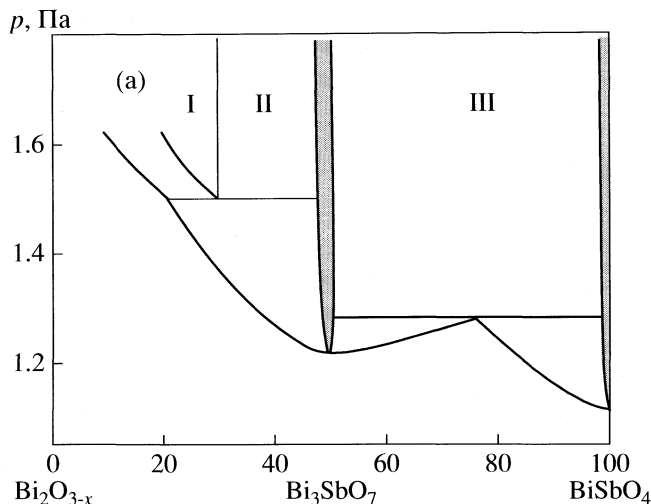
При расчете изменения теплоемкости реакции (6) теплоемкости твердых фаз оценивали по правилу Неймана–Коппа, выбрав в качестве инкрементов Bi_2O_3 и “ Sb_2O_5 ”: $(1/2)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{Sb}_2\text{O}_5$ (BiSbO_4) и $(3/2)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (1/2)\text{Sb}_2\text{O}_5$ (Bi_3SbO_7).

$$\Delta C_p(4) = 2C_p(\text{Bi}(\text{г})) + \frac{3}{2}C_p(\text{O}_2(\text{г})) - C_p(\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{тв.})).$$

Полученные значения стандартных энтальпий реакций (2)–(6) приведены в табл. 1.

При использовании литературных данных по стандартным энтальпиям образования Bi(г) [3] и $\text{Sb}_4\text{O}_6(\text{г})$ [6] были рассчитаны стандартные энтальпии образования смешанных оксидов Bi_3SbO_6 (г), $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (г), BiSb_3O_6 (г), Bi_3SbO_7 (тв.) и BiSbO_4 (тв.) (табл. 2). Для вычисления констант равновесия реакций (2)–(6) (при расчетах по третьему закону) использовали парциальные давления компонентов газовой фазы над чистым BiSbO_4 (тв.) – реакции (2)–(5), и гетерогенной областью $\text{Bi}_3\text{SbO}_7(\text{тв.}) + \text{BiSbO}_4(\text{тв.})$ – реакция (6) (табл. 3).

Энтропии смешанных молекул оценивали из данных для реакций (7), изменения энтропии в которых, считали обусловленными только различ-



p-*x*-Сечения фазовых диаграмм квазибинарных систем: Bi_2O_3 – BiSbO_4 (а): I – расплав, II – расплав + Bi_3SbO_7 , III – Bi_3SbO_7 + BiSbO_4 и BiSbO_4 – Sb_2O_4 (б).

ными числами симметрии молекул Sb_4O_6 , Bi_4O_6 , Bi_3SbO_6 , $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, BiSb_3O_6 :

$$\Delta S^\circ(7) = -R \left(\ln \sigma_{\text{Bi}_m\text{Sb}_n\text{O}_6} - \frac{m}{4} \ln \sigma_{\text{Bi}_4\text{O}_6} - \frac{n}{4} \ln \sigma_{\text{Sb}_4\text{O}_6} \right).$$

По данным электронографического исследования и на основании расчетов [4, 7–9] для молекул

Таблица 1. Энтальпии некоторых газозофазных и гетерогенных реакций, протекающих при парообразовании в системе Bi–Sb–O, рассчитанные по второму закону термодинамики (кДж/моль)

Реакция	$\Delta H^\circ(T)$	$\Delta H^\circ(298 \text{ К})$
2	387.0 ± 35.4	409.4 ± 37.5
3	-880.5 ± 67.2	-898.5 ± 69.6
4	-4.7 ± 41.8	-4.7 ± 41.8
5	30.8 ± 45.6	30.8 ± 45.6
6	961.5 ± 49.3	992.8 ± 51.4

Таблица 2. Стандартные энтальпии образования ($-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) кристаллических и газообразных смешанных оксидов сурьмы и висмута

Соединение	II закон	III закон
BiSbO_4 (тв.)	954.8 ± 61.8	918.6 ± 20.2
Bi_3SbO_7 (тв.)	1533.4 ± 80.5	1585.8 ± 34.5
BiSb_3O_6 (г)	1147.2 ± 64.7	1145.8 ± 19.0
$\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (г)	1090.8 ± 69.3	1076.7 ± 25.0
Bi_3SbO_6 (г)	972.8 ± 134.0	1007.8 ± 55.4

Bi_4O_6 (г) и Sb_4O_6 (г) установлены аналогичные конфигурации T_d -симметрии. Очевидно, смешанные молекулы имеют такую же геометрию, откуда легко определяются их группы (C_{2v} для $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ и C_{3v} для Bi_3SbO_6 и BiSb_3O_6) и числа симметрии. Для вычисления энтропии смешанных молекул использовали справочные значения энтропии Bi_4O_6 (г) и Sb_4O_6 (г) из [4] и [5]. Стандартную энтропию кристаллических фаз оценивали по Латимеру, используя инкремент $I_s(\text{O}^{2-})$ при заряде катиона +4 [3]. Термодинамические характеристики реакций (2)–(6), полученные при расчете по третьему закону, приведены в таблице 4.

Расчитанные по второму и третьему законам термодинамики энтальпии образования кристаллических фаз BiSbO_4 и Bi_3SbO_7 и смешанных газообразных оксидов BiSb_3O_6 , $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, Bi_3SbO_6 представлены в табл. 2. Величина погрешности определения энтальпий по третьему закону складывается из погрешности расшифровки масс-спектра, которая определяет величину погрешности константы равновесия реакции, и энтропии. При этом для расчета погрешности констант равновесия полагали, что максимально возможная ошибка, связанная с расшифровкой масс-спектра, может изменить величину парциального давления компонента газовой фазы в 2 раза. При расчете по второму закону ошибка в определении энтальпий реакций представляет собой среднее квадратичное отклонение единичного измерения (углового наклона из набора температурных зависимостей констант равновесия в аррениусовских координатах). При этом погрешность расшифровки масс-спектра не может быть учтена, так как является в данном случае систематической погрешностью. Кроме того, неизвестный

вклад в искажение получаемых по второму закону величин энтальпий вносит изменение составов конгруэнтно сублимирующихся BiSbO_4 и Bi_3SbO_7 в зависимости от температуры. Как было установлено в [1], в системе Bi_2O_3 – BiSbO_4 в исследуемом температурном интервале наблюдается отклонение от стехиометрии – дефицит по кислороду, чувствительный к температуре, другими словами, линии конгруэнтно сублимирующихся составов BiSbO_4 и Bi_3SbO_7 имеют наклон в сторону металла на p – x -проекциях. Как видно из табл. 1 и 2, погрешность определяемых по второму закону энтальпий относительно велика и представляет собой характерную для данного метода ошибку. Поэтому рекомендованными величинами были выбраны полученные в результате расчета по третьему закону.

Анализ справочных данных показал, что значения энтальпий образования смешанных оксидов из индивидуальных оксидов невелики и находятся в диапазоне от -17 до -105 кДж/моль. При этом рассматривались оксиды элементов, разность электроотрицательностей которых близка к аналогичной величине для сурьмы и висмута. Таким образом, энтальпия реакции образования BiSbO_4 из оксидов Bi_2O_3 и Sb_2O_5 была оценена как -61 ± 44 кДж/моль. При использовании значения стандартной энтальпии образования оксида висмута из работы [4] и наших данных для BiSbO_4 была вычислена энтальпия образования Sb_2O_5 , которая составила -1128 ± 48 кДж/моль.

Следует отметить, что структурные и термодинамические исследования [10, 11] показали, что при нормальных условиях коммерческие препараты оксида пятивалентной сурьмы всегда содержат воду или Sb(III) в большем или меньшем количестве. При нагревании гидратированного Sb_2O_5 происходит одновременное испарение воды и восстановление Sb(V) в Sb(III) . Таким образом, ранее полученные термодинамические данные для Sb_2O_5 следует относить к гидратированной или частично восстановленной фазе Sb_2O_5 . Вероятно, этим объясняется значительное расхождение энтальпии образования Sb_2O_5 , определенной в 1909 г. (-993.7 кДж/моль [12]), с полученной в данной работе. Величину, определенную в результате оценки, следует относить к безводному оксиду, существование и синтез которого возможны только при высоком давлении кислорода.

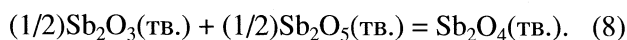
Таблица 3. Парциальные давления ($p_i \times 10^2$, Па) компонентов газовой фазы над системой Bi-Sb-O , использованные для расчета констант равновесия реакций (2)–(6) при 1160 К

Конденсированная фаза, реакция	Bi	O ₂	Sb ₄ O ₆	BiSb ₃ O ₆	Bi ₂ Sb ₂ O ₆	Bi ₃ SbO ₆
BiSbO_4 , (2)–(5)	40.7	25.7	12.3	17.8	8.04	1.64
$\text{Bi}_3\text{SbO}_7 + \text{BiSbO}_4$, (6)	66.3	21.5	–	–	–	–

Таблица 4. Термодинамические характеристики (ΔG° и ΔH° , кДж/моль; ΔS° , Дж/(моль К)) реакций (2)–(6), полученные при расчете энтальпий этих реакций по третьему закону термодинамики

Реакция	K_p , атм	ΔG°	ΔS°	ΔH°	ΔH°
2	1.42×10^{-6}	129.9 ± 6.7	196.2 ± 10.5	357.5 ± 13.8	380.3 ± 15.9
3	1.10×10^{16}	-356.2 ± 20.1	-439.7 ± 8.4	-866.3 ± 22.3	-884.4 ± 24.4
4	0.56	5.6 ± 6.7	-4.0 ± 8.4	1.0 ± 11.7	1.0 ± 11.7
5	0.67	3.8 ± 6.7	-3.37 ± 8.4	-0.12 ± 11.7	-0.12 ± 11.7
6	1.32×10^{-19}	419.2 ± 23.4	0.5 ± 8.8	1050.2 ± 25.5	1081.4 ± 27.6

Найденное значение энтальпии образования безводного Sb_2O_5 позволило рассчитать энтальпию образования Sb_2O_4 из оксидов:



Энтальпия реакции (8) составила -25.3 ± 40.2 кДж/моль. Этот результат хорошо согласуется с известными из литературы данными для аналогичных реакций образования As_2O_4 и V_2O_4 , энтальпии которых равны -2.68 и -41.13 кДж/моль соответственно [12, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибченкова Н.А., Стеблевский А.В., Колосов Е.Н. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 85.
2. Асрян Н.А., Кольцова Т.Н., Алиханян А.С., Нипан Г.Д. // Там же. 2002. Т. 38. № 11. С. 1351.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 535 с.
4. Sidorov L.N., Minaeva I.I., Zazorin I.Z. et al. // High Temp. Sci. 1980. № 12. P. 175.
5. Knacke O., Kubashevski O., Hesselman K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer-Verlag, Berlin, Verlag Stahleisen m.b. Dusseldorf. V. II. 1991.
6. Асрян Н.А., Алиханян А.С., Нипан Г.Д. // Докл. АН. Сер. Физ. химия. 2003. Т. 392. № 11. С. 201.
7. Акишин А.П., Спиридонов В.П. // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. № 5. С. 542.
8. Oniyama E., Wahlbeek P.G. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4418.
9. Svensson Chr. // Acta Cryst. 1975. V. B31. P. 2016.
10. Stewart D.J., Knop O., Ayasse C., Woodhams F.W.D. // Can. J. Chem. 1972. V. 50. P. 690.
11. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 10. С. 1904.
12. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1968. Вып. III.
13. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1968. Вып. VII. Ч. 1.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 547.979.733

**ТЕРМОХИМИЯ И КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПОРФИРИНОВ С НЕПЛОСКОЙ СТРУКТУРОЙ МАКРОЦИКЛА**

© 2009 г. Д. Б. Березин*, М. Б. Березин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

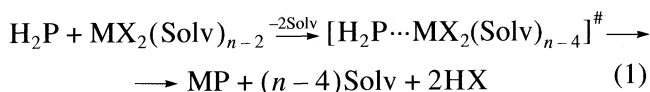
**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: berezin@isuct.ru

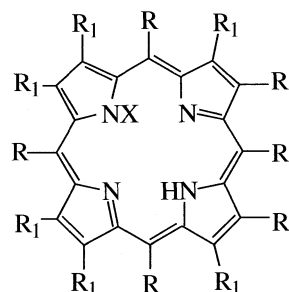
Поступила в редакцию 25.03.2008 г.

Калориметрическим методом получены энергетические характеристики реакции комплексообразования порфиринов, находящихся в седлообразно-неплоской конформации, с ацетатами и ацетилацетонатами меди(II) и кадмия(II) в среде N,N-диметилформамида. Обнаружено, что энтальпии реакции линейно коррелируют с параметрами, характеризующими неплоское строение ароматических макроциклов в твердой фазе и в растворе. Проведено сопоставление термодинамических и кинетических характеристик реакции. Склонность порфиринов, существующих в неплоской “saddle-конформации”, к образованию комплексов кадмия(II) уменьшается с ростом непланарности порфиринов. Отмечена высокая вероятность протекания реакции комплексообразования порфиринов с солями *d*-металлов [Zn(II), Cu(II)] в неполярном бензоле в соответствии с механизмом сжатия координационной сферы соли.

Изучение механизма координации лигандов порфиринов (H₂P) сольватоконплатами солей металлов – одна из наиболее значимых задач химии и биохимии этих соединений. Ее решение позволит регулировать процессы образования металлопорфиринов (MP) как при их техническом синтезе, так и в условиях живой клетки [1]. Большое число работ посвящено изучению кинетики реакции комплексообразования



в зависимости от природы ароматического лиганда, растворителя, иона металла, аниона соли-реагента и т.д. [1–3]. Установлены основные факторы, благоприятствующие образованию MP. Это, в частности, рост химической активности связей NH в координационном центре молекулы порфирина, характерная неплоская или, напротив, жесткая ароматическая структура макроцикла H₂P [1, 3], а также высокая реакционная способность сольватосоли MX₂(Solv)_{n-2} [2]. Совокупность электронных и структурных факторов, характеризующая состояние и реакционную способность лиганда H₂P, определяется макроциклическим эффектом [1, 3, 4]



I – R₁ = Et, R = H, X = Me;
 II – R₁ = H, R = Ph, X = Me;
 III – R = R₁ = Ph, X = H;
 IV – R₁ = X = H, R = Ph.

К настоящему времени данные прямых измерений энергетики реакции (1) практически отсутствуют [5, 6]. В связи с этим нами проведены сравнительные калориметрические и кинетические исследования реакции координации неплоских N-метилированных аналогов H₂P (I, II) и додезамещенного порфирина (III), а также плоского соединения IV ацетатами и ацетилацетонатами меди(II) и кадмия(II) в среде N,N-диметилформамида (DMF) и бензола (C₆H₆). В данной работе рассмотрены особенности энергетики и кинетических параметров процесса в зависимости от степени непланарности молекул порфиринов, а также других структурных факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфирины I–IV синтезировали по известным методикам [7]. DMF марки “ч.д.а.” осушали при помощи перегонки под вакуумом с предварительным выдерживанием растворителя над прокаленным MgSO₄. Бензол “х.ч.” кипятили над P₂O₅ и перегоняли с дефлегматором. Ацетаты металлов марки “х.ч.” перекристаллизовывали из ледяной HOAc. Ацетилацетонаты меди(II) и кадмия(II) дополнительно очищали посредством экстракции солей бензолом. Электронные спектры поглощения (ЭСП) и кинетику реакции (1) в температурном интервале 298–338 К измеряли на спектрофотометрах СФ-46 и Hitachi U-2000 по методике, представленной в [8].

Калориметрические измерения проводили на прецизионном калориметре с изотермической оболочкой с автоматическим сбором и обработкой данных. Точность поддержания температуры в термостате выше ±10⁻³ К, чувствительность схемы измерения 10⁻⁵ К [9]. На предварительном этапе исследования измерены изменения энтальпии растворения лигандов порфиринов I–III в DMF. Они составили 25.8 ± 1.0 кДж/моль для N-метил-β-октаэтилпорфина [H(N-Me)(β-Et)₈P, I], 9.2 ± 0.8 кДж/моль для N-метилтетрафенилпорфина [H(N-Me)TPP, II] и -42.9 ± 2.4 кДж/моль для додекафенилпорфина [H₂(β-Ph)₈TPP, III]. Далее аналогичные измерения энтальпии проводили, растворяя навеску лиганда H₂P в растворе соответствующей соли в DMF. Полноту протекания реакции (1) контролировали спектрофотометрически.

Тепловой эффект реакции комплексообразования в единичном опыте (ΔQ_c) рассчитывали по уравнению

$$\Delta Q_c = Q_2 - Q_1, \quad (2)$$

где Q₂ – тепловой эффект растворения порфирина в растворе соли, Q₁ – тепловой эффект растворения аналогичной навески порфирина в чистом растворителе.

Интегральную энтальпию комплексообразования (ΔH_c^o) рассчитывали как среднюю величину из пяти опытов, исходя из величин ΔQ_c изменения энтальпии в единичном опыте (Дж), а также молекулярной массы M порфирина-лиганда (г/моль) и величины g_p прореагировавшей навески порфирина-лиганда (г)

$$\Delta H_c^o = \Delta Q_c M / g_p, \quad (3)$$

Концентрация соли во всех калориметрических опытах составляла 4 × 10⁻⁴ моль/кг. Приведенный экспериментальный подход применялся ранее [5]. Измерение энтальпии реакции комплексообразования при трех концентрациях соли

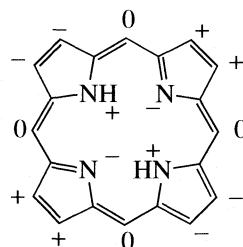
показало, что зависимости ΔH_c^o от c_{соли} в пределах погрешности не наблюдается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из главных проблем, возникающих при измерении тепловых эффектов реакции (1) методом калориметрии, является традиционно низкая скорость процесса, тогда как основной этап реакции должен завершаться за время не более 10–15 мин.

В ряде работ [3, 4, 8, 10, 11] установлено, что увеличение непланарности ароматических макроциклов H₂P может значительно, на несколько порядков, увеличивать их реакционную способность в реакции (1). Однако это заключение не является общим правилом, поскольку протекание (1) может зависеть как от типа неплоской конформации H₂P, так и от природы растворителя, в котором она осуществляется [3].

Выбранные нами для исследований соединения I–III согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [11] и квантово-химических расчетов, а также результатам спектрально-люминесцентных измерений [3, 12] имеют неплоское строение, причем степень их непланарности увеличивается в ряду: I < II < III. Так, согласно данным РСА, все рассматриваемые соединения относятся к H₂P с седлообразно-неплоским типом конформации [3, 11]



(символы “+”, “-” и “0” означают расположение атомов над, под и в плоскости макроцикла, соответственно).

Степень непланарности таких молекул в кристаллическом состоянии характеризуется величиной ΔC_β усредненного отклонения β-пиррольных атомов углерода от исходной плоскости молекулы. Величины ΔC_β для соединений I, II и III равны 0.1, 0.5 и 1.3 Å соответственно [11, 12]. Значительные межмолекулярные расстояния в кристаллах, достигающие 4 Å и более, указывают на то, что искажение неплоских H₂P не является следствием эффекта кристаллической упаковки молекул [11]. Увеличение расстояний между молекулами III в кристалле приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий, что является причиной уменьшения энергии кристаллической решетки по сравнению с плоскими порфиринами, такими как соединение IV, и, по-видимому, I. Косвенным подтверждением этому служат сильно

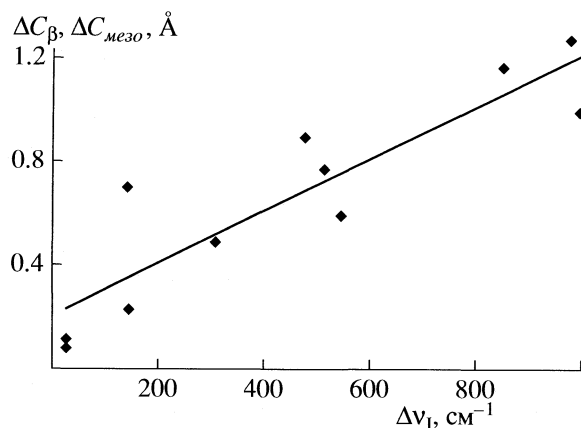


Рис. 1. Зависимость стоксова сдвига $Q_x(0-0)$ -полос спектра флуоресценции относительно полос электронного спектра поглощения ($\Delta\nu_1$) от величины усредненного отклонения β - (или мезо-) атомов углерода H_2P с различной степенью непланарности (ΔC_β , $\Delta C_{\text{мезо}}$) [3].

экзотермичные величины изменения энтальпии растворения додекафенилпорфина III в DMF: -42.9 кДж/моль против 25.8 кДж/моль у соединения I.

Весьма надежной характеристикой неплоской структуры макроциклов H_2P в растворе является

величина стоксова сдвига ($\Delta\nu_1$) первой (Q_x) полосы в электронных спектрах поглощения (ν_1^{abs}) и флуоресценции (ν_1^{fl}) этих соединений (4) [11, 12]. В результате активации колебательных состояний неплоского H_2P энергия первого возбужденного S_1^* -состояния молекулы снижается, а величина стоксова сдвига увеличивается при переходе от N-метил- β -октаэтилпорфина I (26 см^{-1}) к соединениям II (258 см^{-1}) и III (975 см^{-1}). Анализ литературных данных показывает, что характеристики непланарности порфиринов для седлообразной конформации в кристалле и растворе хорошо согласуются друг с другом [3, 11] (рис. 1)

$$\Delta\nu_1 = \nu_1^{\text{fl}} - \nu_1^{\text{abs}}. \quad (4)$$

Неплоское строение порфиринов обусловлено сильным стерическим взаимодействием внутрициклического заместителя с π -остовом молекулы в случае N-замещенных лигандов I, II, либо взаимодействием периферических заместителей друг с другом, как в случае соединения III.

По-видимому, седлообразно неплоская структура координационного центра H_2P , при которой атомы азота попарно выведены в противоположные стороны от исходной плоскости молекулы (см. выше), благоприятствует предварительной

Таблица 1. Кинетика реакции образования металлопорфиринов из ацетатов и ацетилацетонатов Cu(II) и Cd(II) в среде DMF и C_6H_6 , 298 K, $c_{\text{соли}} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л

Соль	Solv	k_v , л/(моль с)	E_a , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
H(N-Me)(β -Et) $_8$ P (I)				
Cu(OAc) $_2$	DMF	81.95 ± 4.84	45.9 ± 1.7	62 ± 4
Cu(Acac) $_2$	DMF	26.82 ± 0.54	71.6 ± 10.5	148 ± 1
Cu(Acac) $_2$	C_6H_6	22.33 ± 2.42	—	—
Cd(OAc) $_2$	DMF	131.0 ± 5.4	7.1 ± 0.1	-189 ± 15
Cd(Acac) $_2$	DMF	165.9 ± 11.2	17.2 ± 1.9	-153 ± 11
H $_2$ TPP (IV)				
Cu(OAc) $_2$	DMF	0.0958	69 ± 5	-273 ± 21
H(N-Me)TPP (II)				
Cu(OAc) $_2$	DMF	98.97 ± 14.55	70.6 ± 5.9	22 ± 2
Cu(Acac) $_2$	DMF	75.95 ± 6.38	49.9 ± 1.5	-49 ± 3
Cu(Acac) $_2$	C_6H_6		очень быстро	
Cd(OAc) $_2$	DMF	33.36 ± 2.24	12.2 ± 0.5	-183 ± 12
Cd(Acac) $_2$	DMF	36.54 ± 2.33	34.1 ± 2.5	-110 ± 8
H $_2$ (β -Ph) $_8$ TPP (III)				
Cu(OAc) $_2$	DMF	281.7 ± 14.2	34.1 ± 0.4	-92 ± 6
Cu(Acac) $_2$	DMF	50.7 ± 2.3	31.9 ± 2.1	-113 ± 7
Cu(Acac) $_2$	C_6H_6	18.06 ± 0.70	55.4 ± 2.7	-43 ± 5
CdX $_2$	Solv		комплекс не образуется	

координации иона M^{n+} по третичным атомам азота при вступлении его в координационную полость. В результате нарушения планарности порфирина происходит значительное увеличение скорости реакции (1) (табл. 1). Например, в сравнимых условиях скорость реакции (1) тетрафенилпорфина (H_2TPP , IV), плоская структура которого нарушена в результате N-метилирования (соединение II) или в результате додеказамещения (молекула III), возрастает, соответственно, в 1000 и 3000 раз (табл. 1). Это в ряде случаев позволяет применить метод ампульной калориметрии для изучения тепловых брутто-эффектов реакции комплексообразования даже в среде координирующего DMF, который, как известно, образует с ионами *d*-металлов достаточно прочные сольваток комплексы [2]. При сопоставлении данных табл. 1 и 2 можно видеть, что калориметрические данные получены лишь для тех систем, константы скорости реакции (1) в которых высоки, в частности, истинная константа скорости k_v^{298} превышает 50 л/(моль с).

Тепловой эффект (ΔH_c°) реакции (1) включает тепловые эффекты десольватации сольватосоли ($\Delta H_{sdesolv}^\circ$), отрыва и сольватации NH-протона порфирина (ΔH_{NH}°), собственно комплексообразования (ΔH_{coord}°), т.е. вступления катиона соли в координационную полость H_2P и сольватацию образующегося MP и $HOAc$ в растворе соли (ΔH_{MPsolv}°)

$$\Delta H_c^\circ = \Delta H_{sdesolv}^\circ + \Delta H_{NH}^\circ + \Delta H_{coord}^\circ + \Delta H_{MPsolv}^\circ \cdot (5)$$

Несмотря на сложность процесса, его энтальпийные характеристики позволяют сделать ряд выводов относительно влияния различных факторов на энергетику (1).

Из данных табл. 2, а также данных, полученных ранее в работах [5, 6], следует, что энтальпийный фактор практически во всех случаях благоприятствует протеканию реакции (1), поскольку величины ΔH_c° для большинства систем экзотермичны. Это относится не только к комплексообразованию неплоских лигандов H_2P с ацетатами и ацетилацетонатами меди(II) и кадмия(II) в DMF и C_6H_6 , но также к реакциям преимущественно плоских ($\Delta C_\beta \leq 0.1 \text{ \AA}$) порфиринов крови, например, диметилового эфира дейтеро-порфирина ($H_2DP \text{ dme}$) и *трет*-бутилового эфира гематопорфирина ($H_2GP \text{ tbe}$), а также феофорбида а ($H_2Phb \text{ a}$) с нитратом меди(II) в среде ацетона и этилацетата ($-\Delta H_c^\circ = 15\text{--}75 \text{ кДж/моль}$) [5]. Утверждение об экзотермичности реакции (1) остается справедливым и при проведении ее для N-производных тетра-4-пиридилпорфина [$H_2(N-$

Таблица 2. Изменение энтальпии ($-\Delta H_c^\circ$, кДж/моль) в реакции комплексообразования солей меди(II) и кадмия(II) с порфиринами при 298.15 К, $c_{соли} \approx 4 \times 10^{-4}$, моль/кг

Порфирин	H(N-Me)(β-Et) ₈ P (I)	H(N-Me)TPP (II)	H ₂ (β-Ph) ₈ TPP (III)
Cu(OAc) ₂	13.3 ± 0.7	27.9 ± 1.5	60.7 ± 2.7
Cu(Acac) ₂	–	125.2 ± 10.0*	59.3 ± 0.5
Cd(OAc) ₂	17.5 ± 1.0	–	–
Cd(Acac) ₂	0.6 ± 1.4	–	–

Примечание. Величина, отмеченная звездочкой, получена в бензоле, остальные значения – в DMF.

R,4-Py)P] с ацетатом меди(II) в воде [6]. В зависимости от природы порфирина энтальпии комплексообразования в последнем случае составляют от –50 до –102 кДж/моль.

Исключением из указанного правила являются реакции образования комплексов порфиринов с цинком(II). Во всех изученных к настоящему времени системах энтальпии образования комплексов ZnP независимо от природы растворителя и аниона соли-реагента на 40–100 кДж/моль более эндотермичны по сравнению с аналогичными характеристиками образования комплексов меди(II). В большинстве систем это приводит к эндоэффекту реакции (1). По мнению авторов [5], это вызвано специфическим строением электронной оболочки атома цинка, в частности, энергетическими затратами на разрушение устойчивой d^{10} -структуры и промотированием $3d_{x^2-y^2}^2$ -электрона на $4p_{z^2}$ -орбиталь, необходимым для образования прочных внутрисферных комплексов $ZnP(Solv)_2$. К сожалению, низкие скорости образования комплексов соединений I–III с цинком(II) не позволили нам изучить эту реакцию калориметрическим методом. Так, истинные константы скорости комплексообразования в системе $H_2P/Zn(OAc)_2/DMF$ составляют при $c_{Zn(OAc)_2} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л для соединений I, II и III соответственно, 30.94 ± 1.08 , 18.86 ± 0.91 и 1.81 ± 0.10 л/(моль с) [3].

Полученные нами впервые энергетические характеристики образования комплексов порфиринов I и II с кадмием(II) показывают, что с энергетической точки зрения образование кадмий-порфиринов в большей степени сходно с комплексообразованием меди(II), чем цинка(II) (табл. 2). Например, величины ΔH_c° при образовании комплексов из $Cu(OAc)_2$ и $Cd(OAc)_2$ очень близки. Нами обнаружено, что специфической особенностью седлообразно неплоских порфиринов является резкое снижение сродства к иону кадмия по мере усиления

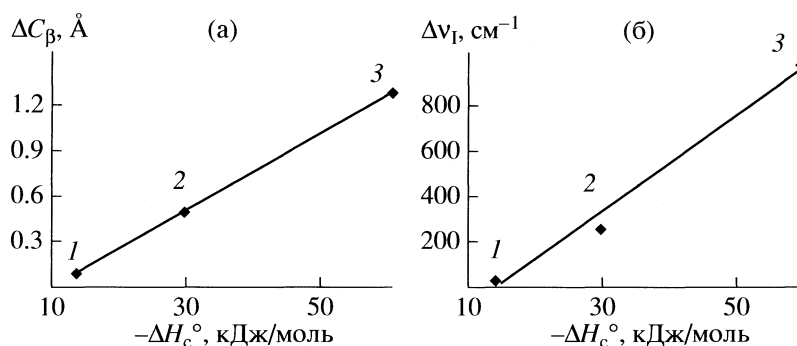


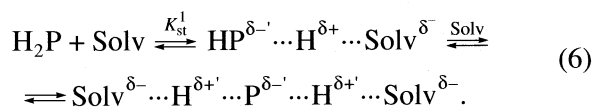
Рис. 2. Зависимости энтальпии реакции (1) неплоских H_2P с $Cu(OAc)_2$ в DMF от величины усредненного отклонения β -атомов макроцикла (ΔC_β , Å, а) и стоксова сдвига полосы Q_x (I) спектра флуоресценции ($\Delta \nu_I$, cm^{-1} , б) для соединений: I (1), II (2), III (3); $R^2 = 0.999$ (а), 0.988 (б).

ния искажения пространственной структуры лиганда. Комплексы кадмия(II) с умеренно неплоскими ($\Delta C_\beta = 0.1$ – 0.5 Å) N-замещенными аналогами порфиринов I и II, легко образуются в среде DMF и устойчивы как в растворе, так и в твердом виде.

Ранее нами на примере более искаженного по сравнению с лигандами I и II додеказамещенного тетрафенилтетрабензопорфина (H_2TPTBP , $\Delta C_\beta \approx 0.77$ Å) показано [13], что его кадмиевый комплекс стабилен только в растворе DMF и DMSO в присутствии значительного избытка металла-комплексообразователя и уже не может быть выделен из раствора в виде индивидуального соединения. Додеказамещенные порфирины с еще более выраженной степенью непланарности, например, соединение III ($\Delta C_\beta \approx 1.30$ Å), устойчивых комплексов с солями кадмия не образуют ни в DMF, ни в бензоле. Это обусловлено неблагоприятным строением седлообразной конформации молекул H_2P , реакционный центр (N_4H_2) которых плохо соответствует крупному иону Cd^{2+} [1, 2].

При изучении реакции комплексообразования соединений I–III с ацетатом меди(II) в DMF нами установлено, что рост экзотермичности реакции (1) находится в прямой зависимости от степени искажения молекулы порфирина (рис. 2). В частности, энтальпия комплексообразования (ΔH_c° , кДж/моль) линейно коррелирует с величинами усредненных отклонений C_β -атомов макроциклов (ΔC_β , Å) и стоксовыми сдвигами полос ($\Delta \nu_I$, cm^{-1}) в спектрах флуоресценции, характеризующими непланарность соединений в кристаллическом состоянии и в растворе соответственно. Скорости координации порфиринов ацетатом меди(II) в DMF также возрастают в ряду соединений I < II < III, т.е. по мере нарастания неплоской структуры лигандов. Впрочем, положение лигандов в ряду может меняться при замене растворителя или соли металла (табл. 1) [3].

Линейная корреляция (рис. 2) наблюдается несмотря на то, что по состоянию NH-связи макроциклы I–II, с одной стороны, и соединение III, с другой, относятся к двум различным типам лигандов – с химически инертными или химически активными связями NH [14]. Стадия химической активации NH-связей в реакции (1) является одной из наиболее энергоемких [1]. Додекафенилпорфин (III) способен к взаимодействию с электронодонорными растворителями, например, DMF, по кислотно-основному типу, сопровождающемуся спектрально фиксируемым образованием молекулярных H-ассоциатов с переносом NH-протона на молекулу растворителя по типу:



В чистом DMF практически все соединение III находится в виде таких непрочных ассоциатов (константа устойчивости $K_{st}^1 < 0.1$) [3]. N-Замещенные аналоги порфиринов I и II, имеющие в координационном центре молекулы единственный NH-протон, но малую степень непланарности седлообразного типа ($\Delta C_\beta \leq 0.5$ Å), H-ассоциатов не образуют [3].

Наличие линейной корреляции энтальпии комплексообразования от степени непланарности лигандов свидетельствует о том, что присутствие у H_2P активных колебательных состояний играет важную роль в реализации механизма реакции (1) [15], сравнимую с вкладом от химической активации NH-связей. Ранее аналогичная прямолинейная зависимость энтальпий растворения (ΔH_{diss}°) с характеристиками непланарности $\Delta \nu$ и ΔC_β была найдена нами при изучении энергетики сольватации порфиринов с различной степенью искаженности лиганда в среде слабосольватирующего растворителя [16].

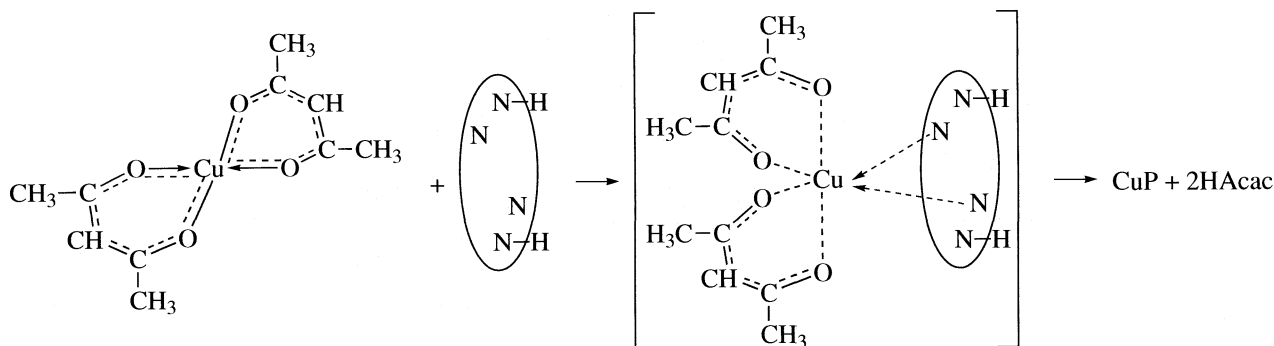
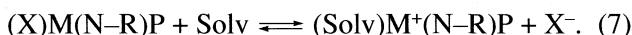


Рис. 3. Вероятный механизм реакции (1) в среде бензола [16].

При комплексообразовании соединения III с ацетатом и ацетилацетонатом меди(II) величины ΔH_c° оказались практически равными (табл. 2). Не проявляется влияние этих анионов и в кинетических характеристиках реакции (1). В обоих случаях процесс протекает быстро, характеризуясь сравнительно низкими энергиями активации (≈ 30 кДж/моль, табл. 1). При комплексообразовании N-метилоктаэтилпорфина (I) с ацетатом кадмия тепловой эффект реакции несколько выше, чем с ацетилацетонатом (табл. 2). По-видимому, это связано с тем, что реакция (1) у N-замещенных осложнена дополнительным равновесием замены экстралиганда

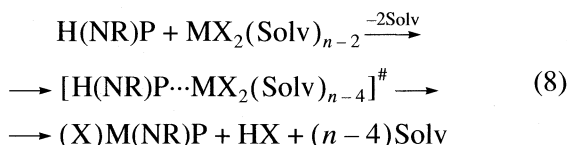


В случае ацетилацетонатного комплекса, например, $(\text{Acac})\text{Cd}(N-\text{Me})P$, этот процесс с энергетической точки зрения не оправдан и практически не реализуется, поскольку прочность связи $(\text{Cd}-\text{Acac})$ высока [17].

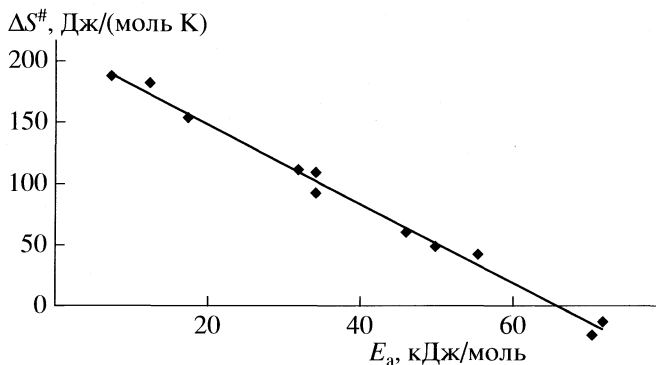
Естественно предположить, что при координации $\text{H}(N-\text{Me})\text{TPP}$ (II) с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ сохраняется та же тенденция. Однако, как показывают данные табл. 2, замена полярного электронодонорного DMF на неполярный бензол в случае взаимодействия соединения II с $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ увеличивает экзотермичность реакции в несколько раз, что объясняется, как мы полагаем, отсутствием энергетических затрат на разрушение сольватной оболочки соли в некоординирующем растворителе на стадии образования переходного состояния. В этой системе комплексообразование может идти в соответствии с механизмом сжатия координационной сферы соли и поляризации химических связей N-H и M-X в ходе сближения реагентов (рис. 3), а не по традиционному механизму, разработанному в [1, 2] и предполагающему участие растворителя в активации обоих реагентов [4, 17]. Это единственно возможный путь реакции (1) в среде, в которой отсутствуют условия для эффективной сольватации растворителем уходящих анионов соли и NH-протонов. Скорость реак-

ции (1) с хелатными солями Cu(II) и Cd(II) в среде неполярного некоординирующего растворителя не меняется, либо становится выше по сравнению с координирующими растворителями (табл. 1) [17]. При этом механизм сжатия координационной сферы соли реализуется только в случае конформационно-подвижных лигандов, поэтому большинство плоских H_2P , таких как тетрабензопорфин (H_2TBP), в реакцию с ацетилацетонатами d-металлов в среде бензола не вступают.

N-Замещенные производные порфиринов (I, II) участвуют в реакции комплексообразования (1) по аналогичному с H_2P механизму. Об этом, в частности, свидетельствует обнаруженный для всех исследованных соединений



и систем кинетический компенсационный эффект (рис. 4, $R^2 = 0.99$), хотя, например, комплек-


 Рис. 4. Кинетический компенсационный эффект $\Delta S^\ddagger = f(E_a)$ реакций комплексообразования (1), (8) седлообразно-неплоских H_2P с солями меди(II) и кадмия(II) в среде DMF; $R^2 = 0.991$.

сообразование в случае соединений I, II и характеризуется удалением только одного NH-протона из координационного центра молекулы порфирина и одного аниона из сольватосоли (8).

Таким образом, полученные впервые энтальпийные характеристики реакции (1) неплоских H_2P с ацетатом меди в DMF линейно коррелируют со структурными (РСА) и спектральными (флуоресцентная спектроскопия) параметрами, описывающими степень непланарности лигандов в кристаллическом состоянии и в растворе соответственно. Показано, что энтальпии комплексообразования H_2P , как правило, отрицательны для солей $Cu(II)$ и $Cd(II)$ и приобретают положительный знак в случае комплексов $Zn(II)$. Определен диапазон констант скорости реакции (1), при котором его энергетика может быть оценена методом ампульной калориметрии. По мере усиления седлообразно неплоской структуры лиганда отмечается снижение склонности H_2P к комплексообразованию с солями кадмия(II). Замена полярного координирующего растворителя на некоординирующий благоприятствует смене механизма реакции (1) с классического [1] на механизм сжатия координационной сферы соли.

Авторы выражают благодарность П.А. Стужину (ИГХТУ) за предоставление приборного времени (Hitachi U-2000), П.А. Шатунову за любезно предоставленные соединения, а также Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96327) и Фонду содействия отечественной науке за финансовую поддержку при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 158 с.
2. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.
3. Березин Д.Б. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2007. 37 с.
4. Ломова Т.Н., Березин Д.Б. // Проблемы химии растворов. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. А.М. Кутепова М.: Наука, 2001. С. 326.
5. Паианова Н.А., Березин М.Б., Семейкин А.С. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1537.
6. Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин М.Б. // Тез. XXIX сессии Рос. семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново: ИГХТУ, 2006. С. 32.
7. Семейкин А.С., Шатунов П.А. // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: Изд. НИИ химии СПбГУ, 2001. Т. 3. С. 47.
8. Березин Д.Б., Жарникова Н.В., Андрианов В.Г. и др. // Координац. химия. 2002. Т. 28. № 5. С. 348.
9. Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
10. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М. // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: Изд. НИИ химии СПб-ГУ, 2004. Т. 4. С. 45.
11. Senge M.O. // The Porphyrin Handbook./Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guliard. N.Y.: Academic Press, 2000. V. 1. P. 239.
12. Sazanovich I.V., Van Hoek A., Panarin A.Yu. et al. // J. Porph. Phthaloc. 2005. V. 9. № 1. P. 59.
13. Березин Д.Б., Никольская М.С., Шухто О.В. // Тез. XXVII сессии Рос. семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново: ИХР РАН, 2006. С. 39.
14. Березин Д.Б. // Координац. химия. 2007. Т. 33. № 6. С. 476.
15. Грибов Л.А. От спектров к теории химических превращений. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 368 с.
16. Мисько Е.Н., Березин Д.Б., Березин М.Б. // Тез. III Рос. конференции молодых ученых. Иваново: ИХР РАН, 2004. С. 22.
17. Березин Д.Б., Толдина О.В. // Координац. химия. 2004. Т. 30. № 8. С. 610.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49+541.572.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ТИОМОЧЕВИНА–БЕНЗОЛ

© 2009 г. Г. Н. Чехова, Т. Я. Арапова, Ю. В. Шубин, Д. В. Пинаков

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

E-mail: graphite@ngs.ru

Поступила в редакцию 02.04.2008 г.

Методами физико-химического анализа в интервале температур 260–460 К изучены фазовые равновесия в бинарной системе с клатратообразованием тиомочевина (хозяин)–бензол (гость). Определены стехиометрия и область существования соединения $2.40(\pm 0.02)(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, инконгруэнтно разлагающегося при 358.7 К на ромбическую тиомочевину и компонент-гость. Для клатрата определены: параметры ромбоэдрической ячейки Бравэ (пр. гр. $R\bar{3}c$) $a = 15.921(6)$, $c = 12.417(8)$ Å; $V = 2725(5)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.192$ г/см³, $d_{\text{экср}} = 1.195(7)$ г/см³. С помощью моделирования способа укладки молекул-гостей в ромбоэдрическом каркасе хозяина с учетом стехиометрии и параметров элементарной ячейки показано, что плоскости молекул бензола наклонены относительно c -оси канала с образованием мономолекулярной плотноупакованной цепочки в гостевой подсистеме.

Из структурных данных [1–4] следует, что конфигурация каналов ромбоэдрической тиомочевин (хозяин) допускает фиксирование малых молекул-гостей в так называемых “зонах расширения”. Так как на шесть молекул хозяина приходится две такие зоны [1–3], то для гостей, размеры молекул которых меньше половины периода повторяемости вдоль оси канала (12.4–12.7 Å), мольное соотношение $m = [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]/[\text{гость}]$ должно быть равно трем. Между тем в работе [4] показано, что для соединения включения с хлороформом $m = 2.3(\pm 0.1)$, а длина канала, приходящаяся на одну молекулу гостя ($L_k = 4.9$ Å), заметно меньше не только размера молекулы хлороформа при свободном вращении (~7 Å), но и других ее проекций (5.1–6.6 Å). Изучение системы тиомочевин с бензолом представляет особый интерес для клатратной химии не только из-за малых размеров его молекулы (3.6 × 6.6 × 7.3 Å). В 70-х годах сложилось мнение, что бензол и другие ароматические углеводороды с шестичленными циклами не способны образовывать индивидуальные соединения включения на основе ромбоэдрической модификации тиомочевин. Такого рода утверждение вошло в монографии того времени и в более поздние обзоры [3, 5]. Согласно [3] “они могут входить в каналы клатратного каркаса, образованного лишь в результате взаимодействия хозяина с веществами, которые сами по себе легко образуют клатрат (например, CCl_4 или C_6H_{12}), выполняя при включении роль своеобразного “буксира”. Иными словами по устоявшимся пред-

ставлениям включение ароматических молекул-гостей возможно исключительно при смешанной гостевой подсистеме – образовании твердых растворов замещения одного гостя другим.

Нами в работе [6] на основании изучения изотермы растворимости (0°C) тиомочевин – бензол – уксусная кислота был установлен факт существования клатрата бензола с тиомочевин, однако сведения о нем касались в основном стехиометрии при фиксированной температуре. В настоящей работе приводятся данные по исследованию бинарной системы тиомочевин – бензол, изученной с целью выявления количества фаз, установления областей их устойчивости и стехиометрии; приведены данные по определению параметров элементарной ячейки и плотности выраженных кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тиомочевину и бензол квалификации “ос. ч.”. Уксусная кислота, перегнанная после выдерживания в течение двух суток с уксусным ангидридом, имела $T_{\text{пл}} = 289.8$ К и $T_{\text{кип}} = 391.1$ К. Бинарные и унарные системы изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [7, 8]. Так как в системе, содержащей летучий компонент (в нашем случае – гость), могут происходить изобарные процессы, политерму изучали при внешнем давлении 1 атм [7]. При этом смеси заданного состава запаивали (с одновременным вытягиванием капилляра в стеклянные ампулы с углублением в дне для термодомы) и выдерживали во времени с целью установления равновесия. По истечении заданного срока

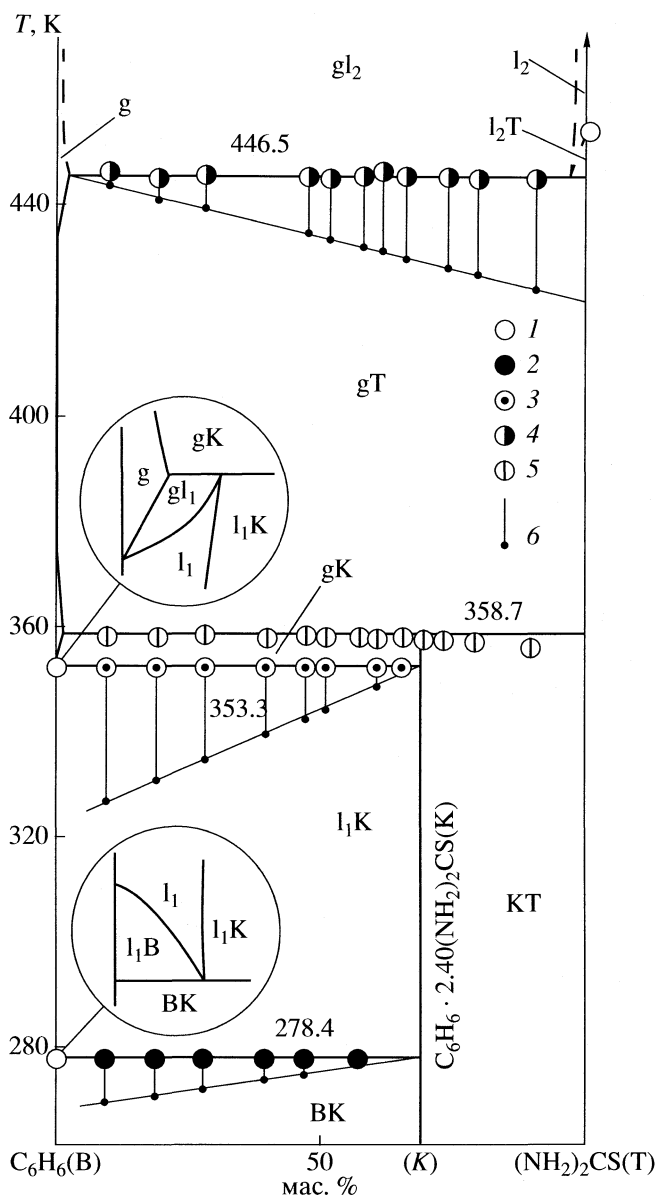


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы тиомочевина (Т) – бензол (В) в области температур 260–460 К по данным растворимости и метода ДТА, где В и Т – твердые фазы компонентов системы, К – клатрат, g – газ, l – жидкость. Фигуративные точки: 1 – плавление В и Т и кипение В, 2 – солидус (В + l₁ + К), 3 – равновесие g + l₁ + К, 4 – g + l₂ + Т, 5 – g + К + Т, 6 – удельные величины остановок на кривых нагревания.

ампулы вскрывались, после чего образец сообщался с атмосферой через капиллярное отверстие диаметром 0.2–0.3 мм и длиной 55–60 мм. В процессе работы выяснилось, что реакция клатратообразования тонко растертой ромбической тиомочевины с бензолом практически не идет (по крайней мере в течение трех месяцев). По этой причине для ускорения процесса использовали прием, известный в клатратной химии для других

клатратообразователей [9, 10], основанный на получении компонента-хозяина в “активной” (мелкодисперсной) форме.

В нашем случае бюкс с навеской тонко растертой ромбической тиомочевины помещали в замкнутый объем над парами тетрагидрофурана и выдерживали до образования соединения включения [11]. Контроль над процессом насыщения осуществляли периодическим взвешиванием. После выхода Δm “на плато” [4, 11] бюкс переносили в эксикатор, создавали разрежение водоструйным насосом и выдерживали до полного разложения синтезированного через газовую фазу соединения, о чем судили сравнением навесок ромбической тиомочевины в начале и в конце опыта. Полученная таким образом мелкодисперсная “регенерированная” ромбическая тиомочевина взаимодействовала с бензолом гораздо быстрее: равновесие в бинарной системе, судя по площадям эндо-эффектов на кривых нагревания ДТА, устанавливалось за 45–80 ч (в зависимости от соотношения компонентов гостя и хозяина в бинарной смеси).

Запись кривых нагревания проводили при скорости 2.9 К/мин. Масса бинарных смесей была в пределах 35–40 мг; образец занимал 30–35% объема ампулы; точность измерения температуры составляла ± 0.4 К. Состав клатратной фазы оценивали по треугольнику Таммана и уточняли методом Скрейнемакера [7, 8]. Для этого изучали изотерму растворимости (303.0 ± 0.1 К) тройной системы тиомочевина – бензол – уксусная кислота. Равновесие в системе устанавливалось (в зависимости от содержания в реакционной смеси компонента-гостя) за 30–40 суток в случае тонко растертой ромбической тиомочевины и 7–14 ч – с использованием “регенерированной”. Тиомочевину определяли титрованием 0.05 н. раствором азотнокислой ртути с индикатором дифенилкарбазоном [12], уксусную кислоту – 0.05 н. раствором щелочи с индикатором тимоловым синим. В аналитической части работы использовали калиброванную (по воде [13]) посуду.

Дифрактограммы снимали при комнатной температуре (дифрактометр ДРОН-3М, излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор на отраженном пучке) в изолированной тефлоновой пленкой кювете при наличии маточника, равновесного относительно кристаллов клатрата. Плотность выращенных кристаллов определяли флотационным способом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по изучению бинарной системы представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Диаграмма перитектического типа с вырожденной эвтектикой. Плавление ромбической тиомочевины и разложение клатрата в изученной концентрационной

области (скорость нагревания 2.9 град/мин) происходили практически при одной температуре (446.5 и 358.7 К соответственно). Кривую ликвидуса дополнительно не уточняли, так как содержание тиомочевина в жидкой фазе при температуре невариантного (условно-невариантного) равновесия пар (g) + жидкая фаза (l₁) + клатрат (K) не превышало 0.05 % мас. Во всей области существования клатрата, в том числе и для бинарных смесей, не содержащих избыток компонента-гостя относительно клатрата (рис. 2 в), его температура разложения фиксировалась на 5.5° выше температуры кипения чистого гостя, что свидетельствовало с одной стороны об отсутствии твердых растворов на основе компонента-хозяина, с другой – о более низком давлении гостя над клатратом по сравнению с давлением кипения чистого компонента-гостя. Близость температур разложения клатрата и трехфазного равновесия g + l₁ + K (рис. 2 а, б) не позволяла с хорошей точностью определить состав соединения при температуре его разложения (табл. 1) по методу Таммана. Это удалось сделать с привлечением метода Скрейнемакера.

На рис. 3 представлена изученная изотерма растворимости (303.0 ± 0.1 К) тройной системы с определением составов кристаллизующихся фаз по способу “влажного остатка” [14, 15]. Лучи Скрейнемакера пересекаются на оси гость–хозяин “в точке” (рис. 3), координаты которой соответствуют содержанию компонентов в твердой фазе – фазе клатрата. Согласно статистической обработке пересечений 15-ти лучей, искомая стехиометрия соединения C₆H₆ · 2.40(±0.02)(NH₂)₂CS. Соединение устойчиво (при фиксированной температуре) в интервале концентраций бензола в равновесном маточнике от 100 до 77.86 мас. %, при дальнейшем понижении концентрации бензола (рис. 3) кристаллизуется ромбическая модификация хозяина.

Малая растворимость клатрата в равновесном маточнике, ~0.3 мас. % тиомочевина в эвтонической точке (Е) при 303.1 К (рис. 3), значительно затрудняла выращивание кристаллов. Однако знание областей устойчивости (определены в данной работе) позволило нам найти условия получения соединения бензола в индивидуальном виде в форме, удобной для измерения его плотности и параметров элементарной ячейки (длинные прозрачные иглы с шестигранной призматической окантовкой). При этом раствор, содержащий 84–86 мас. % бензола, 13–15 мас. % уксусной кислоты и 1–2 мас. % метанола, насыщали тиомочевинной при 303.1 К, после чего температуру истинного раствора медленно понижали до 280–281 К. Маточник декантировали, кристаллы промывали несколько раз чистым бензолом. Плотность определяли при тщательном термостатировании пикнометра, кристаллов клатрата и пробирки с

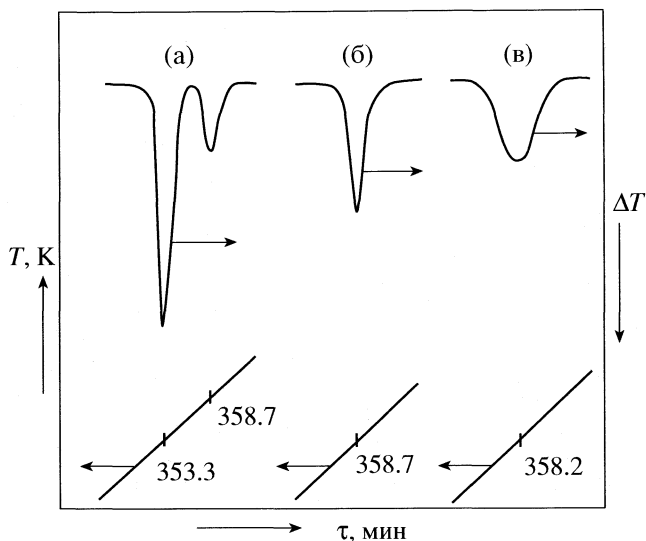


Рис. 2. Кривые нагревания в области температур 350–360 К: а – для смесей, содержащих до 65 мас. % тиомочевина (рис. 1), б – для кристаллического клатрата, в – для смесей, не содержащих избыток компонента-гостя относительно клатрата.

инверсионными жидкостями. В качестве последних использовали толуол и бромбензол – вещества, которые при температуре опыта не вызывали заметную диссоциацию аддукта и не замещали бензол в кристаллах, т.к. за время одного измерения (10–15 мин) не теряли форму и сохраняли свой первоначальный блеск. Для каждого опыта использовали новую порцию кристаллов. Плотность, измеренная для семи независимых определений при 293 К, равна 1.195(±0.007) г/см³.

Для выращенных кристаллов определены параметры элементарной ячейки $a = 15.921(6)$ и $c = 12.417(8)$ Å, согласно которым $V_{эл. яч} = 2725(5)$ Å³. Если принять общепринятое для малых молекул-гостей значение состава $m = 3$ [3, 5] и параметры ромбоэдрической ячейки Бравэ, определенные в настоящей работе, то вычисленная плотность ($d_{выч} = M_{эл. яч} / V_{эл. яч} = 1.120$ г/см³) заметно меньше

Таблица 1. Температуры и составы клатратной фазы для соответствующих равновесий в бинарной системе тиомочевина – бензол по данным ДТА и метода Таммана

Равновесие	T, К	m
Эвтектика (В + l ₁ + К)	278.4 ± 0.4	2.3 (1)
g + l ₁ + К	353.3 ± 0.4	2.4 (1)
g + К + Т	358.7 ± 0.8	2.4 (3)

Обозначения: m – мольное отношение тиомочевина/гость; В, К и Т – твердые фазы бензола, клатрата и тиомочевина соответственно; g – газ; l₁ – жидкая фаза на основе бензола.

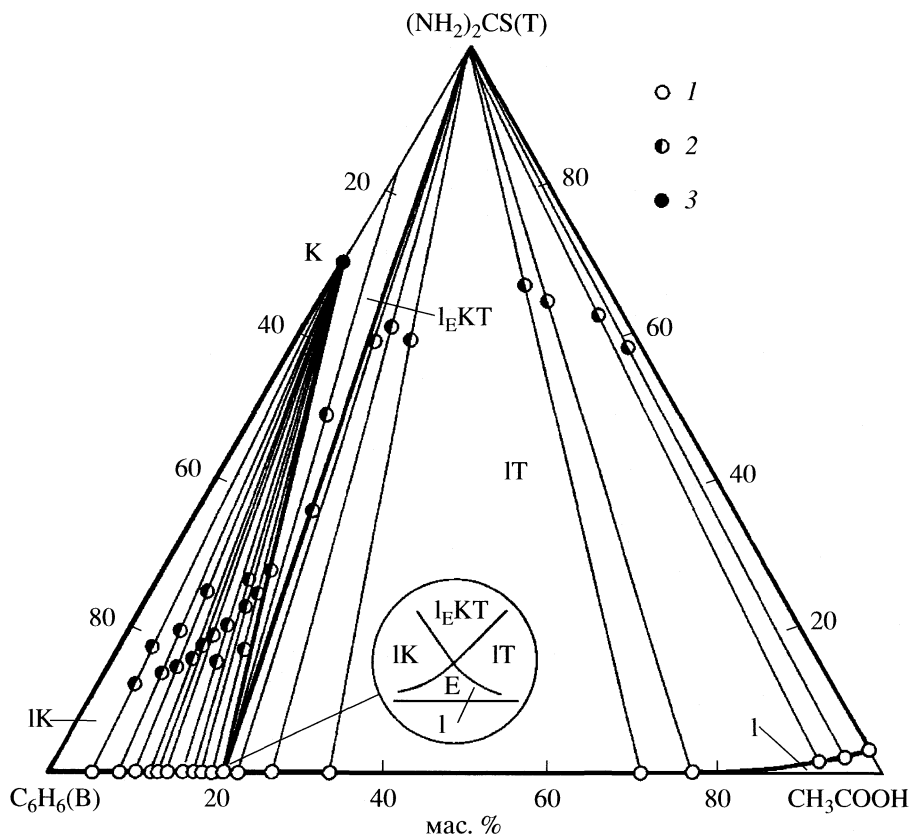


Рис. 3. Изотерма растворимости (303.1 ± 0.1 К) системы тиомочевина – бензол – уксусная кислота. Фигуративные точки: 1 – растворимости, 2 – “влажного остатка”, 3 – состава клатрата $C_6H_6 \cdot 2.40(\pm 0.02)(NH_2)_2CS$. Состав азеотропической точки (E), разделяющей области кристаллизации клатрата и ромбической тиомочевины, мас. %: 0.26 $(NH_2)_2CS$, 21.88 CH_3COOH , 77.86 C_6H_6 .

ее экспериментального значения. Расчет плотности по стехиометрии, полученной в данной работе, дает приемлемое соответствие эксперименту ($d_{\text{выч}} = 1.192$ г/см³).

Из полученных нами количественных данных следует, что молекулы бензола не локализованы

Таблица 2. Коэффициенты упаковок тиомочевины и клатратных фаз

Фаза	$k_{\text{уп}}$
Ромбическая $(NH_2)_2CS$	0.74 [2]
Ромбоэдрическая $(NH_2)_2CS$	0.38–0.41 [2]
$CCl_4 \cdot 3.0(NH_2)_2CS$ [2]	0.66
$CHCl_3 \cdot 2.3(NH_2)_2CS$ [4]	0.67
$C_6H_6 \cdot 2.4(NH_2)_2CS$	0.66

Примечание. Расчет коэффициентов упаковок сделан с использованием данных о строении молекулы тиомочевины [17] и значений ван-дер-ваальсовых радиусов [18, 19]. Курсивом выделена гипотетическая β -фаза тиомочевины с “полыми” каналами.

в “зонах расширения” гофрированного канала, а укладываются в его пространстве гораздо плотнее (рис. 4), о чем свидетельствует сравнение плотностей “рыхлого” гипотетического состояния ($m = 3$, $d_{\text{выч}} = 1.120$) и равновесного с плотноупакованной гостевой подсистемой ($m = 2.40$, $d_{\text{выч}} = 1.192$, $d_{\text{экср}} = 1.195(7)$). Длина канала, которая приходится на молекулу бензола в реальном кристалле ($12.417/2.40 \approx 5.2$ Å), заметно меньше “ширины” и “длины” его молекулы (6.6 и 7.3 Å), что, по-видимому, можно объяснить “максимальной занятостью мест” [16] на стадии формирования общей супрамолекулярной системы. “Полый” клатратный каркас тиомочевины (при множестве попыток получения, в том числе и при низких температурах) не реализуется, что согласуется с низким значением его коэффициента упаковки, не характерным для твердого тела (табл. 2). Как и для других молекул-гостей [2, 4] в случае бензола ромбоэдрический каркас тиомочевины становится устойчивым лишь при заполнении канала молекулами-гостями (коэффициенты упаковки при этом увеличиваются до нормальных для твердого тела значений, табл. 2). Заполнение происходит в виде мономолекулярной

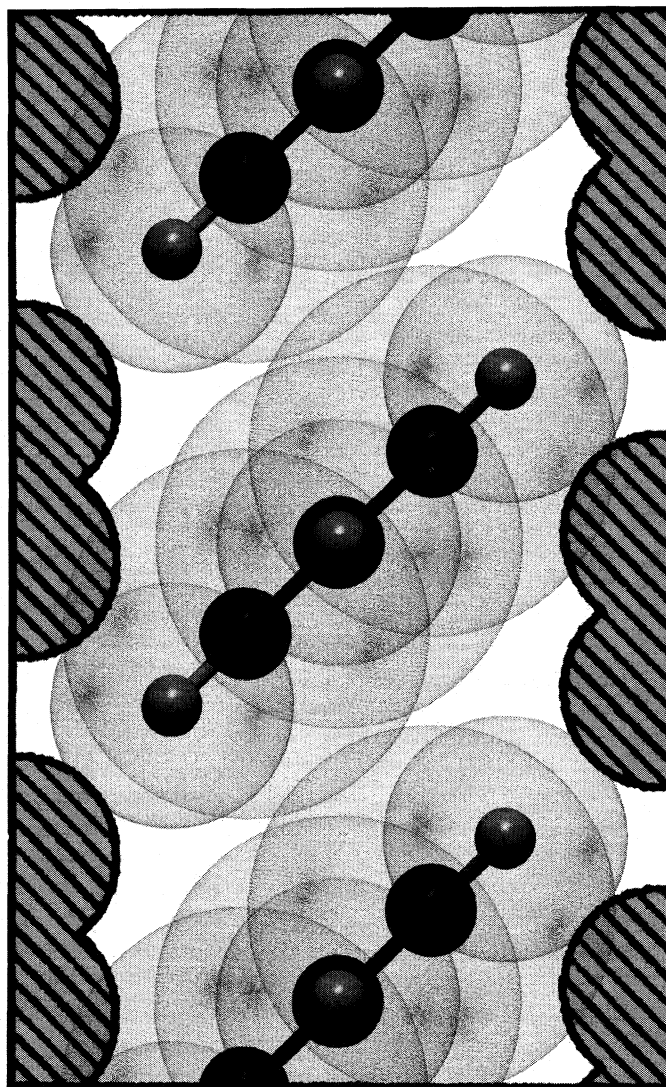


Рис. 4. Модель укладки молекул бензола в каналах ромбоэдрической тиомочевины. Заштрихованы фрагменты молекул хозяина.

цепочки (рис. 4), в соответствие с принципом плотной упаковки, который характерен для молекулярных кристаллов без направленных связей [17].

Таким образом, нестехиометрическое индивидуальное соединение бензола с тиомочевинной согласно всем изученным в данной работе свойствам относится к классическим клатратам на основе ромбоэдрической β -модификации хозяина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lenne H.-U.* // Acta Cryst. 1954. № 7. P. 1.
2. *Чехова Г.Н., Подберезская Н.В., Шубин Ю.В. и др.* // Матер. VI Междунар. конф. “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”. Александров: ВНИИСИМС, 2003. С. 133.
3. *Non-Stoichiometric Compounds* / Ed. by L. Mandelcorn. N.Y., L.: Academic Press, 1964. P. 598.
4. *Чехова Г.Н., Шубин Ю.В., Месяц Е.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1188.
5. *Hollingsworth M.D., Harris K.D.M.* Comprehensive Supramolecular Chemistry. Y. 6. Solid State Supramolecular Chemistry Crystal Engineering / Ed. by J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol. N.Y.: Pergamon, 1996. P. 177.
6. *Дядин Ю.А., Чехова Г.Н., Арапова Т.Я.* // Изв. СО АН СССР. 1977. Серия хим. наук. Вып. 1. С. 45.
7. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 503.
8. *Халдояниди К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
9. *Патриляк К.И.* Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий. Киев: Наукова думка, 1987. 164 с.

10. Allison S.A., Barrer R.M. // J. Chem. Soc. 1969. 9(A), V. 11. P. 1717.
11. Чехова Г.Н., Семенов А.Р., Кригер Ю.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1580.
12. Яцимирский К.Б., Асташева А.А. // Журн. аналит. химии. 1956. Т. 11. № 4. С. 442.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. С. 106.
14. Schreinmakers F. A. H. // Z. Phys. Chem. 1893. S. 75.
15. Чехова Г.Н. Составы клатратов мочевины, тиомочевины и гидрохинона: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1978. С. 224.
16. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspective. Weinheim; N.Y.; Basel; Cambridge; Tokio: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
17. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 558.
18. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 118.
19. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Там же. 1976. Т. 17. № 4. С. 745.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 543.87:661.185.4

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ
ИЗОНОНИЛФЕНОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ**

© 2009 г. Ю. Н. Козырева, И. Н. Заздравных, Н. А. Глухарева, О. Е. Лебедева

Белгородский государственный университет

E-mail: KozyrevaJulia@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 19.02.2008 г.

Изучено влияние некоторых неорганических солей на окислительную деструкцию оксиэтилированных изононилфенолов, протекающую под действием пероксида водорода в присутствии ионов железа (III). Показано, что нитрат-анионы не снижают эффективности окисления оксиэтилированных изононилфенолов, хлорид-ионы способны его полностью ингибировать, вероятно, вследствие протекания конкурирующего окислительно-восстановительного процесса, а присутствие сульфат-ионов ведет к превращению системы в многофазную, отрицательно влияя на процесс окисления.

В настоящее время в производстве синтетических моющих средств в РФ используются два вида отечественных поверхностно-активных веществ (ПАВ): линейные алкилбензолсульфонаты и этоксилаты изононилфенолов. Первые по своим экологическим характеристикам соответствуют требованиям Директив ЕС, тогда как вторые не способны к быстрой биодegradации и в странах ЕС запрещены к применению [1]. Прекращение применения этоксилатов алкилфенолов в России означает зависимость отрасли СМС от импорта сырья ПАВ [2]. С другой стороны, дальнейшее бесконтрольное продолжение сброса сточных вод, содержащих алкилфенилэтоксилаты, может привести к серьезным последствиям для окружающей среды.

Решением данной проблемы могла бы стать разработка процесса химического окисления этоксилатов алкилфенолов и его включение в систему очистки сточных вод. Принципиальным в данном случае является выбор подходящего окислителя.

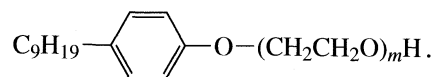
Ранее нами было показано, что этоксилаты изононилфенола разрушаются под воздействием пероксида водорода в присутствии солей железа (III) [3–5]. Пероксид водорода в сочетании с ионами железа образует достаточно эффективные окислительные системы, действующие по радикальному механизму [6]. Если используются ионы железа (II), окислитель носит название реактива Фентона, а пероксид водорода в сочетании с железом (III) называют системой Раффа [6]. Окисление различных органических субстратов этими реагентами описано в многочисленных публикациях (см. например, [7–11]). Однако большинство экспериментов выполнено в модельных растворах, не содержащих типичных для природных и сточных вод неорганических примесей. Изучению

влияния неорганических солей на процесс Фентона посвящено всего несколько работ, причем концентрации солей в данных исследованиях низки [10, 11]. В наших предыдущих исследованиях концентрации солей варьировали в широких пределах, при этом было установлено, что некоторые анионы способны негативно влиять на окисление динитрофенолов реактивом Фентона [12].

В задачу настоящей работы входило изучение влияния неорганических солей на окислительную деструкцию оксиэтилированных изононилфенолов реактивом Раффа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксиэтилированные изононилфенолы торговой марки “Неонол” производства ООО “Нижнекамскнефтехим”. Общая формула Неонола:



Образцы имели различную среднюю степень оксиэтилирования: $m = 6$ и $m = 12$ (Неонол АФ 9–6, АФ 9–12).

Окисление Неонолов проводили водным раствором пероксида водорода в присутствии хлорида железа (III) и различных неорганических солей. Исходная концентрация Неонолов составляла 6.7×10^{-5} моль/л. Концентрации окислительных реагентов были соответственно равны 56 и 1.25 ммоль/л, концентрации солей варьировали. Все растворы готовили, используя дважды дистиллированную воду.

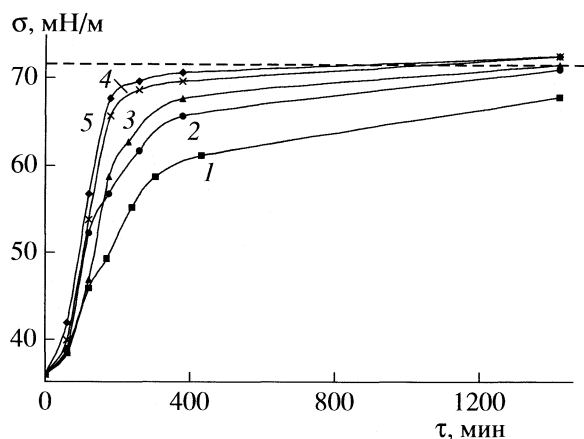


Рис. 1. Изменение поверхностного натяжения в процессе окисления Неонола АФ 9-12 системой Раффа в растворах NaNO_3 различной концентрации: 1 – раствор Неонол + окислительные реагенты без соли, концентрация соли: 2 – 0.1, 3 – 0.5, 4 – 1.0, 5 – 1.5 М.

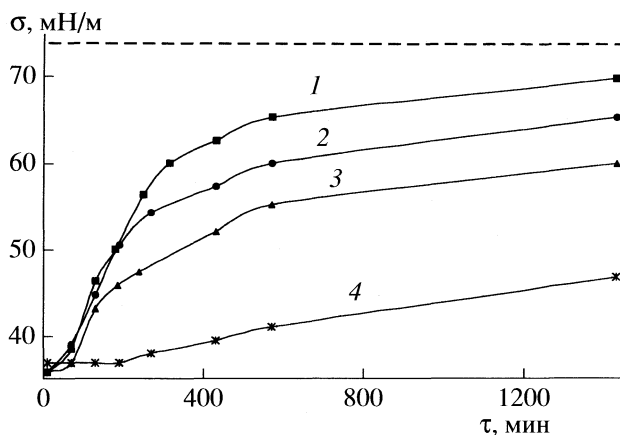


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения в процессе окисления Неонола АФ 9-12 при различных концентрациях NaCl ; 1-4 – см. рис. 1.

За ходом окисления следили по изменению поверхностного натяжения растворов. Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца с помощью тензиометра “Krüss” при заданной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поверхностное натяжение (σ) растворов Неонолов АФ 9-6 и 9-12 в бидистиллате при начальной концентрации составляет соответственно 36 и 32 мН/м. Добавление в эти растворы ПАВ отдельно пероксида водорода либо хлорида железа способно изменить σ на 1–2 мН/м. Значительные изменения в растворах Неонолов происходят только при введении обоих компонентов реактива Раффа. Как было показано ранее [4, 5], эти изменения связаны с глубоким окислением Неонолов, в ходе которого поверхностное натяжение растворов постепенно приближается к величине σ для воды (72.5 мН/м) при температуре 298 К. Через сутки поверхностное натяжение раствора Неонола АФ 9-12, подвергшегося окислению, составляет 68 мН/м, а Неонола АФ 9-6 – 71 мН/м.

Следует отметить, что значения σ , регистрируемые по мере протекания процесса, определяются присутствием в растворе не только исходного Неонола, но и промежуточных продуктов окисления, также обладающих поверхностной активностью. В связи с этим прямой зависимости между концентрацией Неонола и поверхностным натяжением нет, и не представляется возможным определить кинетические параметры процесса. Можно судить лишь о скорости роста поверхностного натяжения, связанного с протеканием сложной реакции.

В последующих экспериментах окисление Неонолов было выполнено в растворах солей различной концентрации. При этом проводилась оценка влияния каждой из изученных солей на поверхностное натяжение раствора Неонолов. Поскольку неорганические соли являются поверхностно-инактивными веществами, в некоторых случаях наблюдалось ожидаемое повышение поверхностного натяжения исходных растворов ПАВ на 1–4 мН/м.

Изменения σ в ходе окисления Неонолов, как правило, значительно превышают небольшие изменения, вызванные введением в систему соли. Так, на рис. 1 представлено изменение σ в процессе окисления Неонола АФ 9-12 в растворах нитрата натрия различной концентрации. Можно видеть, что за 150–200 мин эксперимента значение поверхностного натяжения возрастает в ≥ 2 раза. Интересно, что начальная скорость окисления увеличивается с ростом концентрации нитрата натрия в растворе (таблица). Однако конечный результат эксперимента одинаков для всех изученных концентраций соли: в последнем измерении через 1400 мин поверхностное натяжение с хорошей точностью совпадает для всех растворов. Глубокое окисление Неонола АФ 9-12 достигается независимо от присутствия в системе ионов натрия и нитрат-ионов. Результаты для Неонола АФ 9-6 полностью повторяют все основные тенденции, выявленные для Неонола АФ 9-12. Поведение нитрата аммония в изучаемых системах в целом аналогично поведению нитрата натрия.

Иначе обстоит дело при введении в растворы Неонолов хлорид-ионов. Как показано на рис. 2, при увеличении концентрации хлорида натрия в растворе начальная скорость процесса окисления Неонола АФ 9-12 закономерно снижается (таблица). Значительно уменьшается и эффектив-

ность окисления, о чем свидетельствует значение σ в конце эксперимента: в растворе с содержанием хлорида натрия 1 моль/л конечная величина σ всего на несколько единиц превышает начальное значение. Аналогичная картина наблюдается при окислении Неонола 9–6.

По-видимому, в изучаемых системах в присутствии хлорид-ионов (и при их участии) протекает процесс, конкурирующий с окислением Неонолов. Например, можно предположить, что хлорид-ион также окисляется системой Раффа. Этот нецелевой процесс приводит при больших концентрациях хлорид-ионов к практически полному ингибированию окисления Неонолов. Данное предположение подтверждается результатами окисления растворов Неонолов, содержащих другой хлорид – хлорид кальция. В этом случае окисление Неонолов прекращается при более низких концентрациях соли, чем в случае хлорида натрия. Этот эффект можно легко объяснить, если учесть, что при эквивалентных концентрациях двух указанных хлоридов в растворе хлорида кальция содержится в 2 раза больше хлорид-ионов, чем в растворе хлорида натрия.

Начальная скорость роста поверхностного натяжения ($W_0 \times 10^2$, мН/(м мин)) в ходе окисления Неонола 9–12 реактивом Раффа в растворах нитрата и хлорида натрия различной концентрации (c , М)

Соль	$c = 0$	$c = 0.1$	$c = 0.5$	$c = 1$	$c = 1.5$
NaNO ₃	8.3	13.9	14.3	19.2	21.7
NaCl	8.1	7.8	5.8	1.5	–

До сих пор полученные данные о влиянии посторонних анионов на окисление Неонолов согласовывались с результатами наших предыдущих исследований, выполненных для других субстратов – динитрофенолов [12]. Иначе влияют сульфатные соли на ход окислительной деструкции Неонолов. Если ранее в экспериментах с динитрофенолами присутствие сульфатов оказывало незначительное воздействие на процесс окисления, то в случае Неонолов введение сульфат-ионов даже в небольших концентрациях привело к полному ингибированию окисления. Необходимо отметить, что от катиона соли результат не зависит: данные, полученные для сульфата натрия, не отличаются от данных для сульфата аммония.

Представляются важными следующие наблюдения: в присутствии любых концентраций сульфатов визуально наблюдалось помутнение растворов уже через 1 ч от начала окисления, одновременно происходило выпадение рыхлого оранжевого осадка. Такое поведение растворов может быть обусловлено одновременным протеканием следующих процессов. По-видимому, в осадок выпадает соединение железа – введение сульфата может способствовать коагуляции, например, золя гидрата

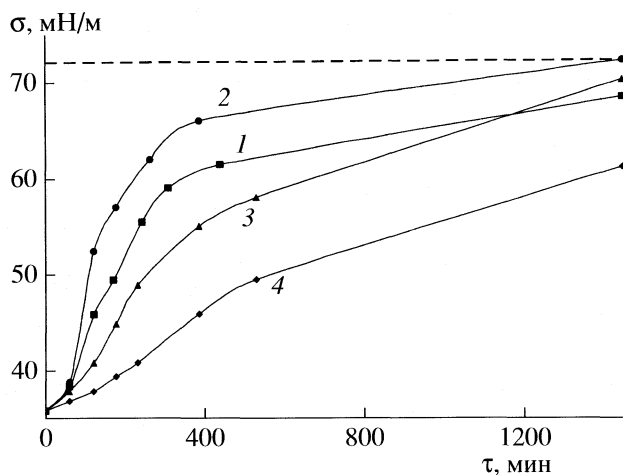


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения в процессе окисления Неонола АФ 9–12 в растворе Неонол + окислительные реагенты без соли (1) и в растворах нитратов натрия (2), бария (3) и алюминия (4) с концентрацией соли 0.1 моль/л.

оксида железа. Помутнение раствора указывает на возможные изменения, происходящие и с окислированными алкилфенолами. Известно, что растворимость этих соединений в воде ограничена, помутнение раствора означает выделение новой фазы, обогащенной ПАВ. Электролиты влияют на температурный интервал существования однофазной системы, способны снижать температуру помутнения [13]. Вероятно, в наших системах при введении сульфатов происходит именно это явление: система становится многофазной, и ее компоненты рассредоточиваются по различным фазам. В итоге окислительная деструкция Неонолов в такой многофазной системе становится невозможной.

По сравнению с эффектами, вызванными различными анионами, влияние неорганических катионов на окислительную деструкцию Неонолов менее однозначно. На рис. 3 представлены данные о влиянии нитратов разновалентных катионов на изучаемый процесс. Влияние неорганических катионов на начальную скорость роста поверхностного натяжения ($W_0 \times 10^2$, мН/(м мин)) показано ниже:

без соли	NaNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
8.1	13.9	4.9	1.8

Видно, что с ростом валентности катиона снижается начальная скорость окисления Неонола АФ 9–12. Одновременно ухудшается результат окисления: конечное значение поверхностного натяжения в присутствии нитрата алюминия ниже, причем для Неонола АФ 9–6 закономерность сохраняется (рис. 3). Наблюдаемые явления мо-

гут быть следствием изменения заряда катиона, хотя природа этого эффекта не вполне ясна.

Таким образом, при окислении оксиэтилированных алкилфенолов реактивом Раффа необходимо учитывать возможное влияние посторонних солей на окислительную систему, а также на состояние самого ПАВ. Влиянием катионов можно пренебречь, однако следует принимать во внимание наличие в системе таких анионов как хлориды и сульфаты, которые негативно влияют на окисление Неололов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hager C.-D.* // Бытовая химия. 2003. № 12. С. 32.
2. *Бочаров В.В.* // Там же. 2002. № 8. С. 4.
3. *Лебедева О.Е., Глухарева Н.А., Желтякова Н.Е. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 8. С. 14.
4. *Козырева Ю.Н., Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 12. С. 2056.
5. *Козырева Ю.Н., Алейник Н.Ю., Глухарева Н.А. и др.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 7. С. 1131.
6. *Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 254 с.
7. *Соложенко Е.Г., Соболева Н.Н., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. 2004. Т. 26. № 3. С. 219.
8. *Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C.* // J Environ. Qual. 1991. V. 20. № 4. P. 832.
9. *Fukushima M., Tatsumi K.* // Environ. Sci. And Technol. 2001. V. 35. № 9. P. 1771.
10. *Siedlecka E.M., Stepnowski P.* // Polish J. Environ. Studies. 2005. V. 14. № 16. P. 823.
11. *Bali U., Catalkaya E. C.* // J. Environ. Sci. and Health. 2003. V. 38. № 10. P. 2259.
12. *Соловьева А.А., Пашина М.А., Лебедева О.Е.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 2. С. 276.
13. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена/Пер. с нем. 2-е изд-е. М.: Химия, 1982. 752 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.128

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА НА ПРОМЫШЛЕННОМ
ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ АП-64, ПОДВЕРГАВШЕМСЯ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОБРАБОТКАМ**

© 2009 г. В. Д. Ягодовский*, З. В. Пеху*, Н. Ю. Исаева*, Т. В. Ягодовская**,
Р. А. Кифяк*, К. С. Беляева*

*Российский университет дружбы народов, Москва

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

E-mail: vicuag@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2008 г.

Изучено влияние плазмы тлеющего разряда в кислороде, аргоне и высокочастотной плазмы в водороде ($VЧ\text{-H}_2$) на активность катализатора АП-64 ($Pt/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в реакции дегидрирования циклогексана. Каталитические опыты проведены в проточной установке и в статических условиях в вакууме. Установлено, что в проточных условиях обработка катализатора плазмой в O_2 и в Ag уменьшает выход бензола на ~50%, но усиливает температурный гистерезис за счет образования активного углерода на поверхности катализатора. В статических условиях аргонная плазма и $VЧ\text{-H}_2$ -плазма многократно увеличивают скорость реакции вследствие роста числа активных центров, а кислородная плазма снижает скорость реакции в два раза за счет увеличения энергии активации. На основании определения порядка реакции сделан вывод, что стадийная схема реакции не изменится после плазмохимических обработок катализатора.

Действие плазмы на поверхность твердого тела существенно изменяет ее состояние; процессы, протекающие при этом на поверхности и в приповерхностном слое, подробно описаны в [1]. Для гетерогенного катализа особый интерес представляет обработка катализаторов плазмой тлеющего разряда в кислороде, аргоне, водороде и в других газах, поскольку при этом может возрастать активность и селективность в случае реакций гидрирования CO , изомеризации углеводородов, а также других реакций [2]. В [3–6] использовали плазму тлеющего разряда в O_2 и в Ag для модифицирования состояния поверхности медных, медно-иридиевых, медно-ренийевых, никелевых, никель-ренийевых и никель-марганцевых катализаторов, которые использовались в реакциях окисления CO , дегидроциклизации n -гексана и дегидрирования изопропанола. Обнаружены существенные изменения их активности и других характеристик. В [7] установлено влияние обработки поверхности массивного никеля плазмой высокочастотного разряда в водороде ($VЧ\text{-H}_2$) на параметры десорбции водорода, а в [8] найдено, что $VЧ$ -плазма в H_2 увеличивает активность никеля в реакции дегидрирования изопропанола.

Цель данной работы – сравнение действия плазмы тлеющего разряда в O_2 и Ag , а также $VЧ\text{-H}_2$ -плазмы на характеристики промышленного платинового катализатора АП-64 в реакции дегидрирования циклогексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил платиновый катализатор, нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки АП-64. Состав катализатора: 0.62% Pt и 0.75% Cl по массе, удельная поверхность – 200 m^2/g .

Катализатор обрабатывали в плазме тлеющего разряда в O_2 и Ag в проточной установке, применялся переменный ток с частотой 50 Гц [2], газовые продукты отводили и концентрировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Перед включением разряда образец откачивали до давления 10^{-4} мм рт. ст., ток разряда 200 мА, напряжение между электродами 1.8 кВ, давление 0.5–1.0 мм рт. ст., время горения разряда – 20 мин, температура реактора 433 К.

Обработку катализатора плазмой $VЧ\text{-H}_2$ проводили в вакуумной установке, образец катализатора помещали на кварцевую лопатку, и после откачки реактора его заполняли водородом до давления ~0.1 мм рт. ст.; на катушку из медного провода, намотанного на реактор, подавали сигнал от генератора частотой 68 кГц, время горения разряда – 20 мин. После обработки образцов в плазме тлеющего разряда их извлекали на воздух, помещали в реактор проточного типа или в реактор вакуумной установки и восстанавливали в токе H_2 при 623–643 К в течение 30 мин.

Образцы, обработанные плазмой $VЧ\text{-H}_2$, оставались в вакуумной установке и перед началом опытов также восстанавливались водородом.

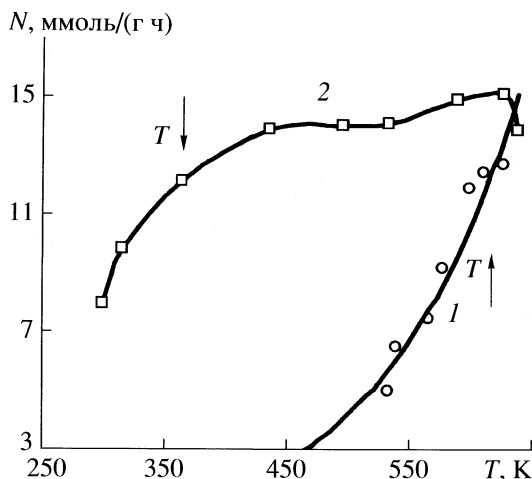


Рис. 1. Зависимость выхода C_6H_6 (N) от температуры на исходном образце алюмоплатинового катализатора АП-64. Обозначения см. текст.

Реакцию дегидрирования циклогексана в проточной установке проводили с использованием хроматографического анализа продуктов, методика таких опытов описана в [4]. Кинетику реакции дегидрирования C_6H_{12} в вакуумной установке изучали по накоплению водорода, поскольку побочная реакция образования пропана составляла ~1% от основного направления реакции. По зависимости давления H_2 от времени реакции рассчитывали начальную скорость реакции W_1 (через 1 мин от начала реакции) в зависимости от начального давления циклогексана – $p_{ц}^0$. Определяли также зависимость W_1 от температуры при постоянном начальном давлении $p_{ц}^0$. Методика кинетических опытов описана в [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дегидрирование C_6H_{12} в проточных условиях

Исходный образец до обработки в плазме. В интервале 393–618 К глубина превращения с ро-

Таблица 1. Характеристики активности катализатора АП-64 в реакции дегидрирования C_6H_{12} до и после обработок плазмой

Образец	E , кДж/моль	$\ln N_0$	N , ммоль/(г ч) (575 К)	$N_{\downarrow}/N_{\uparrow}$
I	0.9	3.7	12.8	1.0
II	39.4	3.4	6.6	1.47
III	37.7	2.3	7.0	1.32

Обозначения: I – исходный образец, II и III – обработка плазмой O_2 и Ar соответственно.

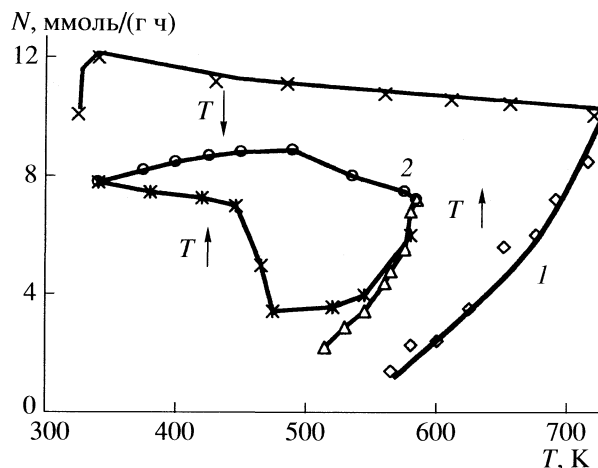


Рис. 2. Зависимость выхода C_6H_6 от температуры на катализаторе АП-64 после его обработок: в плазме тлеющего разряда в Ar (1), в плазме тлеющего разряда в O_2 (2).

стом температуры увеличивается от 20 до 96%. Наблюдается образование незначительного количества пропана, селективность по бензолу во всем интервале температур близка к 99%. При снижении температуры отмечен гистерезис “по обратной часовой стрелке”, т.е. сохранение величины выхода бензола вплоть до комнатной температуры (рис. 1). Энергия активации на восходящей ветви кривой в интервале 393–485 К близка к нулю (0.9 кДж/моль), логарифм предэкспоненты $\ln N_0 = 3.7$.

Образец после обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде и аргоне.

В этом случае глубина превращения уменьшается по сравнению с исходным образцом. После обработки плазмой тлеющего разряда в O_2 в интервале 460–618 К глубина превращения изменяется от 6 до 73%, а после обработки в диапазоне 435–725 К в аргонной плазме – от 5 до 85%. Гистерезис сохраняется, выход бензола снижается, как это видно из рис. 2. При повторном повышении температуры в обоих случаях (кислородной и аргонной плазмы) активность сначала падает, а затем воспроизводится при более высокой температуре, начиная с 450 и 500 К соответственно. Оценка значений экспериментальной энергии активации в низкотемпературном интервале показала, что природа активных центров изменилась, поскольку в отличие от исходного образца эти значения увеличились, как это следует из данных табл. 1.

Отношение выхода бензола на нисходящей кривой 2 в максимуме к выходу на восходящей кривой 1 для исходного образца (рис. 1) принято за 1, из данных табл. 1 видно, что это отношение увеличивается после обработок плазмой в O_2 и Ar . Это указывает на увеличение активности за

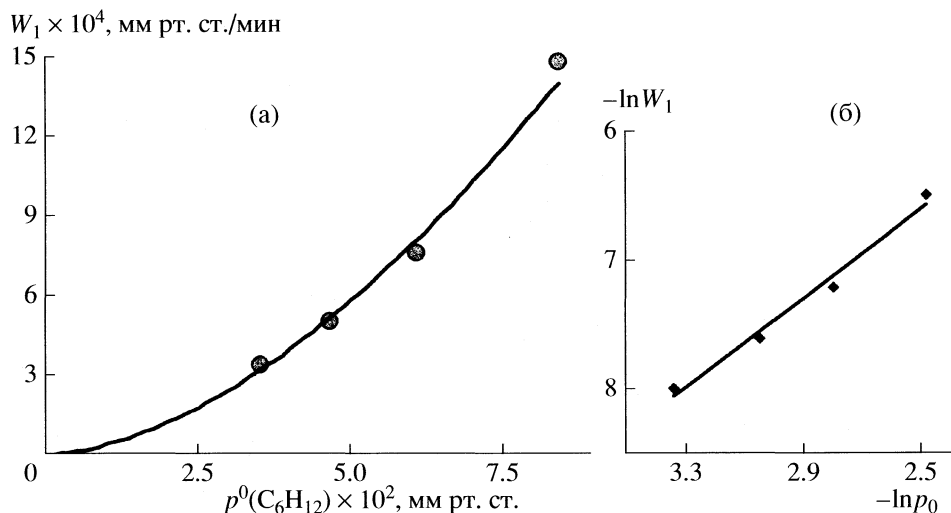


Рис. 3. Зависимость начальной скорости дегидрирования циклогексана от его начального давления при 473 К на катализаторе АП-64 – а (то же в логарифмических координатах – б).

счет гистерезиса после указанных обработок. Явление температурного гистерезиса наблюдалось ранее для различных каталитических реакций, согласно литературным данным, например, в [9–11]; этот эффект обусловлен образованием активного углерода на поверхности катализатора.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что плазмохимическая обработка хотя и снижает общую активность катализатора, но вызывает образование дополнительного количества активного углерода.

Кинетика дегидрирования циклогексана в статических условиях

Исходный образец АП-64. Навеска катализатора составила 0.214 г. Начальную скорость реакции W_1 определяли в интервале 503–563 К при исходных давлениях циклогексана $p_{\text{ц}}^0$ от 0.04 до 0.1 мм рт. ст. Зависимость скорости реакции от исходного давления циклогексана определяли при 533 К.

На рис. 3 показана зависимость W_1 от давления $p_{\text{ц}}^0$ (а) и та же зависимость в логарифмических координатах $\ln W_1 - \ln p_{\text{ц}}^0$ (б). Из значения тангенса угла наклона следует, что $W_1 = kp^{1.488}$, т.е. эмпирический порядок реакции равен 1.5. Зависимость скорости реакции от температуры определяли при $p_{\text{ц}}^0 = 0.0535$ мм рт. ст. На рис. 4 эта зависимость в координатах уравнения Аррениуса представлена прямой 1. Значение экспериментальной энергии активации 34.5 кДж/моль, логарифма предэкспоненты $\ln W_0 = 0.027$.

Образец АП-64 после обработки плазмой ВЧ- H_2 . Тот же образец катализатора обработали высокочастотной плазмой в H_2 при давлении ~ 0.1 мм рт. ст. в течение 20 мин. В этом случае реакция протекала при более низких температурах 453–493 К. Порядок реакции определяли по зависимости скорости от начального давления, как описано выше. После первой высокочастотной обработки ВЧ- H_2 -плазмой порядок реакции был близок к 2, а после повторной обработки той же плазмой он оказался равным 1.4. Зависимость

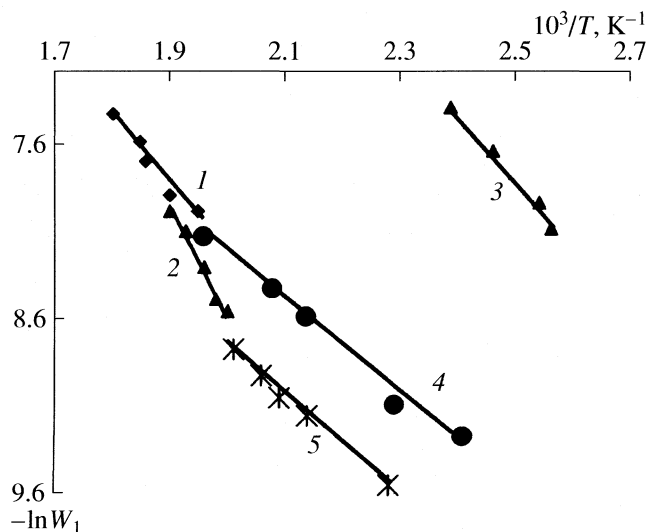


Рис. 4. Зависимости начальной скорости реакции W_1 от температуры на катализаторе АП-64 в координатах $\ln W_1 - T^{-1}$; 1 – исходный образец; 2 – после предварительной обработки катализатора в плазме O_2 , 3 – в Аг-плазме, 4 – после повторной обработки в Аг-плазме, 5 – в ВЧ- H_2 -плазме.

Таблица 2. Влияние плазмохимических обработок катализатора АП-64 на кинетические характеристики реакции дегидрирования C_6H_{12} ($T = 510$ К, $p_{ц}^0 = 4.0 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.)

Образец	E , кДж/моль	$\ln k_0$	$W_1 \times 10^4$, мм рт. ст./мин
I	34.5	4.42	11.2
II	40.1	7.74	71.2
III	51.0	7.42	3.6
IV	35.9	8.2	285.2
V	28.9	3.99	22.4

Обозначения: I – исходный образец; II, III, IV и V – обработка в ВЧ- H_2 -плазме, O_2 -плазме, Аг-плазме I и Аг-плазме 2.

скорости от температуры при $p_{ц}^0 = 0.04$ мм рт. ст. в координатах уравнения Аррениуса представлена прямой 5 на рис. 4. Значение экспериментальной энергии активации 40.1 кДж/моль, логарифма предэкспоненты – $\ln W_0 = 1.037$.

Образец АП-64 после обработки плазмой тлеющего разряда в O_2 . Навеска образца составила 0.22 г. Зависимость начальной скорости от исходного давления циклогексана при 473 К приведена ниже:

$p_{ц}^0$, мм рт. ст.	0.04	0.05	0.065	0.08	0.093
$W \times 10^4$, мм рт. ст./мин	2.80	4.46	5.34	6.40	8.30

Данная зависимость в логарифмических координатах представляет собой прямую, по наклону которой порядок реакции имеет значение 1.6.

Температурную зависимость начальной скорости реакции определяли в интервале 473–513 К при постоянном исходном давлении 4.0×10^{-2} мм рт. ст. На рис. 4 прямая относится к зависимости $\ln W_1$ от $1/T$ для катализатора АП-64, обработанного плазмой тлеющего разряда в O_2 . Значения энергии активации 51.0 кДж/моль, логарифма предэкспоненты $\ln W_1^0 = 30.84$.

Образец АП-64 после обработки плазмой тлеющего разряда в Аг. Навеска образца – 0.216 г. Свежеприготовленный образец обладает высокой активностью в интервале температур 386–413 К. Энергия активации составила 35.9 кДж/моль, а логарифм предэкспоненты $\ln W_1^0 = 3.07$. После серии опытов, сопровождавшихся восстановлением водородом, активность снизилась; новое значение энергии активации в интервале от 423 до 523 К – 28.9 кДж/моль, а $\ln W_1^0 = -1.18$. Порядок реакции, найденный по наклону зависимости $\ln W_1 - \ln p_{ц}^0$

равен 1.4. В обеих сериях опытов зависимость скорости реакции определяли при постоянном исходном давлении C_6H_{12} , равном 2.6×10^{-2} мм рт. ст.

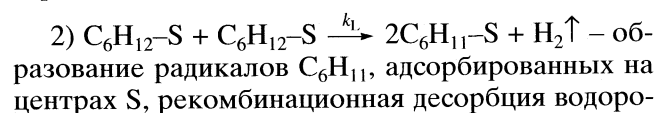
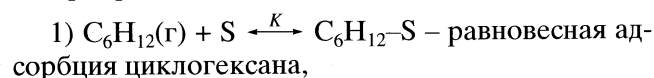
Значения константы скорости определяли с учетом эмпирических порядков реакции (n) по формуле

$$k = W_1/p_0^n, \quad (1)$$

где $1 < n < 2$ и p_0^n – значение исходного давления циклогексана. Используя значения предэкспоненты W_0^1 и начального давления C_6H_{12} находили значения предэкспоненты k_0 в уравнении Аррениуса. Это позволило рассчитать значения констант скорости k при различных условиях проведения реакции. Для сравнения влияния плазмохимических обработок катализатора на его активность вычисляли значения скорости реакции при 510 К и исходном давлении циклогексана 4.0×10^{-2} мм рт. ст.

В табл. 2 сопоставлены кинетические параметры исходного образца катализатора с такими же параметрами после его плазмохимических обработок.

Из табл. 2 видно, что обработка в ВЧ- H_2 -плазме многократно увеличивает активность (~в 6 раз) за счет увеличения предэкспоненты (числа активных центров) при некотором увеличении энергии активации; еще более резкое увеличение скорости реакции (~в 25 раз) происходит по той же причине после обработки катализатора аргонной плазмой тлеющего разряда, энергия активации при этом практически не изменяется. После дезактивации этого образца двукратный рост активности определяется снижением энергии активации, несмотря на уменьшение предэкспоненты. Плазма тлеющего разряда в O_2 снижала активность катализатора в 3 раза вследствие изменения состояния активных центров, которое проявлялось в увеличении энергии активации. Во всех состояниях катализатора, как до, так и после плазмохимических обработок порядок реакции больше 1, а после обработки ВЧ- H_2 -плазмой равен 2. Если предположить, что отщепление атомов Н от адсорбированной молекулы циклогексана происходит последовательно: $C_6H_{12}(адс) \rightarrow C_6H_{11}(адс) \rightarrow C_6H_{10}(адс) \rightarrow \dots = C_6H_6 + 3H_2$, то при любом выборе лимитирующей стадии порядок реакции будет <1 или равен 1. Для того, чтобы получить $n > 1$, следует предположить, что в лимитирующей стадии участвуют две адсорбированные частицы. Например,



да. Если 2 – лимитирующая стадия, то скорость реакции совпадает со скоростью этой стадии при условии, что последующие акты отщепления атомов водорода и их рекомбинационная десорбция протекают быстро. Отсюда следует

$$W = k_L \theta_{\text{ц}}^2, \quad (2)$$

где $\theta_{\text{ц}}$ – степень заполнения однородных центров поверхности молекулами циклогексана. Из условия равновесия стадии 1 следует

$$\theta_{\text{ц}} = K p_{\text{ц}} / (1 + K p_{\text{ц}}), \quad (3)$$

где K – константа адсорбционного равновесия, $p_{\text{ц}}$ – давление C_6H_{12} ; после подстановки (3) в (2) получаем:

$$W = k_L K^2 p^2 / (1 + K p_{\text{ц}})^2. \quad (4)$$

Из формулы (4) следует, что эмпирический порядок реакции может принимать значения между 1 и 2 и приближаться к 2, если значение K мало и в (4) членом $K p_{\text{ц}}$ в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей; этот случай, по-видимому, реализуется после обработки катализатора плазмой ВЧ- H_2 и означает, что адсорбционная связь молекулы циклогексана понижена. Формула (4) в линейной форме имеет вид:

$$p_{\text{ц}} / W^{1/2} = 1/k_L^{1/2} K + p_{\text{ц}} / k_L^{1/2}. \quad (5)$$

В качестве примера зависимости начальной скорости реакции от начального давления циклогексана в координатах уравнения (5) для исходного состояния катализатора (прямая 1) и после обработки в плазме тлеющего разряда в O_2 (прямая 2) показаны на рис. 5. Эти зависимости согласуются с предположением о возможной схеме реакции. Некоторые числовые различия порядков реакции, которые наблюдаются после плазмохимических обработок, по-видимому, можно связать с изменениями в структуре центров S , поскольку константа K зависит от энтропии $-\Delta S^\circ$ и теплоты адсорбции Q ($K = \exp(\Delta S^\circ/R) \exp(Q/RT)$). Различия в значениях эмпирической энергии активации зависят от величины Q , так как $E_{\text{экср}} = E - Q$.

Таким образом, обработка поверхности катализатора АП-64 различными видами плазмы не изменяет механизма реакции дегидрирования циклогексана, но состояние поверхности изменя-

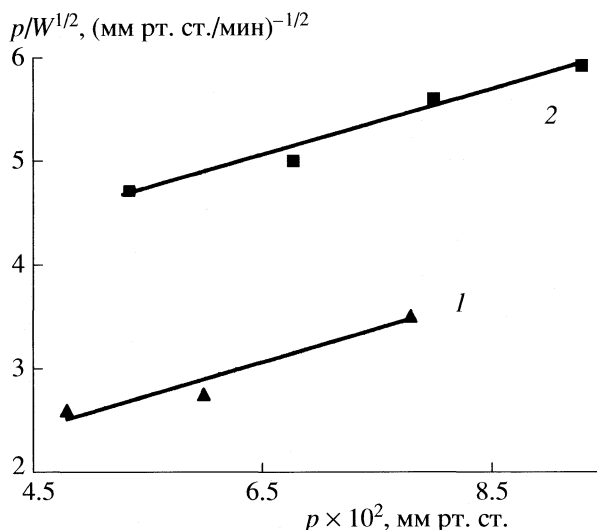


Рис. 5. Зависимости начальной скорости реакции от исходного давления C_6H_{12} в координатах уравнения (5) при 473 К: 1 – исходный катализатор АП-64, 2 – катализатор АП-64 после обработки в плазме O_2 .

ется довольно резко, что можно объяснить изменением числа активных центров и их структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы. ВИНТИ, 1982. Т. 3. С. 308.
2. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 71. № 5. С. 775.
3. Псху З.В., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
4. Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодковская Т.В. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1439.
5. Трофимова А.А., Ряшенцева М.А., Исаева Н.Ю. и др. // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 1.
6. Ягодковский В.Д., К.В.Боженко, Ягодковская Т.В. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 59.
7. Ягодковский В.Д., Псху З.В., Ягодковская Т.В. и др. // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 308.
8. Ягодковский В.Д., Исаева Н.Ю., Кондарь А.А. и др. // Там же. Т. 79. № 7. С. 1194.
9. Clark A., Finch J.N. // J. Catalysis. 1970. V. 19. P. 292.
10. Юценко В.В., Топчиева К.В., Иманов Ф.М., Зульфугаров З.Г. // Нефтехимия. 1978. Т. 28. № 6. С. 908.
11. Скотникова Н.И., Московская И.Ф., Топчиева К.В. // Деп. ВИНТИ. 1980. № 3149-80.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.12:542.943.7:546.723:547.26

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОГОЛИЗА ФОСФИДА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И СМЕШАННОГО КАТАЛИЗАТОРА FeCl₃-I₂ В РАСТВОРЕ БУТАНОЛА

© 2009 г. Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева

Министерство образования и науки Республики Казахстан,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

E-mail: orgcat@nursat.kz

Поступила в редакцию 17.03.2008 г.

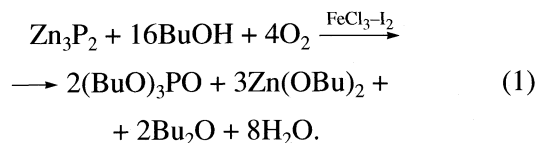
Обнаружено, что в бутанольном растворе FeCl₃-I₂ при 50–70°C с высокой скоростью и селективностью протекает реакция окислительного алкоксилирования фосфида цинка до трибутилфосфата. Установлены кинетические закономерности и оптимальные условия процесса. На основании экспериментальных и литературных данных определены ключевые стадии формирования трибутилфосфата в присутствии смешанной каталитической системы.

Ранее реакция окислительного алкоксилирования фосфида цинка (Zn₃P₂) до эфиров кислот фосфора была исследована в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе Cu(II) и Fe(III) [1, 2]. Процесс протекал при 60–80°C по отдельному редокс-механизму через стадии окисления фосфида хлоридами меди или железа с образованием фосфорорганического продукта и регенерации катализатора кислородом. Медь (II) как более сильный двухэлектронный окислитель ($\varphi(\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}) = 0.337 \text{ В}$) проводит реакцию до эфиров пятивалентного фосфора – триалкилфосфатов. В бутанольном растворе хлорида железа (III), более склонного к одноэлектронному переносу ($\varphi(\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}) = 0.771 \text{ В}$), Zn₃P₂ окисляется кислородом с образованием эфира трехвалентного фосфора – дибутилфосфита (BuO)₂HPO.

Молекулярный иод хорошо растворим в спиртах, является довольно сильным двухэлектронным окислителем ($\varphi(\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-) = 0.536 \text{ В}$) и в присутствии акцептора иодид ионов способен легко окислять элементный фосфор до эфиров фосфорных кислот. В качестве акцептора иодид-ионов используется электрический ток, нитрит-ионы или комплексы переходных металлов, которые способны регенерировать молекулярный иод [3–5].

Нами обнаружено, что при 50–70°C незначительная добавка иода (~10⁻² моль/л) к бутанольному раствору FeCl₃ способствует формированию более активной каталитической системы, в присутствии которой скорость реакции окислительного алкоксилирования Zn₃P₂ увеличивается в не-

сколько раз и в качестве основного продукта образуется трибутилфосфат (BuO)₃PO



Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей, определение оптимальных условий и ключевых стадий реакции окисления Zn₃P₂ кислородом в бутанольном растворе FeCl₃-I₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция окисления Zn₃P₂ в каталитическом растворе изучена в замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, снабженного потенциометрическим устройством и соединенного с газометрическими бюретками, заполненными кислородом. Методика эксперимента подробно описана в [1]. Для определения кинетики накопления фосфорорганических соединений (ФОС) в ходе опыта через определенные промежутки времени (10–90 мин) отбирали пробы раствора для хроматографического анализа. Количественный анализ образующихся в реакции эфиров фосфористой и фосфорной кислот осуществляли на хроматографе Chrompack 9002 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CIPSIL 19 CB (25000 × 0.25 мм).

Для установления кинетики и механизма реакции, выбора оптимальных условий формирования трибутилфосфата варьировали температуру, концентрации реагентов, соотношение компо-

нентов смешанного катализатора. Экспериментальные данные представлены в таблице и на рис. 1–4, где ($W-Q$) – конверсионные, ($\varphi-Q$) – потенциометрические кривые, W – скорость поглощения кислорода, моль/(л мин), Q – количество поглощенного кислорода, моль/л; φ – редокс-потенциал системы, пересчитанный по водородной шкале, В; c – концентрация образующихся ФОС, моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В атмосфере кислорода внесение навески Zn_3P_2 в темно-коричневый раствор $FeCl_3-I_2-BuOH$ сопровождается резким смещением редокс-потенциала в катодную сторону на 0.1–0.2 В, осветлением раствора и началом поглощения кислорода. По мере поглощения каталитический раствор постепенно восстанавливает свой первоначальный цвет, а значение потенциала приближается к первоначальному. Скорость реакции незначительная вначале опыта, быстро увеличивается и достигает максимума, затем постепенно падает до нуля (рис. 1, 2). Наблюдается симбатность конверсионных и потенциометрических кривых, количество поглощенного O_2 соответствует стехиометрии реакции (1). В реакционном растворе присутствуют две потенциалобразующие пары $I_2/2I^-$ и Fe^{3+}/Fe^{2+} , однако равновесный потенциал иода устанавливается быстрее и определяет значение редокс-потенциала системы. Об этом свидетельствует ход потенциометрических кривых и циклическое изменение цвета.

Как видно из рис. 1, изменение концентрации иода при 60°C в бутанольном растворе $FeCl_3$ от 0 до 0.05 моль/л способствует увеличению начального потенциала системы, величины катодного, анодного смещения и возрастанию скорости реакции в ~10 раз. В отсутствие иода спиртовой раствор $FeCl_3$ при 70°C поглощает кислород с незначительной скоростью, и основным продуктом реакции является дибутилфосфит (53%), трибутилфосфата образуется 4%. В смешанной каталитической системе фосфид цинка окисляется кислородом с преимущественным образованием трибутилфосфата, выход которого с увеличением концентрации иода растет и при 0.3 моль/л составляет 80%, дибутилфосфита образуется 8% (таблица). В отсутствие железа 0.02 М спиртовой раствор иода не поглощает кислорода, фосфорорганические продукты не образуются. Варьирование концентрации железа до 0.5 моль/л положительно влияет на скорость реакции, однако выход трибутилфосфата проходит через максимум при соотношении $FeCl_3/I_2$, равном 10, и составляет 60%. Изменение температуры в интервале 50–70°C способствует увеличению скорости окисления Zn_3P_2 и незначительно отражается на выходе трибутилфосфата (таблица, рис. 2).

Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 в присутствии $FeCl_3-I_2$

I_2 , моль/л	$FeCl_3$, моль/л	$W_{max} \times 10^3$, моль/(л мин)	c_1 , %	c_2 , %
0	0.5	2.0 (70°C)	53.0	4.0
0	0.3	1.8	13.0	–
0.02	0.2	9.9	22.0	60.0
0.05	0.2	20.0	17.0	67.0
0.1	0.2	19.8	25.0	75.0
0.3	0.2	20.0	8.0	80.0
0.02	0.1	7.5	31.0	29.0
0.02	0.5	12.5	36.0	37.0
0.2	0.3	5.3 ^a	26.0	56.0
0.2	0.3	20.0	10.0	90.0
0.2	0.3	30.0 ^b	13.0	87.0
0.02	0.2	7.2 ^b	21.0	18.0
0.02	0.2	8.1 ^г	33.0	39.0
0.02	0.3	5.3 (50°C)	25.0	54.0
0.02	0.3	10.2	20.0	60.0
0.02	0.3	10.9 (70°C)	27.0	58.0

Примечание. Условия реакции: 60°C, $O_2 - 10^5$ Па, $[Zn_3P_2] \times 10^2$, моль/л: 3.9, ^a – 1.85, ^b – 7.8; $[BuOH]$: 10.9, ^в – 2.2, ^г – 8.2 моль/л; c_1 и c_2 – концентрации $(BuO)_2HPO$ и $(BuO)_3PO$ соответственно.

На рис. 3 представлены кинетические кривые по накоплению фосфорорганических продуктов реакции окислительного алкоголиза фосфида цинка в присутствии кислорода и смешанного катализатора $FeCl_3-I_2$. Видно, что в изученных условиях эфиры фосфористой и фосфорной кислот формируются в самом начале опыта и к 30–45 мин концентрация трибутилфосфата в опытном растворе достигает 6.0×10^{-2} моль/л, дибутилфосфита – 1.8×10^{-2} моль/л, что в сумме соответствует 100%-ной степени превращения фосфида.

Скорость реакции и выход основного продукта растут при повышении концентрации реагентов (Zn_3P_2 , $BuOH$, O_2). В анаэробных условиях фосфид цинка также окисляется с образованием трибутилфосфата (60%).

На рис. 4 представлена диаграмма зависимости выхода трибутилфосфата, дибутилфосфита и максимальной скорости реакции от соотношения компонентов катализатора. Анализ экспериментальных данных показывает, что смешанная каталитическая система $FeCl_3-I_2$ проявляет синергические свойства. Индивидуальные компоненты проявляют незначительную активность в реакции окислительного алкоголиза Zn_3P_2 . При увеличении соотношения $FeCl_3/I_2$ от 2 до 50 скорость реакции, количество образующегося трибутилфосфата проходят через максимум, выход дибу-

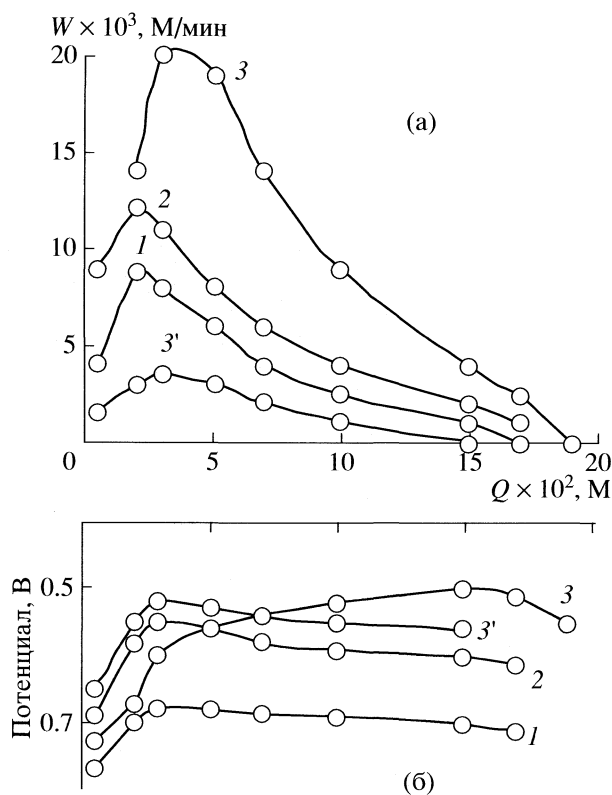


Рис. 1. Конверсионные (а) и потенциметрические (б) кривые окислительного алкоголиза Zn_3P_2 в бутанольном растворе $\text{FeCl}_3\text{-I}_2$ при 60°C , $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Па}$ и концентрациях компонентов, моль/л: $\text{BuOH} - 10.9$, $\text{Zn}_3\text{P}_2 - 3.9 \times 10^{-2}$, $\text{FeCl}_3 - 0.2$, $\text{I}_2 - 0.02$ (1), 0.03 (2), 0.05 (3); $\text{FeCl}_3 - 0.5$, $\text{I}_2 - 0$, 70°C (3').

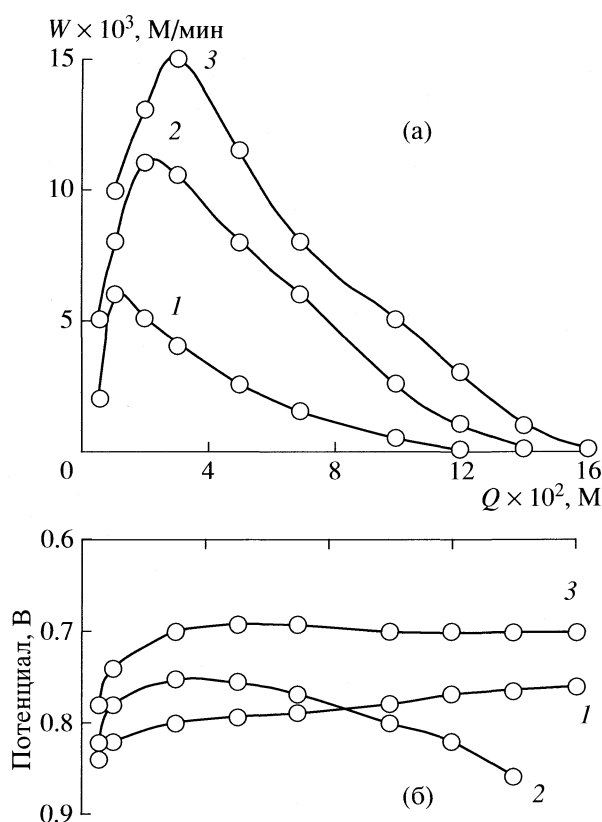
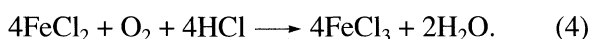
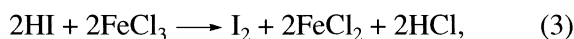
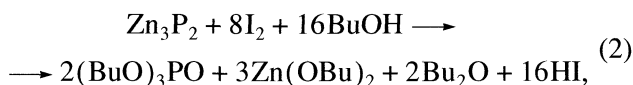


Рис. 2. Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 при $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Па}$, концентрациях компонентов реакционного раствора, моль/л: $\text{BuOH} - 10.9$, $\text{FeCl}_3 - 0.3$, $\text{I}_2 - 0.02$, $\text{Zn}_3\text{P}_2 - 3.9 \times 10^{-2}$ и 50 (1), 60 (2), 70°C (3).

тилфосфита постоянно растет. Наибольшая скорость реакции наблюдается при соотношении 10, максимальный выход $(\text{BuO})_3\text{PO}$ – при 5, максимальный выход дибутылфосфита при $[\text{I}_2] = 0$.

Полученные экспериментальные и литературные [3–7] данные позволяют предположить для процесса окисления Zn_3P_2 кислородом в бутанольном растворе $\text{FeCl}_3\text{-I}_2$ отдельный редокс-механизм, включающий стадии:



Молекулярный иод, как более сильный двух-электронный окислитель отвечает за процесс формирования трибутилфосфата (2); FeCl_3 играет роль акцептора выделяющегося иодоводорода (3) и по реакции (4) возвращается в каталитический цикл. Катализ суммарного процесса (1) осуществляется за счет распределения функций между компонентами смешанного катализатора.

Предложенный механизм подтверждается идентичностью продуктов в анаэробных и аэробных условиях, экстремальным характером конверсионных и потенциметрических кривых. Катодное смещение редокс-потенциала в начале опыта свидетельствует о том, что восходящий участок конверсионной кривой связан с преимущественным протеканием реакции (2) (рис. 1, 2). На ниспадающем участке преобладают стадии регенерации компонентов каталитической системы, сопровождающиеся постепенным возвращением потенциала к исходному значению и прекращением поглощения кислорода. В точке максимума скорости восстановления I_2 и его регенерации близки.

На основании полученных результатов и предложенного отдельного редокс-механизма выведено уравнение, описывающее кинетические закономерности процесса (1) в присутствии $\text{FeCl}_3\text{-I}_2$:

$$W_{\max} = \frac{k_{\text{в}}[\text{Zn}_3\text{P}_2][\text{BuOH}][\text{I}_2]k_{\text{ок}}[\text{FeCl}_3][\text{O}_2]}{k_{\text{ок}}[\text{FeCl}_3][\text{O}_2] + k_{\text{в}}[\text{Zn}_3\text{P}_2][\text{BuOH}]}, \quad (5)$$

где $k_{\text{в}}$ – константа скорости восстановления I_2 фосфидом, $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \text{ мин})$; $k_{\text{ок}}$ – константа скорости

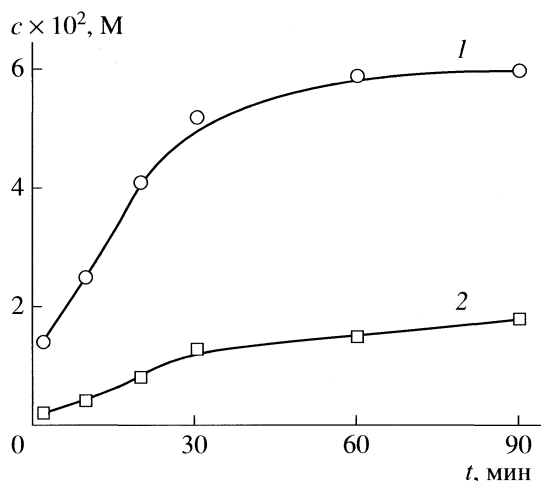


Рис. 3. Кинетические кривые накопления трибутилфосфата (1) и дибутилфосфата (2) в реакции окислительного алкоголиза Zn_3P_2 в бутаноле при $60^\circ C$, $p(O_2) = 10^5$ Па, $[FeCl_3] = 0.2$; $[Zn_3P_2] = 3.9 \times 10^{-2}$; $[I_2] = 0.04$ моль/л.

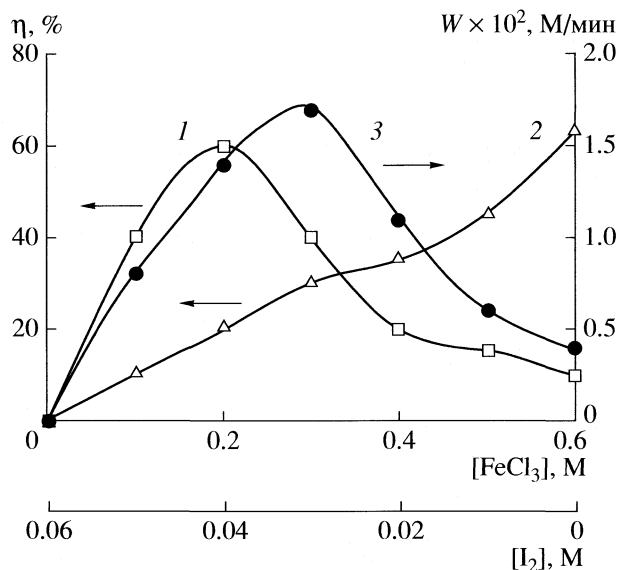


Рис. 4. Зависимости выхода (η , %) фосфорорганических продуктов (1 – трибутилфосфата, 2 – дибутилфосфата) и скорости окислительного алкоголиза Zn_3P_2 в бутаноле (3) от соотношения компонентов смешанного катализатора $FeCl_3-I_2$ при $60^\circ C$, $p(O_2) = 10^5$ Па и $[Zn_3P_2] = 3.9 \times 10^{-2}$ моль/л.

сти окисления Fe(II) кислородом, л/(моль мин); $[Zn_3P_2]$, $[BuOH]$, $[FeCl_3]$, $[O_2]$, $[I_2]$ – концентрации реагентов в растворе, моль/л; W_{max} – скорость поглощения кислорода в точке максимума. При выводе уравнения использованы допущения, предложенные в [4].

Путем графического решения уравнения (5) вычислены значения k_b и $k_{ок}$, которые при $60^\circ C$ составляют 6.0×10^{-2} л²/(моль² мин) и 8.5 л/(моль мин) соответственно. Найденные из температурной зависимости величины энергии и энтропии активации реакции (2) равны: 43.0 кДж/моль и –103.0 Дж/(моль К) соответственно. Рассчитанные кинетические и активационные параметры свидетельствуют о большей каталитической активности смешанной системы по сравнению с индивидуальным катализатором $FeCl_3$ [2]. Движущими силами процесса окислительного P–O-сочетания Zn_3P_2 со спиртами являются высокие значения энергии образующихся связей P–O, P=O (335, 544 кДж/моль) и редокс-потенциала пары $I_2/2I^-$.

Таким образом, для проведения реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 с селективным образованием триалкилфосфата в мягких условиях разработана новая эффективная каталитическая система, включающая трихлорид железа и иод. Благодаря разделению функций между

компонентами смешанного катализатора реакция протекает по термодинамически более выгодному маршруту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорфман Я.А., Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 61.
2. Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С., Алешкова М.М., Борангазиева А.К. // Там же. 2004. Т. 78. № 1. С. 1443.
3. Турыгин В.В. Электрохимический синтез триэтилфосфата из белого фосфора: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1999. 21 с.
4. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Полимбетова Г.С. и др. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 2. С. 199.
5. Алешкова М.М., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 8. С. 1259.
6. Феценко Н.Г., Горбатенко Ж.К. // Там же. 1992. Т. 62. № 7. С. 1481.
7. Феценко Н.Г., Кирсанов А.В., Костина В.Г. и др. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Л.: Наука, 1987. С. 342.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2009 г. Л. М. Коваль*, Ю. И. Гойворонская*, М. Н. Потуданская*,
Г. С. Боженкова*, Е. А. Паукштис**

*Томский государственный университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: koval_lm@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2008 г.

Изучено влияние механической активации и природы носителя на структурные и диффузионные свойства цеолитсодержащих катализаторов, на микропористую и мезопористую структуру цеолита. Показано, что контакты цеолит–матрица обеспечивают доступность внутреннего объема пор цеолита, кроме того, появляются новые микропоры большего размера. Методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул определены эффективные коэффициенты диффузии молекул метанола в пористой системе цеолитов. Показано, что для цеолитов существует некоторое оптимальное значение радиуса пор, при котором достигается наибольший коэффициент диффузии.

В настоящее время все большее практическое значение приобретают процессы получения низших олефинов, ароматических углеводородов и компонентов моторного топлива из не нефтяного сырья – метанола, синтез-газа, природного и попутного газов, [1, 2]. Перспективными для этих процессов представляются катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов. Возможность использования цеолитов в качестве катализаторов в значительной степени зависит от доступности каталитически активных центров, расположенных внутри кристаллов, для реагирующих молекул, что во многом определяется методом и условиями их синтеза.

Кроме того, цеолиты являются весьма дорогостоящими материалами, катализаторы на их основе готовятся при внесении ~30 мас. % цеолита в различные матрицы-носители. Являясь матрицей для цеолита, носитель способствует улучшению механических свойств получаемых катализаторов, а также оказывает влияние на их пористую структуру, обеспечивая оптимальный транспорт молекул субстратов.

Цель работы – изучение влияния природы носителя и механической активации на пористую структуру цеолитсодержащих катализаторов и их диффузионные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – цеолиты типа ZSM-5 (ВКЦ) и цеолитсодержащие катализаторы (ЦСК), приготовленные смешением 30 мас. % кристаллов исходного ВКЦ (или механической активацией

ВКЦ) с носителями разной природы с получением ЦСК:

ЦСК-3 – ВКЦ, механически активированный + псевдобемит.

ЦСК-4 – ВКЦ + алюмосиликагель,

ЦСК-5 – ВКЦ + алюмогель,

ЦСК-6 – ВКЦ, механически активированный + алюмогель,

ЦСК-7 – ЦСК-5, механически активированный.

Для изучения структуры цеолитсодержащих катализаторов проведена адсорбция бензола. Адсорбцию изучали на вакуумной установке с кварцевыми весами Мак-Бена при 293 К.

Распределение объемов пор по размерам рассчитывали из изотерм десорбции бензола. Изменения в структуре микропор определяли согласно теории объемного заполнения микропор по уравнению Дубинина–Радушкевича [3, 4].

Эффективные коэффициенты диффузии (Д) метанола в каналах цеолита рассчитаны с помощью метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул. Поскольку скорость адсорбции метанола ожидалась высокой, для регистрации изменений поверхностной концентрации от времени использовали старый светосильный прибор UR-20. Напуск метанола проводили дозой 1 мкл шприцем. Кинетику адсорбции измеряли по увеличению интенсивности. При этом отслеживалось изменение во времени интенсивности полосы 1470 см^{-1} . Прибор позволил регистрировать приемлемую интенсивность за время порядка одной секунды, что

сопоставимо со скоростью регистрации одного спектра методом ИК-спектроскопии.

Распределение диаметров пор по размерам рассчитывали из десорбционных ветвей изотерм адсорбции бензола, используя уравнение Томсона–Кельвина, [5]:

$$d_{\text{экв}} = 4\sigma V_m / RT \lg(p_s/p).$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые распределения пор по эквивалентным диаметрам для цеолита, цеолитсодержащих катализаторов и матриц.

Из кривых рис. 1 видно, что преобладающий размер мезопор исходного цеолита составляет 25 Å. Структурные характеристики исследуемых катализаторов представлены в таблице.

Размер и количество мезопор, присутствующих в ЦСК, существенным образом зависят от пористости носителя и от метода приготовления катализатора. Введение цеолита в матрицу узкопористого алюмосиликата, с исходным размером пор 45 Å, приводит к образованию ЦСК-4 с диаметром пор 60 Å, которые, по-видимому, образуются в результате обволакивания матрицей кристаллов цеолита и, между такими конгломератами частиц возникают более крупные поры. Для катализатора ЦСК-4 сохраняются поры $d = 20$ Å, характерные для вторичной пористой структуры исходного цеолита.

Кривые распределения переходных пор по размерам на катализаторах с алюмогелевой и псевдобемитовой матрицами имеют один широкий пик с максимумом в 80 и 90 Å. Распределение кристаллов цеолита в этих матрицах, по-видимому, имеет другой характер. При внесении цеолита в матрицу алюмогель (ЦСК-5) происходит уменьшение размера мезопор, характерных как для цеолита, так и для матрицы. Максимумы на кривой распределения приходятся на $d = 19$ и 65 Å.

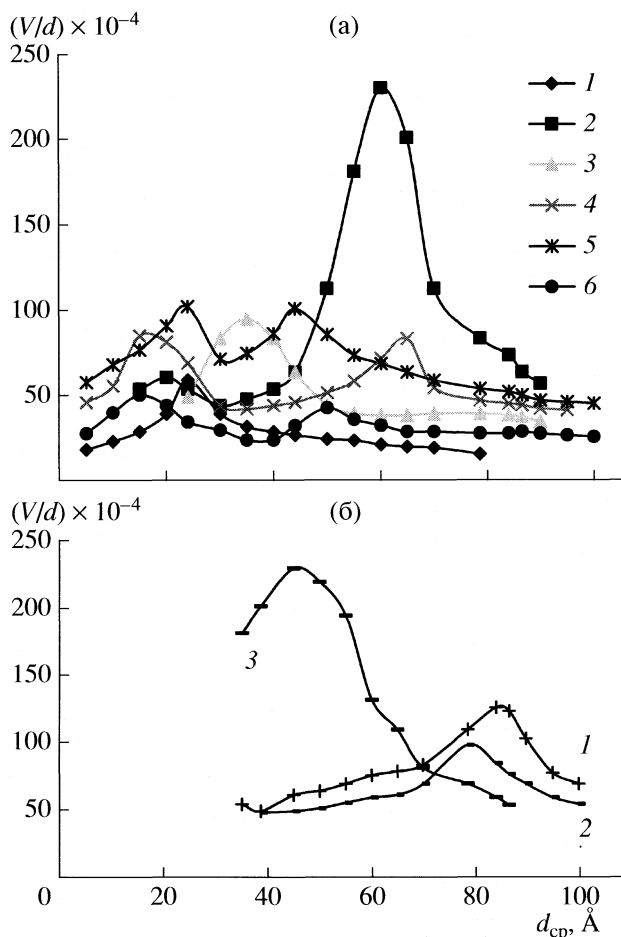


Рис. 1. Кривые распределения объемов пор по эквивалентным диаметрам: а – для цеолита и ЦСК; 1 – исходный цеолит, 2 – ЦСК-4, 3 – ЦСК-3, 4 – ЦСК-5, 5 – ЦСК-6, 6 – ЦСК-7; б – для матриц; 1 – псевдобемит, 2 – алюмогель, 3 – алюмосиликагель.

У катализаторов, приготовленных методом механической активации, (по сравнению с механически неактивированными ЦСК) увеличивается размер пор, характерных для вторичной пори-

Коэффициенты диффузии и структурные характеристики катализаторов

Образец	$W_s, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{м.п.}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{п.п.}}, \text{см}^3/\text{г}$	$B \times 10^{-9}$	$d_{\text{п.п.}}, \text{Å}$	$D \times 10^{-8}, \text{см}^2/\text{с}$
ВКЦ	0.19	0.14	0.05	0.24 (0.48)	25	1
ЦСК-3	0.33	0.1	0.23	0.8	35	13
ЦСК-4	0.93	0.09	0.84	1.2	20 и 60	30
ЦСК-5	0.47	0.11	0.36	1	19 и 65	54
ЦСК-6	0.52	0.13	0.39	0.88	24 и 44	14
ЦСК-7	0.21	0.06	0.15	0.85	16 и 54	

Обозначения: W_s – адсорбционная емкость, $V_{\text{м.п.}}$ – объем микропор, $V_{\text{п.п.}}$ – объем переходных пор, $d_{\text{п.п.}}$ – диаметр переходных пор, D – коэффициент диффузии; для ВКЦ приведены значения B_1 и B_2 – в скобках.

стой структуры исходного цеолита, а размер мезопор, образовавшихся за счет наличия матрицы в составе цеолитсодержащих катализаторов, уменьшается. Кривая распределения объемов пор по эквивалентным диаметрам для механически активированного цеолита совместно с псевдобемитовой матрицей (ЦСК-3) имеет один пик с максимумом 35 Å. Появление этого пика связано, по-видимому, с тем, что мелкие осколки цеолита располагаются в широких порах псевдобемита, тем самым уменьшая их размеры.

Механическая активация катализатора ЦСК-5 (с получением ЦСК-7) приводит к уменьшению размера мезопор как первого, так и второго типа диаметры которых равны 16 и 52 Å по сравнению с ЦСК-5.

Для ЦСК-6, приготовленного смешением механически активированного цеолита и алюмогелевой матрицы, кривая распределения пор по размерам, так же имеет два максимума с $d = 24$ и 44 Å, причем, в отличие от ЦСК-5, ЦСК-7 и алюмогелевой матрицы, размер мезопор второго типа значительно уменьшился, что также может происходить в результате размещения осколков цеолита в широких порах матрицы.

Таким образом, цеолитсодержащие катализаторы имеют два типа мезопор разных размеров, характерных для пористой структуры, как цеолита, так и матрицы. Исключение составляет ЦСК-3, у которого размеры пор вторичной структуры цеолита и матрицы совпадают. Цеолиты с различающимися размерами кристаллов по-разному располагаются в структуре матрицы.

Из изотерм адсорбции бензола рассчитаны объемы мезопор, объемы переходных пор и адсорбционные емкости исследуемых образцов, [6]. В соответствии с теорией объемного заполнения мезопор определены изменения микропористой структуры исследуемых образцов. Экспериментальные результаты представлены в координатах $\lg a - \lg(p_s/p)^3$, соответствующих линейной форме уравнения Дубинина–Радушкевича.

$$\lg a = \lg \frac{W_0}{V_m} - 0.434 \frac{BT^3}{\beta} \lg(p_s/p)^3.$$

Для исходного цеолита результаты опытов в широком интервале относительных давлений соответствуют указанному уравнению, однако, в области высоких давлений наблюдается излом, что является свидетельством существования у ВК-цеолита двух типов мезопор. Структурные константы B , которые определяются текстурой мезопор и характеризуют их размер, приведены в таблице. Прямые, построенные для ЦСК не имеют изломов и, соответственно, цеолитсодержащие катализаторы характеризуются одним типом мезопор, в то время как для исходного цео-

лита наблюдается излом, что свидетельствует о наличии у ВК-цеолита двух типов мезопор. Коэффициенты B для всех изученных ЦСК значительно превышают коэффициенты B_1 и B_2 исходного цеолита.

Таким образом, внесение цеолита в матрицу приводит к изменению не только вторичной пористой структуры катализатора, но и к значительному изменению микропористой структуры самого цеолита. ЦСК имеют только один тип мезопор, для которых значение коэффициента B значительно превышает величины B_1 и B_2 исходного цеолита.

Внесение механически активированного цеолита в матрицу приводит к увеличению адсорбционной емкости и объема мезопор а также к уменьшению коэффициента B . Это, по-видимому, связано с тем, что в результате измельчения цеолита открываются ранее недоступные окна и устья меньшего размера.

Так, при сравнении катализаторов с одинаковой природой матриц, но с разным размером исходного цеолита (ЦСК-5 и ЦСК-6) можно отметить, что механическая активация цеолита привела к уменьшению размера мезопор и к увеличению адсорбционной емкости и объема мезопор. Активация катализатора ЦСК-5 (с получением ЦСК-7) приводит к уменьшению адсорбционной емкости, объема мезопор и значения коэффициента B .

Так как ЦСК с различной природой связующих компонентов и различными размерами кристаллов обладают разной первичной и вторичной пористой структурой, то скорость диффузии молекул адсорбата к активным центрам так же должна отличаться.

Для того чтобы оценить эффективность транспорта в ЦСК были определены эффективные коэффициенты диффузии метанола методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул. Как видно из данных таблицы исходный цеолит обладает наименьшим значением коэффициента диффузии ($D = 1 \times 10^{-8}$ см²/с) из всех исследованных образцов. Введение цеолита в матрицу приводит к увеличению D , причем, наибольшими значениями коэффициентов диффузии обладают катализаторы, где внесен не измельченный цеолит (ЦСК-5, ЦСК-4).

Известно, что транспорт молекул адсорбата в порах цеолита осуществляется путем молекулярной и кнудсеновской диффузии. При низком давлении и малом диаметре пор (<100 Å) основную роль играет кнудсеновская диффузия, коэффициент которой пропорционален радиусу пор и не зависит от давления, в то время как коэффициент молекулярной диффузии не зависит от радиуса пор и обратно пропорционален давлению, [7]. Изучаемые ЦСК имеют бидисперсную структуру, при этом размер мезопор не превышает 100 Å,

поэтому на значение коэффициента диффузии будут влиять, главным образом, размер микропор и размер мезопор.

На рис. 2 схематически показана зависимость коэффициента диффузии от размера пор. Во всем интервале радиусов пор, представленных на рис. 2, массоперенос осуществляется кнудсеновской диффузией. В области I наблюдается плавное уменьшение коэффициента диффузии по мере уменьшения радиуса мезопор, образец ЦСК-5 с диаметром мезопор 65 \AA характеризуется наибольшим коэффициентом диффузии ($D = 54 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$). Зависимость коэффициента диффузии от размера микропор имеет более сложный характер. В области II радиус пор равен нескольким диаметрам молекул, поэтому потенциальные поля противоположных стенок пор перекрываются, результирующее взаимодействие реагент-поверхность уменьшается, что приводит к увеличению коэффициента диффузии в данной области. С уменьшением значения V (от 1.2×10^{-9} до 1×10^{-9}) коэффициент диффузии увеличивается (от $30 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ до $54 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$).

В области III диаметр пор соизмерим с диаметром молекул, в этом случае силы отталкивания обуславливают быстрое снижение коэффициента диффузии с уменьшением радиуса пор. Катализатор ЦСК-5 характеризуется самым высоким значением коэффициента диффузии ($D = 54 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) при коэффициенте $V = 1 \times 10^{-9}$, а для исходного цеолита $D = 1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при $V = 0.24 \times 10^{-9}$.

Таким образом, максимальное значение D для ЦСК-5 достигается за счет большого размера мезопор и оптимального размера микропор. Следовательно, внесение цеолита в матрицу, а также метод приготовления катализатора приводит к изменению как микропористой структуры цеоли-

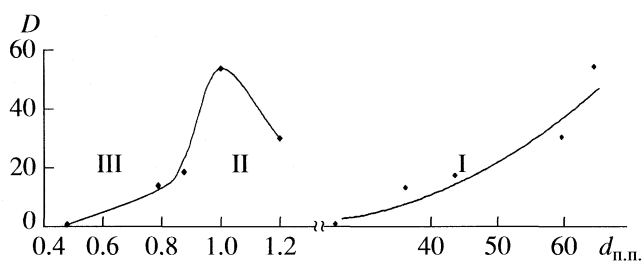


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от размера пор; I – область мезопор, II и III – области микропор.

та, так и вторичной пористой структуры катализатора. Контакты цеолит-матрица обеспечивают доступность внутреннего объема пор цеолита, при этом, для цеолитов существует некоторое оптимальное значение радиуса пор, при котором достигается наибольший коэффициент диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедов Б.К. // Катализ в промышленности. 2001. С. 48.
2. Пармон В.Н., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2001. С. 6.
3. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Н.: Наука, 1999. 470 с.
4. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 784 с.
5. Дубинин М.М., Астахов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 1. С. 11.
6. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 561 с.
7. Бремер Е.Н., Генрих В.Л. Введение в гетерогенный катализ. М.: Мир, 1981. С. 281.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.422:628.3

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНИНА ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ ДРЕВЕСИНЫ

© 2009 г. Н. А. Мамлеева*, С. А. Аутлов**, А. В. Фионов*, Н. Г. Базарнова**, В. В. Лунин*

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

**Алтайский государственный университет, Химический факультет, Барнаул

E-mail: mamleeva@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 21.05.2008 г.

Изучена окислительная деструкция лигнина при озонировании древесины осины. Получены кинетические кривые расхода озона для образцов с различным содержанием воды. Расход озона возрастает при увеличении содержания воды. С помощью вторых производных УФ-спектров поглощения лигнина показано, что основным направлением его превращений под действием озона является разрушение ароматических структур лигнина с образованием карбоксил- и карбонилсодержащих соединений. В результате измерения УФ-спектров диффузного отражения и спектров ЭПР древесины установлено, что озонирование древесины приводит к разрушению хиноидных структур лигнина; часть лигнина не подвергается воздействию озоном. Показано, что в процессе деструкции лигнина древесины основная роль принадлежит озону, растворенному в воде. Сделан вывод, что варьирование содержания воды в образце древесины позволяет получать при озонировании различные продукты превращения лигнина.

Разработка научных основ переработки растительного сырья и лигноцеллюлозных материалов относится к одному из приоритетных направлений современной науки. Исследования в этой области связаны с усовершенствованием технологий делигнификации лигноцеллюлозных материалов и отбелки целлюлозы, а также с возможностью использования лигнина в качестве источника ряда целевых продуктов [1–4]. Лигнин представляет собой нерегулярный полифункциональный полимер, состоящий из фенилпропановых единиц, поэтому высокая реакционная способность озона по отношению к ароматическим и непредельным соединениям, делает его перспективным реагентом для окисления лигнина [5, 6].

В работах [7–12] исследовали кинетику и механизм окислительной деструкции лигнинов и их структурных моделей озоном. Методами УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и молекулярно-массового анализа показано, что при окислении лигнина озоном разрушается ароматическая структура, происходит глубокая деструкция макромолекулы до низкомолекулярных соединений – карбоновых кислот и сложных эфиров [7, 8, 11].

Изучение воздействия озона на лигноцеллюлозные материалы показало, что озон взаимодействует в основном с лигнином, причем на глубину окисления лигнина оказывает влияние влажность образца [13–16]. Ранее [16] нами показана возможность получения целлюлозосодержащих материалов с содержанием остаточного лигнина 1–3% непосредственно при озонировании лиственной дре-

весины. Установлено, что степень делигнификации древесины определяется содержанием воды в образце.

Данная работа посвящена изучению превращений лигнина древесины осины *in situ* под действием озона методами УФ-спектроскопии диффузного отражения (ДО), производной УФ-спектроскопии и ЭПР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы опилок древесины осины (*Populus tremula*) (фракция с размером частиц 0.315–0.61 мм) с содержанием воды от 16 до 60%, приготовленных по методике, описанной в [16].

Озонирование образцов проводили в проточной установке в реакторе с проходным слоем при $t = 25^\circ\text{C}$. Озон получали из кислорода с помощью лабораторного озонатора “Медозон-03/8”. Процесс взаимодействия озона с субстратом контролировали по изменению концентрации озона на выходе из реактора. Концентрацию озона определяли с помощью озонметра “Медозон-254/3”. Опыты проводили при концентрации озона 80–90 мг/л, скорости потока 4 л/ч, навеска образца – 0.35–0.40 г. При изучении кинетики озонирования критерием окончания реакции считали совпадение концентрации озона на выходе из реактора с конечной концентрацией озона в холостом опыте, где в качестве субстрата использовали образец озонированной древесины с той же насыпной плотностью, что и

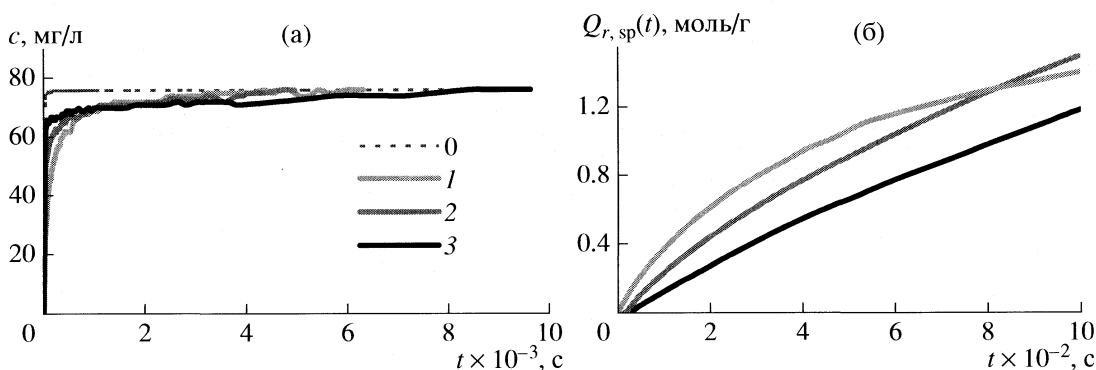


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости концентрации озона на выходе из реактора (а) и начальные участки кинетических кривых зависимости удельного поглощения озона (б) для образцов с различным содержанием воды, %: 36 (1), 47 (2), 60 (3); холостой опыт (0).

исследуемый образец. Лигнин выделяли из древесины диоксаном по методике [15].

УФ-спектры поглощения водных растворов лигнина регистрировали на спектрофотометре Cary 3E (Varian) в условиях накопления сигнала. Вторые производные спектров получали с помощью программного обеспечения прибора. Математической обработке спектров для получения вторых производных предшествовали процедуры усреднения и сглаживания сигнала по стандартной методике. Спектры ДО регистрировали на спектрофотометре М-40.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре BRUKER ELEXSYS E500 при частоте 9.7 ГГц. Концентрацию парамагнитных центров в образце определяли двойным интегрированием путем сравнения с абсолютным эталоном (сахарный уголь) через промежуточный стандарт (Mn^{2+} в MgO). Значение g -фактора спектра определяли с помощью частотомера и измерителя магнитного поля. Корректность оценки g_{\perp} и g_{\parallel} проверяли моделированием спектра ЭПР с помощью программы SimFonia [17].

Расход озона ($Q_{r, sp}$), расход растворенного озона ($Q_{rw, sp}$), содержание остаточного лигнина (ЛГ) и количество поглощенного озона в расчете на моль гваяцилпропановых единиц лигнина (расход растворенного озона (a_w) и общий расход озона (a))

$w, \%$	$Q_{r, sp} \times 10^3, \text{ моль/г}$	$Q_{rw, sp} \times 10^3, \text{ моль/г}$	$(Q_{rw, sp}/Q_{r, sp}) \times 100, \%$	ЛГ, % [16]	$a_w, \text{ моль } O_3/\text{моль ГПЕ}$	$a, \text{ моль } O_3/\text{моль ГПЕ}$
16	0.3 ± 0.03	<0.01	<3	21.0 ± 1.0	<0.04	1.2 ± 0.1
23	1.8 ± 0.2	0.15 ± 0.02	8.0 ± 0.8	—	—	—
36	2.2 ± 0.2	1.0 ± 0.1	46 ± 4	4.3 ± 0.2	0.81 ± 0.08	1.8 ± 0.2
47	3.0 ± 0.3	1.5 ± 0.15	50 ± 5	3.5 ± 0.2	1.2 ± 0.1	2.3 ± 0.2
60	5.0 ± 0.5	2.4 ± 0.2	48 ± 5	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.2	3.6 ± 0.4

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические кривые озонирования образцов древесины с различным содержанием воды приведены на рис. 1а. На рис. 1 также приведена кривая зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени в холостом опыте.

Путем графического интегрирования с помощью уравнения

$$Q_{r, sp}(t) = \frac{U}{m} \int_0^t (c_i^* - c_i) dt \quad (1)$$

определяли $Q_{r, sp}(t)$ – расход озона в момент времени t , отнесенный к 1 г сухой древесины.

В уравнении (1) U – объемная скорость газового потока (л/с), c_i и c_i^* – текущие концентрации озона (моль/л) на выходе из реактора с образцом и в холостом опыте соответственно, m – масса (г) абсолютно-сухой древесины.

Из кривых рис. 1а по уравнению (1) получены кинетические кривые удельного расхода озона, начальные участки которых приведены на рис. 1б. На начальном отрезке времени скорость поглощения озона тем ниже, чем выше содержание воды в образце. В таблице представлены значения удельного расхода озона $Q_{r, sp}$, соответствующие

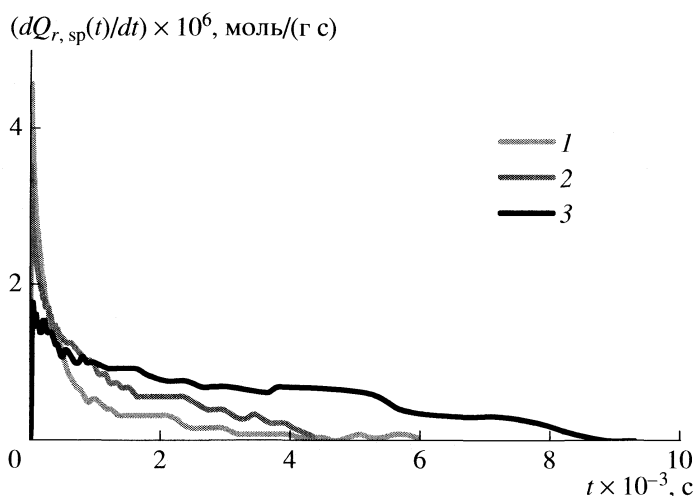


Рис. 2. Кинетические кривые зависимости скорости поглощения озона для образцов древесины с различным содержанием воды. Обозначения см. рис. 1.

щие окончанию озонирования образцов. Из данных таблицы видно, что $Q_{r, sp}$ возрастает с увеличением содержания воды в исходном образце.

На рис. 2 приведены кинетические кривые зависимости скорости поглощения озона $dQ_{r, sp}(t)/dt$ образцами с различным содержанием воды. Кривая зависимости скорости поглощения озона проходит через максимум, соответствующий времени озонирования $t \sim 20\text{--}30$ с. Такой характер зависимости объясняется особенностями протекания реакции в реакторе с проходным слоем. Реакции между газообразным реагентом и твердым субстратом, проводимые в реакторе этого типа, рассмотрены в [18]. Показано, что из-за неопределенности величины реакционной поверхности раздела, перемещающейся в ходе реакции от входа к выходу из реактора, измеренные скорости поглощения реагента относятся не ко всему веществу, а лишь к некоторой его части [18]. Учи-

тывая это, наблюдаемое на рис. 2 возрастание скорости поглощения озона в начале опыта можно объяснить постепенным увеличением поверхности субстрата, функциональные группы которой взаимодействуют с поступающим в реактор реагентом. Из рис. 2 видно, что для образцов с более высоким содержанием воды на начальном отрезке времени скорость абсорбции озона ниже. В ходе озонирования скорости поглощения озона уменьшаются, причем на заключительном этапе для образцов с более высокими значениями w скорость абсорбции O_3 выше. Скорости поглощения O_3 постепенно приближаются к нулю, что свидетельствует о завершении процесса окисления.

В работе [16] изучено влияние влажности образца на глубину делигнификации древесины. Получены кинетические кривые поглощения озона образцами различной влажности, найдены эмпирические зависимости влажности и объема воды в образце от времени озонирования. Совокупность результатов эксперимента и литературных данных по набуханию древесины позволили предложить уравнение для определения количества озона, растворенного в воде и израсходованного на реакцию с субстратом:

$$Q_{r, sp}(t) = \frac{U}{Vm} \int_0^t V(t)(c_t^* - c_t) dt, \quad (2)$$

где V – объем реакционной зоны, принятый равным объему воды в образце, $V(t)$ – объем воды, в котором растворяется озон в момент времени t ; расчет $V(t)$, основанный на данных по изменению влажности образца в ходе озонирования, предложен в [16].

На рис. 3 приведены кинетические кривые зависимости удельного расхода озона $Q_{r, sp}(t)$ и

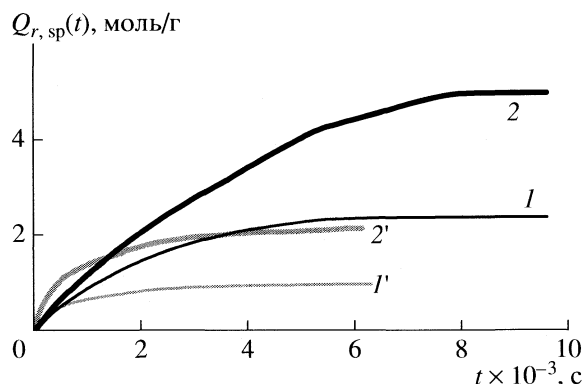


Рис. 3. Зависимости удельного расхода озона (1, 2) и количества растворенного озона, поглощенного в реакции с субстратом (1', 2'), $w = 36$ (1, 1'), 60% (2, 2').

удельного расхода растворенного озона $Q_{rw, sp}(t)$, рассчитанного по уравнению (2), для образцов с $w = 36$ и 60% . На начальном этапе озонирования величина абсорбции озона определяется поглощением растворенного озона; его доля в ходе озонирования уменьшается, а доля газообразного ($O_3(g)$) – возрастает. Это связано с тем, что в потоке газа содержание воды в образце постепенно уменьшается [16]. Как видно из таблицы, доля растворенного озона в его поглощении ($(Q_{rw, sp}/Q_{r, sp}) \times 100$) возрастает с ростом содержания воды до 36% ; при более высоких значениях w вклад растворенного озона в величину поглощения сохраняется практически постоянным.

Применение спектральных методов позволило получить информацию относительно характера превращений субстрата под действием O_3 и объяснить опытные данные по поглощению озона. На рис. 4 представлены спектры ДО озонированной древесины. Исходный образец поглощает в УФ- и видимой областях спектра. Поглощение древесины в области 380 – 420 нм объясняют присутствием в лигнине хиноидных структур [4]. Озонирование образца вызывает возрастание отражения (R) во всей области спектра, где поглощает лигнин. Так, при $\lambda = 400$ нм величина R возрастает от 17% у исходного образца до 43% при $Q_{r, sp} = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/г, что указывает на деструкцию хиноидных структур. Таким образом, из рис. 4 видно, что воздействие озона приводит к обесцвечиванию древесины, особенно заметному при поглощении первых порций озона. На этом этапе озонирования содержание воды в образце уменьшается незначительно (от 38 до 36%), величина поглощения O_3 определяется озоном, растворенным в воде; то есть в процессе окисления лигнина основную роль играет растворенный озон.

Спектр ЭПР исходной древесины имеет параметры: форма линии – лоренцева, $\Delta H_{pp} = 5.5 \pm 0.5$ Гс, $g_{\perp} = 2.0040 \pm 0.0002$ и $g_{\parallel} = 2.0015 \pm 0.0002$. Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) в исходном образце составляет $(7.1 \pm 0.5) \times 10^{16}$ спин/г. При поглощении озона ($Q_{r, sp} = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/г) концентрация ПМЦ уменьшилась до $(2.1 \pm 0.5) \times 10^{16}$ спин/г. Параметры спектра при этом практически не изменились. Анализ литературных данных указывает на то, что сигнал ЭПР древесины обусловлен свободными радикалами, образующимися при деструкции лигнина [4]. Отмечают [4], что они относятся к радикалам семихиноидного типа. Уменьшение содержания ПМЦ при озонировании древесины, по-видимому, связано с отмеченным выше разрушением хиноидных структур лигнина.

При поглощении 2.5×10^{-3} моль O_3/g содержание лигнина в древесине уменьшается в ~ 6 раз по сравнению с исходным образцом [16]. Изменение

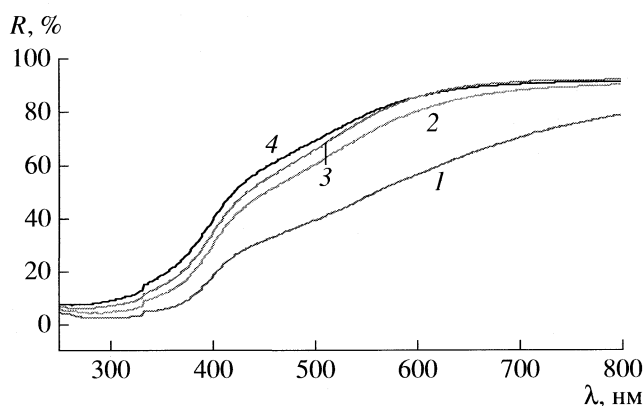


Рис. 4. Спектры диффузного отражения образцов озонированной древесины; $w = 38\%$, $Q_{r, sp} \times 10^3$ моль/г: 0 (1), 0.6 (2), 1.2 (3), 2.5 (4).

интенсивности спектра ЭПР коррелирует с изменением содержания лигнина в древесине под действием озона. Однако концентрация ПМЦ уменьшается менее значительно (в 3.5 раза). Это может быть связано с неоднородностью строения лигнина, локализованного в различных участках древесной клетки и в различной степени доступного реагенту [3]. Полученный результат может также объясняться генерацией радикалов при озонировании субстрата. Ответ на этот вопрос может быть дан после проведения специального исследования.

УФ-спектры поглощения растворов лигнина, выделенного из древесины, позволяют судить о превращениях лигнина под действием O_3 . Интегральные УФ-спектры растворов лигнина неинформативны. На рис. 5 приведены вторые производные УФ-спектров поглощения лигнина, соответствующие различному количеству поглощенного озона. При их интерпретации использованы результаты изучения вторых производных УФ-спектров соединений, моделирующих структурные единицы лигнина [3].

Спектр 1 рис. 5 соответствует лигнину исходной древесины осины. Основные полосы поглощения относятся к π - π^* -переходам ароматического кольца гваякола ($254, 272, 279.5$), сирингола ($264, 273, 280$), гваяцилэтана ($250, 276, 284$), гваяцилпропана ($270, 276, 284.5$), гваяцилэтанола ($272.5, 275, 283$). Наблюдаются также полосы окисленных структур (ванилиновый спирт ($254, 275, 283$), ацетогваякон ($259, 266.5, 270, 302$), ацетоватрон ($266.5, 294.5, 301.5$)). Таким образом, лигнин исходной древесины характеризуется структурами гваяцильного (G), сирингильного (S) типа, G -типа с алкиларильными связями; в небольшом количестве также присутствуют карбонильные и карбоксильные соединения гваяцильного и вератрильного типа. Наличие полос поглощения в области 285 – 288 нм и при 310 – 320 нм

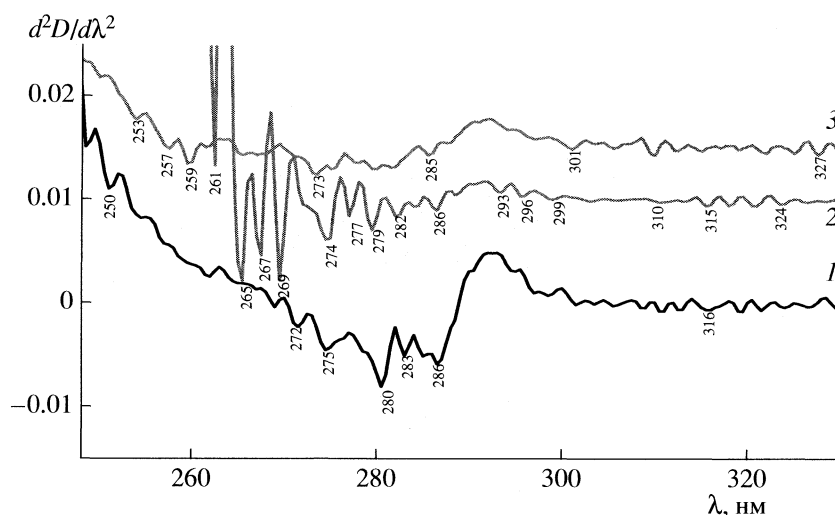


Рис. 5. Вторые производные УФ-спектров лигнина, выделенного из озонированных образцов древесины осины; $w = 36\%$, $Q_{r, sp} \times 10^3$ моль/г: 0 (1), 1.2 (2), 2.2 (3). Спектр 3 получен пятикратным увеличением экспериментального спектра.

свидетельствует о присутствии небольшого количества ароматических структур с алкеновыми заместителями [3].

Спектр 2 указывает на значительное уменьшение содержания *S*- и *G*-структур, а также $C=C$ -связей, вызванного реакцией с озоном. В спектре видны интенсивные полосы, характерные для ацетогваякона, ацетовератрона и пропосирингона (246, 280, 301), *n*-метоксиацетофенона (258, 273.5, 278). Кроме того, наблюдаются полосы 2,6 ди-*трет*-бутилфенола (240, 257, 265, 274). По сравнению с исходным образцом возрастает содержание ванилиновой (266, 284, 296) и карбоксиванилиновой (276, 293, 314, 326) кислоты.

Спектр 3 соответствует окончанию озонирования образца. Его реальная интенсивность в 5 раз ниже, чем у ранее рассмотренных спектров. В спектре 3 идентифицируются слабые полосы, соответствующие некоторым из перечисленных выше ароматических карбонильных и карбоксильных соединений гваяцильного ряда. Наблюдаются также полосы бензальдегида (250, 268, 275.5, 285), бензойной кислоты (260, 267.5, 276), *H*-структур со свободным фенольным гидроксильным (фенол (254, 261, 268, 276), 2,3-диметилфенол (242, 268.5, 278)); присутствуют полосы гваякола, сирингола и вератрола (245, 267, 278), а также *G*-структур, содержащих алкиларильные связи. Из спектра видно, что часть лигнина древесины не подвергается окислению озоном.

В работе [11] показано, что основными продуктами окисления лигнина озоном в растворе являются низкомолекулярные кислоты – уксусная, щавелевая, муравьиная. О разрушении ароматических структур лигнина древесины и образовании кислот свидетельствуют ИК-спектры лигни-

на, выделенного из озонированной древесины осины [15]. На образование карбоновых кислот при озонировании древесины указывают результаты измерения pH водных экстрактов древесины: для исходного образца pH 5.5, для озонированного ($w = 38\%$, $Q_{r, sp} = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/г) pH 2.0.

Приведенные данные показывают, что окисление лигнина древесиной озоном приводит к разрушению ароматических структур до алифатических карбоновых кислот подобно тому, как это наблюдали при озонировании водных растворов производных лигнина или его суспензий [7–9]. В первую очередь разрушаются наиболее реакционно-способные по отношению к озону двойные связи и ароматические структуры *S*- и *G*-типа.

Ф. Бейли [5] предложена схема реакции молекулярного озона с фенолом, в основе которой лежит представление об электрофильном механизме присоединения молекулы O_3 к ароматическому кольцу. Согласно [5], одна молекула озона требуется для разрушения ароматического кольца молекулы фенола до муконовой кислоты; на образование карбоксильных соединений с одной двойной связью расходуются две молекулы O_3 .

При поглощении озона 2.2×10^{-3} моль/г образцом с $w = 36\%$ содержание лигнина в древесине уменьшается от 25.3% у исходного образца до 4.3%. Расчет количества озона, израсходованного на моль гваяцилпропановых (ГПЕ) структурных единиц лигнина ($M_{стр.ед} = 170$ г/моль) при этой величине расхода озона, дает значение $a = 1.8$ моль O_3 /моль ГПЕ лигнина (таблица), что предполагает образование непредельных кислот. Окисление лигнина в древесине происходит в основном при участии растворенного озона. Аналогичный расчет с использованием величины $Q_{rw, sp} = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/г, показы-

вает, что на 1 моль ГПЕ лигнина в среднем израсходовано 0.81 моль растворенного O_3 . Сопоставление результатов этого расчета со схемой Бейли приводит к предположению, что в данном случае ароматические структуры лигнина разрушены растворенным озоном почти полностью до карбоксильных и карбонильных соединений, в том числе содержащих и диеновые структуры.

Спектр 3 рис. 5 не противоречит результатам расчетов, так как он свидетельствует о том, что по окончании озонирования *S*- и *G*-структуры лигнина разрушены, а содержание ароматических кетонов и кислот – незначительно. Предположение об образовании неопределенных карбоксилсодержащих соединений подтверждают данные ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах озонированной древесины наблюдали широкую полосу при 1690 см^{-1} , отнесенную к неопределенным кислотам, образовавшимся при окислении лигнина озоном [16]; в ИК- спектрах озонированного лигносульфоната натрия эту полосу относили к производным муконовой кислоты [7].

Таким образом, сопоставление результатов расчета с данными работы [5] приводят к выводу, что реакции O_3 с ароматическими структурами лигнина протекают, главным образом, по механизму электрофильного присоединения с последующим раскрытием ароматического кольца. Учитывая нерегулярное строение лигнина, сопоставление результатов расчета с представлениями, основанными на схеме, предложенной для простейшего модельного соединения лигнина, – фенола – может носить лишь оценочный характер. Тем не менее, сделанные выводы не противоречат результатам исследования продуктов превращения лигнина при озонировании древесины.

Наряду с отмеченным выше основным направлением превращений лигнина возможны и другие процессы. Отмечено, что на начальном этапе озонирования субстрата возрастает содержание ароматических карбоксильных и карбонильных соединений. Их источником может быть реакция O_3 с алкеновыми заместителями соответствующих ароматических соединений [10]. Они могут образовываться также при окислении озоном заместителей в ароматических структурах. В этом случае реакции протекают по радикальному механизму [6]. Взаимодействие озона с хиноидными структурами лигнина, скорее всего, идет с образованием неопределенных кислот.

Данные таблицы позволяют сравнить результаты озонирования образцов с различным содержанием воды. При увеличении содержания воды расход озона, рассчитанный на моль структурных единиц лигнина, – a и a_w – возрастает. Для объяснения экспериментальных данных обратимся к представлениям о влиянии воды на структуру древесины. В паре воды древесина набухает. Причи-

ной набухания является образование водородных связей между молекулами воды и группами $COOH$ и $CONH$ полимерного композита, составляющего основу стенок клеток древесины. В результате, углеводные волокна раздвигаются, образуются поры, которые постепенно заполняются адсорбированной и капиллярно-конденсированной водой [19]. При этом внутренняя поверхность древесины многократно возрастает [20]. При достижении величины влажности $W > W_{ТНВ}$ (ТНВ – точка насыщения волокна) водой начинают заполняться полости клеток. Установлено [16], что для исследуемого субстрата $W_{ТНВ} = 28\%$, что соответствует значению $w = 22\%$, рассчитанному из соотношения ($w = 100W/(100 + W)$). Уменьшение w до 15–16% приводит к разрушению пористой структуры субстрата [19].

При $w = 16\%$ расход растворенного озона a_w – незначителен, невелика и глубина делигнификации образца, что объясняется низким содержанием функциональных групп лигнина на доступной поверхности, размеры которой в этом случае приближаются к геометрическим (таблица). В реакции с субстратом участвует, главным образом, газообразный озон. Результатом озонирования древесины в этом случае является образование конденсированных полиароматических структур [15, 16].

При значениях $w \geq w_{ТНВ}$ пористая структура клеточных стенок субстрата полностью сформирована, молекулы воды заполняют и полости клеток. Так создается среда, в которой может раствориться газообразный озон. При 25°C растворимость озона в воде составляет 0.0011 моль/(кг бар), так что его концентрация в воде может достигать 0.6×10^{-3} моль/л. Диффузионные процессы обеспечивают доступ растворенного в воде озона к внутренней поверхности субстрата через несколько монослоев воды, адсорбированной на поверхности углеводов и структурированной взаимодействием с носителем [21, 22]. Включение O_3 в фазу адсорбированной воды может сопровождаться образованием комплексов O_3-H_2O за счет сил Ван-дер-Ваальса [23]. Подвижность адсорбированной воды и неустойчивость молекулярных комплексов O_3-H_2O способствует миграции O_3 к функциональным группам полимерного композита, где осуществляется химическая реакция. Так как из трех основных компонентов древесины: целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, – последний обладает самым низким окислительно-восстановительным потенциалом, а наибольшим – целлюлоза, то в первую очередь окислению озоном подвергается лигнин.

При содержании воды $w \geq 22\%$ в начальный момент времени субстрат содержит одинаковое число функциональных групп, доступных растворенному озону, начальная концентрация которо-

го во всех опытах также неизменна. При $w = 36\%$ на окисление 1 моля ароматических структур расходуется ~1 моля растворенного озона ($a_w = 0.81$), а продукты окислительной деструкции лигнина превращаются под действием O_3 (г). В этом случае содержание остаточного лигнина составляет 4.3%. При $w = 60\%$ значение a_w составляет 1.8, а содержание остаточного лигнина – 2% (таблица). Эти данные позволяют предположить, что при увеличении w расход растворенного озона возрастает, главным образом, из-за более глубокого окисления продуктов деструкции лигнина.

В ходе озонирования часть воды испаряется в потоке газа и покидает реакционную зону; в первую очередь удаляется вода из полостей клеток, а затем конденсированная и адсорбированная вода из стенок клеток, поэтому по мере озонирования субстрата постепенно возрастает доля озона, поглощенного из газовой фазы (рис. 3). В условиях данного эксперимента реакции с участием O_3 (г) фактически следуют за процессами окисления функциональных групп субстрата озоном, растворенным в воде. Поглощение O_3 (г) обусловлено реакцией озона с продуктами окисления, которые образовались при участии растворенного озона и в результате диффузионных процессов перешли из объема пор на внешнюю поверхность субстрата. Это соединения, содержащие спиртовые гидроксилы, простые эфирные связи, C=O-группы, которые медленно окисляются озоном [6]. Очевидно, что некоторые продукты окислительной деструкции лигнина, например, полимерные соединения, остаются внутри пор и таким образом изолируются от окислительной среды. Поэтому они могут обнаруживаться в реакционной смеси по окончании озонирования.

Перечисленные особенности протекания реакции озона с субстратом с различным содержанием воды проявились на кинетических кривых поглощения O_3 (рис. 1б) и на кинетических кривых скорости абсорбции O_3 рис. 2. Эффективность переноса реагента, которая в реакторе с проходным слоем определяется скоростью потока [18], в рассматриваемых случаях, по-видимому, одинакова, поэтому различия в ходе кривых рис. 1 и 2 объясняются разной скоростью окислительных процессов с участием O_3 .

Растворенный озон в первую очередь реагирует с наиболее реакционно-способными группами лигнина, а также, по мере их образования, с продуктами окисления, доступными молекулам O_3 . При окислении лигнина озоном среди продуктов деструкции лигнина древесины обнаружены карбонил- и карбоксилсодержащие ароматические и ненасыщенные соединения. Изучение озонолиза непредельных и ароматических соединений – структурных моделей лигнина, – показало, что скорость окисления озоном производных мукон-

вой кислоты ниже скорости реакции O_3 с первоначальной фенольной структурой [10], а реакция озона с гваяколом протекает со значительно более высокой скоростью, чем последующие реакции озона с промежуточными соединениями [9]. В работах [6, 10, 12] отмечено, что наличие электроноакцепторных заместителей в молекулах ароматических соединений приводит к заметному снижению скорости реакции с озоном.

Таким образом, можно предположить, что продукты первоначального окисления функциональных групп лигнина древесины окисляются озоном медленнее исходной структуры. Это позволяет объяснить данные рис. 2, которые показывают, что, чем глубже проходит процесс окисления субстрата с участием растворенного озона, тем ниже наблюдаемая скорость абсорбции озона. Кроме того, при высоких значениях w возрастает объем реакционной зоны, поэтому концентрация растворимых продуктов окисления лигнина снижается, что также приводит к более низким скоростям реакции с O_3 на начальном отрезке времени. По мере удаления воды в ходе озонирования разрушается пористая структура древесины, уменьшается содержание реакционно-способных групп на внешней поверхности. Процессу разрушения пористой структуры при высоких значениях w соответствует более продолжительное озонирование образца, что сказывается на скорости поглощения озона.

В условиях эксперимента для образцов с $w = 36–60\%$ около 50% озона расходуется в реакциях с лигнином и продуктами его окисления в растворе, а ~50% – в реакциях O_3 (г) с функциональными группами субстрата на внешней поверхности. (Доля озона, включенного в фазу адсорбированной воды, не превышает 2%, и в принятом расчете не учтена). Таким образом, часть продуктов окисления лигнина, образовавшихся в реакциях с растворенным озоном, по мере удаления воды из образца далее окисляется газообразным озоном. Расход газообразного озона и общий расход – a возрастают по мере увеличения a_w , что приводит к более глубоким превращениям продуктов окисления лигнина. При $w = 60\%$ $a = 3.6$ моль O_3 /моль ГПЕ. Это значение a согласуется с величинами расхода O_3 при озонировании лигносульфоната натрия в кислых средах [8].

Представление о том, что O_3 взаимодействует с лигнином древесины и продуктами его окислительной деструкции основывается на результатах изучения озонирования древесины спектральными методами, а также данных по поглощению озона. Однако нельзя исключить и того, что под действием озона происходит частичная деструкция углеводов древесины. Выяснение этого вопроса требует дополнительного изучения.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что основным направлением превращения лигнина при озонировании древесины является раскрытие ароматических колец с последующим образованием карбонил- и карбоксилсодержащих соединений. При заданных условиях озонирования состав конечных продуктов окислительной деструкции лигнина *in situ* полностью определяется содержанием воды. Варьирование ее содержания в образце позволяет получать различные комбинации высокомолекулярных и низкомолекулярных продуктов окислительной деструкции лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пен Р.З., Пен В.Р. / Кинетика делигнификации. Красноярск, 1998. С. 33–65.
2. Кузнецова С.А. Получение химических продуктов из древесной биомассы с применением катализаторов и активирующих воздействий: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 2005. 32 с.
3. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994. 228 с.
4. Любешикина Е.Г. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 7. С. 1196.
5. Bailey P.S. // Ozonation in Organic Chemistry. V. 2. N.Y.: Acad. Press, 1982. P. 36.
6. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 321 с.
7. Ковалева В.В., Мамлеева Н.А., Бенько Е.М. и др. // Журн. физ. химии. 2001. V. 75. № 1. С. 57.
8. Ксенофонтова М.М., Митрофанова А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. // Там же. 2005. V. 79. № 7. С. 1189.
9. Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Бокова М.Н. и др. // Там же. 2003. V. 77. № 6. С. 1032.
10. Eriksson T., Gierer J. // J. Wood Chem. Technol. 1985. V. 5. № 1. P. 53.
11. Matsumoto J. // Int. Symp. Wood Pulping Chem. Japan. 1983. V. 4. P. 68.
12. Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 2. С. 276.
13. Ferron B. Ozonation des Lignocelluloses: Réactivité et Identification de Sousproduits de Réaction. Thèse de l'Université de Poitiers. 1994. 127 p.
14. Tortosa J.F., Leclerc O., Peht L. // Ind. Quim. 1994. V. 207. S. 47.
15. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г. и др. // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 87.
16. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С. 25.
17. WinEPR SimFonia v.1.25 © 1994–1996 Bruker Analytische Messtechnik GmbH, <http://www.bruker-biospin.com/brukerepr/winsimulation.html>.
18. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972. С. 85.
19. Hoadley B. Understanding Wood. Newtown. C.T: The Tauton Press., 1980. P. 3.
20. Diniz J.M.B.F., Gil M.Y., Castro J.A.A.M. // Holzfor-schung. 2002. V. 56. P. 176.
21. Zografí G., Kontny M.J. // Pharm. Research. 1986. V. 3. № 4. P. 187.
22. Wong T.C., Ang T.T. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4047.
23. Zakharov I.I., Kolbasina O.I., Semenyuk T.N. et al. // J. Struct. Chem. 1993. V. 34. № 3. P. 359.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124;541.128.12

О ВОЗМОЖНОСТИ ОТРЫВА АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ПРИ ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНА БРЕНСТЕДОВСКИМ ЦЕНТРОМ В ЦЕОЛИТАХ

© 2009 г. М. Н. Михайлов, Н. Д. Чувылкин, И. В. Мишин, Л. М. Кустов
Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва
E-mail: mik@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 06.08.2008 г.

Методом функционала плотности изучены строение и реакционная способность анион-радикального центра в цеолите ZSM-5. Показано, что в процессе взаимодействия водородной формы цеолита с адсорбированными олефинами и ароматическими углеводородами возможен перенос электрона от молекулы углеводорода на бренстедовский кислотный центр с образованием анион-радикального фрагмента. Установлено, что образовавшийся анион-радикальный фрагмент нестабилен, что делает вероятным протекание экзотермического процесса ($\Delta E = -21$ ккал/моль) отрыва атомарного водорода с энергией активации, не превышающей 10–12 ккал/моль. Сделан вывод, что отщепившийся атомарный водород может инициировать реакции превращения углеводородов и такой анион-радикальный центр может играть роль носителя каталитической активности на кислотных цеолитах.

Проблема активации связи С–С в углеводородах на бренстедовских центрах является одной из наиболее сложных в химии цеолитов. Существующие представления о механизме реакций кислотного типа с участием углеводородов основаны, главным образом, на теории карбокатионов [1]. Эта теория предполагает, что ионы карбония или карбения образуются в результате взаимодействия бренстедовского кислотного центра (БКЦ) с алканом или алкеном соответственно. При этом долгое время мимо внимания исследователей проходила энергетика образования карбокатионов.

Анализ данных по энергиям депротонирования БКЦ, которые обычно находятся в пределах 280–320 ккал/моль, показывает, что образование карбениевых ионов при протонировании алкана или отрыве гидрид-иона от молекулы алкана термодинамически запрещено [2–5]. В попытке разрешить это противоречие В.Б. Казанский [6] поставил под сомнение возможность существования карбокатионов и сделал предположение, что при взаимодействии этилена с БКЦ формируется этоксильный комплекс. Рассчитанная энергия активации в этом случае оказалась около 15 ккал/моль.

Впоследствии это предположение нашло свое подтверждение при расчетах адсорбции других алкенов [7, 8]. На основании представления о промежуточном образовании алкоксильных комплексов предложен механизм изомеризации алкенов на кислотных центрах [9], который выявил существенное различие в поведении молекул, адсорбированных в каналах цеолита, и карбокатионов в

растворах. Согласно предложенному механизму, стабильности разветвленных и линейных алкоксильных комплексов различаются незначительно, что противоречит экспериментальным данным о составе продуктов изомеризации [10]. Более того, с помощью этого механизма не удастся объяснить особенности превращений алканов на кислотных цеолитах.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть альтернативный окислительно-восстановительный механизм активации углеводородов в присутствии БКЦ. На реальность такого механизма указывают некоторые расчетные и экспериментальные данные. В частности, результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют, что перенос электронной плотности от металлической частицы на БКЦ способствует переходу протона на поверхность металла в форме адсорбированного атомарного водорода [11]. Показано, что при взаимодействии алкенов и ароматических углеводородов с электроакцепторными центрами, расположенными в высококремнистых цеолитах, наблюдается образование соответствующих катион-радикалов [12–14]. В данной работе методами квантовой химии изучена возможность образования анион-радикального центра в высококремнистых цеолитах и отщепления от этого центра атомарного водорода.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для описания структуры цеолитов использовалось кластерное приближение. Расчет электрон-

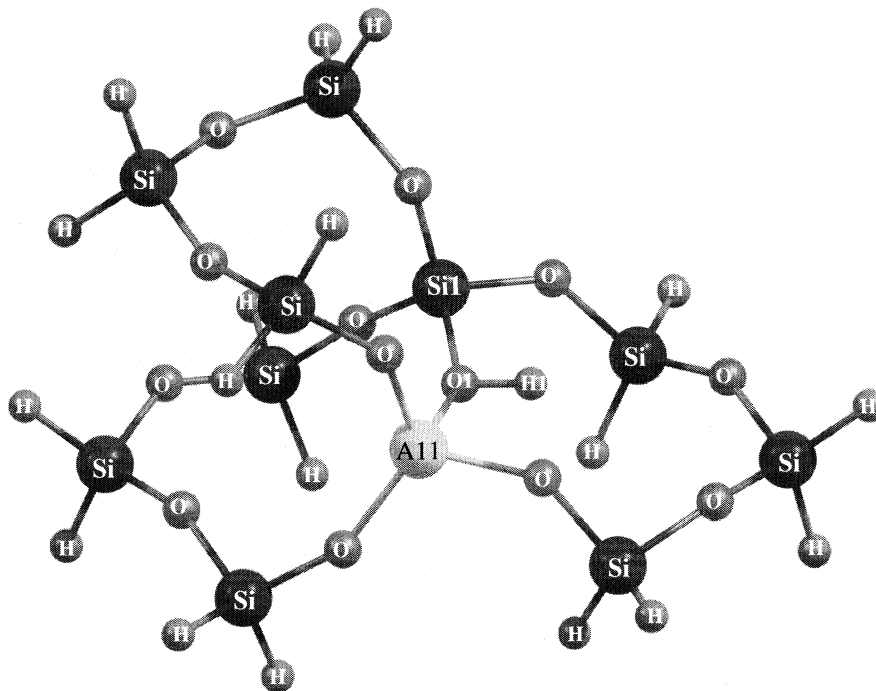


Рис. 1. Кластер, моделирующий фрагмент цеолита HZSM-5.

ного строения кластеров проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменного-корреляционного функционала X3LYP [15]. Если не отмечено особо, использовался базисный набор 6-31 + G(*d*, *p*). Все расчеты выполнены с применением пакета квантово-химических программ PC GAMESS [16]. В основу кластера, моделирующего каркас цеолита ZSM-5, положен фрагмент, образованный путем сочленения трех пятичленных колец из прямого канала. Кластерная модель включает десять атомов кремния и один атом алюминия. Оборванные связи Si–O кластера насыщены атомами водорода, помещенными на расстояния 0.15 нм вдоль связей Si–O, причем эти терминальные атомы водорода были зафиксированы в процессе оптимизации геометрии. Избыточный отрицательный заряд решетки водородной формы цеолита ZSM-5 скомпенсирован протоном, образующим БКЦ. Выбранный кластер имеет стехиометрию $\text{AlSi}_{10}\text{O}_{12}\text{H}_{18}(\text{OH})$ и в дальнейшем обозначается символом ZOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показан кластер, моделирующий фрагмент цеолита. Бренstedовский центр представляет собой мостиковую гидроксильную группу O1H1, расположенную между атомами Al1 и Si1 на месте сочленения трех пятичленных колец структуры цеолита ZSM-5. Этот БКЦ характеризуется длинами связей и натуральными зарядами, представленными в табл. 1. Рассчитанные нами геометрические параметры БКЦ в ZOH согласуются с литературными данными [17]. Из данных табл. 1 видно, что длина связи Al1–O1 превышает длину связи Si1–O1 на 0.022 нм. Атом водорода в гидроксильной группе имеет электронную конфигурацию $1s^{0.43}$.

Рассмотрим два возможных пути диссоциации мостиковой гидроксильной группы. При гетеролитическом разрыве (1) связи O1–H1 отщепляется протон (H^+), а при гомолитическом (2) – атомарный водород (H^*):



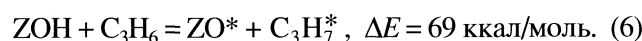
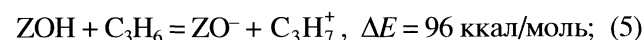
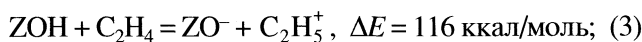
Таблица 1. Длины связей и натуральные заряды в кластерах ZOH и ZOH^{*-} , моделирующих фрагменты цеолита HZSM-5. В скобках приведены натуральные спиновые заселенности

Структура	$r(\text{Al1O1})$, нм	$r(\text{Si1O1})$, нм	$r(\text{H1O1})$, нм	$q(\text{Al1})$	$q(\text{Si1})$	$q(\text{O1})$	$q(\text{H1})$
ZOH	0.192	0.170	0.098	2.16	2.58	-1.18	0.57
ZOH^{*-}	0.183	0.184	0.098	2.14 (0.02)	2.00 (0.69)	-1.21 (0.05)	0.54 (0.04)

Таблица 2. Вертикальные потенциалы ионизации (IE), величины сродства к электрону (EA) и химические потенциалы (μ) для молекулы-донора и цеолитного фрагмента. В скобках приведены адиабатические значения

Структура	IE , эВ	$-EA$, эВ	$-\mu$, эВ	$\Delta\mu$, эВ
C_2H_4	10.5 (10.3)	0.9 (-0.9)	4.8 (-4.7)	0.3 (0.0)
C_3H_6	9.7 (9.5)	0.7 (-0.7)	4.5 (-4.4)	0.0 (-0.3)
цикло- C_3H_8	8.9 (8.7)	0.7 (-0.7)	4.1 (-4.0)	-0.4 (-0.7)
C_6H_6	9.2 (9.1)	0.6 (-0.6)	4.3 (-4.2)	-0.2 (-0.5)
<i>пара</i> - C_8H_{10}	8.4 (8.2)	0.6 (-0.6)	3.9 (-3.8)	-0.6 (-0.9)
ZOH	9.4 (9.2)	0.4 (0.3)	4.5 (-4.7)	-

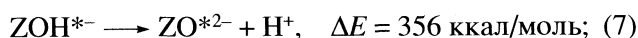
Хотя рассчитанные разности полных энергий продуктов и реагентов (ΔE) для двух путей различаются между более чем в 2.5 раза, оба процесса диссоциации термодинамически запрещены. Поэтому прямая активация алкенов путем образования соответствующих карбокатионов или радикалов является маловероятной, что подтверждается рассчитанными величинами ΔE для реакций:



Поскольку ΔE для реакции (2) значительно ниже, чем для реакции (1), можно предположить, что для анион-радикального фрагмента ZOH^{*-} (табл. 1), который образуется путем захвата электрона кислотным центром, это различие будет еще большим.

При захвате электрона, длина связи Al1O1 уменьшается, а длина связи Si1O1 увеличивается, так что длины обеих связей практически выравниваются (табл. 1). При этом длина связи в гидроксильной группе и электронная конфигурация атома водорода почти не меняются. Спинные заселенности в ZOH^{*-} в основном (80%) сосредоточены на атомах БКЦ, а положительный заряд на атоме кремния на 0.58 меньше, чем в ZOH.

Сравним рассчитанные величины ΔE для процессов гетеролитической (7) и гомолитической (8) диссоциации OH-группы в анион-радикале ZOH^{*-} :



Легко видеть, что разрыв связи O1–H1 становится уже термодинамически выгодным процессом, а гетеролитический – еще более затрудненным.

Рассмотрим теперь, насколько реальной является возможность образования анион-радикального центра путем переноса электрона от адсорбированной молекулы-донора на электрон-акцепторный центр цеолита (БКЦ). Для того чтобы было возможным образование анион-радикального центра в цеолите, химические потенциалы молекулы-донора (μ_d) и цеолитного фрагмента – акцептора электрона (μ_a) должны удовлетворять условию:

$$\Delta\mu = \mu_a - \mu_d = \frac{IE_d + EA_d}{2} - \frac{IE_a + EA_a}{2} < 0, \quad (9)$$

где μ – химический потенциал, IE – потенциал ионизации, EA – сродство к электрону, а нижние индексы a и d относятся к молекуле-акцептору и молекуле-донору соответственно.

В табл. 2 приведены величины IE , EA , μ и $\Delta\mu$, рассчитанные для различных молекул-доноров и цеолитного фрагмента ZOH. Необходимо отметить, что IE и EA для ZOH и IE для молекул-доноров меняются незначительно при расширении базиса. Так, при переходе от базисного набора 6-31 + G(d, p) к 6-311++G(d, p) их изменения не превышали 0.05 эВ. Однако для молекул, содержащих π -связи, величины EA оказались весьма чувствительны к наличию в базисном наборе диффузных функций на атомах водорода, причем их изменения при переходе к базису 6-311++G(d, p) достигали 1.0 эВ. Поэтому в табл. 2 приведены величины, полученные в базисе 6-311++G(d, p).

Из данных табл. 2 видно, что для этилена $\Delta\mu \geq 0$, т.е. перенос электрона на БКЦ термодинамически невыгоден, что находится в соответствии с экспериментальными данными [12], согласно которым при адсорбции этилена на цеолите ZSM-5 не наблюдается сигнала ЭПР от катион-радикала. Для остальных молекул-доноров $\Delta\mu < 0$, что указывает на возможность образования анион-радикального центра при переносе электрона от молекулы-донора на БКЦ. Действительно, в спектрах ЭПР, зарегистрированных при адсорбции пропилена, циклопентена, бензола и *пара*-ксилола на цеолите ZSM-5, наблюдаются интенсивные сигналы от соответствующих катион-радикалов [12, 13].

Согласно уравнению (8) отщепить от образовавшегося анион-радикального центра атомарный водород термодинамически выгодно. Для того чтобы оценить энергетические затраты, необходимые для осуществления гомолитиче-

ской диссоциации связи O1–H1 в анион-радикале ZOH^{*-}, рассмотрим сечение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по длине связи O1–H1 (рис. 2). В процессе расчета ППЭ фиксировалась длина связи O1–H1 и проводилась полная оптимизация геометрических параметров, за исключением положений терминальных атомов водорода. Форма ППЭ основного дублетного состояния *D* является результатом избегания пересечения двух дублетных термов *D*₁ и *D*₂, относящихся к системам ZO⁻H^{*-} и ZO^{*2-}-H⁺ соответственно.

Известно, что адиабатическое приближение нельзя использовать для описания области пересечения ППЭ двух электронных состояний. Область неадиабатичности отмечена на рис. 2 окружностью. Поскольку пересечение ППЭ происходит в достаточно локализованном интервале координаты реакции, то области неадиабатичности удовлетворительно описывается гиперболами с асимптотами, представляющими собой тангенсы углов наклона к оси координаты реакции. Поэтому отрыв атомарного водорода от ZOH^{*-} можно описать при помощи ППЭ (*D*), построенной наложением ППЭ двух крайних состояний: до (*D*₂) и после (*D*₁) электронного переноса. В процессе внутримолекулярного переноса состояния *D*₁ и *D*₂ становятся изоэнергетическими (*r*(O1H1) = 0.119 нм) и сечение поверхности потенциальной энергии по длине связи O1–H1 для основного состояния *D* характеризуется активационным барьером высотой ~10 ккал/моль (см. рис. 2).

Геометрические параметры, натуральные заряды и спиновые заселенности для трех точек кривой *D*, отвечающих длинам связи O1–H1 равным 0.115, 0.13 и 0.3 нм, приведены в табл. 3. Видно, что при движении вдоль координаты реакции наблюдается внутримолекулярный перенос электрона с атома кремния Si1 на атом водорода H1. При этом спиновая заселенность на атоме кремния уменьшается, а на атоме водорода увеличивается. В предбарьерной области (*r*(O1H1) = 0.115 нм) спиновая заселенность в основном сосредоточена на атоме кремния (0.59), а на атоме водорода невелика (0.16). После преодоления барьера при *r*(O1H1) = 0.119 нм неспаренный электрон перемещается в область атома водорода, и уже при *r*(O1H1) = 0.13 нм

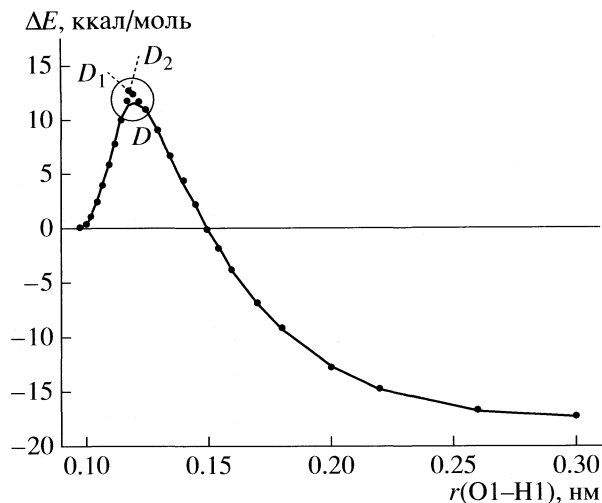


Рис. 2. Сечение поверхности потенциальной энергии для анион-радикального фрагмента в цеолите HZSM-5 по длине связи O1–H1.

бывший брэнстедовский протон по существу становится атомарным водородом (табл. 3, *q*(H1) = 0.02). При дальнейшем увеличении длины связи O1–H1 до 0.3 нм почти полностью завершается формирование анионного фрагмента цеолита ZO⁻ и атомарного водорода. В процессе отщепления атомарного водорода ширина запрещенной зоны до активационного барьера при *r*(O1H1) = 0.119 нм уменьшается с 2.8 эВ до 1.4 эВ, а после его преодоления увеличивается и составляет 5.8 эВ для системы ZO⁻ + H^{*-} при *r*(O1H1) = 0.3 нм.

Таким образом, в процессе взаимодействия водородной формы цеолита с адсорбированными олефинами и ароматическими углеводородами возможен перенос электрона от молекулы углеводорода на брэнстедовский кислотный центр с образованием анион-радикального фрагмента. Образовавшийся анион-радикальный фрагмент нестабилен, что делает вероятным протекание экзотермического процесса ($\Delta E = -21$ ккал/моль) отрыва атомарного водорода с энергией активации, не превышающей 10–12 ккал/моль. Отщепившийся атомарный водород способен инициировать реакции превращения углеводородов и значит такой анион-радикальный центр может

Таблица 3. Длины связей и натуральные заряды в кластере ZOH^{*-}, моделирующем анион-радикальный фрагмент цеолита HZSM25. В скобках приведены натуральные спиновые заселенности

<i>r</i> (H1O1), нм	<i>r</i> (Al1O1), нм	<i>r</i> (Si1O1), нм	<i>q</i> (Al1)	<i>q</i> (Si1)	<i>q</i> (O1)	<i>q</i> (H1)
0.115	0.183	0.179	2.14 (0.04)	2.09 (0.59)	-1.25 (0.03)	0.48 (0.16)
0.130	0.181	0.163	2.14 (0.03)	2.56 (0.05)	-1.32 (0.13)	0.02 (0.67)
0.300	0.175	0.159	2.14 (0.01)	2.56 (0.00)	-1.36 (0.01)	0.01 (0.97)

играть роль носителя каталитической активности на кислотных цеолитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пуцма Л.М.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах. / Под ред. Дж. Рабо. Т. 2. С. 9. М.: Мир, 1980.
2. *Kramer G.J., van Santen R.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 2887.
3. *Brand H.V., Curtiss L.A., Iton L.E.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12773.
4. *Brand H.V., Curtiss L.A., Iton L.E.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 7725.
5. *Redondo A., Hay P.J.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 11754.
6. *Kazansky V.B.* // Acc. Chem. Res. 1991. V. 24. P. 379.
7. *Sinclair F.E., de Vries A., Sherwood P. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 3401.
8. *Correra R.J., Mota C.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 375.
9. *Frash M.V., Kazansky V.B., Rigby A.M., van Santen R.A.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 2232.
10. *Butler A.C., Nicolaidis C.P.*, // Catal. Today 1993. V. 18. P. 443.
11. *Mikhailov M.N., Kustov L.M., Kazansky V.B.* // Catal. Lett. 2008. V. 120. P. 8.
12. *Slinkin A.A., Kucherov A.V., Kondratyev D.A. et al.* // J. Mol. Catal. 1986. V. 35. P. 97.
13. *Kucherov A.V., Slinkin A.A., Kondratyev D.A. et al.* // Ibid. 1986. V. 37. P. 107.
14. *Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 1989. V. 30. P. 901.
15. *Xu X., Zhang Q., Muller R.P., Goddard III W.A.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. 014105.
16. *Granovsky A.A.* // PC GAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
17. *Yuan S.P., Wang J.G., Li Y.W., Jiao H.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 8167.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 536.17

***pVT*-СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ
n-ПЕНТАН + ВОДА**

© 2009 г. С. М. Расулов, А. Р. Расулов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

E-mail: kamilov_i@iwt.ru

Поступила в редакцию 26.02.2008 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований *pVT*-свойств бинарной системы 0.075*n*-C₅H₁₂ + 0.925H₂O. Измерение термических свойств проведено вдоль девяти различных изохор в интервале плотностей 87–698 кг/м³, температур 303–684 К и давлений до 60 МПа методом пьезометра постоянного объема. По точкам перегиба и излома на зависимостях *p(T)* построены кривые фазового равновесия, которые описаны с помощью уравнений скейлинга.

Термические свойства смесей углеводородов с водой при высоких температурах и давлениях представляют существенный интерес для нефтяной и химической промышленности (хранение жидкостей, повышение регенерации нефти, удаление углеводородов из воды, прогнозирование содержания углеводородов в геологических жидкостях), органической химии, геологии, минералогии, биологии, новых сепарационных процессов и др. Учитывая сложность фазового поведения в многокомпонентных смесях, закономерности фазового поведения целесообразно изучать на основе двойных систем, состоящих из воды и компонентов нефти. Анализ и систематизация двойных систем позволяют выявить закономерности поведения многокомпонентных систем.

В настоящей работе проведено исследование *pVT*-свойств и фазового поведения бинарной системы 0.075 моль *n*-C₅H₁₂ + 0.925 моль H₂O в диапазоне плотностей 87–698 кг/м³, температур 303–684 К и давлений до 60 МПа с использованием метода пьезометра постоянного объема. Измерения проводили по изохорам. Всего получено девять изохор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения *pVT*-свойств бинарной смеси *n*-пентан – вода осуществлены с помощью пьезометра постоянного объема [1]. Пьезометр постоянного объема (рис. 1) представляет собой трубку 1 из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 8.721 ± 0.003 мм, длиной 394 мм, толщиной стенки 2.7 мм с неоднородностью внутренней поверхности не более 2.4 мкм. На одном торце трубки установлен мембранный нуль – датчик 2 чувствительностью 0.005 МПа, на другом – запорный вентиль 3, который служит для заполнения пьезометра. Для выравнивания температуры

вдоль пьезометра на трубку “надет” массивный медный блок 4 посредством горячей прессовки. На торцах и в средней части медного блока просверлены отверстия для размещения контрольных и измерительных термопар и термосопротивления ПТС-10. Нагрев осуществляется трехсекционной печью 5 высотой 500 мм. Температура регулировалась автоматически с помощью трех терморегуляторов ВРТ-3: один терморегулятор поддерживает общую температуру системы с погрешностью 0.01 К, два других контролируют нулевой градиент вдоль трубки. Погрешность измерения температуры составляет ±0.014 К. Падающий груз 6 также изготовлен из 12Х18Н10Т и имеет форму цилиндра с конусовидными концами. В центре груза установлен постоянный магнит, который удерживает груз в верхнем положении благодаря включенному электромагниту 7. При отключении электромагнита груз свободно падает вниз, перемешивая исследуемую жидкость. При прохождении груза катушки индуктивности 8 вырабатывают сигналы для запуска и остановки частотомера Ф5137, который фиксирует время прохождения груза с относительной погрешностью не более 1 × 10⁻⁷. Поворот системы на 180° возвращает груз в исходное положение.

Давление в объеме пьезометра регистрируется мембранным датчиком 2 и измеряется стрелочным образцовым манометром (*p* ≤ 1 МПа) и грузопоршневым манометром МП-600 (*p* > 1 МПа) с точностью 0.05%. Объем пьезометра, определяемый калибровкой по воде, составлял 21.160 ± ± 0.025 см³ при температуре ~20°C. Для учета изменения объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Вся система устанавливалась на полуосях и могла свободно поворачиваться на 180°. Для компенсации теплоотвода по полуосям на них наматывался нагреватель 9, мощность которого регулировалась

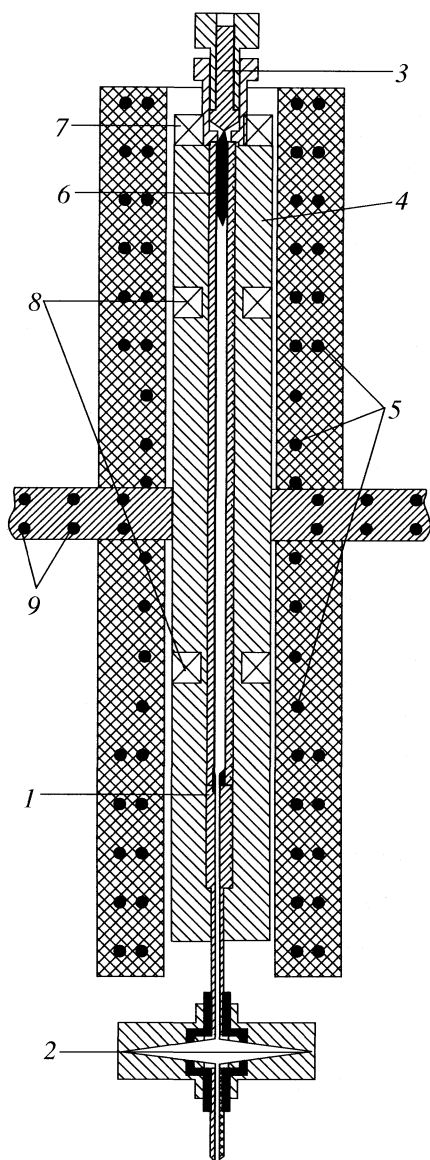


Рис. 1. Установка для измерения pVT -данных; 1 – трубка (материал 12X18H10T), 2 – мембранный нуль-датчик, 3 – запорный вентиль, 4 – массивный медный блок, 5 – трехсекционная печь, 6 – падающий груз, 7 – удерживающий электромагнит, 8 – катушки индуктивности, 9 – нагреватель.

в зависимости от показаний дифференциальной терпары. Заполнение пьезометра проводилось под вакуумом через вентиль 3 на торце пьезометра. Запорный вентиль имел два автономных выхода для получения в пьезометре вакуума и заправки его жидкостью в виде капилляров из нержавеющей стали. Вакуумный выход соединялся с насосом, а капилляр для заправки, снабженный пробкой, опускался в пикнометр с исследуемой жидкостью. Изначально выход для заправки был закрыт и система откачивалась вакуумным насосом. Далее вакуумный выход закрывался и от-

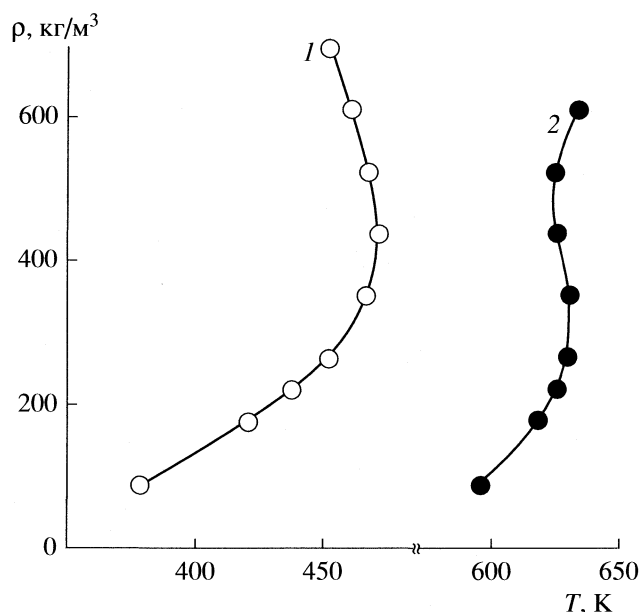


Рис. 2. Кривые фазового равновесия углеводородная жидкость–пар (1) и жидкость–пар (2) в p - T -координатах для бинарной системы n -пентан – вода состава $x = 0.925$.

крывался выход для заправки. При этом раствор полностью перетекал из пикнометра в пьезометр. Печь 5 обеспечивала нагревание пикнометра до 70–80°C при прохождении всей жидкости в пикнометр. После этого закрывался выход для заправки. Для того чтобы убедиться, что вся жидкость втянулась в пьезометр, измерялась масса пикнометра до и после заправки.

Компоненты смеси взвешивались на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Для подготовки смеси были использованы деаэрированная вода двойной дистилляции, n -пентан марки “х.ч.”

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения давления (p) в зависимости от температуры (T) приведены в таблице для всех исследованных изохор. На $p(T)$ -зависимости наблюдаются перегибы и изломы, где имеют место фазовые переходы углеводородная жидкость–пар и жидкость–пар, соответственно.

По перегибам и изломам на изохорах в p - T -диаграмме определены линии фазового равновесия углеводородная жидкость–пар и жидкость–пар в координатах плотность (ρ)–температура (T) (рис. 2).

Согласно классификации фазовых диаграмм Скотта и Ван Конниненбурга [2], исследуемая система относится к третьему типу. Исследуемая нами система соответствует составу, при которой реализуется так называемая двойная критическая

Экспериментальные значения температур и давления вдоль различных изохор для бинарной системы 0.075n-C₅H₁₂ + 0.925H₂O

T, К	ρ, МПа	T, К	ρ, МПа	T, К	ρ, МПа	T, К	ρ, МПа	T, К	ρ, МПа	T, К	ρ, МПа
ρ = 87.14 кг/м ³		ρ = 174.28 кг/м ³		ρ = 217.80 кг/м ³		ρ = 261.40 кг/м ³		ρ = 435.70 кг/м ³		ρ = 609.97 кг/м ³	
307.36	0.035	395.76	1.157	470.31	3.756	633.04	22.60	485.34	5.834	439.41	2.500
335.38	0.193	400.66	1.285	493.25	4.992	634.5	22.85	509.08	7.736	451.52	3.256
362.06	0.451	405.95	1.413	528.14	7.472	638.65	23.60	543.21	11.60	458.39	3.834
375.50	0.647	419.77	1.893	561.26	10.97	641.6	24.24	578.07	16.70	461.09	4.059
377.49	0.689	442.94	2.500	584.81	13.89	650.15	25.74	613.95	23.93	464.09	4.385
378.75	0.708	466.29	3.197	596.19	15.50	670.82	28.89	619.93	25.39	466.46	4.52
380.29	0.716	488.92	4.295	607.72	17.33	ρ = 348.55 кг/м ³		622.67	26.30	472.64	5.138
383.18	0.727	522.19	6.492	613.92	18.32	335.26	0.216	624.95	27.20	483.61	6.413
386.15	0.755	555.87	9.539	619.81	19.33	388.18	0.956	629.47	27.93	507.45	9.795
388.18	0.778	578.52	12.22	622.20	19.69	413.86	1.697	632.06	28.64	543.15	17.62
393.66	0.863	590.80	14.04	625.54	20.25	438.16	2.657	638.59	30.66	578.62	28.62
406.06	1.020	596.55	14.80	631.10	21.37	457.42	3.716	650.18	34.35	601.83	39.66
417.84	1.177	602.65	15.72	640.98	23.00	458.77	3.815	661.82	38.20	623.15	51.78
430.65	1.393	607.52	16.58	651.30	24.72	461.82	4.02	675.50	42.55	625.86	53.24
442.66	1.638	613.31	17.50	676.17	29.04	462.65	4.039	ρ = 522.88 кг/м ³		628.09	55.10
454.19	1.913	618.05	18.06	ρ = 261.40 кг/м ³		464.26	4.059	309.78	0.041	629.65	55.70
465.88	2.226	626.89	18.93	307.61	0.036	465.91	4.184	336.49	0.245	632.37	57.24
478.21	2.618	636.46	20.14	334.63	0.235	467.73	4.305	362.93	0.459	634.58	59.08
488.84	3.098	648.91	21.54	360.56	0.497	472.77	4.598	389.42	1.059	636.94	60.54
500.64	3.697	674.73	24.35	387.86	0.962	483.81	5.413	414.20	1.641	ρ = 697.11 кг/м ³	
511.93	4.315	ρ = 217.80 кг/м ³		412.66	1.657	508.12	6.893	438.27	2.598	310.61	0.041
523.50	4.992	303.39	0.035	438.65	2.661	543.26	10.16	462.77	4.197	336.63	0.247
535.21	5.874	334.49	0.215	450.55	3.375	577.86	14.47	465.14	4.374	362.36	0.463
545.97	6.697	362.09	0.500	451.57	3.351	612.81	20.50	467.79	4.520	388.46	0.878
557.84	7.697	375.02	0.726	453.19	3.412	618.54	21.66	471.27	4.834	415.31	1.657
568.95	8.677	387.36	0.995	456.26	3.500	624.25	22.99	478.14	5.520	427.65	2.141
580.95	9.834	388.03	1.000	461.71	3.657	630.61	24.37	489.00	6.579	434.11	2.433
592.42	10.87	391.55	1.098	467.94	3.972	635.97	25.25	511.9	8.939	439.88	2.756
594.91	11.13	393.46	1.147	473.96	4.256	641.75	26.72	547.95	13.97	446.15	3.098
597.43	11.28	399.36	1.295	484.72	4.736	647.35	28.10	583.15	21.26	452.32	3.387
603.26	11.60	406.19	1.472	507.07	6.079	ρ = 435.70 кг/м ³		605.73	27.35	452.5	3.393
613.82	12.24	412.65	1.677	508.26	6.177	303.46	0.030	612.15	29.52	454.85	3.736
635.42	13.54	416.07	1.795	529.90	7.883	337.56	0.236	614.57	30.24	455.7	3.933
668.34	15.40	418.45	1.859	541.61	8.893	362.51	0.471	620.27	32.74	458.35	4.334
ρ = 174.28 кг/м ³		418.86	1.874	569.19	11.91	387.14	0.900	631.49	37.82	462.05	5.177
309.49	0.040	422.41	2.020	576.65	12.87	412.54	1.598	654.7	47.95	474.25	7.736
334.05	0.196	425.21	2.108	590.59	14.97	437.86	2.579	675.51	57.42	497.4	14.14
360.35	0.451	429.4	2.275	598.91	16.32	450.34	3.256	ρ = 609.97 кг/м ³		520.84	22.50
373.30	0.677	436.27	2.579	604.4	17.33	456.83	3.795	314.32	0.044	542.75	32.58
381.05	0.835	437.21	2.657	610.54	18.33	462.97	4.197	334.15	0.232	579.30	53.04
387.36	0.980	439.49	2.688	621.48	20.40	465.17	4.334	362.99	0.483	592.82	60.65
388.79	1.020	442.04	2.736	625.27	21.12	467.48	4.520	389.20	0.885		
392.55	1.059	449.65	2.952	627.17	21.64	473.36	5.020	414.11	1.500		

точка (ДКТ). ДКТ соответствует минимальной температуре на верхнем локусе критических точек. В этой точке двухфазная область разделяется на две части. Нижняя часть отвечает равновесию жидкость–пар, а верхняя соответствует равновесию газ–газ (мы употребляем общепринятое выражение “газ–газ” [3, 4], а не “пар–пар”). Для температур больших, чем температура ДКТ, при повышении давления система водная жидкость – газовая фаза переходит в гомогенное состояние и далее вновь происходит разделение гомогенного раствора на две фазы. Такое равновесие двух фаз носит название газ–газ. При более высоких давлениях система опять переходит в гомогенное состояние. В ДКТ имеет место удвоение критических индексов [5].

Линии фазового равновесия описывались с помощью уравнений скейлинга. Для аппроксимации кривой фазового равновесия углеводородная жидкость–пар использовано выражение [6]

$$\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} = \pm B_0 |t|^\beta \pm B_1 |t|^{\beta+\Delta} + B_2 |t|^{1-\alpha} + B_3 t, \quad (1)$$

где β , Δ , α – критические индексы, причем Δ и α фиксированы [7] ($\Delta = 0.50$, $\alpha = 0.11$); B_0 , B_1 , B_2 , B_3 – критические амплитуды; $t \equiv (T_c - T)/T_c$ – приведенная температура; ρ_c и T_c – соответственно критическая плотность и температура. Знаки “+” и “–” относятся к верхней и нижней ветвям кривой сосуществования углеводородная жидкость–пар, соответственно (кривая 1 на рис. 2).

Для области аппроксимации по уравнению (1) для кривых фазового равновесия углеводородная жидкость–пар $\Delta t = 2 \times 10^{-1} - 4 \times 10^{-4}$ получены значения:

1) для верхней ветви: $\beta = 0.314 \pm 0.019$, $B_0 = 2.545 \pm 0.153$, $B_1 = 0.499 \pm 0.051$, $B_2 = 11.511 \pm 4.123$; $B_3 = -9.78 \pm 7.63$,

2) для нижней ветви: $\beta = 0.361 \pm 0.055$, $B_0 = 1.789 \pm 0.099$, $B_1 = 0.786 \pm 0.081$, $B_2 = 6.124 \pm 2.747$, $B_3 = 17.24 \pm 10.11$.

Как показывают результаты расчетов, для фазового перехода углеводородная жидкость–пар, значения критического показателя β близки (в пределах погрешности расчетов) к значению 0.325, что соответствует теории скейлинга.

Описание кривой сосуществования жидкость–пар (кривая 2 на рис. 2) производилось согласно уравнению [6]

$$(\rho_l - \rho_g)/2\rho_c = B|t|^\beta, \quad (2)$$

где ρ_l и ρ_g – плотности жидкой и паровой фаз соответственно, B – критическая амплитуда. Полученное значение $\beta = 0.55 \pm 0.08$ соответствует (в пределах погрешности расчетов) предположению [5] об удвоении критических индексов в двойной критической точке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 06-08-96621 и 07-08-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Расулов С.М., Хамидов М.М. // ПТЭ. 1999. № 1. С. 148.
2. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. // Phil. Trans. Roy. London. 1980. V. 298. № A1442. P. 495.
3. Brunner E. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 335.
4. De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N. // Ibid. 1982. V. 14. P. 83.
5. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Senegers J.V. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. № 2. P. 1199–1215.
6. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 108.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 536.7

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ТЕПЛОВЫЕ
ЭФФЕКТЫ ДИССОЦИАЦИИ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ**

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

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: ail@mail.isuct.ru

Поступила в редакцию 25.02.2008 г.

По данным калориметрических измерений определены тепловые эффекты диссоциации янтарной кислоты при 298.15К и нескольких значениях ионной силы в присутствии NaNO_3 . Рассчитаны термодинамические характеристики процессов диссоциации при фиксированных значениях ионной силы и $I = 0$.

Важность исследования янтарной кислоты (H_2Suc) определяется большой распространенностью ее в природе и широким применением в различных отраслях хозяйственной деятельности. Протолитические равновесия в растворах янтарной кислоты играют важную роль во многих биохимических и технологических процессах. Невозможно обойтись без учета реакций кислотно-основного характера и при исследовании процессов комплексообразования с участием янтарной кислоты.

Имеется достаточно большое количество работ по определению констант ступенчатой диссоциации янтарной кислоты. Авторы [1] провели анализ литературных данных и выбрали наиболее вероятные значения pK при нулевой ионной силе: $pK_1^0 = 4.21$; $pK_2^0 = 5.58$. Известны работы по определению тепловых эффектов диссоциации янтарной кислоты [1–5]. Данные по тепловым эффектам немногочисленны и противоречивы. Теплоты диссоциации в широком интервале значений ионной силы изучены только в одной работе [1] на фоне нитрата калия.

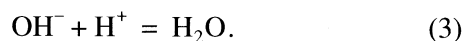
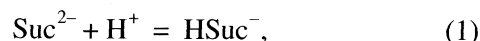
Настоящая работа посвящена изучению термодинамики кислотно-основного взаимодействия в растворах янтарной кислоты и исследованию влияния природы и концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов диссоциации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали янтарную кислоту марки “х.ч.” Чистоту реактивов определяли потенциометрическим титрованием. Она составляла 99.7–99.9%. Для создания ионной силы применяли нитрат натрия марки “х.ч.”

Условия проведения калориметрического опыта подбирали расчетом равновесного состава в вод-

ном растворе янтарной кислоты (H_2Suc) по программе RRSU [6] с учетом следующих процессов:



Для расчета использовали общие концентрации H_2Suc , иона H^+ и значения констант диссоциации кислоты, пересчитанные на фиксированные значения ионной силы по уравнению [7].

Расчет показал, что при $\text{pH} > 6$ преобладают частицы HSuc^- и Suc^{2-} , при $\text{pH} < 3.5$ – частицы H_2Suc и HSuc^- . В связи с этим, тепловые эффекты диссоциации янтарной кислоты по первой ступени определяли при $\text{pH} 3.5$ – 2.5 , а по второй ступени – в интервале pH от 6.0 до 4.5.

Для определения тепловых эффектов диссоциации янтарной кислоты измеряли теплоты взаимодействия раствора янтарной кислоты с HNO_3 . В калориметрический сосуд загружали 40.0 мл 0.02 М раствора янтарной кислоты, нейтрализованного до заданного значения pH . В ампулу вводили точную навеску HNO_3 (концентрация 2.1548 моль/кг раствора). Измерение pH в начале и конце калориметрического опыта проводили на pH -метре 340. Тепловые эффекты диссоциации янтарной кислоты определяли при 25°C и значениях ионной силы 0.2, 0.5, 1.0. В качестве поддерживающего электролита использовали NaNO_3 . При тех же условиях измеряли теплоты разведения HNO_3 в растворах “фонового” электролита. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для измерения тепловых эффектов использовали калориметр с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [8]. Работу калориметра проверяли по тепловому эффекту растворения хлорида калия ква-

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия HNO_3 (с концентрацией 2.1548 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором янтарной кислоты при температуре 25°C

I	$m_{\text{HNO}_3}, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H$	$-\Delta_{\text{dil}}H$	$-(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)$
pH 3.5–2.5				
0.2	0.36705	3000	340 ± 20	2660
	0.3681	2840		2500
	0.36885	2870		2530
	0.36915	2840		2500
0.5	0.36305	3310	610 ± 30	2700
	0.36485	3290		2680
	0.36555	3250		2640
	0.37095	3360		2750
1.0	0.35185	3780	800 ± 30	2980
	0.3592	3680		2880
	0.3804	3930		3130
pH 6.0–4.0				
0.2	0.23445	2400	360 ± 10	2040
	0.24315	2350		1990
	0.27255	2340		1980
0.5	0.23500	3440	610 ± 40	2830
	0.23955	3350		2740
1.0	0.26380	5120	700 ± 40	4420
	0.26440	5270		4570
	0.26145	5085		4385

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации янтарной кислоты при 298 К

I	$\Delta G^\circ,$ кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H^\circ,$ Дж/моль	$-\Delta S^\circ,$ Дж/(моль К)
$\text{H}_2\text{Suc} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSuc}^-$			
0	24.03 ± 0.57	3460 ± 110	69 ± 2
0.2	22.49 ± 0.57	4090 ± 80	62 ± 2
0.5	22.37 ± 0.57	4490 ± 80	60 ± 2
1.0	22.37 ± 0.57	4900 ± 80	58 ± 2
$\text{HSuc}^- \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{Suc}^{2-}$			
0	32.19 ± 0.57	470 ± 90	107 ± 2
0.2	29.05 ± 0.57	2010 ± 50	91 ± 2
0.5	28.77 ± 0.57	2950 ± 50	87 ± 2
1.0	28.60 ± 0.57	4460 ± 50	81 ± 2

лификации “ос.ч.” в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, приведенными в справочнике [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По экспериментальным данным рассчитывали равновесный состав раствора янтарной кислоты по программе RRSU с учетом реакций (1)–(3) для каждого калориметрического опыта. Расчет показал, что введенная в раствор кислота вступает в реакцию образования частицы H_2Suc примерно на 60–65%.

Тепловой эффект процесса:



рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{\text{as}}H = -\Delta_{\text{dis}}H_1 = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)/\alpha_1, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{dis}}H_1$ – тепловой эффект диссоциации янтарной кислоты по первой ступени; $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.02 М раствора янтарной кислоты, нейтрализованного до pH 3.5, с раствором HNO_3 ; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения HNO_3 в растворах фонового электролита; α_1 – полнота протекания процесса (4).

При определении теплового эффекта процесса (1) введенная в раствор кислота вступает в реакцию образования частицы HSuc^- примерно на 85%. В интервале pH от 4.0 до 6.0 частично протекает процесс (4). Вклад этого процесса в экспериментальный тепловой эффект составляет от 5 до 7%. Тепловой эффект диссоциации HSuc^- рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{\text{as}}H = -\Delta_{\text{dis}}H_2 = \frac{(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H) - \alpha_1\Delta_{\text{dis}}H_1}{\alpha_2}, \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{dis}}H_2$ – тепловой эффект диссоциации янтарной кислоты по второй ступени; $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.02 М раствора янтарной кислоты, нейтрализованного до pH 6.0, с раствором HNO_3 ; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения HNO_3 в растворах фонового электролита; α_2 – полнота протекания процесса (1).

Расчет полноты протекания реакций (1) и (4) проводили с учетом исходного и конечного равновесного состояния раствора янтарной кислоты. Тепловые эффекты диссоциации янтарной кислоты, рассчитанные по уравнениям (5) и (6), приведены в табл. 2.

Наличие данных по тепловым эффектам диссоциации янтарной кислоты при нескольких значениях ионной силы позволяет рассчитать значения стандартных тепловых эффектов по уравнению [7]

$$\Delta H - \Delta Z^2\psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (7)$$

где ΔH и ΔH° – тепловые эффекты реакции при конечном значении ионной силы и $I = 0$ соответственно, b – эмпирический коэффициент, $\psi(I)$ – функция от ионной силы раствора, вычисленная теоретически [7]. Значения, полученные при нулевой ионной силе, и другие термодинамические характеристики приведены в табл. 2.

Тепловые эффекты диссоциации существенно зависят от природы и концентрации фонового электролита. Из табл. 2 видно, что изменение энтальпии эндотермично при всех значениях ионной силы. С ростом концентрации нитрата натрия тепловой эффект диссоциации увеличивается. Увеличение концентрации постороннего электролита приводит к возрастанию значения ΔS , которое может быть связано с изменением структуры растворителя. Введение электролита в раствор сопровождается разрушением структуры растворителя, что вносит положительный вклад в изменение энтропии системы.

Как показано в [10], мерой структурирующего действия ионов может служить угловой коэффициент b . С увеличением радиуса ионов фонового электролита угловой коэффициент уменьшается. Мы рассчитали коэффициент b по методу наименьших квадратов для фоновых электролитов NaNO_3 ($b_1 = 0.69$ и $b_2 = 2.45$) и KNO_3 [1] ($b_1 = 0.55$ и $b_2 = 0.95$). Действительно, значения b меньше в присутствии KNO_3 ($r_{\text{K}^+} > r_{\text{Na}^+}$), чем в присутствии NaNO_3 , а тепловой эффект диссоциации более эндотермичен на фоне NaNO_3 . Аналогичная зависимость теплот ионизации от концентрации и природы фонового электролита наблюдается для растворов щавелевой [11] и уксусной [12] кислот.

Величины ΔH при фиксированных значениях ионной силы в присутствии KNO_3 и NaNO_3 различны. Однако величина $\Delta_{\text{dis}}H$ при нулевой ионной силе остается постоянной, что и следовало ожидать в соответствии с физическим смыслом стандартного теплового эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутов Д.В., Черников В.В. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 71. С. 1763.
2. Christensen J.J., Izatt R.M., Hansen H.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 1016.
3. Pinching G., Bates R. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1950. V. 45. P. 322.
4. Choppin G., Dadgar A., Rizkalla E. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3581.
5. Alderighi L., Bianchi A., Vacca A. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. P. 1209.
6. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
8. Васильев В.П., Орлова Т.Д. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. С. 1526.
9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. № 10.
10. Лобанов Г.А., Васильев В.П. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 740.
11. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Еременко В.И. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 2109.
12. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Там же. 1967. Т. 41. С. 2777.

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПРОПАНОЛА ПО МЕТОДУ МОНТЕ-КАРЛО

© 2009 г. А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

E-mail: atamasphys@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 03.03.2008 г.

Методом Монте-Карло проведено систематическое изучение водного раствора пропилового спирта при 273К в широком диапазоне концентраций. Рассчитаны и проанализированы радиальные функции распределения, что позволило проводить детальный анализ изменений локальной структуры в системе пропиловый спирт–вода с возрастанием содержания спирта в воде.

Изучение гидратационных эффектов вокруг молекул неэлектролитов проводится уже довольно длительное время [1–3]. Практически важным классом неэлектролитов, которые используются для такого рода исследований, являются органические молекулы, такие как аминокислоты и спирты. Эти молекулы имеют гидрофильную полярную группу, присоединенную к гидрофобной группе. На практике, такой баланс гидрофильных и гидрофобных свойств встречается при исследовании растворимости длинных биополимерных молекул в воде. С этой точки зрения, детальное изучение гидратационной структуры вокруг бифункциональных молекул представляет определенный интерес. Первым шагом, ведущим к пониманию процессов, происходящих при растворимости в воде биологических систем, а именно биополимерных молекул, является использование модельных относительно простых бифункциональных молекул.

В качестве модельных объектов могут выступать органические спирты, с относительно небольшой метильно-этильной группой. Наиболее широко проведены исследования для простейших систем вода–метильный и вода–этиловый спирт [4, 5]. Эти исследования показали существование аномальных термодинамических свойств и изменение локальной структуры раствора в широком диапазоне концентраций. К сожалению, большая часть работ сфокусирована на исследовании термодинамических свойств. Полного и детального анализа изменений гидратационной структуры растворов в зависимости от концентрации растворенного вещества не проводится.

В представленной работе проведено систематическое изучение водного раствора пропилового спирта при 273К в широком диапазоне концентраций.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель

При проведении исследований полагали, что межмолекулярное взаимодействие в растворе может быть представлено выражением [6]:

$$U = U_{LJ} + U_{COUL} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где σ_{ij} , ϵ_{ij} – параметры леннард-джонсовского взаимодействия, r_{ij} – расстояние между взаимодействующими частицами, q_i – заряд i -ой частицы. В выражении (1) суммирование проводится по всем частицам системы.

При проведении расчетов полагалось, что все атомы в системе имеют размер (табл. 1), электрический заряд, а межатомные связи в молекулах являются неупругими. Молекулы пропанола представлялись леннард-джонсовыми частицами (табл. 2), взаимодействие между которыми описывалось при помощи OPLS-потенциалов [7]; SPC/E-потенциал использовали для описания взаимодействий с участием молекул воды [8]. Также необходимо отметить, что при расчетах метиль-

Таблица 1. Геометрические параметры (r – длина связи, α – угол между связями) молекулы воды и пропанола [7, 8]

Молекула	Связь	r , Å	Угол	α , град
H–O–H	OH	1.00	H–O–H	109.47
H–O–C ₃ H ₇	OH	0.945	H–O–C ₃ H ₇	108.5
	O–C ₃ H ₇	3.30052		

но-этильная группа в молекуле пропанола представлялась как “единичный” атом, характеристики которого определялись по комбинационному правилу [6]:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2, \quad \varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}, \quad (2)$$

где σ_i – потенциал для атомов i -го сорта, σ_j – потенциал для атомов j -го сорта, σ_{ij} – потенциал для молекулы, которая состоит из атомов i -го и j -го сортов.

Детали компьютерного эксперимента

Раствор моделировался с помощью метода Монте-Карло для NVT -ансамбля при температуре 300 К и плотности 1 г/см³. На первом этапе решения поставленной задачи система состояла из 125 молекул воды и одной молекулы пропанола в кубической решетке с периодическими граничными условиями [5, 8]. При последующих исследованиях плотность раствора [9] и размер ячейки соответствовали экспериментальным при 300 К. Начальная система формировалась в виде кубической решетки с ребром 18.6 Å. Межмолекулярное взаимодействие рассчитывали согласно выражению (1). При расчетах полагали, что взаимодействие между частицами парное и аддитивное. При каждом шаге для образования новой конфигурации случайным образом выбиралась молекула, которую поворачивали вокруг ее случайной оси и изменяли все три ее декартовы координаты, что обеспечивало получение ~50% удачных изменений конфигураций. Интервал для смещений составил ± 0.15 Å ($\pm 15^\circ$ – для оборотов). Все расчеты проводили по следующей схеме: 2×10^6 шагов для уравнивания NVT -ансамбля, последующие 10^6 шагов для получения конфигурационных данных и 5×10^5 шагов для получения энергетических характеристик системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате компьютерного эксперимента нами рассчитана радиальная функция распределения $g_{xy}(r)$, которая характеризует вероятность нахождения атомов сорта y вокруг атомов сорта x и является функцией расстояния [5]:

$$g_{xy} = \frac{\langle N_y(R, R + dR) \rangle}{\rho_y \times 4\pi R^2 dR}, \quad (3)$$

где числитель равен среднему числу атомов сорта y в сфере радиуса между R и $R + dR$.

Необходимо отметить, что положение первого максимума радиальной функции распределения (РФР) отождествляется с длиной связи, а положение первого и второго минимумов функций $g(r)$ – с размерами первой и второй гидратных

Таблица 2. Заряды и леннард-джонсовские параметры для воды и пропанола [7, 8]

Молекула	Атом	q, e	$\sigma, \text{Å}$	$\varepsilon, \text{ккал/моль}$
H–O–H	H	0.4238	0.0	0.0
	O	–0.8436	3.169	0.6502
H–O–C ₃ H ₇	H	0.435	0.0	0.0
	O	–0.7	3.071	0.7116
	C ₃ H ₇	0.265	3.840	0.8666

сфер. Первая гидратная сфера определяется как пространство с радиусом, меньшим или равным значению первого минимума РФР, вторая гидратная оболочка – как пространство с радиусом R , который ограничивается пространством между первым и вторым минимумами РФР [10].

При анализе сетки водородных связей между молекулами воды нами использовался следующий критерий: расстояние между ближайшими соседними атомами кислорода молекул воды должно быть меньше или равно 3.5 Å. Водородная связь между ближайшими соседями выбиралась так, чтобы она имела минимальную длину O...H из всех возможных межмолекулярных расстояний. Длину водородной связи для чистой воды определяли по результатам нейтронного эксперимента (~2.5 Å) [11].

Для анализа структуры раствора рассчитаны все возможные взаимодействия между атомами в системе вода–пропанол, которые иллюстрируют изменения в растворе при увеличении концентрации пропанола. Особое внимание уделялось взаимодействиям, принимающим участие в образовании водородной связи, которая играет определяющую роль в формировании локальной структуры раствора. Таким образом, выделим следующие аспекты анализа полученных результатов: взаимодействия молекул воды между собой, взаимодействия между молекулами пропанола, а также взаимодействия между молекулами пропанола и молекулами воды. Рассмотрим детально каждый вид взаимодействий.

Взаимодействие между молекулами воды

На рис. 1 представлены РФР для взаимодействия между атомами кислорода O^w – O^w молекул воды при различных концентрациях пропанола при температуре 300 К. Отметим, что взаимодействие O^w – O^w определяет расстояние между соседними молекулами воды в растворе, которое не зависит от концентрации пропанола в воде и составляет ~3.1 Å.

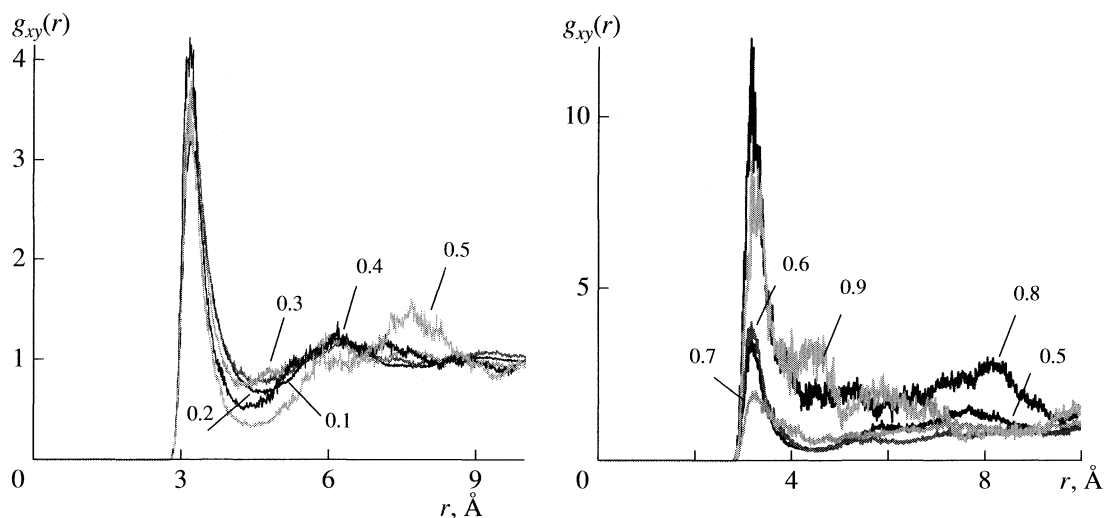


Рис. 1. РФР для взаимодействия между атомами кислорода молекул воды ($O^w - O^w$) в растворе вода–пропанол при 300 К и различных концентрациях пропанола (числа при кривых).

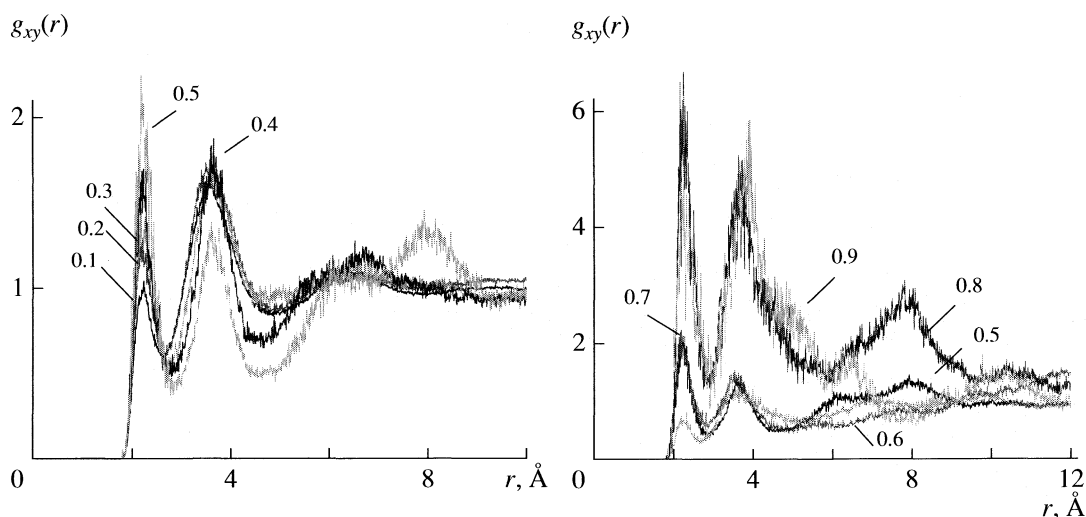


Рис. 2. РФР для взаимодействий между атомами молекул воды ($O^w - H^w$) в системе вода–пропанол при 300 К. Обозначения см. рис. 1.

Изменяются только значения РФР $g_{xy}(r)$ для положения первого максимума $O^w - O^w$, что согласуется с увеличением или уменьшением структурированности жидкости [12], а именно, с количеством молекул, взаимодействующих между собой. Нами также зафиксировано изменение положения второго максимума и увеличение размеров второй гидратационной оболочки при концентрациях больших, чем $x_{pr} \sim 0.2$ мол. доли, что свидетельствует о возрастании роли дальнедействующих взаимодействий между молекулами воды с увеличением концентрации пропанола в растворе. При концентрациях пропанола боль-

ших, чем $x_{pr} \sim 0.8$ мол. доли фиксируется резкое увеличение значений РФР, уменьшение размеров второй и третьей гидратной оболочки, что может быть связано с процессами переформирования водных кластеров.

Полученные РФР для взаимодействия $O^w - H^w$ представлены на рис. 2. Как и случае взаимодействия $O^w - O^w$ не зафиксировано изменений первого и второго максимумов РФР, что свидетельствует о том, что длины водородных связей между молекулами воды в растворе вода–пропиловый спирт не зависят от концентрации пропанола в растворе и составляют ~ 2.4 Å. Отметим,

что с увеличением содержания пропанола в воде происходит значительное (почти в 3 раза) увеличение значений РФР, что подтверждает изложенное выше предположение об увеличении структурированности раствора с уменьшением количества молекул воды и возрастании роли дальнедействующих взаимодействий между ними. Заметим, что в области концентраций ~ 0.1 – 0.4 мол. доли не зафиксированы изменения размеров первой и второй гидратных оболочек: первая гидратная сфера определяется как пространство с радиусом меньшим чем 2.8 \AA , вторая – как пространство $2.8 < R < 4.6 \text{ \AA}$.

Об увеличении роли дальнедействующих взаимодействий между молекулами воды в системе вода–пропанол также свидетельствуют изменения, которые происходят в третьей гидратной оболочке. Во-первых, начиная с концентраций ~ 0.4 мол. доли РФР становится более структурированной. Во-вторых, в области концентраций ~ 0.5 – 0.7 мол. доли наблюдается относительно стабильная форма РФР с особенностями в окрестности ~ 0.6 мол. доли (фиксируется незначительное изменение значений РФР). В-третьих, начиная с ~ 0.7 мол. доли РФР кардинально изменяют свою форму (начинается формирование четвертой гидратной оболочки), что свидетельствует об уплотнении локальной структуры жидкости.

Таким образом, в областях концентраций меньших чем ~ 0.4 мол. доли РФР для взаимодействий $O^w - O^w$ и $O^w - H^w$ все существенные изменения формы РФР, которые иллюстрируют кластеризацию молекул воды в двухкомпонентном растворе, происходят в области ограниченной второй гидратной оболочкой. При концентрациях ~ 0.4 – 0.7 мол. доли все большую роль во взаимодействии атомов молекул воды в растворе начинают играть дальнедействующие взаимодействия, что проявляется в структурировании третьей и четвертой гидратных оболочек. При концентрациях больших чем ~ 0.7 мол. доли увеличивается роль взаимодействий атомов молекул воды между собой, что ведет к резкому увеличению значений РФР при высоких концентрациях пропанола в растворе.

Количественной характеристикой изменения структуры раствора вода–пропанол может выступать число ближайших соседей [13], которое в случае взаимодействия $O^w - H^w$ и при условии выполнения критерия водородной связи может быть ассоциировано с числом водородных связей, которые устанавливаются в молекуле. На рис. 3 представлена зависимость числа ближайших соседей, которые соответствуют взаимодействию $O^w - H^w$ при различном содержании пропанола в воде.

В первой гидратной сфере каждый атом кислорода молекулы воды O^w взаимодействует менее чем с 0.3 ± 0.1 атомами водорода H^w соседних

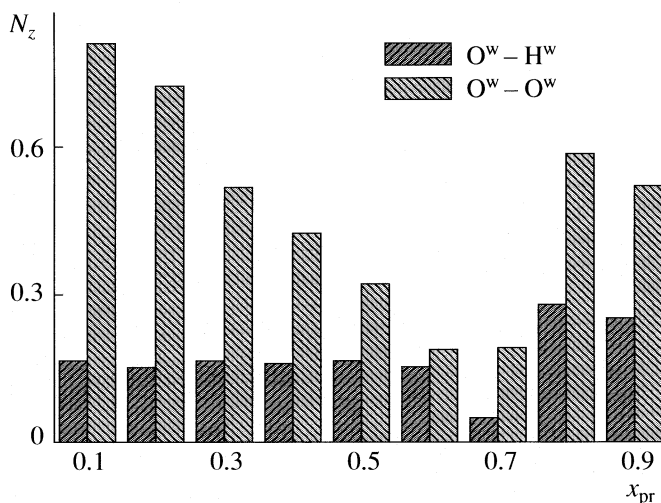


Рис. 3. Число ближайших соседей для взаимодействий между атомами молекул воды $O^w - H^w$ и $O^w - O^w$ в системе вода–пропанол при 300 К.

молекул воды. Полученный результат позволяет предположить, что атомы кислорода молекулы воды более охотно взаимодействуют с атомами молекул пропанола, чем с атомами молекул воды. Наиболее активно происходит взаимодействие такого рода в области концентраций ~ 0.7 мол. доли, что может свидетельствовать о перестройке локальной структуры жидкости (наименьшее число соседей 0.04 ± 0.1 для взаимодействия $O^w - O^w$). При концентрациях выше ~ 0.7 мол. доли атомы молекулы воды начинают более активно взаимодействовать друг с другом, что коррелирует с увеличением числа ближайших соседей для рассматриваемых взаимодействий. Заметим, что атомы кислорода молекул воды также предпочитают взаимодействовать с атомами молекул пропанола, а не с атомами молекул воды в области концентраций $\sim (0.4$ – $0.7)$ мол. доли.

Взаимодействие между молекулами пропанола

При анализе РФР для взаимодействий между атомами молекул пропанола в растворе прежде всего рассмотрим взаимодействия, которые могут приводить к образованию водородной связи и тем самым влиять на локальную структуру раствора. Это прежде всего взаимодействия атомов кислорода молекул пропанола $O^{pr} - O^{pr}$, взаимодействия между атомом кислорода одной молекулы пропанола с атомом водорода молекул пропанола $O^{pr} - H^{pr}$, взаимодействия между атомом кислорода одной молекулы пропанола с метильно-этильной группой молекул пропанола $O^{pr} - C^{pr}$.

На рис. 4 представлены РФР для взаимодействий между атомами кислорода молекул пропанола в растворе вода–пропанол. Установлено, что расстояние между соседними молекулами

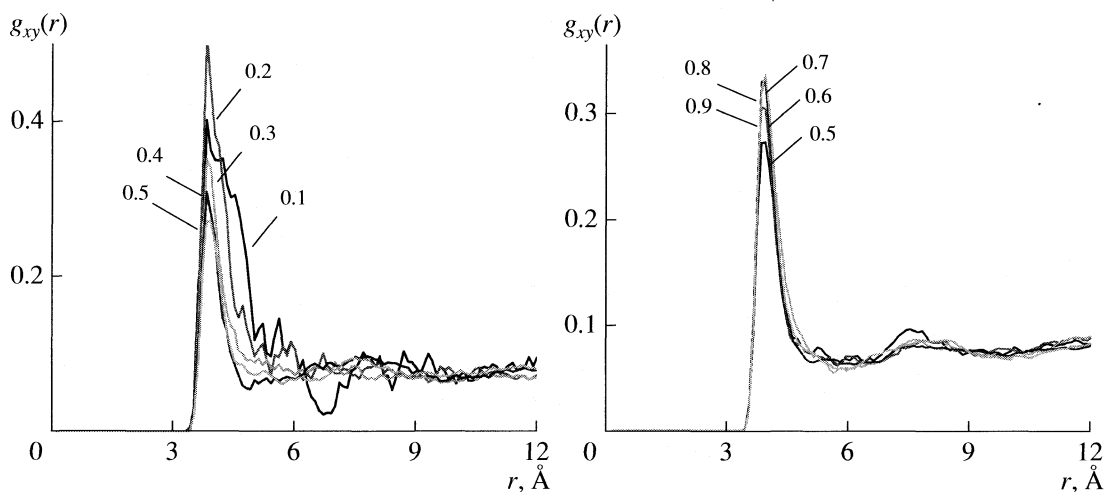


Рис. 4. РФР для взаимодействий между атомами молекул пропанола ($O^{Pr} - O^{Pr}$) в системе вода–пропанол при 300 К. Обозначения см. рис. 1.

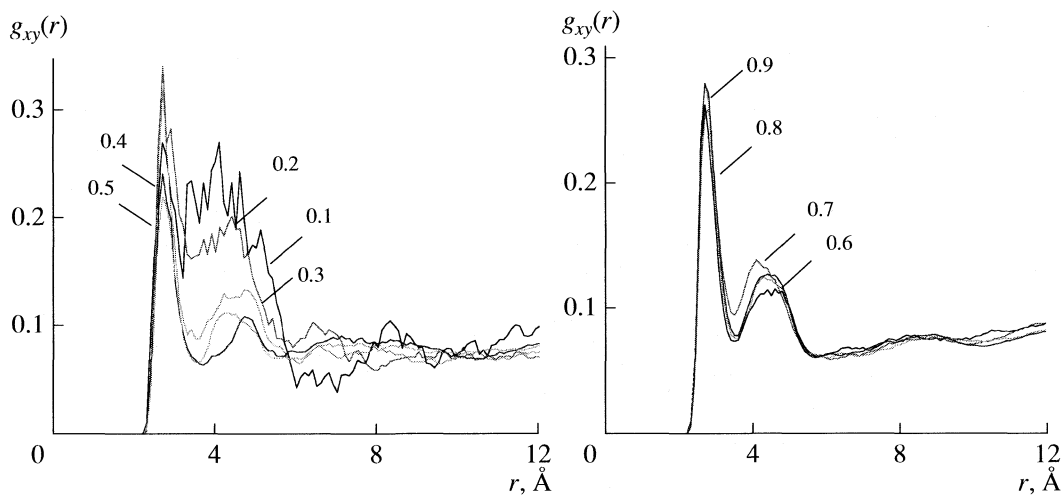


Рис. 5. РФР для взаимодействий между атомами молекул пропанола ($O^{Pr} - C^{Pr}$) в системе вода–пропанол при 300 К. Обозначения см. рис. 1.

пропанола в растворе не является функцией концентрации и составляет 3.8 Å. С увеличением концентрации пропанола в системе происходит уменьшение значений РФР, что позволяет предположить, что в этом случае атомы кислорода молекулы пропанола предпочитают больше взаимодействовать с атомами молекул воды, чем с атомами молекул пропанола. В области концентраций меньших ~0.3 мол. доли наблюдается широкий первый максимум и первая гидратная оболочка составляет 6.5 Å, что свидетельствует о высокой роли флуктуационных процессов в формировании систем из молекул пропанола. При концентрациях ~0.3–0.9 мол. доли не фиксируются изменения размеров первой (5.6 Å) и второй (5.6 < R < 9.1 Å) гидратных оболочек. При

концентрациях больших ~0.3 мол. доли наблюдается стабилизация размеров первой и второй гидратных оболочек.

В случае взаимодействия между атомами кислорода и водорода молекулы $O^{Pr} - H^{Pr}$ пропанола возможно образование водородных связей. Также водородные связи могут образоваться и в результате взаимодействий между кислородом молекулы пропанола и метильно-этильной группой C_3H_7 , обозначенной нами C^{Pr} . На рис. 5 представлены полученные нами РФР для взаимодействий $O^{Pr} - C^{Pr}$. РФР показывают, что наиболее существенные изменения во взаимодействии между молекулами пропанола наблюдаются в области концентраций ниже, чем 0.3 мол. доли.

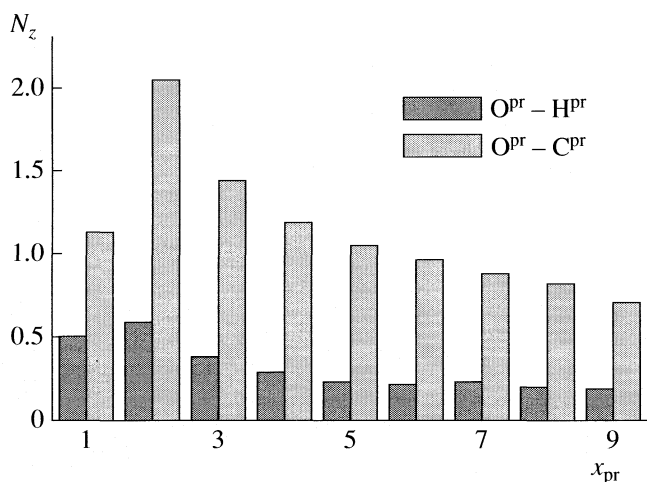


Рис. 6. Число ближайших соседей для взаимодействий между атомами молекул пропанола $O^{pr} - H^{pr}$ и $O^{pr} - C^{pr}$ в системе вода–пропанол при 300 К.

При концентрациях в области 0.1–0.2 мол. доли для взаимодействия $O^{pr} - C^{pr}$ фиксируется первый узкий максимум в области 2.6 Å (гидратная оболочка ~3.2 Å), второй максимум довольно широкий (размер второй гидратной сферы ~6.0 Å), а первый и второй минимумы имеют относительно высокие значения РФР, что свидетельствует об отсутствии четкой структуры внутри кластеров из молекул пропанола в этих областях концентраций. Высокая роль флуктуационных процессов на больших расстояниях подтверждается широким вторым максимумом РФР для взаимодействия $O^{pr} - H^{pr}$, что позволяет предположить существенное изменение локальной структуры раствора. Полученный результат согласуется с экспериментальными

физико-химическими данными для водных растворов пропилового спирта [14]; так, в областях концентраций ~0.1–0.2 мол. доли наблюдается anomalous поведение теплофизических характеристик раствора.

При последующем увеличении концентрации пропанола в воде постепенно происходит стабилизация формы и размеров второй гидратной сферы без изменения положения и формы первого максимума и первой гидратной оболочки. Соответственно происходит и стабилизация локальной структуры раствора.

В случае $O^{pr} - H^{pr}$ -взаимодействия при концентрациях меньших ~0.2 мол. доли высока роль дальнедействующих взаимодействий (значения РФР для второго максимума превышают значения РФР для первого максимума) без образования водородных связей. При повышении концентрации молекул пропанола в растворе происходит стабилизация размеров и формы первой (6.4 Å) и второй (10.7 Å) гидратных оболочек. Отметим, что полученный результат свидетельствует о гидрофобном характере взаимодействия между молекулами пропанола в водном растворе.

Число ближайших соседей для взаимодействия $O^{pr} - C^{pr}$ (рис. 6) возрастает в области концентраций ~0.1–0.2 мол. доли. При последующем увеличении содержания пропанола в системе число ближайших соседей для взаимодействия $O^{pr} - C^{pr}$ уменьшается. Аналогичная зависимость числа ближайших соседей от концентрации наблюдается и для взаимодействия $O^{pr} - H^{pr}$. Отметим, что в области ~0.2 мол. доли число ближайших соседей имеет максимальное значение как для $O^{pr} - H^{pr}$ так и для $O^{pr} - C^{pr}$ -взаимодействия. Число ближайших соседей для $O^{pr} - H^{pr}$ -взаимодействия всегда

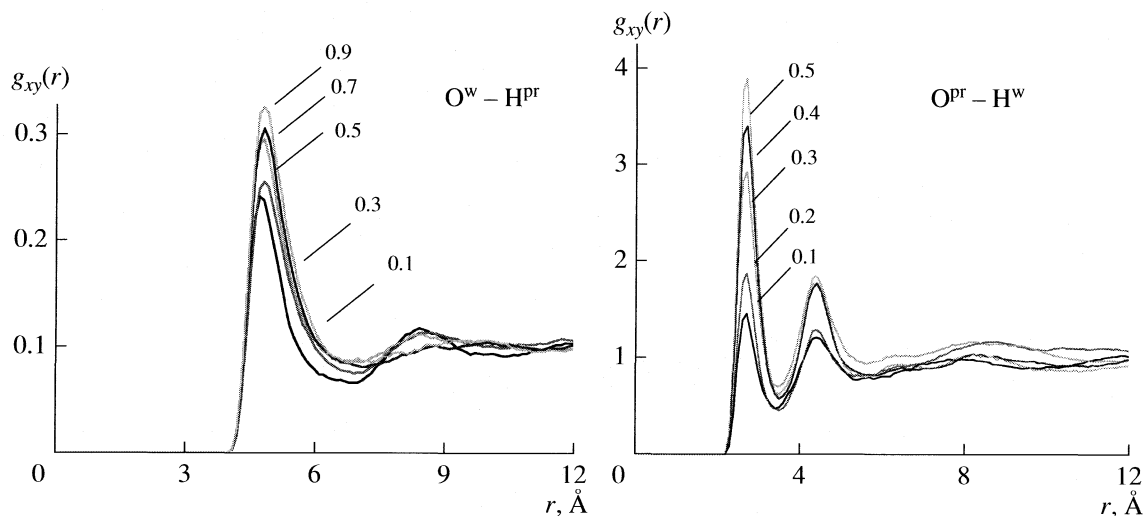


Рис. 7. РФР для взаимодействий между атомами молекул пропанола ($O^w - H^{pr}$ и $O^{pr} - H^w$) в системе вода–пропанол при 300 К. Обозначения см. рис. 1.

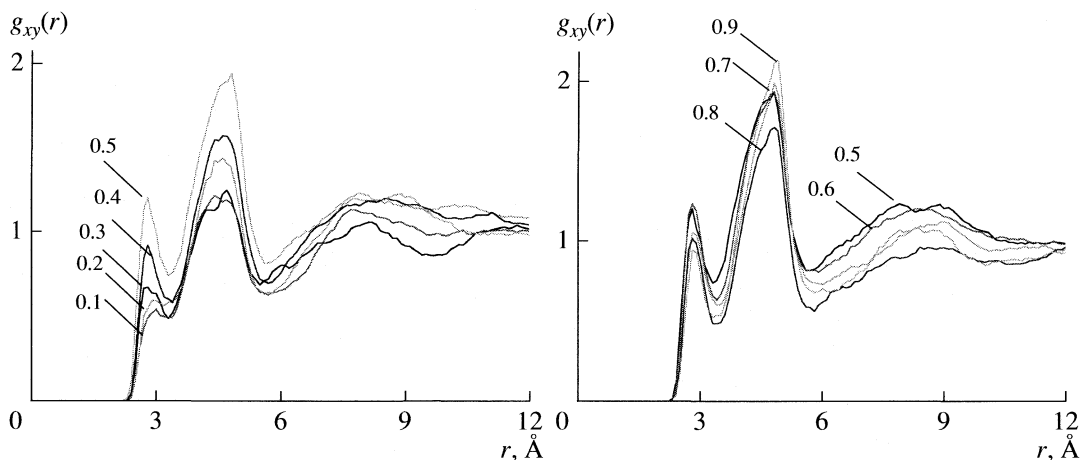


Рис. 8. РФР для взаимодействий между атомами молекул пропанола и воды ($O^w - C^{pr}$) в системе вода–пропанол при 300 К. Обозначения см. рис. 1.

$<0.5 \pm 0.1$, что позволяет предположить, что водород гидроксильной группы молекулы пропанола более активно взаимодействует с кислородом молекул воды, чем с кислородом молекулы пропанола с возможным образованием водородной связи.

Взаимодействие между молекулами пропанола и воды

На рис. 7, 8 представлены РФР для взаимодействий между атомами воды и пропанола при различных концентрациях пропанола в воде. Как видно из рис. 7а взаимодействие $O^w - H^{pr}$ между кислородом молекулы воды и водородом гидроксильной группы молекулы пропанола не приводит к образованию водородной связи (первый максимум 4.4 Å). Устойчивая водородная связь с

длиной 2.7 Å может образовываться лишь в случае взаимодействия между $O^w - H^w$ (рис. 7б). С увеличением содержания пропанола в воде РФР дают следующие зависимости. Во-первых, с увеличением содержания пропанола в растворе наблюдается увеличение значений РФР для первого максимума, что свидетельствует о том, что с увеличением содержания пропанола в воде раствор становится более структурированным. Во-вторых, в случае взаимодействия $O^w - H^{pr}$ с увеличением содержания пропанола в воде второй максимум постепенно размывается, что подтверждает тот факт, что с увеличением концентрации пропанола в воде увеличивается роль взаимодействий на коротких расстояниях с участием атомов молекул воды.

РФР для $O^w - C^{pr}$ -взаимодействий между метильно-этильной группой молекулы пропанола и атомами кислорода молекулы воды представлены на рис. 8. Данный тип взаимодействия может устанавливать водородную связь (2.8 Å), длина которой не зависит от концентрации пропанола в растворе. Увеличение значений РФР для первого и второго максимума, уменьшение значений РФР для первого и второго минимума при увеличении доли пропанола в воде свидетельствует об увеличении структурированности раствора и возрастании роли взаимодействий на больших расстояниях. Заметим, что значения РФР для взаимодействия $O^w - C^{pr}$ превышает на порядок значения РФР для $O^w - H^{pr}$ -взаимодействия. Полученный результат свидетельствует о гидрофобном характере взаимодействия между молекулами воды и пропанола в двухкомпонентном растворе.

На рис. 9 представлены полученные нами числа ближайших соседей для взаимодействий $O^w - H^{pr}$, $O^{pr} - H^w$, $O^{pr} - C^{pr}$. Число ближайших соседей для $O^{pr} - H^w$ -взаимодействия всегда ниже 0.3 ± 0.1 , что свидетельствует о том, что кислород молеку-

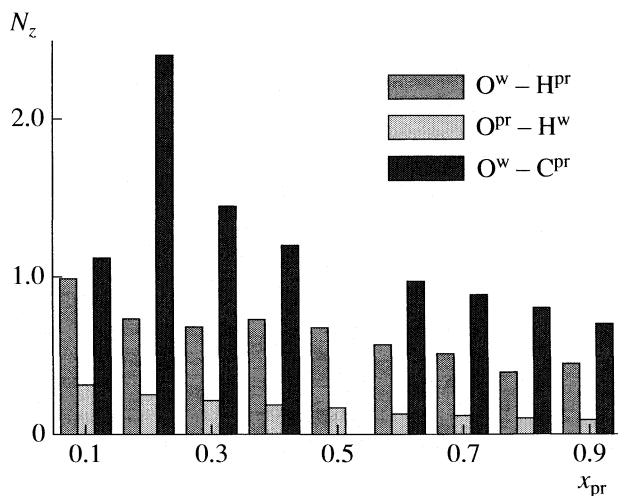


Рис. 9. Число ближайших соседей для взаимодействий между атомами молекул пропанола и воды в системе вода–пропанол при 300 К.

лы пропанола более активно взаимодействует с атомами молекул пропанола, чем с атомами молекул воды. В области концентраций $< \sim 0.2$ мол. доли атомы кислорода молекул воды почти одинаково охотно принимают участие во взаимодействии как с гидроксильной, так и с метильно-этильной группами молекулы пропанола.

В области концентраций ~ 0.2 мол. доли происходит снижение роли взаимодействий с ОН-группой молекулы пропанола ($N_z = 0.2 \pm 0.1$) и резко увеличивается роль взаимодействий с метильно-этильной группой молекулы пропанола ($N_z = 2.4 \pm 0.1$). В этой области концентраций происходит смещение облака локальной плотности молекул воды в окрестность метильно-этильной группы молекулы пропанола. Упаковка молекул воды вблизи C^{pr} может быть описана моделью твердых сфер (так как число ближайших соседей для атома кислорода воды превышает максимально возможное). В областях концентраций $> \sim 0.3$ мол. доли наблюдается снижение числа ближайших соседей для взаимодействия $\text{O}^{\text{w}} - \text{C}^{\text{pr}}$ до $\sim 1.5 \pm 0.1$, что свидетельствует о том, что атомы молекул воды образуют число водородных связей с метильно-этильной группой молекулы пропанола меньше, чем максимально возможное, т.е. упаковка молекул воды в области метильно-этильной группы молекулы пропанола уже не может быть описана моделью твердых сфер [15]. При последующем увеличении содержания пропанола в воде существенного изменения локальной структуры раствора за счет рассматриваемых взаимодействий не наблюдается.

Известно, что при малых концентрациях метилового и этилового спиртов в воде гидрофобное взаимодействие между неполярной метильно-этильной группой и атомами молекулы воды является доминирующим. Нами показано, что и в случае водного раствора пропилового спирта гидрофобное взаимодействие является лидирующим в процессах формирования локальной структуры жидкости.

Заметим, что РФР для взаимодействия атомов воды между собой совпадают с данными, полученными экспериментально авторами [16]. Таким образом, введение пропанола в воду не приводит к модификации локальной структуры воды и позволяет проводить анализ водородных связей воды, базируясь на анализе лишь первой гидратной оболочки. Общее число водородных связей, которое может установить молекула воды с атомами молекулы пропанола, согласно нашим данным, равно 2.1 ± 0.1 при $x_{\text{pr}} \sim 0.1$ мол. доли. Следовательно, в области концентраций меньших $x_{\text{pr}} \sim 0.2$ мол. доли молекулы воды стремятся установить водородные связи с молекулами пропанола без изменения структуры образований из молекул воды. Существенные изменения формы вто-

рого максимума РФР для взаимодействий между атомами молекулы пропанола и воды в области малых концентраций (рис. 7, 8) свидетельствуют о перестройке локальной структуры раствора на расстояниях, равных расстоянию до ближайших соседних молекул. Таким образом, изменения во второй гидратной оболочке на расстояниях 4.5 \AA для взаимодействий $\text{O}^{\text{w}} - \text{C}^{\text{pr}}$ коррелируют с положением второго максимума для $\text{O}^{\text{w}} - \text{H}^{\text{w}}$ -взаимодействия, т.е. расстоянием между ближайшими соседями в чистой воде. Возможно этот эффект свидетельствует о формировании первичной сольватационной структуры вокруг метильно-этильной группы молекул пропанола в водном растворе пропанола и лидирующей роли гидрофобных эффектов в формировании локальной структуры жидкости.

Полученные нами данные для раствора пропилового спирта в воде показывают, что атомы молекулы воды в области концентраций ~ 0.2 мол. доли предпочитают взаимодействовать с атомами метильно-этильной группы молекулы пропанола. В этой области концентраций также происходит усиление взаимодействия между атомами молекул пропанола $\text{O}^{\text{pr}} - \text{C}^{\text{pr}}$. Общее число ближайших соседей для метильно-этильной группы молекулы пропанола достигает 4.4 ± 0.1 при $x_{\text{pr}} \sim 0.2$ мол. доли. Заметим, что в этой области концентраций наблюдаются особенности химических и физических свойств раствора [17]. Предложенные ранее модели [18] базируются на предположении о существовании нестабильных образований из молекул воды и спирта, которые имеют псевдокритическое поведение вследствие флуктуаций в системе. На наш взгляд, причиной аномального поведения является усиление роли гидрофобных взаимодействий в системе за счет взаимодействия атомов молекул воды и пропанола с гидрофобной метильно-этильной группой молекулы пропанола и перестройкой локальной структуры раствора. При дальнейшем увеличении концентрации пропанола в воде наблюдается постепенное снижение роли гидрофобных взаимодействий с сохранением их лидирующей роли в формировании локальной структуры жидкости на больших концентрациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ludwig R. // Chem. Phys. 1995. V. 195. P. 329.
2. Kuwamoto K. // Mol. Phys. 2000. V. 98. P. 725.
3. Davis P.J. // Chem. Phys. 1995. V. 198. P. 25.
4. Носков Н.Ю., Киселев М.Г. // Журн. структур. химии. 1999. V. 40. P. 304.
5. Ditix D., Poon W. // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V. 12. P. L323.
6. Allen M.P., Tildesley D.Y. Computer Simulation of Liquids. Oxford. Clarenton Press, 620 p.

7. *Jorgansen W.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 335.
8. *Jorgansen W.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1276.
9. *Timmermans J.* Physical-Chemical Constants of Binary Systems. L.: Inter-science Publishers LTD, 1978. V. 14. 1320 p.
10. *Shilov I.G., Rode M.* // Chem. Phys. 1999. V. 241. P. 75.
11. *Caldwell J., Kollman P.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6208.
12. *Kiselev M., Noskov S.* // J. Molecular Graphics and Modelling. 2001. V. 19. P. 412.
13. *Skaf M., Ladanyi B.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 18258.
14. *Smith R., Lee S.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 144. P. 315.
15. *Bowron D.T., Moreno D.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. S121.
16. *Dore J.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 327.
17. *Saiz L., Padro J.A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 78.
18. *Caillol J.M., Levesque D.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 6645.

STUDY OF TEMPERATURE EFFECT ON UNI-UNIVALENT AND UNI-BIVALENT ION EXCHANGE REACTION

© 2009 R. S. Lokhande and S. A. Parab

Department of Chemistry, University of Mumbai, Vidyanagari, Santacruz (East), Mumbai, India

E-mail: sangeetaparab2003@yahoo.com

Received March 11, 2008

Abstract – Ion exchange equilibrium constant (K) for Cl^-/Br^- and $\text{Cl}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ system was studied at different temperatures from 30 to 45°C. For both uni-univalent and uni-bivalent exchange systems, the value of K increases with rise in temperature i.e. from 1.16 at 30°C to 2.95 at 45°C for Cl^-/Br^- system and 19.5 at 30°C to 30.0 at 45°C for $\text{Cl}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ system indicating the endothermic ion exchange reaction. The difference in K values at the same temperature for the two was related to the ionic charge of exchangeable ions in the solution.

INTRODUCTION

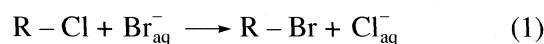
Ion exchange materials of different origin, composition and structure often have very different properties. In order to use ion exchangers properly in laboratory work, it is important to know thoroughly their properties and behaviour. It is then easier to choose the most suitable resin for a certain analytical work. The present large and year by year increasing literature on ion exchangers shows the great importance of these substances; furthermore, not only the field of application is increasing but new ion exchange products afford new opportunities for both chemist and analysts [1]. From the wide range of applications of these ion exchangers, it was thought to have a detailed study on the ion exchanger equilibria at different temperatures, which will not only help in qualitative evaluation of ion exchangers, but also will be useful in assessing its efficiency in several ion exchange processes.

A number of investigators [2–4] carried out very carefully equilibrium studies extending over a wide range of composition of solution and resin. More rigorous calculations were made by including the activity coefficients of the counter ions in solution and resin phases to compute the thermodynamic equilibrium constant [5–17]. Extensive study on ion exchange equilibria involving uni-univalent [18–24] and uni-bivalent [25–28] cation exchange systems using different types of resin [21, 29–32], but very few attempts have been made to study the equilibrium of anion exchange systems [33–37]. Among the previous investigators in their study to calculate the equilibrium constants only few [15, 16, 38] have emphasized on the activity coefficients of the ions in resin phase in uni-bivalent exchange systems. The present investigation was therefore carried out to calculate the equilibrium constants in Cl^-/Br^- and $\text{Cl}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ion exchange systems using strongly basic anion exchanger DUOLITE A-116 giv-

ing due regard to the activity coefficients of the ions both in the solution as well as in the resin phase.

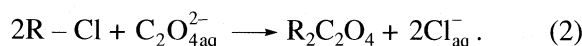
EXPERIMENTAL

In an attempt to study the ion exchange equilibria involving Cl^-/Br^- uni-univalent ion exchange reaction, the ion exchange resin (0.500g) in chloride form was equilibrated with 50 cm³ of potassium bromide solution of six different concentrations from 0.02 to 0.08 M in different stoppered bottles kept in a constant temperature water bath maintained at 35°C (±0.1°C) for 4 hrs. from the kinetic study using the same ion exchange resin, which was reported earlier [39], it has been found that this duration was adequate for the equilibrium to be attained. After 4 hours the solution in each bottle was analysed for the chloride and bromide ion concentration potentiometrically with standard silver nitrate solution. From these results the equilibrium constant (K) for the ion exchange reaction



was determined. The same experimental work was carried out to understand the equilibrium constant (K) for the ion exchange reaction (1) at different temperature up to 45°C.

In the second set of experiments 0.500g of ion exchange resin in chloride form was equilibrated with 100 cm³ of oxalate ion solution of eight different concentrations varying from 0.007 to 0.050 M at 25°C. The uni-bivalent ion exchange reaction can be represented as:



After 4 hours the concentration of the chloride ions in the solution was estimated potentiometrically using standard silver nitrate solution. From this the amount of oxalate ions that has exchanged on to the resin was es-

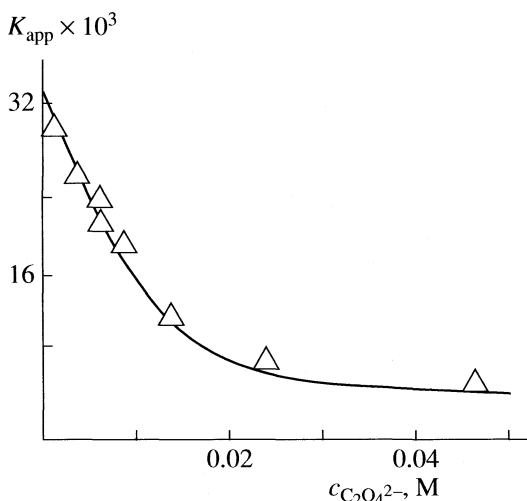
Table 1. Equilibrium concentration of chloride and bromide in the solution and in the resin phase for the ion exchange reaction (1)

System	$c_{\text{Br}^-}^0$, M	$c_{\text{Br}^-}^f$, M	c_{Cl^-} , M	$c_{\text{R-Br}}$, meq/0.5 g
1	0.02	0.0050	0.0150	0.750
2	0.03	0.0115	0.0185	0.950
3	0.04	0.0194	0.0206	1.030
4	0.05	0.0286	0.0214	1.070
5	0.06	0.0375	0.0225	1.125
6	0.08	0.0563	0.0237	1.185

Notes: $c_{\text{Br}^-}^0$ and $c_{\text{Br}^-}^f$ are initial and final concentrations of bromide ions, c_{Cl^-} is concentration of chloride ion exchanged, $c_{\text{R-Br}}$ is amount of bromide ion exchanged on the resin.

timated, since it is known that one mole of oxalate ion replaces two moles of chloride ions. Because the initial concentration of oxalate ions in the solution and the amount of which has exchanged on to the resin are known, the concentration of oxalate ions in the solution at equilibrium was calculated. Further from the known resin capacity and the amount of oxalate ions replacing the chloride ions on the resin (as determined above) the amount of chloride ions remaining on the resin was calculated. Having thus known the concentration of chloride and oxalate ions in the solution as well as in the resin phase at equilibrium, the apparent equilibrium constant K_{app} was calculated. The experiment was repeated at different temperatures up to 45°C.

The exchange capacity (A) was experimentally determined according to the standard procedure [40] and was calculated to be 1.291 meq/0.5g of resin.



Variation of apparent equilibrium constant with concentration of oxalate ions in solution at equilibrium (2).

RESULTS AND DISCUSSIONS

In the study of Cl^-/Br^- uni-univalent exchange, from the knowledge of initial and equilibrium concentration of bromide ion, the decrease in the concentration of the later was noted. Since it is an exchange between uni-univalent ions an equal concentration of chloride ions would be now present in the solution due to the exchange. The concentration of the chloride ions was experimentally determined and was compared with the decrease in concentration of bromide ions and in all the experiments, these two quantities are found to be satisfactorily equal within the limits of ± 0.0002 moles / litre (Table 1) the amount of bromide ions in milli-equivalents which had exchanged on to the resin was calculated from the observed decrease in the concentration of bromide ions in solution. This gives $c_{\text{R-Br}}$. From the experimentally determined resin capacity (A), amount of bromide ions exchanged on the resin $c_{\text{R-Br}}$, amount of bromide ion c_{Br^-} in the solution at equilibrium, the equilibrium constant (K) was calculated by equation

$$K = \frac{c_{\text{R-Br}} c_{\text{Cl}^-}}{(A - c_{\text{R-Br}}) c_{\text{Br}^-}} \quad (3)$$

A typical experimental result to calculate the equilibrium constant K at 45°C for Cl^-/Br^- uni-univalent exchange reaction is shown below:

System	1	2	3	4	5	6
K	4.185	4.076	4.133	3.635	4.55	4.739

The equilibrium constant K for Cl^-/Br^- exchange calculated at different temperature are shown below:

T , °C	25	30	35	40	45
K	2.63	3.26	4.11	4.86	5.85

Enthalpy of ion exchange reaction is equal 32.4 kJ/mol.

In the study of $\text{Cl}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ uni-bivalent exchange from the knowledge of equilibrium concentration of oxalate ($c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$) ions and chloride (c_{Cl^-}) ions in the solution (explained in the experimental part) and from the exchange capacity of the resin [38], the amount of chloride ($c_{\text{R-Cl}}$) and oxalate ($c_{\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4}$) ions in the resin phase can be calculated. The ratio of the activity coefficient of the ions on the resin phase was derived from the Debye-Hückel's limiting law. Thus, from the values of $c_{\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, $c_{\text{R-Cl}}$, c_{Cl^-} , $c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ and the ratio of the activity coefficients of ions in the resin phase, the apparent equilibrium constants K_{app} are calculated from the expression

$$K_{\text{app}} = \frac{c_{\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4} c_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}^2}{c_{\text{R-Cl}}^2 c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \gamma_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} \quad (4)$$

Table 2. Equilibrium constant for the uni-univalent ion exchange reaction (2)

$c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^0, \text{M}$	$c_{\text{Cl}^-}^e, \text{M}$	$c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^e, \text{M}$	c_{RCl}	$c_{\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	$I^{1/2}$	$\gamma_{\text{Cl}^-}^2/\gamma_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$	$K_{\text{app}} \times 10^3$	α
0.007	0.0083	0.0034	0.470	0.415	0.135	0.736	27.96	1.18
0.009	0.0085	0.0052	0.450	0.425	0.154	0.727	25.76	1.28
0.008	0.0084	0.0040	0.460	0.420	0.143	0.697	20.32	1.62
0.010	0.0090	0.0060	0.400	0.450	0.164	0.680	25.73	1.28
0.015	0.0094	0.0106	0.360	0.470	0.203	0.622	18.83	1.75
0.020	0.0095	0.0155	0.350	0.475	0.237	0.574	12.95	2.55
0.030	0.0098	0.0257	0.320	0.495	0.294	0.501	9.040	3.65
0.050	0.0105	0.0455	0.250	0.510	0.383	0.407	8.030	4.11

Note. Equilibrium constant in standard state $K_{\text{std}} = 33.0$; $c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^0$ and $c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^e$ are initial and equilibrium concentration of oxalate ion in solution; $c_{\text{Cl}^-}^e$ is equilibrium concentration Cl^- in solution; c_{RCl} and $c_{\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ are amount of the ions on the resin, meq/0.5g; I is ionic strength; $\alpha = \gamma_{\text{R}_2\text{C}_2\text{O}_4}/\gamma_{\text{RCl}}^2 = K_{\text{std}}/K_{\text{app}}$.

The graph of K_{app} vs. equilibrium concentration of oxalate ions in solution when extrapolated back to zero oxalate ion concentration, gives equilibrium constant in the standard state K_{std} (figure).

The ratio of $K_{\text{std}}/K_{\text{app}}$ will give the ratio of activity coefficients of both the ions in resin phase. A typical result is presented in Table 2. The equilibrium constants in standard state K_{std} calculated at different temperatures from 25 to 45°C are represented below:

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45
K_{std}	33.0	39.0	47.5	53.5	63.0

Enthalpy of ion exchange reaction is equal 24.64 kJ/mol.

The choice of standard state over the apparent state for equilibrium constant was already justified in our previous work [38].

Bonner and Pruett [19] studied the temperature effect on uni-univalent exchanges involving some divalent ions. In all divalent exchanges, the equilibrium constant decreases with increasing temperature, resulting in an exothermic reaction. However, in the present investigation, the values of equilibrium constants K for both uni-univalent and uni-bivalent exchanges increases with increase in temperature (see above) indicating the endothermic ion exchange reaction [38, 41] with enthalpy values of 45.91 and 12.2 kJ/mole, respectively.

When ion exchange in chloride form is equilibrated with bromide and oxalate ions in solution, there exists a Donnan potential difference between the ion exchanger and dilute solutions. The force with which the potential acts on an ion is proportional to the ionic charge [42–48] thereby forcing the counter ion (oxalate ion) of higher valence onto the resin phase. Bonheffer

[49] has suggested the term ‘electroselectivity’ for the electrostatic preference for the ions of higher valence. This phenomenon of ‘electroselectivity’ and Donnan potential was responsible for the preferential affinity of oxalate ion over that of bromide ion both in the solution for the resin phase. This explains the higher value of equilibrium constant (K) for $\text{Cl}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ exchange as compared to that for Cl^-/Br^- exchange (see above).

REFERENCES

1. J. Inczedy, Magyar Kem. Lapja, **29**, 13 (1958).
2. Yu.A. Kokotov and Veshahestvon, Sist. Pochva-rast-Vozdukh, **180**, 6 (1970).
3. L.K. Arkhangel'skii, Nerog. Ionobmen. Mater, **1**, 20 (1974).
4. V.S. Soldatov, Zh. Fiz. Khim. **46**, 434 (1972).
5. S. Hiroshi and Y. Tabata, Bull. Chem. Soc. (Japan). **29**, 527 (1956).
6. G. Dickel, Z. Physik. Chem. Soc. (Japan). **29**, 257 (1956).
7. E. Glueckauf, Proc. Roy. Soc. **A214**, 207 (1952).
8. J.F. Duncan, Proc. Roy. Soc. **A214**, 344 (1952).
9. J. Kiehlund, J. Soc. Chem. Ind. **54**, 232T (1935).
10. A.P. Vanselow, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1307 (1932).
11. G.E. Boyd and G.E. Myers, J. Phys. Chem. **60**, 521 (1952).
12. W.J. Argersinger and A.W. Davidson, J. Phys. Chem. **56**, 92 (1952).
13. E. Ekedah, E. Hogfeldt and L.G. Sillen, Acta Chem. Scand. **4**, 556 (1950).
14. E. Hogfeldt, Arkiv. Kemi. **5**, 147 (1952).
15. G.L. Gaines(Jr.) and H.C. Thomas, J. Chem. Phys. **21**, 714 (1953).
16. W.J. Argersinger(Jr.), A.W. Davidson and O.D. Bonner, Trans. Kansas Acad. Sci. **53**(4), 04 (1950).

17. A.W. Davidson and W.J. Argersinger(Jr.), Ann. N.Y. Acad. Sci. **57**, 105 (1953).
18. O.D. Bonner and L.L. Smith, J. Phys. Chem. **61**, 1614 (1957).
19. O.D. Bonner and R. R. Pruett, J. Phys. Chem. **63**, 1420 (1959).
20. O.D. Bonner, C.P. Jumper and C.C. Rogers, J. Phys. Chem. **62**, 250 (1958).
21. O.D. Bonner and W.H. Payne, J. Phys. Chem. **58**, 183 (1954).
22. O.D. Bonner and F.L. Livingston, J. Phys. Chem. **60**, 530 (1956).
23. O.D. Bonner and L.L. Smith, J. Phys. Chem. **61**, 326 (1957).
24. O.D. Bonner and R.R. Pruett, J. Phys. Chem. **63**, 1417 (1959).
25. G.L. Starobinets, V.S. Soldatov and A.A. Krylova, Zhur. Fiz. Khim. [Russ. J. Phys. Chem.] **40**, 1203 (1966).
26. G.L. Starobinets, V.A. Soldatov and A.A. Krylova, Zhur. Fiz. Khim. [Russ. J. Phys. Chem.] **39**, 1597 (1965).
27. G.L. Starobinets, V.A. Soldatov and A.A. Krylova, Zhur. Fiz. Khim. [Russ. J. Phys. Chem.] **40**, 438 (1966).
28. H.F. Walton, D.E. Jordon, S.R. Samady and W.N. Mckay, J. Phys. Chem. **65**, 1477 (1961).
29. O.D. Bonner, J. Phys. Chem. **59**, 719 (1955).
30. S. Lindenbaum, C.F. Jumper and G.E. Boyd, J. Phys. Chem. **63**, 1924 (1959).
31. G.E. Boyd, F. Vaslow and S. Lindenbaum, J. Phys. Chem. **69**, 590 (1964).
32. A. Schwarz and G.E. Boyd, J. Phys. Chem. **69**, 4208 (1965).
33. K.A. Kraus, R.J. Raridon and D.L. Holcomb, Chromatog. J. **3**, 178 (1960).
34. O.D. Bonner, R.R. Pruett, J. Phys. Chem. **63**, 1901 (1959).
35. G.E. Boyad, B.A. Soldano, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1457 (1953).
36. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Asian J. Chem. **10**, 898, 1026 (1998)
37. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Orinetal J. Chem. **14**, 247, 303 (1998).
38. R.S. Lokhande and P.U. Singare, J. Chem. Evn. Research. In press.
39. R. S. Lokhande and P. U. Singare , Asian j. Chem. **10**, 364, 630, 890, 894 (1998).
40. G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R.C. Denney, Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th ed. (1989), P. 208.
41. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Asian J. Chem. **11**, 758 (1999).
42. J.P. Cornaz and H. Deuel, Helv. Chim. Acta. **39**, 1220 (1956).
43. H.P. Gregor, O.R. Adolafia and M.H. Gottliab, J. Phys. Chem, **58**, 984 (1954).
44. S. Mattson and L. Eiklander, Trans. Faraday Soc. **36**, 306 (1940).
45. H.C. Sobbarao and M.M. David, A.I. Ch. E. Journal. **3**, 187 (1957).
46. L. Wiklander, Svensk. Kem. Tiaskr. 57, 54 (1945).
47. G.E. Boyd, J. Schubert and A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947).
48. T.R.E. Kressman and J.A. Kitchener, J. Chem. Soc. 1190 (1949).
49. K.F. Bonhoefer, L. Miller and U. Schindewolf, J. Phys. Chem. **198**, 270, 281 (1951).

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 66.048:541.1

**ОГРАНИЧЕНИЯ МОДЕЛИ ВИЛЬСОНА ПРИ ОПИСАНИИ
ИЗЫТОЧНЫХ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ БИНАРНЫХ
РАСТВОРОВ**

© 2009 г. В. М. Раева, С. К. Ключиков, А. К. Фролкова, Л. А. Серафимов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

E-mail: raeva@wwwcom.ru

Поступила в редакцию 26.03.2008 г.

Проанализированы виды концентрационных зависимостей избыточных молярных теплоемкостей 150 гомогенных бинарных растворов. Выявлены ограничения возможностей модели Вильсона воспроизводить локальные закономерности этих зависимостей, в том числе при изменении температуры.

Теплоемкость – информативное термодинамическое свойство раствора, так как оно отражает влияние температуры на энергию межмолекулярных взаимодействий и теплоту смешения. Необходимость данных о теплоемкостях диктуется как потребностями химической технологии (расчет тепловых режимов реакторов, подбор теплоносителей и т.д.), так и ролью, которую играет теплоемкость в термодинамике растворов, так как она является ключом к изучению температурных зависимостей термодинамических функций смешения. Исследование теплоемкостей представляет собой вполне самостоятельную задачу, поскольку давно замечено, что теплоемкость очень чувствительна к таким явлениям в жидкостях, как ассоциация, комплексообразование, изменение структуры раствора и т.п. К этому следует добавить, что изучение теплоемкостей – это метод исследования фазовых переходов в растворах и критических явлений, связанных с взаимной растворимостью жидкостей [1–3].

Все процессы, протекающие в растворах, сопровождаются изменением функций смешения. Функциями смешения в термодинамике называют разности между значениями этих функций в образованном растворе и их аддитивными значениями, определяемыми из значений чистых компонентов. Если от функции смешения реального раствора отнять функции смешения идеального раствора, то получим избыточные функции. В идеальном растворе все избыточные функции равны нулю [4–6].

Избыточная молярная теплоемкость при постоянном давлении Δc_p^E (Дж/(моль К)) отражает влияние температуры на избыточные молярные

энтальпию Δh^E (Дж/моль) и энтропию Δs^E (Дж/(моль К)):

$$\Delta c_p^E = \left(\frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} \right)_{p,x} = T \left(\frac{\partial \Delta s^E}{\partial T} \right)_{p,x}. \quad (1)$$

В свою очередь, избыточная молярная теплоемкость также зависит от температуры

$$\frac{\partial \Delta c_p^E}{\partial T} = \frac{\partial c_p}{\partial T} - \left(x_1 \frac{\partial c_{p1}^0}{\partial T} + x_2 \frac{\partial c_{p2}^0}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Delta h^E}{\partial T^2} \right)_p, \quad (2)$$

где c_{p1}^0 , c_{p2}^0 – теплоемкости первого и второго компонента соответственно в состоянии чистой жидкости, Дж/(моль К), x – состав жидкой фазы (мол. доли), и связана с Δh^E и Δs^E следующими термодинамическими соотношениями [2]:

$$\Delta s_{T,x}^E = \int_{T_0}^T \Delta c_p^E(T) d \ln T, \quad (3)$$

$$\Delta h_{T,x}^E = \Delta h_{T_0,x}^E + \int_{T_0}^T \Delta c_p^E(T) d \ln T. \quad (4)$$

Величины $\Delta c_p^E(x)$ учитываются в исследованиях эволюции азеотропов (аз). Зависимость состава бинарного азеотропа от температуры $x^{az}(T)$ для случая идеального поведения паровой фазы и условий, удаленных от критических, определяется выражением:

$$\frac{dx_1^{az}}{dT} = - \frac{1}{(\partial \alpha / \partial x_1)} \frac{\bar{L}_1 - \bar{L}_2}{RT^2}, \quad (5)$$

где α – относительная летучесть компонентов.

Таблица 1. Виды концентрационных зависимостей избыточной молярной теплоемкости гомогенных бинарных систем

$\Delta c_p^E(x)$	Число систем при		N
	$T = \text{const}$	T_1, T_2, \dots, T_n	
>0	52	13	65
<0	30	12	42
≥ 0	17	9	26
≈ 0	2	–	2
Не определен	13	2	15

Примечание. Экспериментальные данные приведены при нескольких значениях температуры T_1, T_2, \dots, T_n (обычно $n \leq 3$); N – общее число систем.

При равенстве парциальных молярных теплот испарения компонентов $\bar{L}_1 = \bar{L}_2$ на зависимости $x^{аз}(T)$ наблюдается экстремум, тип которого (минимум или максимум) определяется знаком второй производной $d^2x^{аз}/dT^2$

$$\frac{d^2x_1^{аз}}{dT^2} = \frac{(c_1^{0п} - c_1^{0ж}) - (c_2^{0п} - c_2^{0ж}) - (\bar{c}_1^{Еп} - \bar{c}_2^{Еж})}{(\partial\alpha/\partial x_1)RT^2} =$$

$$= -\frac{(c_1^{0п} - c_2^{0ж}) - (\bar{c}_1^{ж} - \bar{c}_2^{ж})}{(\partial\alpha/\partial x_1)RT^2} = -\frac{\Delta c_i^{0п} - \Delta \bar{c}_i^{ж}}{(\partial\alpha/\partial x_1)RT^2}, \quad (6)$$

где индексы “п” и “ж” относятся к паровой и жидкой фазам соответственно. Тип экстремальной точки зависимости $x^{аз}(T)$ определяется соотношениями значений конкретных термодинамических свойств системы. Более детальный анализ величин, входящих в уравнение (6), позволяет выделить для системы с заданным типом азеотропа десять соотношений величин теплоемкостей, формирующих тот либо другой тип зависимости состава азеотропа от температуры [7].

Для практических расчетов теплообменных и других аппаратов (химического реактора, ректификационной колонны, выпарного кристаллизатора и т.д.) используется молярная теплоемкость c_p . Ее можно определить с учетом избыточной молярной теплоемкости Δc_p^E или по аддитивности. Для бинарных смесей, в частности:

$$c_p = (x_1c_{p1}^0 + x_2c_{p2}^0) + \Delta c_p^E, \quad (7a)$$

$$c_p = x_1c_{p1}^0 + x_2c_{p2}^0. \quad (7b)$$

Выражение (7a) может быть записано и через парциальные величины:

$$c_p = \bar{c}_{p1}x_1 + \bar{c}_{p2}x_2 =$$

$$= (c_{p1}^0 + \bar{c}_{p1}^E)x_1 + (c_{p2}^0 + \bar{c}_{p2}^E)x_2, \quad (8)$$

где $\bar{c}_{p1}, \bar{c}_{p2}$ – парциальные молярные теплоемкости первого и второго компонентов (Дж/(моль К)).

В литературе наиболее подробно обсуждаются молярные теплоемкости бинарных гомогенных растворов при постоянном давлении c_p и при постоянном объеме c_v . Так же, как энтальпия смешения, теплоемкость c_p может быть определена либо путем прямого калориметрического измерения, либо на основании данных других экспериментов с последующим использованием для расчета термодинамических соотношений. Подавляющее большинство опубликованных в литературе данных о теплоемкостях растворов получено калориметрически. Для исследования теплоемкостей растворов используются все основные типы калориметров. Погрешность измерения $c_p(x)$ в лучших случаях составляет порядка 10^{-1} Дж/(моль К), т.е. относительная погрешность не превышает 0.1% [2]. Для определения массовой теплоемкости при постоянном давлении разбавленных водных растворов используется проточный дифференциальный калориметр [8], для измерения теплоемкостей расслаивающихся жидкостей используется калориметр Белоусова–Поннера [3].

Нами проанализированы зависимости $\Delta c_p^E(x)$ 150 бинарных гомогенных систем, образованных органическими веществами, водой [1, 2, 9]. Для 144 из них значения избыточных молярных теплоемкостей рассчитывались по экспериментальным данным [2] с использованием выражения (7a). В табл. 1 приведена информация о распространенности различных видов зависимостей $\Delta c_p^E(x)$. При противоречивых или неполных экспериментальных данных определить вид кривых $\Delta c_p^E(x)$ невозможно. Часто знак величин $\Delta c_p^E(x)$, определяемых из данных $c_p(x)$, не совпадает с результатом калориметрических измерений теплот смешения. Это противоречит условию (1), т.е. один из наборов экспериментальных значений является недостаточно точным. В качестве примеров можно привести системы метанол–бензол, четыреххлористый углерод–октан, 1,2-дихлорэтан–толуол, уксусная кислота–пиридин и др. [2, 9].

Политермические данные немногочисленны, однако они отражают многообразный характер влияния температуры на избыточную теплоемкость (см. уравнение (2)). В большинстве систем $\partial\Delta c_p^E(x)/\partial T > 0$ или $\partial\Delta c_p^E(x)/\partial T < 0$ (рис. 1). Известны случаи, когда $\partial\Delta c_p^E(x)/\partial T \geq 0$ (бензол–*n*-ксилол при 298.15–313.15 К; бензол–дифениламин при 303.15–353.15 К). При значительном влиянии температуры возможна смена знака избыточной функции (см. рис. 1г–е). Помимо систем, представленных на рис. 1г–е, в эту группу входят растворы бромбензол–хлорбензол (293.15–353.15 К), серо-

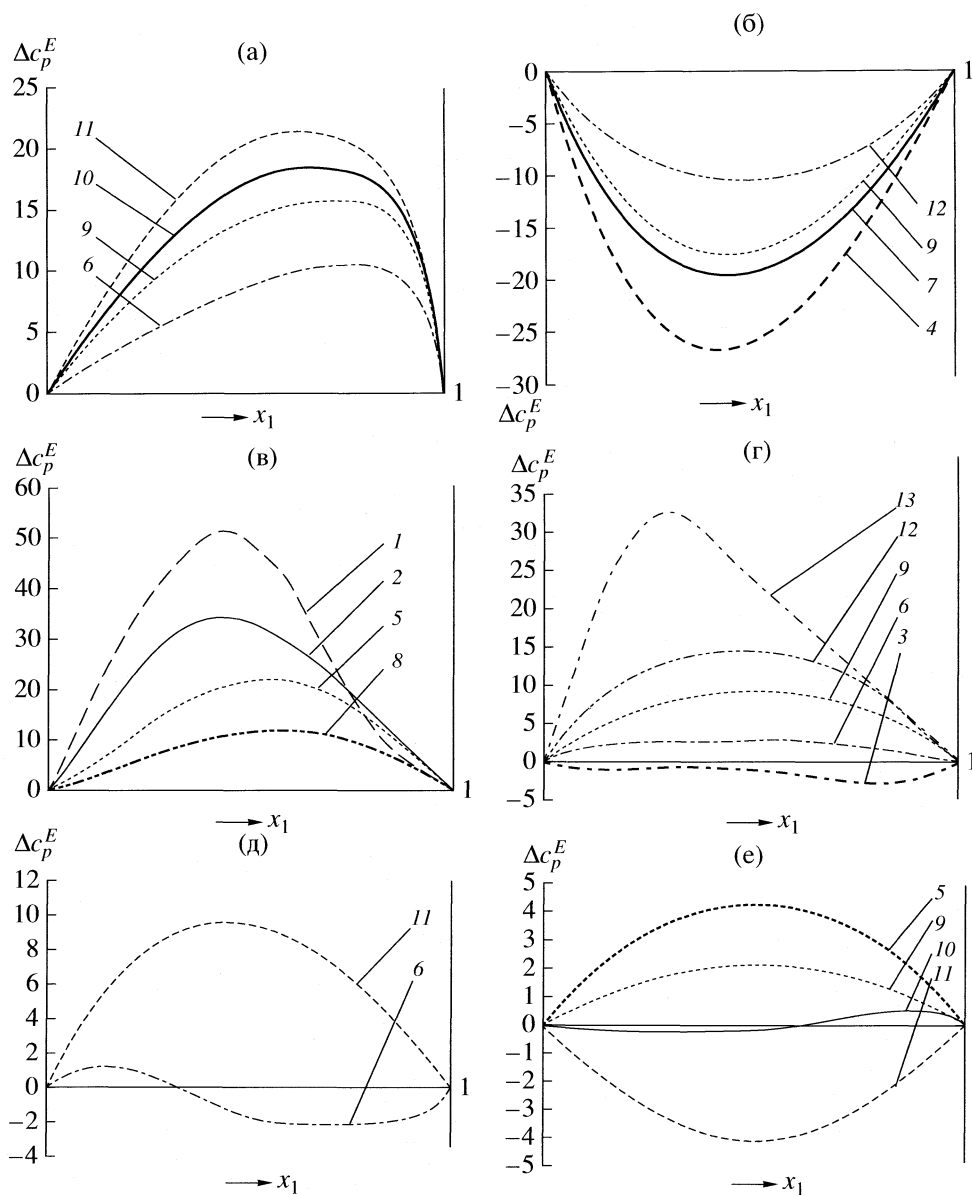


Рис. 1. Зависимости $\Delta c_p^E(x)$ бинарных растворов: циклогексан–этанол (а); бензол–нитробензол (б); ацетон–хлороформ (в); морфолин–вода (г); диметилсульфоксид–вода (д); триэтиламин–диэтиламин (е) при различных температурах (К): 233 (1); 263 (2), 273 (3), 283 (4), 293 (5), 298.15 (6), 303.15 (7), 308 (8), 323.15 (9), 333.15 (10), 343.15 (11), 348.15 (12), 403.15 (13).

углерод–хлороформ (243–293 К), этиловый спирт–метилциклогексан (188.15–308.15 К), бензол–толуол (293.15–333.15 К). Зависимости такого типа ранее были названы знакопеременными [6].

Максимальные абсолютные значения Δc_p^E в рассмотренных гомогенных бинарных растворах составляют 5–12 кДж / моль. Для растворов циклоалканов, четыреххлористого углерода и ароматических углеводородов, бензола и ароматических углеводородов при 298.15 К и других смесей характерны незначительные величины $|\Delta c_p^E| <$

< 1.5 кДж/моль. В системах толуол–этилбензол и толуол–*n*-ксилол при той же температуре $\Delta c_p^E(x) \approx 0$. Очевидно, что в перечисленных случаях вклад избыточной теплоемкости в полную теплоемкость раствора c_p незначителен. Последнюю в расчетах тепловых балансов оборудования можно определять по аддитивности (см. уравнение (7б)).

Однако часто вклад избыточной теплоемкости существенен и пренебрегать им нельзя (табл. 2). В ряде систем максимальные значения $\Delta c_p^E(x)$ превышают по абсолютной величине 20 кДж/моль

Таблица 2. Максимальные значения теплоемкостей в бинарных системах

Система	T	x_2	c_p	$ \Delta c_p^E $
Этиленгликоль–анилин	293.15	0.5048	203.0	33.8
Этиленгликоль–метиланилин	338.15	0.4610	229.0	45.7
Нитробензол–бензол	283.15	0.4000	134.1	27.2
<i>n</i> -Бутиловый спирт–гептан	303.15	0.9795	230.8	50.2
Вода–морфолин	403.00	0.3250	148.0	32.5
Диэтиловый эфир–нитробензол	278.15	0.5000	136.6	38.6
Хлороформ–ацетон	233.00	0.4000	165.0	50.6
Хлороформ–диэтиловый эфир	223.00	0.5000	230.0	103.0

(см. рис. 1а–г). В частности, это относится и к растворам этанола с гептаном при $T > 333.15$ К или циклогексаном при 343.15 К, воды и морфолина при $T > 373$ К. Эти значения температуры наблюдаются в условиях фазового равновесия жидкость–пар при атмосферном давлении. Можно допустить, что при расчете теплового баланса ректификации определение теплоемкости c_p по аддитивности приведет к ошибке.

Сегодня при создании технологий различных органических продуктов широко используют методы математического моделирования свойств систем и процессов, что в совокупности с применением в исследовательской практике ЭВМ позволяет значительно снизить сроки предпроектной разработки. При постановке вычислительных экспериментов особое внимание уделяется не только вопросам статистически адекватного описания конкретного свойства реального объекта, но и проблеме термодинамически согласованного моделирования всего многообразия свойств системы. Успех здесь во многом определяется использованием содержательных моделей (уравнений локальных составов) и выявлением областей их применения (классов растворов, диапазонов изменения параметров).

С помощью уравнений локальных составов (Вильсона, NRTL, LEMF и др.) рассчитывают равновесия двух- и многофазных систем, растворимость газов, тепловые эффекты смешения [5]. По мере совершенствования уравнений локальных составов расширяется и область их использования. Вместе с тем возможности этих моделей согласованно описывать различные избыточные функции бинарных жидких растворов ограничены. В основном в литературе обсуждаются проблемы количественного описания с помощью уравнений локальных составов избыточного потенциала Гиббса Δg^E (Дж/моль) и избыточной мольной энтальпии Δh^E . Выявлены также принци-

пальные ограничения, проявляющиеся при моделировании знаков величин избыточной энтропии Δs^E уравнением NRTL [10, 11].

Любое модельное уравнение должно удовлетворять термодинамическим требованиям: корректно описывать массивы различных термодинамических параметров и их предельные значения, учитывать условия фазовой устойчивости. Для проверки применимости модельных уравнений авторы [11, 12] предложили использовать плоскость энергетического баланса, выраженную в терминах избыточных термодинамических функций [6]. В основу классификации положено известное уравнение, определяющее знаки и соотношения избыточных величин

$$\Delta g^E(x) = \Delta h^E(x) - T\Delta s^E(x), \quad (9)$$

а также характер их изменения при варьировании температуры:

$$\frac{\partial \Delta g^E}{\partial T} = \frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} - \Delta s^E - T \frac{\partial \Delta s^E}{\partial T}. \quad (10)$$

Признаком отнесения систем к классам эквивалентности является совокупность концентрационных зависимостей трех избыточных функций, характеризующих образование раствора и связанных соотношением (9). Последнее описывает в трехмерном пространстве плоскость (рис. 2), разделенную на шесть секторов граничными элементами, которым соответствуют регулярные (Ia/II, IVa/V), атермические (II/III, V/VI) и компенсированные (Ib/VI, III/IVб) растворы. Эти классы растворов при всех составах $x \neq 0$ характеризуются нулевыми значениями избыточной энтропии, энтальпии или энергии Гиббса, а именно: $T\Delta s^E(x) = 0$, $\Delta h^E(x) = 0$ и $\Delta g^E(x) = 0$. Кроме того, сектора I и IV плоскости энергетического баланса делятся на подсектора Ia/Ib и IVa/IVб, границе соответствующих растворов с $\Delta c_p^E(x) = 0$ (рис. 2). Растворы классов Ia, Ia/II, II, II/III, III, III/IVб, IVб характеризуются положительными значениями избыточной теплоемкости, классов IVa, IVa/V, V, V/VI, VI, VI/Ib, Ib – отрицательными значениями. Началу координат отвечает идеальный раствор [6]. В случае знакопеременной концентрационной зависимости избыточной функции при изменении состава реализуются положительные, единственное нулевое и отрицательные значения. Тогда различные концентрационные области системы будут относиться к различным элементам плоскости энергетического баланса. Пример знакопеременной концентрационной зависимости $\Delta c_p^E(x) \leq 0$ представлен на рис. 1д,е.

Одним из показателей термодинамической согласованности конкретного модельного уравнения является способность воспроизводить знаки

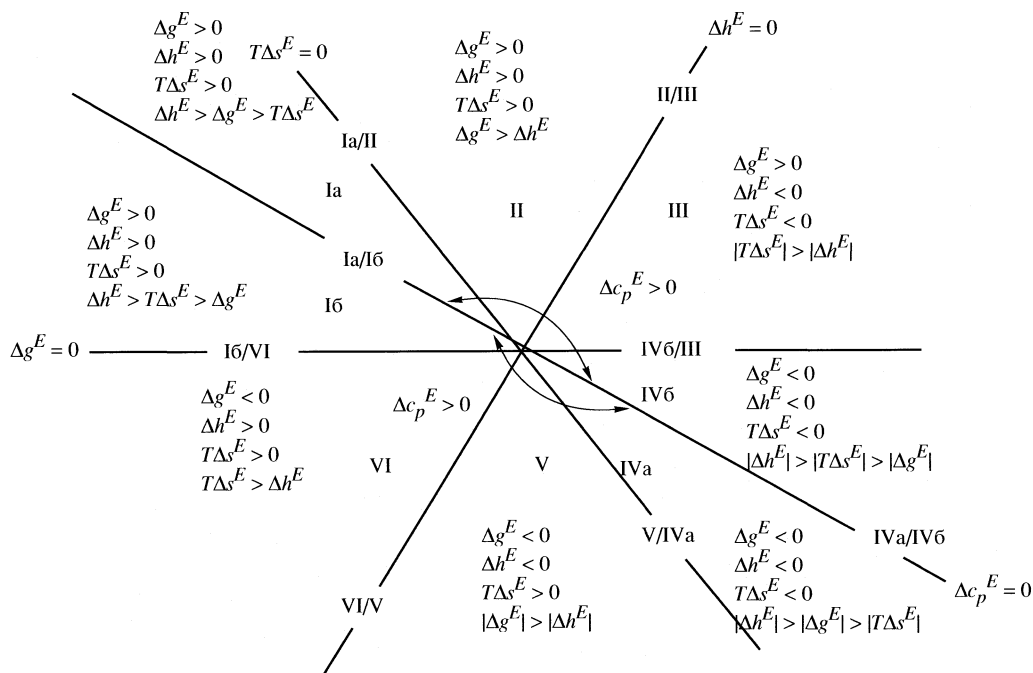


Рис. 2. Знаки и соотношения величин избыточных термодинамических функций в бинарных растворах разных классов.

величин избыточных функций во всем диапазоне составов для системы определенного класса. Граничные значения параметров, отвечающие переходу от одного класса эквивалентности к другому, определяются при равенстве нулю соответствующей избыточной функции [11].

Ранее уже рассматривались возможности моделей Вильсона и NRTL, модифицированной симметричной модели растворов описывать зависимости $\Delta g^E(x)$, $\Delta h^E(x)$ и $T\Delta s^E(x)$ [7, 11, 12]. Моделирование избыточной молярной теплоемкости Δc_p^E подробно обсуждалось только для эквимоллярных растворов в рамках модели NRTL [11]. Известны попытки описания избыточных теплоемкостей уравнениями Маргулеса [13], Редлиха-Кистера [14], моделью TSAM (Two – State Association Model) [15].

Наиболее полно исследованы возможности моделирования концентрационных зависимостей избыточных функций уравнением Вильсона [12]. В рамках этой модели избыточная молярная теплоемкость может быть представлена в двух формах:

$$\Delta c_p^E = \frac{x_1 x_2}{RT^2} \left[\frac{x_1 \lambda_{12}^2 \Lambda_{12}}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)^2} + \frac{x_2 \lambda_{21}^2 \Lambda_{21}}{(x_2 + \Lambda_{21} x_1)^2} \right], \quad (11a)$$

$$\Delta c_p^E = x_1 x_2 R \times \left[\frac{x_1 \Lambda_{12} (\ln(\Lambda_{12}/V))^2}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)^2} + \frac{x_2 \Lambda_{21} (\ln(\Lambda_{21} V))^2}{(x_2 + \Lambda_{21} x_1)^2} \right]. \quad (11б)$$

Здесь $V = V_2/V_1$; λ_{12} и λ_{21} , Λ_{12} и Λ_{21} – малые и большие параметры уравнения Вильсона, соответственно [5]:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(\frac{-\lambda_{12}}{RT}\right); \quad \Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(\frac{-\lambda_{21}}{RT}\right). \quad (12)$$

Поскольку все величины, входящие в выражение (11), положительны, то принципиально невозможно верное описание этим уравнением избыточных теплоемкостей растворов классов (см. рис. 2): с отрицательными (Iб, Iб–VI, Iб/VI, VI, VI–V, VI/V, V, V–IVа, V/IVа, IVа), знакопеременными (Iб–Iа, IVа–IVб) и нулевыми (Iб/Iа, IVб/IVа) концентрационными зависимостями $\Delta c_p^E(x)$.

В качестве примеров приведем системы табл. 3. Расчеты проведены с использованием пакета программ ChemCad 5.2.0. Параметры уравнения Вильсона оценены по псевдоэкспериментальным данным парожидкостного равновесия, полученным по модели UNIFAC.

Растворы, содержащие алканы, относятся к элементам плоскости (см. рис. 2), для которых характерны отрицательные значения $\Delta c_p^E(x)$. Следовательно, уравнение Вильсона принципиально не может воспроизводить в этом случае экспериментальные данные $\Delta c_p^E(x)$. Действительно, расчет избыточной молярной теплоемкости для систем бензол–тетрадекан и четыреххлористый углерод–гексадекан (см. уравнение (11б)) дает неверные данные, а именно: положительные, по

Таблица 3. Параметры уравнения Вильсона для расчета избыточных функций

Компоненты 1–2	T	V	Λ_{12}	Λ_{21}	Класс раствора
Бензол–тетрадекан	313.15	2.910	2.31593	0.179244	Iб–VI
Четыреххлористый углерод–гексадекан	313.15	3.014	2.73215	0.355362	VI
Четыреххлористый углерод–толуол	298.15	1.098	1.39775	0.677206	IVб

величине стремящиеся к нулю, – значения Δc_p^E . Напротив, система четыреххлористый углерод–толуол при 298.15 К относится к классу эквивалентности IVб, где $\Delta c_p^E(x) > 0$. И уравнение Вильсона воспроизводит знак избыточной молярной теплоемкости (рис. 3).

Отметим, что отрицательные значения избыточной молярной теплоемкости весьма распространены. Они наблюдаются, например в растворах ацетон–бензол (283.16–323.15 К), ацетон–диэтиловый эфир (233.15–293.15 К), толуол–гептан (190–310 К), бензол–изооктан (298.15–323.15 К), фурфуроловый спирт–анилин (313.15–393.15 К) и др. Из 135 систем (см. табл. 1) только 65 имеют положительные значения избыточной молярной теплоемкости. Таким образом, возможности уравнения Вильсона воспроизводить различные виды зависимостей $\Delta c_p^E(x)$ весьма ограничены.

Термодинамически строгое описание одновременно всех избыточных функций (Δg^E , Δh^E , $T\Delta s^E$, Δc_p^E) с использованием уравнения Вильсона возможно только для растворов классов Ia, Ia/II, Ia–II, II, II/III, II–III, III, III/IVб, III–IVб, IVб. Для растворов других классов не следует даже предпринимать попытки улучшить качество описания экспериментальных политемпературных данных о теплотах смешения (путем введения температурной зависимости малых параметров бинарного взаимодействия, использования различных наборов данных или новых методов оценки параметров и т.п.), так как отрицательные и знакопеременные

значения Δc_p^E принципиально не могут быть получены с использованием уравнения Вильсона.

Анализ нелокальных закономерностей концентрационных зависимостей избыточных функций $\Delta g^E(x)$, $\Delta h^E(x)$, $T\Delta s^E(x)$, $\Delta c_p^E(x)$ выявляет круг растворов и избыточных функций, для описания которых целесообразно применять уравнение Вильсона. Исследование же локальных закономерностей должно определять значения параметров, с использованием которых возможно термодинамически строгое моделирование геометрических типов концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций бинарных растворов, в том числе и при варьировании температуры [12].

Используемая авторами [6] классификация бинарных жидких систем (см. рис. 2) в явном виде не различает геометрические типы растворов, которые связаны с локальными закономерностями концентрационных зависимостей избыточных функций в окрестности точки чистого вещества. Эти типы характеризуются как одноименными, так и смешанными отклонениями поведения компонентов от идеального. Например, положительные значения избыточного потенциала Гиббса

$$\Delta g^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \quad (13)$$

где γ_1 , γ_2 – коэффициенты активности первого и второго компонентов в жидкой фазе, могут быть получены как в случае одноименных отклонений от идеальности ($\gamma_1 > 1$, $\gamma_2 > 1$), так и в случае раз-

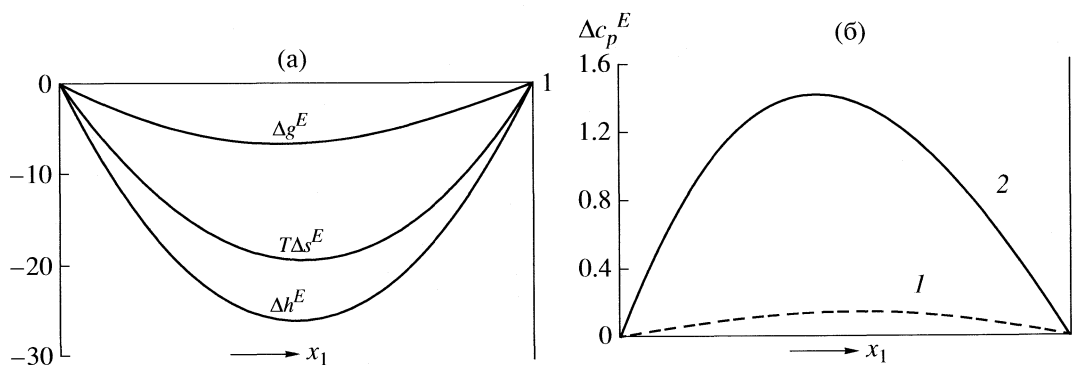


Рис. 3. Избыточные функции системы четыреххлористый углерод – толуол при 298.15 К; а – расчет с использованием уравнения Вильсона; б – сравнение расчетных (1) и экспериментальных (2) данных.

ноименных отклонений ($\gamma_1 > 1$, $\gamma_2 < 1$ либо $\gamma_1 < 1$, $\gamma_2 > 1$).

Применим термодинамический подход, базирующийся на анализе локальных закономерностей концентрационных зависимостей избыточных парциальных молярных функций, к избыточной молярной теплоемкости. Запишем общие соотношения, приведенные в [12], для Δc_p^E . Избыточные парциальные молярные теплоемкости \bar{c}_{p1}^E , \bar{c}_{p2}^E при постоянных значениях температуры и давления определяются по уравнениям:

$$\bar{c}_{p1}^E = \Delta c_p^E + x_2 \frac{\partial \Delta c_p^E}{\partial x_1}, \quad (14a)$$

$$\bar{c}_{p2}^E = \Delta c_p^E - x_1 \frac{\partial \Delta c_p^E}{\partial x_2}, \quad (14б)$$

и связаны соотношением:

$$\bar{c}_{p1}^E x_1 + \bar{c}_{p2}^E x_2 = \Delta c_p^E. \quad (15)$$

Для анализа будем использовать особые точки концентрационной оси, а именно: точки чистых компонентов. Определение парциальных величин в этих точках дает исчерпывающую информацию о характере концентрационных зависимостей молярных теплоемкостей и их производных по составу. Эти условия в общем виде приведены ниже:

$$\text{Условие I } \left. \frac{\partial \bar{c}_{p1}^E}{\partial x_1} \right|_{x_1=0} = 0, \quad (16a)$$

$$\text{Условие II } \bar{c}_{p1}^E \Big|_{x_1=0} = 0, \quad (16б)$$

$$\text{Условие III } \bar{c}_{p2}^E \Big|_{x_2=0} = 0, \quad (16в)$$

$$\text{Условие IV } \left. \frac{\partial \bar{c}_{p2}^E}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = 0. \quad (16г)$$

Вообще, возможны два варианта последовательных переходов геометрических типов концентрационных зависимостей избыточных парциальных молярных теплоемкостей, отличающиеся очередностью реализации граничных условий (16): I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV или IV \rightarrow III \rightarrow II \rightarrow I [12]. Полная эволюция геометрических типов зависимостей $\Delta c_p^E(x)$, соответствующая первому варианту, представлена на рис. 4. Здесь в качестве начального состояния выбрано положительное значение $\Delta c_p^E(x)$, последовательно реализуются типы растворов (а) \rightarrow (и).

Условия I и IV (рис. 4б,з) соответствуют границе перехода между зависимостями $\bar{c}_{pi}^E(x)$ моно-

тонного (рис. 4а, и) и экстремального (рис. 4в, ж) видов, причем для обоих компонентов экстремумы появляются одновременно при одной и той же концентрации. Выполнение условий II и III соответствует границе перехода к знакопеременной зависимости $\Delta c_p^E(x)$, т.е. к зависимости, характеризующейся разными знаками второй производной избыточной молярной теплоемкости по составу. Переходы такого типа с разноименным отклонением от нуля значений Δc_p^E есть промежуточная стадия, в результате которой наблюдаются переходы через границы секторов Ia/Iб и IVa/IVб на плоскости энергетического баланса (рис. 4г, е).

Смешанные отклонения $\Delta c_p^E(x) \geq 0$ имеют свою область существования, ограниченную с двух сторон условиями

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta c_p^E}{\partial x_1^2} \right|_{x_1=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \Delta c_p^E}{\partial x_2^2} \right|_{x_2=0} = 0. \quad (17)$$

В табл. 4 приведены примеры гомогенных бинарных растворов, в которых реализуются различные геометрические типы зависимостей $\Delta c_p^E(x)$. Во многих случаях, к сожалению, невозможно определить вид зависимости $\Delta c_p^E(x)$ в окрестности точек чистых компонентов, так как не приведены соответствующие экспериментальные данные. Поэтому в табл. 4 нет примеров, отвечающих граничным условиям (16). Однако очевидно, что при конкретных значениях температуры все они обязательно реализуются в системах, где происходит смена знака величин Δc_p^E , например, диэтиламин–триэтиламин (рис. 1е).

Параметрическое пространство модели Вильсона двумерное (Λ_{12} – Λ_{12}). В нем могут быть представлены границы, отвечающие переходам как из сектора в сектор (от одного класса раствора к другому), так и от одного вида зависимости парциальных величин к другому (от одного типа раствора к другому). Одновременное представление термодинамических данных на плоскости энергетического баланса и в параметрическом пространстве дает полную информацию о согласованности модели.

Ранее мы рассмотрели решения граничных условий для $\Delta g^E(x)$ и $\Delta h^E(x)$ и констатировали, что с использованием уравнения Вильсона невозможно моделирование систем с отрицательными, нулевыми и знакопеременными значениями $\Delta c_p^E(x)$ [12]. Очевидно, что для таких систем должны существовать и ограничения в воспроизведении локальных закономерностей этих зависимостей.

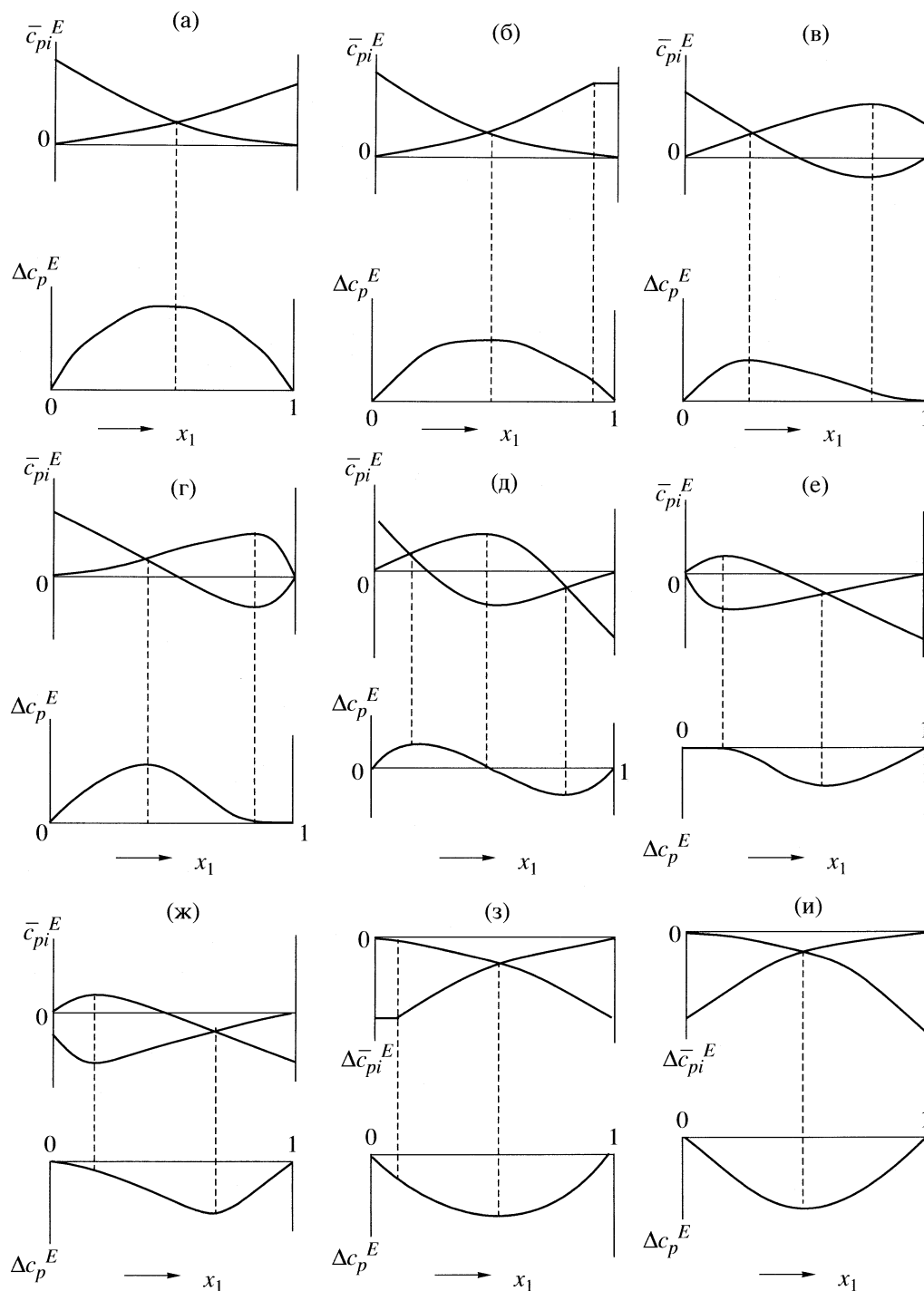


Рис. 4. Эволюция концентрационных зависимостей теплоемкостей бинарных растворов.

Ниже приведены условия (16), выраженные через параметры уравнения Вильсона:

$$\begin{aligned} \text{Условие I } \left(\frac{\partial \bar{c}_{p1}^E}{\partial x_1} \right)_{x_1=0} &= \\ &= 2\Lambda_{12}\Lambda_{21}^2(\ln(\Lambda_{12}V))^2 - (\ln(\Lambda_{21}/V))^2 = 0, \end{aligned} \quad (18a)$$

$$\text{Условие II } (\bar{c}_{p1}^E)_{x_1=0} = \Lambda_{21}(\ln(\Lambda_{21}V))^2 = 0, \quad (18б)$$

$$\text{Условие III } (\bar{c}_{p2}^E)_{x_2=0} = \Lambda_{12}(\ln(\Lambda_{12}V))^2 = 0, \quad (18в)$$

$$\begin{aligned} \text{Условие IV } \left(\frac{\partial \bar{c}_{p2}^E}{\partial x_1} \right)_{x_2=0} &= \\ &= 2\Lambda_{12}^2\Lambda_{21}(\ln(\Lambda_{12}/V))^2 - (\ln(\Lambda_{21}V))^2 = 0. \end{aligned} \quad (18г)$$

Таблица 4. Геометрические типы зависимостей $\Delta c_p^E(x)$ бинарных растворов

$\Delta c_p^E(x)$	Число систем	Примеры	T, К
а	23	циклооктан–циклогептан хлорбензол–четырёххлористый углерод	298.15
в	17	этиловый спирт–сероуглерод хлорбензол–бромбензол	273 353.15
д	32	1,2,4-триметилбензол–1,2-дихлорэтан хлорбензол–бромбензол	294 333.15
ж	8	хлорбензол–бромбензол бензол–1,2-дибромэтан	293.15 300
и	17	циклогексан–бензол циклогексан–циклопентан	298.15

Таблица 5. Области параметров уравнения Вильсона, воспроизводящие зависимости $\Delta h^E(x)$ и $\Delta c_p^E(x)$ разного типа

V	Область $\bar{h}_i^E(x)$	Область $\Delta \bar{c}_{pi}^E(x)$	Пересечение областей
0.5	$0 < \Lambda_{12} < 0.5, \Lambda_{21} > 0$ $0 < \Lambda_{12} < 2, 0 < \Lambda_{21} < 1$	$0 < \Lambda_{12} < 0.5, 0 < \Lambda_{21} < 2$ $\Lambda_{12} > 0.5, \Lambda_{21} > 2$	$0 < \Lambda_{12} < 0.5$ $0 < \Lambda_{21} < 2$
1	$0 < \Lambda_{12} < 1, \Lambda_{21} > 0$ $\Lambda_{12} > 0, 0 < \Lambda_{21} < 1$	$0 < \Lambda_{12} < 1, 0 < \Lambda_{21} < 1$ $\Lambda_{12} > 1, \Lambda_{21} > 1$	$0 < \Lambda_{12} < 1$ $0 < \Lambda_{21} < 1$
2	$0 < \Lambda_{12} < 1, 0 < \Lambda_{21} < 2$ $\Lambda_{12} > 0, 0 < \Lambda_{21} < 0.5$	$0 < \Lambda_{12} < 2, 0 < \Lambda_{21} < 0.5$ $\Lambda_{12} > 2, \Lambda_{21} > 0.5$	$0 < \Lambda_{12} < 2$ $0 < \Lambda_{21} < 0.5$

Примечание. Области параметров для граничных условий I и IV совпадают, отличаются их численные значения.

Действительно, с помощью уравнения Вильсона нельзя моделировать граничные условия, отвечающие переходу от экстремальной зависимости \bar{c}_{pi}^E к знакопеременной, так как для неидеальных растворов величины, входящие в уравнения (18б) и (18в), отличны от нуля. Решения граничных условий I (18а) и IV (18г) для трех соотношений молярных объемов компонентов V проведено с использованием Microsoft Excel 2000. Эти значения V рассматривались ранее при изучении возможностей уравнения Вильсона [10, 12].

Проанализируем решения граничных условий I и IV (см. рис. 5), при которых уравнение Вильсона воспроизводит переход от монотонных зависимостей $\bar{c}_{pi}^E(x)$ к экстремальным для соотношения молярных объемов компонентов $V = 1$. Запишем выражения (18а) и (18г) для этого случая:

$$2\Lambda_{12}\Lambda_{21}^2(\ln\Lambda_{21})^2 - (\ln\Lambda_{12})^2 = 0 \quad (19а)$$

$$2\Lambda_{21}\Lambda_{12}^2(\ln\Lambda_{12})^2 - (\ln\Lambda_{21})^2 = 0. \quad (19б)$$

После преобразований имеем равенства:

$$\Lambda_{21}\ln\Lambda_{21} = \ln\Lambda_{12}/\sqrt{2\Lambda_{12}} \quad (20а)$$

$$\Lambda_{12}\ln\Lambda_{12} = \ln\Lambda_{21}/\sqrt{2\Lambda_{21}}. \quad (20б)$$

Для выполнения условий (20) логарифмические значения параметров Вильсона должны иметь одинаковый знак. Таким образом, $\Lambda_{12} > 1, \Lambda_{21} > 1$ или $\Lambda_{12} < 1, \Lambda_{21} < 1$.

На рис. 5 выделены области параметров, термодинамически строго моделирующие взаимные преобразования геометрических типов концентрационных зависимостей парциальных молярных теплот смешения [12]. Поэтому решения условий I и IV для теплоемкостей, не попадающие в эти области, в дальнейшем не рассматриваются. Например, для $V = 1$ это значения $\Lambda_{12} > 1, \Lambda_{21} > 1$.

Данные табл. 5 показывают, что возможности уравнения Вильсона воспроизводить локальные особенности концентрационных зависимостей заметно сужаются в случае избыточной молярной теплоемкости и при иных соотношениях молярных объемов компонентов. Введение температурной зависимости параметров не только не улучшит качество описания экспериментальных данных, но и возможно приведет к термодинамически неверному воспроизведению геометрических типов зависимостей $\Delta c_p^E(x, T)$. Например, для любого значения V при варьировании температуры каждое из граничных условий I и IV может реализоваться дважды (см. рис. 5), что термодинамически невозможно.

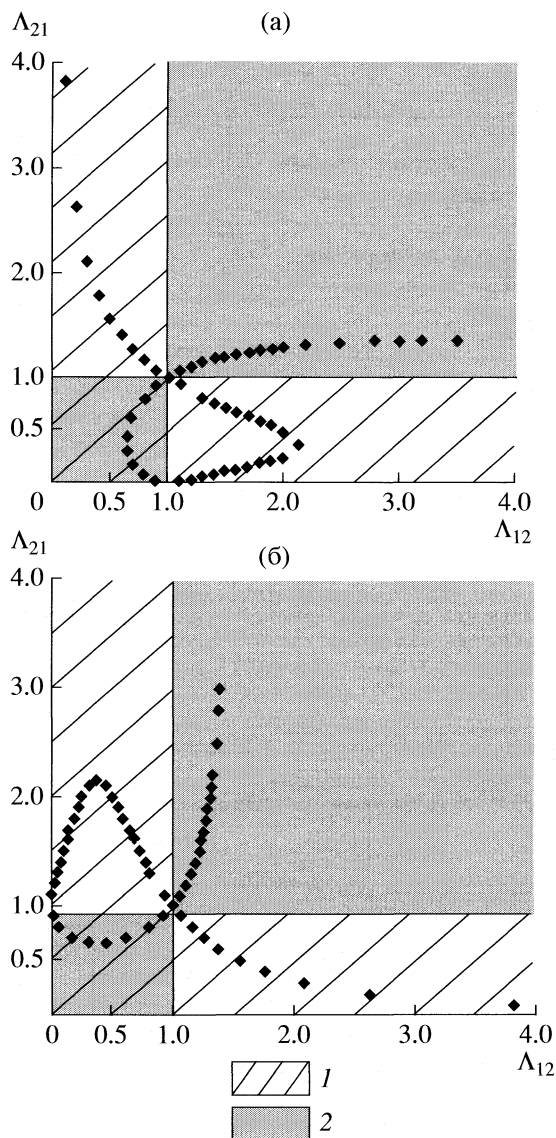


Рис. 5. Области параметров при $V = 1$, термодинамически строго моделирующих геометрические типы зависимостей $\Delta c_p^E(x)$: а – условие I, б – условие IV; 1 – область $\bar{h}_i^E(x)$, 2 – область $\bar{c}_{pi}^E(x)$.

Таким образом, выявленные ограничения возможностей уравнения Вильсона термодинамически строго воспроизводить локальные закономерности концентрационных зависимостей избыточных мо-

лярных теплоемкостей бинарных растворов подтверждают, что уравнение Вильсона является лишь гибким эмпирическим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
2. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981.
3. Белоусов В.П., Кутепов А.М., Новоселов Н.П., Шутин С.Г. // Журн. хим. пром-сти. 1994. № 8. С. 24.
4. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
5. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
6. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611.
7. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Там же. 1996. Т. 30. № 1. С. 27.
8. Hnedkovsky L., Huneek V., Majer V., Wood R.H. // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. № 6. P. 755.
9. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1970.
10. Genero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. № 4. P. 1035.
11. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Теорет. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 4. С. 388.
12. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Там же. 2003. Т. 37. № 2. С. 174.
13. Zhang K., Hawrylak B., Palepu R. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. № 5. P. 685.
14. Chen Y.-J., Shin T.-W., Li M.-H. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 1. P. 51.
15. Cerdeiriña C.A., Troncoso J., Gonzalez-Salgado D. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 5. P. 1119.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 547.979.733

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИНА**

© 2009 г. Н. М. Березина*, М. И. Базанов*, А. С. Семейкин*, М. Б. Березин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mbb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2008 г.

На основе тетрапиридилпорфина (I) синтезированы комплексоны: тетрахлорид тетра(пиридиний-4-N-карбоксиметил)порфина (II), тетрабромид тетра(пиридиний-4-N-карбоксиметил)порфина (III), полный этиловый эфир тетрахлорида (пиридиний-4-N-карбоксиметил)порфина (IV), тетраиодид тетра(пиридиний-4-N-метил)порфина (V). Получены данные об электронных спектрах поглощения, энтальпиях растворения в воде, энтальпиях их комплексообразования с ацетатами меди(II) и цинка, а также изучены кислотные свойства лигандов и их устойчивость к термоокислительной деструкции. Сделан вывод, что энтальпии растворения комплексон-порфиринов в воде определяются прочностью кристаллической решетки, а в случае разных анионов (Cl^- , Br^- , I^-) – различиями в энтальпиях их гидратации. Показано, что комплексообразование Zn^{2+} с лигандами порфиринов, в отличие от Cu^{2+} , протекает с ощутимыми энергозатратами, что, по-видимому, обусловлено электронным несоответствием катиона цинка порфириновому лиганду. Отмечено, что устойчивость растворимых в воде порфиринов к термоокислительной деструкции ограничивается температурой 200–260°C.

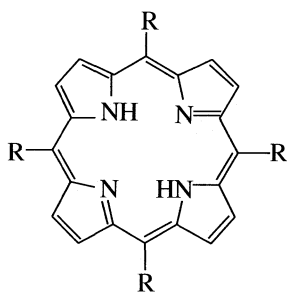
К настоящему времени синтезированы самые разнообразные производные порфиринов, порфиразинов и фталоцианинов с простыми и сложными электронодонорными, электроноакцепторными и электронейтральными заместителями в пиррольных и мезо-положениях, а также в фенильных и бензольных ядрах [1, 2]. Однако комплексон-порфирины до настоящего времени практически не изучались. Эти соединения представляют большой научный и практический интерес, поскольку содержат координационные центры H_2N_4 и $\text{N}(\text{R}-\text{COOH})_n$ с высокой акцепторной способностью, сильно дифференцированные к электронной природе катионов металлов. Если H_2N_4 , включенный в макроциклическую ароматическую систему порфиринов и фталоцианинов, требует максимального соответствия по размеру катиона и электронной природе, то полиаминополикарбоновые группировки $\text{N}(\text{R}-\text{COOH})_3$, $\text{HN}(\text{R}-\text{COOH})_2$ и т.п., аналогично самим аминокислотам $\text{NH}_2\text{R}-\text{COOH}$, легко координируют все ионы металлов, имеющих сродство к O- и N-атомам. В предлагаемой работе получены и исследованы порфирин-комплексоны со структурой (II–V), в которой карбоксильные группы, во-первых, связаны с одним из ионизированных атомов азота, а во-вторых, удалены от центральных вторичной (=NH) и третичной (–N=) аминогрупп, хотя и находятся в электронном взаимодействии с ними через сопряженную π -систему.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

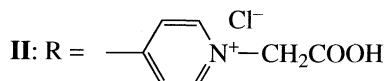
Растворимые в воде производные тетрапиридилпорфина (II–V) (Схема) получали, очищали и выделяли по методикам, изложенным в [3]. Электронный спектр хроматографически очищенного исходного тетра(4-N-пиридил)порфирина соответствовал литературным данным (λ , нм/Ig ϵ , хлороформ): 643/3.43, 589/3.82, 546/3.79, 514/3.79, 417/5.62.

Данные химического анализа синтезированных соединений следующие. Тетра(пиридиний-4-N-карбоксиметил)порфина тетрахлорид (II), $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cl}_4$. Найдено/вычислено, %: C – 57.26/57.85; H – 4.14/3.84; N – 11.03/11.24; O – 12.41/12.84. Тетра(пиридиний-4-N-карбоксиметил)порфина тетрабромид (III), $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_8\text{Br}_4$. Найдено/вычислено, %: C – 48.53/49.08; H – 3.89/3.26; N – 9.57/9.54; O – 10.01/10.89. Тетра(пиридиний-4-N-карбэтоксиметил)порфина тетрахлорид (IV), $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cl}_4$. Найдено/вычислено, %: C – 61.89/60.66; H – 4.10/4.91; N – 10.65/10.11; O – 10.97/11.54. Тетра(пиридиний-4-N-метил)порфина тетраиодид (V), $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{I}_4$. Найдено/вычислено, %: C – 44.41/44.53; H – 3.06/3.23; N – 9.53/9.44.

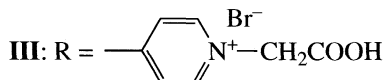
Исследуемые вещества высушивали в вакууме до постоянной массы, взвешивали и помещали в стеклянные калориметрические ампулы. Концен-



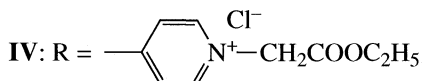
I: R = H



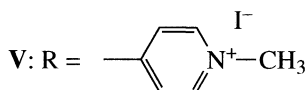
(тетра(пиридиний-4-N-карбоксиметил)порфина тетрахлорид)



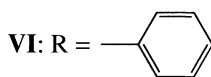
(тетра(пиридиний-4-N-карбоксиметил)порфина тетрабромид)



(тетра(пиридиний-4-N-карбэтоксиметил)порфина тетрахлорид)



(тетра(пиридиний-4-N-метил)порфина тетраиодид)



(тетрафенилпорфин)

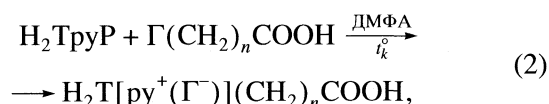
Схема.

трацию H_2P в опыте варьировали от 0.90×10^{-4} до 4.75×10^{-4} моль/кг. Измерение тепловых эффектов растворения ($\Delta_{sol}H^\circ$, кДж/моль):

$$\Delta_{sol}H^\circ = \Delta_{cr}H^\circ + \Delta_{solv}H^\circ \quad (1)$$

проводили на прецизионном ампульном калориметре [4] по известной методике [3, 7]. Зависимость энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^\circ$ от концентрации растворенного вещества (c_{H_2P}) отсутствовала во всех случаях. Неизменность образцов после опыта контролировали по электронным спектрам поглощения (ЭСП), которые регистрировали на приборах Specord M40 и Hitachi U2000. Основные вклады в величину $\Delta_{sol}H^\circ$ в уравнении (1) вносят $\Delta_{cr}H^\circ$ – энтальпия кристаллической решетки и $\Delta_{solv}H^\circ$ – энтальпия сольватации вещества. Линейная зависимость оптической плотности от концентрации порфирина в области 1×10^{-4} – 5×10^{-6} моль/кг свидетельствует об отсутствии ассоциации в растворе.

Реакция образования порфирина-комплексов имеет вид:



где $\Gamma = Cl, Br, n = 1, 2$ и т.д. Для измерения “брутто” энтальпийного эффекта реакции комплексообразования проводили серию опытов: сначала измеряли теплоты растворения комплексов в воде, а затем в растворе соли при различных (трех фиксированных) ее концентрациях. Тепловой эффект реакции и сопутствующих процессов определяли из соотношения:

$$\Delta Q_p = Q_2 - Q_1,$$

где Q_1 – теплота растворения комплекса в чистой воде, Q_2 – теплота растворения аналогичной навески комплекса в растворе соли.

Для определения ступенчатых констант диссоциации порфирина-комплекса II и III применяли потенциометрический метод. Измерения проводили на потенциометрической установке при

298.15 К с индикаторным стеклянным электродом ЭСЛ-41Г-05. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ 1МЗ. Измерения ЭДС электродной системы регистрировали с помощью преобразователя рН-метра “Мульти-тест ИПЛ-311”. Титрование точной навески порфирина проводили раствором NaOH в воде ($c = 5.109 \times 10^{-2}$ моль/л). Равновесное значение потенциала устанавливалось через 40 мин.

Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе 1000Д (Венгрия). Регистрировали кривые изменения температуры (T), изменение массы во времени (TG), скорость изменения массы (DTG) и дифференциально-термического анализа (DTA). Скорость нагрева образца 5 К/мин в воздушной среде. Интервал температур 15–600°C [5]. Точность измерения массы образца не менее ± 0.2 мг. С целью идентификации продуктов термодеструкции на отдельных стадиях в контрольных опытах нагрев образца останавливали в соответствующем диапазоне температуры и регистрировали ЭСП.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тетрапиридилпорфин **I**, имеющий пять центров координации и сольватации (H_2N_4 и четыре пиридиновых атома азота), принципиально отличается от тетрафенилпорфина H_2TPhP **VI**, имеющего один такой центр. По этой причине кинетика комплексообразования **I** с солями металлов, измеренная впервые [6, 7] Флейшером, имела сложную зависимость от природы растворителя $CH_3COOH - H_2O$, которую авторы не объяснили. Структурно-кинетический анализ этих данных приведен в монографии [8]. В кислой среде порфирин **I** сначала сольватируется по кислотному типу (водородная связь $N \cdots HX$), а затем протонируется по пиридиновым остаткам. Изменение состояния **I** в растворе приводит к сложной зависимости константы скорости образования комплексов с солями металлов от состава растворителя.

Порфирин-комплексоны **II–V** имеют положительный (+) заряд на пиридиновом атоме азота $=\overset{+}{N}-$, который не меняется с изменением рН. Он не является центром координации в растворах ни для катионов, ни для анионов. Однако пиридиновые катионы являются сильными центрами сольватации по ион-дипольному механизму. Пиридиновые заряды являются поляризующими центрами (отрицательный индукционный эффект, $-I$) для порфириновых $N-H$ -связей реакционного центра H_2N_4 и для четырех $-COOH$ -групп (соединения **II–IV**), в особенности. Исходя из этих положений будут обсуждены экспериментальные данные. Вследствие наличия многочисленных центров сольватации порфирин-комплексоны растворяются в воде, что необычно для порфиринов.

Таблица 1. Изменение энтальпии при растворении тетра(пиридиний-4-N-) порфиринов в воде при 298.15 К

Порфирин	$m \times 10^4$, моль/кг	$\Delta_{sol}H^\circ$, кДж/моль
II	1.3796–1.8298	57.9 ± 2.3
III	0.795–2.75	76.2 ± 3.6
IV	0.7120–1.4281	22.1 ± 1.2
V	0.5655–0.9542	118.9 ± 3.2

Энтальпии растворения порфирин-комплексонов в воде

Порфирин-комплексоны (**II–V**) растворяются в воде с большим эндоэффектом (табл. 1), который минимален у полного этилового эфира порфирин-комплексона **IV** и составляет 22.1 кДж/моль. У неэтерифицированного порфирин-комплексона с четырьмя $N^+(Cl^-)-CH_2COOH$ он равен уже 57.9 кДж/моль. Разницу почти в 35 кДж следует, как мы полагаем, отнести к намного более прочной кристаллической решетке $-COOH$ производного, т.е. комплексона. Замещение $-COOH$ -групп на $-COOC_2H_5$, естественно, резко уменьшает энтальпию кристаллической решетки из-за ее разрушения остатками C_2H_5 , а вместе с ней и эндотермичность $\Delta_{sol}H^\circ$. При этом сильная гидратация четырех $COOH$ по сравнению с четырьмя $COOC_2H_5$ не компенсирует разницы в энергиях решетки комплексона **II** и его эфира **IV**. Сравнительный анализ энергетики растворения **II** и **IV** не осложняется присутствием в решетке противоиона. В обоих случаях это Cl^- . Замещение Cl^- на Bg^- (переход от **II** к **III**) повышает эндотермичность на 18 кДж/моль. Можно полагать, что различие обусловлено не ростом прочности кристаллической решетки **III** по сравнению с **II**, а разницей в энергии гидратации Cl^- и Bg^- [9].

Максимальная эндотермичность растворения наблюдается у **V** вследствие исчезновения четырех $COOH$ -групп. При ионизированном атоме азота появляется гидрофобный некрупный алкил $-CH_3$. Вместо Cl^- и Bg^- появляется наиболее слабо гидратируемый I^- . Следствием этого является упрочнение кристаллической решетки **V** по сравнению с **II** и **III** и сильное понижение гидратации $N^+-CH_3(I^-)$.

Комментируя данные табл. 1, следует особо подчеркнуть, что при выбранных концентрациях раствора в интервале $10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$ моль/кг изменение энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H^m$) в пределах погрешности эксперимента не зависит от концентрации порфирина. Это обстоятельство позволя-

Таблица 2. Положение (λ , нм) и интенсивность ($I_{g\epsilon}$) полос в ЭСП тетра(пиридиний-4-N-)порфинов и их комплексов в водном растворе

Порфирин	$\lambda_1/I_{g\epsilon}$	$\lambda_2/I_{g\epsilon}$	$\lambda_3/I_{g\epsilon}$	$\lambda_4/I_{g\epsilon}$	$\lambda_{\text{Сопе}}/I_{g\epsilon}$
Мезо-тетрапиридил-порфин I в CHCl_3	643/3.43	589/3.82	546/3.79	514/4.30	417/5.62
(II)	640/3.31	585/3.85	554/3.80	518/4.21	422
(III)	642/3.81	585/4.32	554/4.31	519/4.72	422
(IV)	642/3.42	586/3.76	554/3.77	519/4.07	423
(V)	641/3.33	585/3.92	554/3.86	518/4.28	421
Cu-II	585	–	549	–	–
Zn-II	606	–	564	–	–

ет принять за стандартное $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ среднее значение из $\Delta_{\text{sol}}H^m$, полученных в этом интервале концентраций.

Энтальпии комплексообразования порфириновых комплексов с ацетатами меди и цинка

Имеются существенные препятствия для калориметрического исследования реакций порфиринов с солями металлов в большинстве растворителей вследствие низкой растворимости или порфиринов или солей металлов. Изучаемые нами соединения удобны для этой цели, поскольку растворимы в воде, в которой хорошо растворяются большинство солей металлов. По ЭСП (табл. 2) изучаемых порфиринов установлено, что реакция ацетатов меди и цинка с порфириновыми комплексами проходит быстро, уже в процессе смешения их растворов, что благоприятно для измерения теп-

лот комплексообразования. Реакция образования металлопорфина описывается уравнением:



и сопровождается изменением электронных спектров поглощения (рис. 1, 2).

Спектр H_2P II отличается от этио-типа (интенсивность полос $\text{I} < \text{II} < \text{III} < \text{IV}$) спектра тетрафенилпорфина (формула VI) тем, что чередование интенсивности полос ($\text{I} < \text{II} < \text{III} < \text{IV}$) отвечает фило-типу спектра, характерному для простейшего порфирина – порфина. Комплексообразование приводит к двухполосному спектру. Вследствие роста симметрии с D_{2h} до D_{4h} и увеличения жесткости макроциклического хромофора в спектре Cu-II исчезают полосы электронно-колебательных переходов (II и IV – полосы при 585 и 518 нм), а полосы лиганда $\lambda_1 = 640$ нм и $\lambda_3 = 551$ нм (табл. 2) сдвигаются гипсохромно и сливаются в одну полосу поглощения при 549 нм и ее очень слабый колебательный спутник с $\lambda = 585$ нм (рис. 2).

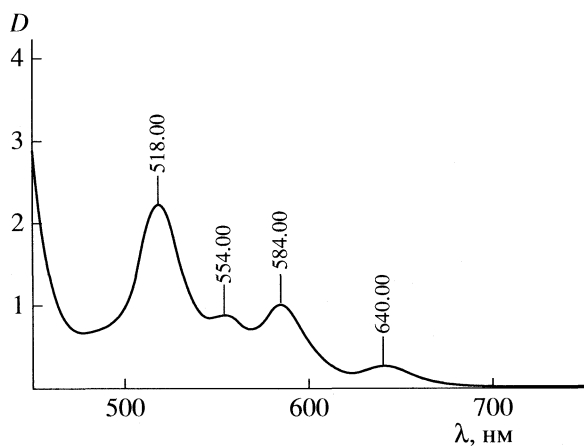


Рис. 1. ЭСП II в воде; D – оптическая плотность раствора.

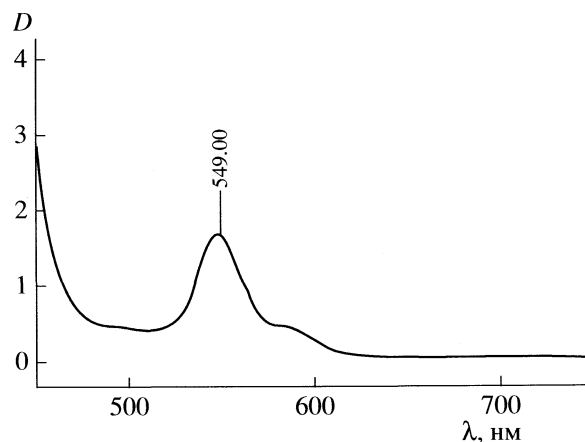


Рис. 2. ЭСП комплекса Cu^{2+} с порфирином II.

Таблица 3. Изменение энтальпии комплексообразования ацетата меди и цинка с производными тетрапиридилпорфина в воде при 298.15 К

$c_{\text{соли}} \times 10^3$, моль/кг	$c_{\text{H}_2\text{P}} \times 10^5$, моль/кг	$-\Delta H^k$, кДж/моль	$c_{\text{соли}} \times 10^3$, моль/кг	$c_{\text{H}_2\text{P}} \times 10^5$, моль/кг	$-\Delta H^k$, кДж/моль
CuAc₂ + H₂P (II)			ZnAc₂ + H₂P (II)		
1.17	9.295	108.87	1.02	7.942	7.87
	9.109	106.62		8.151	7.01
	9.011	106.15		8.755	7.11
		(107 ± 1)			(7.48 ± 0.39)
5.13	8.225	138.80	5.43	9.828	8.800
	8.879	138.94		8.981	10.00
	8.232	127.24		8.135	9.62
		(135 ± 6)			(9.4 ± 0.6)
9.99	8.417	157.56	10.16	8.983	18.9
	7.921	154.60		8.709	18.3
		(156 ± 1.5)			(18.6 ± 0.3)
CuAc₂ + H₂P (III)			ZnAc₂ + H₂P (III)		
0.98	9.690	56.9	1.02	6.565	5.49
	7.500	47.0		6.905	5.89
	8.360	51.3		7.877	5.36
		(52 ± 3)			(5.6 ± 0.5)
5.35	7.840	67.4	5.43	7.385	3.68
	9.380	66.6		6.503	3.01
	9.690	70.9		7.089	3.52
		(68 ± 2)			(3.4 ± 0.3)
8.54	8.607	75.3	10.16	7.514	12.28
	9.100	75.6		7.130	12.58
	7.630	75.1		7.026	11.26
		(75.3 ± 0.3)			(12.0 ± 0.7)
CuAc₂ + H₂P (IV)			ZnAc₂ + H₂P (IV)		
1.17	10.336	67.83	1.02	9.173	18.32
	7.600	58.68		8.273	10.56
	7.120	59.21		7.815	12.00
		(62 ± 5)			(13.6 ± 3.9)
5.03	7.899	74.86	5.06	9.094	12.70
	8.463	73.82		7.579	10.80
	7.460	73.54		7.767	7.08
		(73.6 ± 0.2)			(10.2 ± 2.8)
11.05	8.499	94.32	10.03	7.921	4.90
	9.264	92.04		7.443	8.08
	8.533	95.82		7.345	6.32
		(94 ± 1.9)			(6.4 ± 1.7)

Примечание. В скобках приведены средние значения.

Таблица 4. Величины отрицательных логарифмов констант ступенчатой диссоциации **I** и **II** при 25°C (pK_i)

Процесс	<i>i</i>	I	II
$H_4P \longleftrightarrow H_3P^- + H^+$	1	2.41 ± 0.25	3.25 ± 0.26
$H_3P^- \longleftrightarrow H_2P^{2-} + H^+$	2	5.24 ± 0.32	5.34 ± 0.33
$H_2P^{2-} \longleftrightarrow HP^{3-} + H^+$	3	7.89 ± 0.44	8.26 ± 0.36
$HP^{3-} \longleftrightarrow P^{4-} + H^+$	4	8.94 ± 0.46	9.02 ± 0.53

Таблица 5. Процессы термоокислительной деструкции производных тетрапиридилпорфина H_2PR_4

Порфирин	I стадия + II стадия		
	$t_{\text{эндо}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$	Δ^T/Δ^9
II	200	261	38.92/37.42
III	200	250	47.31/45.86
IV	195	227	44.21/40.35
V	200	260	47.84/48.23

Обозначения: Δ^T и Δ^9 – теоретическое и экспериментальное значения убыли массы образца на отдельных стадиях (%).

Положение полос поглощения у комплекса $Zn-II$ находится при 564 и 606 нм соответственно. Следовательно, спектральный критерий прочности комплексов [8] соблюдается и для порфириновых комплексов – тетра(пиридиний-4-N-) порфиринов. Полоса поглощения более прочного комплекса Cu^{2+} расположена намного гипсохромней Zn^{2+} .

Калориметрические измерения энтальпий комплексообразования (ΔH^k) проводили при трех концентрациях соли реагента и постоянной концентрации порфиринов (10^{-4} моль/кг). Результаты для двух солей ($ZnAc_2$, $CuAc_2$) и трех порфиринов приведены в табл. 3. Из экспериментальных данных следует, что Cu -порфирины образуются с высокими экзоэффектами от -156 до -52 кДж/моль в зависимости от природы порфиринового комплекса на основе тетрапиридилпорфина и противоиона (Cl^- , Br^- , I^-). В отличие от меди цинковые комплексы образуются практически с очень небольшим экзоэффектом, в среднем от -14 до -10 кДж/моль. Основной причиной этих различий является, по-видимому, благоприятная электронная структура $3d^9$ иона Cu^{2+} , позволяющая без энергосатрат соответствовать порфириновому лиганду. При образовании прочных комплексов CuP возникают dsp^2 -гибридные связи $Cu-N$, а неспаренный $d_{z^2}^1$ -электрон делокализуется по π -системе порфиринового макроцикла.

Цинк имеет стабильную $3d^{10}$ -орбиталь и может использовать для образования четырех $Zn-N$ -связей в плоскости XY свои вакантные $4sp^2$ - и $4d_{x^2-y^2}$ -орбитали. При этом образуются менее устойчивые внешнеорбитальные комплексы ZnP [10].

Из сравнения данных, полученных для лигандов **II** и **III** (табл. 2), видно, что $CuP^{4+}(Cl^-)_4$ и $CuP^{4+}(Br^-)_4$ отличаются по энергии комплексообразования на 68 кДж/моль. Реакция (2) образования CuP необратима, а в качестве сольватосольваты выступают гидраты $[Cu(CH_3COO)_2(H_2O)_m]$, $[Cu(CH_3COO)(H_2O)_{m+1}]^+$, и в меньшей степени $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. В зависимости от концентрации ацетата меди в координацию вступают различные формы сольвата комплексов. С этим может быть связана зависимость ΔH^k от концентрации ацетата меди [11]. Для реакции образования ZnP с порфиринами **II-IV** концентрационная зависимость ΔH^k меньше, чем для CuP , что обусловлено меньшей устойчивостью $Zn(CH_3COO)_2$ и преобладанием в реакционной среде гидратов $Zn(H_2O)_6^{2+}$.

В реакции комплексообразования порфиринов под влиянием силового поля катиона удаляются два протона лиганда. Следовательно, реакция (3) является одновременно сложным процессом комплексообразования, который сопровождается кислотно-основным взаимодействием, поэтому данные, приведенные в табл. 3, характеризуют “брутто” эффект изменения энтальпии в реакции (3).

Кислотные свойства порфириновых комплексов

Нами изучены кислотные свойства порфириновых комплексов **II** и **III** в реакции титрования гидроксидом натрия в водном растворе (табл. 4). Можно было бы предположить и, по-видимому, это соответствует истине, что все четыре $\geq N-CH_2COOH$ -группировки этих порфиринов эквивалентны по способности отщеплять H^+ в растворе и, вследствие очень сильных протонакцепторных свойств пиридиний-катиона $=\overset{+}{N}-$, они по силе соответствуют галогенпроизводным уксусной кислоты ΓCH_2COOH , $\Gamma_2 CHCOOH$ и даже $\Gamma_3 CHCOOH$. Поскольку электроакцепторное поле четырех групп $=N^+<$ распространяется и на реакционный центр H_2N_4 тетрапиридинийпорфина, то следует ожидать значительного снижения основных свойств третичных атомов азота ($=N-$) и сильного роста кислотных свойств $N-H$ -групп. Литературные данные [12] это положение подтверждают. Следовательно, в процессе титрования водных растворов порфириновых комплексов **II** и **III** первоначально будет происходить изменение рН за счет ионизации четырех $\geq N-CH_2COOH$ -групп,

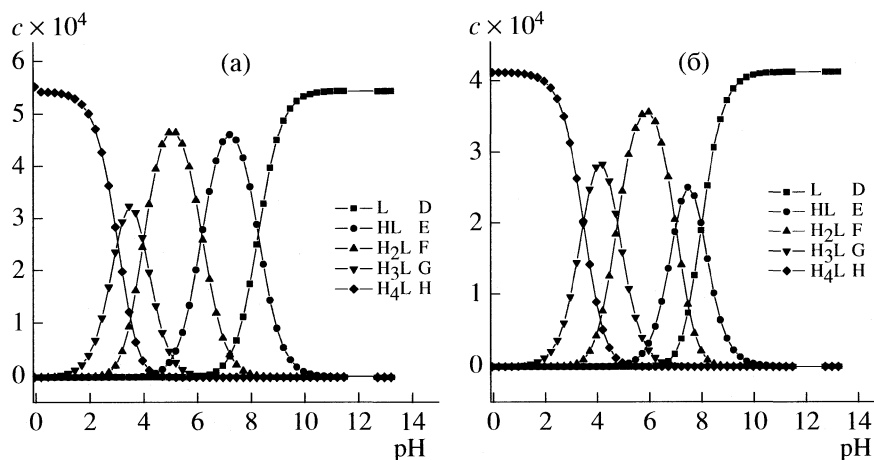


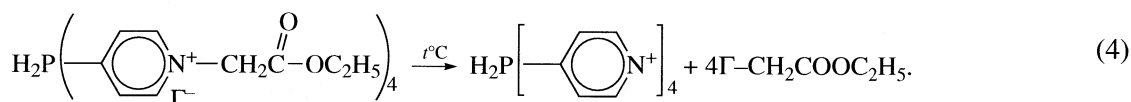
Рис. 3. Диаграммы равновесий порфиринов II (а) и III (б) в водном растворе.

которые, вероятно, могут в заметной степени протонировать или образовывать водородную связь с третичными атомами порфирина. Однако вследствие сильного понижения основности =N-атомов реакционного центра H₂N₄ вышеуказанное взаимодействие должно быть слабым. Нет сомнения в том, что в II и III все карбоксильные группы эквивалентны. Тем не менее теоретическая обработка экспериментальных данных, приведенных на кривых распределения (рис. 3) анионных форм H₃P⁻, H₂P²⁻, HP³⁻ и P⁴⁻ (под P подразумевается H₂P(COO⁻)_n) с реакционным центром H₂N₄, показывает, что по мере накопления ионизированных -CH₂COO⁻-групп все кривые слились бы в одну. Возникающие N⁺-CH₂COO⁻-группы изменяют поляризацию π-системы вследствие понижения электроноакцепторного действия этой группировки в сравнении с N⁺-CH₂COOH на π-систему хромофоров молекул II и III. Понижение этого действия происходит по мере того, как нарастает число N⁺-CH₂COO⁻-групп. Конечный продукт титрования P⁴⁻ накапливается в значительной степени в интервале рН 8–10, тогда как H₃P⁻ – при рН от 2 до 4. По этой причине нам удалось рассчитать истинные константы ступенчатой ионизации (истинные – так как концентрации ионов в растворе малы) порфирин-комплексонов (II и III), представленные в табл. 4. Из этих дан-

ных следует, что разница в константах диссоциации кислых форм велика {интервал рK_s от 2.41 до 8.94 (для II) и 3.25 и 9.02 (для III)}. Протоионы Cl⁻ и Br⁻ оказывают заметное влияние на кислотную диссоциацию, так как они находятся вблизи пиридиниевого катиона =N⁺ и изменяют в не-большой степени его поляризующее действие на π-систему.

Термостабильность порфирин-комплексонов

Термическая устойчивость порфиринов структурных групп исследуется давно. Порфирин-комплексоны в этом плане не изучались. Их термоокислительная деструкция (табл. 5) проходит три стадии убыли массы при нагревании. Первая стадия эндотермическая, а две других экзотермические. На первых двух стадиях происходит потеря алкилкарбоксильных групп и порфирин приобретает растворимость в органических растворителях, теряя растворимость в воде. У порфиринов II и III это происходит в интервале температур 200–255 °С. Удаляются все четыре алкилкарбоксильные группы, что подтверждается суммарной убылью массы на двух стадиях, соответствующей расчетным данным. В результате порфирин теряет растворимость в воде и становится растворимым в органических растворителях. Наиболее вероятна реакция:



Дальнейшее термическое разложение идет по маршрутам, типичным для синтетических порфиринов группы тетрафенилпорфина [13].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Porphyrins and Phtalocyanines. ICPP-4. Rome. Italy. 2-7 July. 2006. V. 10. № 4, 5, 6. P. 203.
2. *Badea M., Marinescu D., Segal E.* // *Thermochem. Acta.* 1989. V. 149. P. 189.
3. *Березин М.Б., Березина Н.М., Семейкин А.С., Вьюгин А.И.* // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1905.
4. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
5. *Zhimin Z., Gallagher P.K.* // *J. Thermochem. Acta.* 1991. V. 186. № 2. P. 199.
6. *Choi E., Fleischer E.* // *Inorg. Chem.* 1963, V. 2. P. 94.
7. *Fleischer E., Choi E., Hambright P., Stone A.* // *Ibid.* 1964. V. 3. P. 1284.
8. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. С. 108.
9. *Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 252 с.
10. *Березин М.Б.* // Тез. докл. IX Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Плес, 2004. С. 28.
11. *Березин Б.Д., Голубчиков О.А.* Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.
12. *Hambright P., Fleischer E.* // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9. № 7. P. 1757.
13. Проблемы химии растворов и жидкофазных материалов. Иваново: ИХР РАН, 2001. С. 230.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.651: 547.97

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ И ХРОМОГЕННЫХ АГРЕГАТОВ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2009 г. Ю. А. Михеев*, Л. Н. Гусева*, Ю. А. Ершов**

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

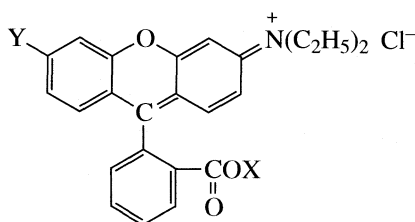
**Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

E-mail : mik@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 11.03.2008 г.

Получены УФ-спектры поглощения индивидуальных молекул родаминов В и G из образцов промышленных красителей с использованием двух методик: в одной – молекулы родамина вытесняли водой в гептановый слой из раствора красителя в спирто-гептановой смеси, во второй – их получали путем нагревания красителя, введенного в пленки триацетата целлюлозы (ТАЦ). Установлено, что индивидуальные молекулы родаминов (а именно, ионные пары “катион красителя – анион хлора”), полученные обоими способами, не поглощают видимого света. Обнаружено совпадение спектров индивидуальных молекул исследованных родаминов со спектрами так называемых псевдолейкооснований ксантеновых красителей, приведенными в литературе. Сделан вывод о том, что свойство цветности в ряду ксантеновых красителей появляется вследствие образования супрамолекулярных красителей (ТФМК) и фталоцианина меди (CuPc), в то время как индивидуальные молекулы, как и молекулы ТФМК и CuPc, не являются хромогенами.

Родамин В и родамин G – представители красителей ксантенового (КсК) ряда – образуют в воде и спирте растворы алого или малиново-красного цвета, обладающие флуоресценцией. Строение их молекул [1, 2]:



$Y = (C_2H_5)_2N$, $X = H$ для родамина В; $Y = (C_2H_5)HN$, $X = H$ для родамина G. Отметим, что этиловый эфир родамина В ($X = C_2H_5$), названный родамином 3В, образует растворы со сходной окраской. Это свидетельствует о том, что наличие карбоксильной (кислотной) группы в молекулах ксантенов не имеет принципиального значения для проявления цветности.

Как видно, молекулы КсК по своему строению имеют определенное сходство с молекулами трифенилметановых красителей (ТФМК), такими как бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый и кристаллический фиолетовый. Вместе с тем, они более плоские вследствие жесткой фиксации двух шестичленных циклов через атом кис-

лорода, в то время как в молекулах ТФМК шестичленные циклы скошены относительно друг друга под небольшим углом по типу трехлопастного пропеллера [3].

В работах [4–7] установлено, что пленки КсК и ТФМК претерпевают превращения при нагревании в парах гидразина с образованием бесцветных соединений, обладающих УФ-спектрами со сходными полосами. Эти превращения были истолкованы как следствие сходных химических реакций. В то же время оказалось, что родамины В, G, 3В, в отличие от ТФМК, образуют бесцветные пленки с теми же УФ-полосами и в отсутствие паров гидразина. Для этого достаточно простого нагревания в атмосфере гелия или сублимации в вакууме с последующей конденсацией на кварцевых пластинках. При температуре возгонки 70°C спектр сконденсировавшегося слоя родамина В близок к спектру пленки исходного красителя, полученного осаждением из спиртового раствора. В этом случае интенсивность наблюдаемой в видимой области спектра полосы значительно выше, чем интенсивность сопутствующих УФ-полос поглощения. Однако по мере повышения температуры возгонки спектр сублиматов изменяется, и при 145–160°C получаемые пленки характеризуются УФ-полосами, во много раз превосходящими по интенсивности полосу в видимой области, ответственную за окраску. В УФ-области сублимата наблюдаются три резко выраженных максимума при 235, 277 и 315–317 нм. Точно такие же полосы

характерны и для пленок, обесцвеченных при 120°C в атмосфере гелия (750 мм рт. ст.).

Важным свойством обесцвеченных таким способом пленок КсК является обратимое восстановление исходного цвета при хранении на воздухе, причем не за счет реакции с кислородом, а под влиянием влаги. Кроме того, цвет красителя восстанавливается при растворении бесцветных пленок в воде. На основании своих результатов автор [4–7] исключил возможность термического диспропорционирования молекул КсК и предположил протекание некой реакции их изомеризации. В то же время конкретная природа такой реакции, а также структура бесцветного продукта, остались не раскрытыми.

В настоящее время нам представляется, что решить вопрос о природе полученных в [4–7] бесцветных пленок родаминов можно с учетом результатов недавно опубликованных работ [8, 9]. В них установлено, что индивидуальные молекулы таких ТФМК, как бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый, метиленовый фиолетовый, а также фталоцианин меди, не имеют полос поглощения в видимой области, и что за цветность указанных красителей ответственны супрамолекулярные димерные и более крупные агрегаты, состоящие из взаимноупорядоченных молекул.

Изученные в [8] промышленные образцы CuPc содержали небольшое количество аморфной фазы, образующей бесцветные молекулярные растворы в гептане и диоксане. Та же фаза растворяется в крайне малых количествах в воде, из которой бесцветные молекулы экстрагируются пленками полимеров, таких как полиэтилен, полиамид и триацетат целлюлозы. При этом все молекулярные растворы CuPc обладают системой интенсивных электронно-колебательных полос аценового типа в УФ-диапазоне. Сходная ситуация с отсутствием полос в видимой области и наличием только УФ-полос поглощения установлена и для индивидуальных молекул ТФМК [9]. Важное следствие работы [9] – хиноидный катион (иммониевый фрагмент молекулы ТФМК), предложенный в литературе в качестве хромогена ТФМК, в действительности не является таковым, так как не поглощает света видимого диапазона. Аналогичный хиноидный катион до сих пор считается хромогеном и в случае ксантеновых красителей. Учитывая результаты [8, 9], естественно полагать, что хромогенами КсК и, в частности, родаминов В и G, служат не индивидуальные молекулы, а их супрамолекулярные и более крупные агрегаты. В таком случае полученные в работах [4–7] бесцветные пленки родаминов следу-

ет рассматривать как пленки с аморфизованной структурой, состоящей преимущественно из неупорядоченно ориентированных индивидуальных молекул.

В задачу настоящей работы входило приготовить из промышленных образцов родаминов В и G растворы индивидуальных молекул и сопоставить их оптические спектры со спектрами обесцвеченных пленок, представленными в [4–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали кристаллические порошки родамина В и родамина G – препараты марки “ч.д.а.” производства Шосткинского завода химреактивов. С целью выделения молекулярной формы родамина В порцию порошка красителя в количестве 1 мг растворяли в этаноле (2 мл) и разбавляли оптически чистым гептаном (4 мл). Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой (2 мл), которая, во-первых, снижала смешиваемость гептана со спиртом, во-вторых, усиливала экстрагируемость молекул родамина гептаном из водно-спиртового слоя за счет гидрофобных сил [10]. (Следует подчеркнуть, что хромогенные частицы изучаемых красителей не растворяются в гептане.)

Полученный бесцветный гептановый слой, содержащий молекулы родамина В, отделяли в стеклянную ампулу, разбавляли чистым гептаном и регистрировали УФ-спектры поглощения. Следует отметить, что при помещении исходного экстракта в кварцевую оптическую кювету наблюдали постепенное образование в ее пазах окрашенного (малиново-красного) осадка. Вместе с тем даже длительное хранение исходного концентрированного экстракта в стеклянной ампуле в течение 5 месяцев не приводило к значительному уменьшению интенсивности УФ-поглощения индивидуальных молекул, что свидетельствует о крайне низкой скорости их агрегации непосредственно в гептане. С целью осуществления быстрой агрегации бесцветных молекул родамина В использовали, как в случаях с молекулами CuPc и ТФМК, методику их адсорбции на полосках фильтровальной бумаги, опущенной в гептановый экстракт. При этом наблюдали быстрый процесс оседания на поверхности бумаги малиново-красных слоев красителя, не растворимого в гептане, однако полностью растворимого в спирте. Следует отметить, что для родамина G данная методика выделения молекул оказалась неэффективной.

Для других экспериментов готовили окрашенные пленки триацетата целлюлозы (ТАЦ) из совместных растворов полимера и родамина В (и G) в смешанном растворителе (9 частей хлороформа на одну часть этанола), испаряя растворитель в чашках Петри, расположенных в горизонтальной

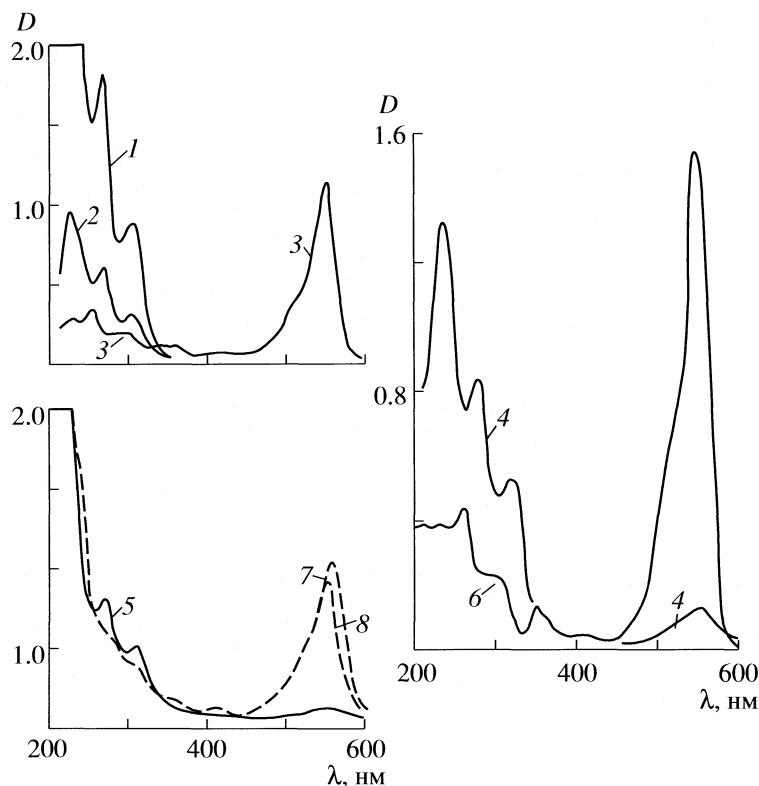


Рис. 1. Оптические спектры обесцвеченных форм родамина В в гептане (1, 2), раствора 2 после добавления 4.5 мл этанола и 0.5 мл воды (3), в сублимате (4) и пленке ТАЦ (5), а также его хромогенных форм в воде (6) и пленке ТАЦ (7, 8). Дополнительные пояснения в тексте.

плоскости. Полученные пленки (толщина 20 мкм) нагревали между слоями алюминиевой фольги при $160 \pm 7^\circ\text{C}$. Подобные термические опыты проводили и с использованием коммерческих пленок целлофана (толщина 40 мкм), предварительно абсорбировавших красители из водных растворов. Последние готовили, смешивая растворы 3.5–6.0 мг красителя в 1 мл этанола с 20 мл дистиллированной воды. В результате абсорбции красителя его концентрация в пленках превышала концентрацию в воде в ~ 100 раз.

Спектры поглощения регистрировали на приборе Specord UV-VIS и Shimadzu UVmini-1240.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства гептановых экстрактов

Оптические спектры гептановых растворов родамина В представлены на рис. 1 (кривые 1, 2 соответствуют исходному экстракту, полученному по описанной выше методике и разбавленному: 1 – в 3.5 раза, 2 – в 10 раз). Полосы поглощения этих растворов находятся в УФ-области спектра. Оптические плотности D_{max} в максимумах полос ($\lambda_{\text{max}} = 230, 270$ и 307 нм) постепенно уменьшаются с увеличением длины волны. Характерным свойством всех гептановых растворов, вклю-

чая исходный экстракт, является отсутствие у них полос поглощения в видимой области и соответственно цвета.

Для сопоставления на рис. 1 приведен оптический спектр 4 пленки родамина В, полученной в [4] путем возгонки красителя в вакууме при 145°C . По мнению автора [4], данная пленка представляет собой некий сконденсированный продукт изомеризации молекул родамина В, потерявший окраску в результате изомеризации. Он имеет полосы УФ-поглощения $\lambda_{\text{max}} = 235, 277$ и 317 нм, интенсивность которых во много раз превосходит интенсивность наблюдаемой в спектре видимой полосы с $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм, наличие которой автор [4] связывает с захваченными в небольших количествах в условиях конденсации молекулами красителя, не успевшими изомеризоваться.

Следует отметить полное качественное соответствие УФ-полос гептановых растворов (рис. 1, кривые 1, 2) и сублимированной пленки (кривая 4). Некоторое количественное отличие заключается в том, что максимумы УФ-полос сублимата смещены bathochromно на 5–10 нм относительно полос гептановых растворов. Подобное смещение –

обычное явление при переходе светопоглощающих молекул из растворов в твердое состояние [4]. Это позволяет считать, что в обоих случаях поглощают свет одинаковые хромофорные группы.

Как отмечалось, автор [4–7] обнаружил факт регенерации красителя из бесцветных пленок родаминового сублимата по восстановлению характерной для красителя видимой полосы $\lambda_{\text{max}} \sim 550$ нм при помещении пленок в пары воды или растворении в жидкой воде. На рис. 1 приведен спектр б, полученный при растворении бесцветной пленки родамина В со спектром 4 в воде [4]. Как видно, в воде происходит резкий рост интенсивности указанной полосы и снижение интенсивности УФ-полос. Аналогичная инверсия указанных полос имеет место и в случае гептановых растворов, причем ее можно осуществить двумя различными способами. Подчеркнем, что сами по себе гептановые растворы, находясь в стеклянных ампулах, остаются бесцветными длительное время (~4 месяца). Вместе с тем достаточно поместить в такой раствор полоску фильтровальной бумаги, как ее поверхность покрывается слоем красителя малиново-красного цвета. Образующийся слой красителя, не растворимый в гептане, легко растворяется в спирте.

Краситель можно регенерировать и другим путем. Например, к бесцветному гептановому раствору (3 мл) со спектром, представленным на рис. 1, кривая 2, добавили 4.5 мл этанола и 0.5 мл воды. В результате этого смесь сначала стала мутно-розовой, но через ~20 мин мутность исчезла и образовался водно-спиртовой слой, спектр которого приведен на рис. 1, кривая 3. Как видно, этот слой имеет интенсивную полосу с $\lambda_{\text{max}} = 548$ нм, а характерные для гептанового раствора УФ-полосы в нем значительно снизили свою интенсивность.

Результат с экстракцией бесцветной фракции родамина В гептаном и регенерацией красителя из гептановых растворов имеет важное значение для понимания механизма образования бесцветных форм родаминов. Действительно, экстракция бесцветной формы родамина В в опытах с гептаном осуществлялась при комнатной температуре, и условия эксперимента исключали возможность изомеризации молекул красителя. Идея такой изомеризации возникла у автора [4–7] вследствие сходства УФ-спектра бесцветных сублиматов со спектрами алкилированных по аминной группе анилиновых соединений, к каковым относятся, в частности, лейкооснования (лактоны) родаминов. Между тем, реакция образования лактона (включая образование предшествующего лактону промежуточного соединения) протекает только при использовании щелочи в очень высокой концентрации [2], что исключено в опытах с экстракцией гептаном.

Кроме того, как известно, лактоны – промежуточные соединения при синтезе ксантеновых красителей, причем они превращаются в родамины только при участии протоновых кислот [2]. В наших опытах с адсорбцией на полосках фильтровальной бумаги, погруженных в гептановые растворы, краситель родамин В регенерировал в отсутствие кислот. При этом краситель, молекулы которого несут на себе карбоксильные группы, не превращается самопроизвольно в бесцветную форму при комнатной температуре. На основании изложенного следует заключить, что находящиеся в гептановом растворе хромофорные центры (с УФ-полосами поглощения) принадлежат индивидуальным молекулам родамина В. Адсорбция этих молекул, несущих на себе плоские хромофорные группы, как и адсорбция молекул CuPc и ТФМК [8, 9], приводит к быстрой регенерации хромогенных частиц родамина благодаря тому, что при адсорбции обеспечивается ориентационное соответствие для наслоения плоских хромофорных групп друг на друга. В то же время в жидком гептане вероятность осуществления такого ориентационного соответствия, по-видимому, низка. Не исключено, что адсорбционные процессы стимулируют регенерацию красителя и при смешении гептановых растворов с водно-спиртовой композицией, так как на начальных стадиях такой смеси образуется тонкая эмульсия с развитой поверхностью между водно-спиртовыми и гептановыми микрокаплями.

Следует отметить, что попытка повторной экстракции молекул родамина В из образцов, которые уже были подвергнуты такой экстракции, показала практическое отсутствие индивидуальных молекул в гептановом слое. Из этого следует, что исходные кристаллические образцы красителя содержат в себе ограниченное количество растворимой в гептане аморфной фазы.

Аналогичные попытки выделить индивидуальные молекулы из кристаллических образцов родамина G оказались безуспешными. Это можно объяснить либо отсутствием в них аморфной фазы, либо спецификой строения молекул. Действительно, молекулы родамина G содержат группы NHC_2H_5 , что придает им более высокую гидрофильность и способность выстраивать полимерные цепочки за счет образования между собой солевых мостиков $-\text{COONH}_2^-$. Такие цепные соли, естественно, должны обладать пониженной экстрагируемостью гептаном.

Полученные в [4] УФ-спектры твердых бесцветных пленок сублиматов родаминов В, 3В и G практически совпадают со спектрами гептанового экстракта родамина В. На этом основании можно заключить, что пленки сублиматов представляли собой аморфизованное состояние красителей. При этом присутствующие в их спектрах

мало интенсивные полосы в видимой области при 550 нм принадлежали микроагрегатам, в которых молекулы были упакованы по типу кристаллов, а сами агрегаты образовывались в небольших количествах при конденсации бесцветных молекул родаминов из паровой фазы.

Таким образом, подтверждается сделанный ранее вывод [9] о нехромогенности хиноидного иммониевого фрагмента, присутствующего как в молекулах КсК, так и в молекулах ТФМК. При этом наличие у индивидуальных молекул КсК и ТФМК только УФ-полос поглощения, как у молекул лейкооснований и лейкокарбинолов, обусловлено тем, что и те, и другие включают анилиновые структуры с алкилзамещенными аминогруппами.

Свойства пленок ТАЦ, содержащих красители

Спектр пленки ТАЦ с родамином В, полученной из совместного раствора путем испарения растворителя (растворитель – смесь хлороформа с этанолом в соотношении 9:1), представлен на рис. 1, кривая 7. В данном случае максимум полосы в видимой области (557 нм) смещен bathochromно относительно значения 548 нм, характерного для раствора красителя в водно-спиртовой смеси (рис. 1, кривая 3). Нагревание данной пленки при 160°C в течение 30 мин, осуществленное без вакуумирования, вызывает ее практически полное обесцвечивание (рис. 1, кривая 5). Это связано с исчезновением полосы с $\lambda_{\max} = 557$ нм, которое сочетается с заметным ростом двух УФ-полос, принадлежащих индивидуальным молекулам (наиболее коротковолновая УФ-полоса с $\lambda_{\max} = 230\text{--}235$ нм в данном случае маскируется собственным УФ-поглощением пленки ТАЦ).

Содержащая родамин В пленка ТАЦ, обесцвеченная в результате нагревания, не изменяет своего спектра (рис. 1, кривая 5) в течение недели. Между тем, при погружении в воду ее спектр быстро трансформируется с практически полным восстановлением видимой полосы красителя и нивелированием УФ-полос (рис. 1, кривая 8). Характерно, что значение $\lambda_{\max} = 548$ у погруженной в воду пленки соответствует полученному для водно-спиртового раствора красителя, тогда как для сухой пленки $\lambda_{\max} = 557$ нм. Это можно рассматривать как свидетельство того, что хромогенные частицы родамина В у помещенной в воду пленки находятся внутри водяных нанок капель, образовавшихся в результате абсорбции воды.

Весьма интересно, что десорбция воды из мокрой пленки в ходе ее высыхания на воздухе при $T_{\text{комн}}$ вновь приводит к ее полному обесцвечиванию и восстановлению спектра прогретой сухой пленки (рис. 1, кривая 5). Повторное погружение высохшей пленки в воду вновь вызывает появле-

ние спектра 8, характерного для хромогенных частиц. Как оказалось, осуществление нескольких подобных циклов не приводит к вымыванию хромогенных частиц из пленки. Наблюдаемая картина спектральных трансформаций при $T_{\text{комн}}$ полностью согласуется с тем, что бесцветной формой родамина В являются именно его индивидуальные молекулы. Действительно, в пленках ТАЦ отсутствуют как щелочные, так и кислотные соединения, необходимые для перевода красителя в лейкоформу и обратно с участием соответствующих промежуточных соединений.

Следует отметить, что обнаруженное при $T_{\text{комн}}$ чередование процессов обесцвечивания и окрашивания пленок свидетельствует о том, что бесцветные молекулы, образующиеся в результате диссоциации окрашенных агрегатов родамина В, остаются в полимерной матрице рядом друг с другом, не диффундируя на дальние расстояния. Только в этом случае будет наблюдаться полное восстановление частиц красителя, в качестве которых должны выступать супрамолекулярные димеры. Можно составить определенное представление о структуре димеров родамина В. Скорее всего, молекулы в них ориентированы своими плоскими хиноидными фрагментами друг к другу, тогда как фенильные кольца, несущие карбоксильные группы, развернуты в разные стороны. Стягивание двух молекул в димер не связано с образованием химических связей между ними, а обусловлено синхронизованными дисперсионными взаимодействиями, возникающими между π -системами обеих молекул и, возможно, возникновением синхронных электрических токов в этих системах.

На основании изложенного можно предположить, что образующиеся в исходных пленках при испарении растворителя хромогенные димеры стабилизируются в сухой полимерной матрице в окружении сегментов полимерных цепей, получающих определенное механическое напряжение. Это напряжение релаксирует в некоторой степени при нагревании пленки, изменяя пространственную конфигурацию полимерных цепных сегментов, формирующих ближайшее окружение димеров, и одновременно смещая молекулы красителя друг относительно друга. В результате такого смещения нарушается относительно слабая нековалентная взаимосвязь молекул в димерах, и молекулы предстают как самостоятельные (в оптическом смысле) центры с полосами поглощения в УФ-области спектра.

Погружение бесцветных пленок, содержащих в себе деформированные супрамолекулярные димеры, в воду приводит к их увлажнению и в определенной степени к пластификации с образованием вокруг димеров нанок капель воды. Находящиеся внутри нанок капель воды молекулы красителя ста-

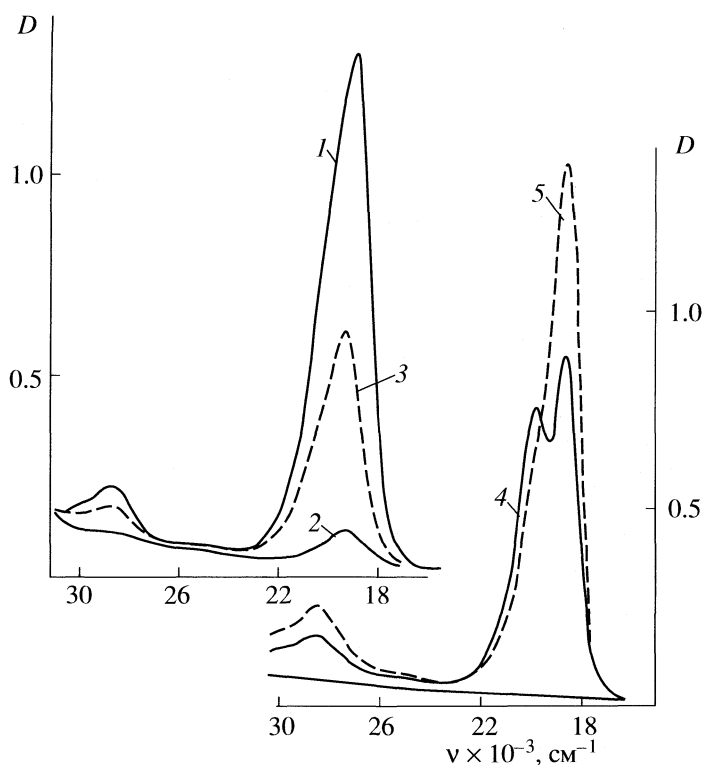


Рис. 2. Оптические спектры различных форм родамина G в пленках ТАЦ (1–3) и целлофана (4, 5); 1, 4 – до нагревания, 2, 5 – после нагревания при 160°C, 3 – после насыщения водой прогретой пленки ТАЦ со спектром 2. Дополнительные пояснения в тексте.

новятся подвижными и могут взаимодействовать между собой, что приводит к регенерации хромогенных димеров. В условиях последующего высыхания пленок восстанавливается жесткость полимерной матрицы, и цепные сегменты ближайшего окружения димеров возвращаются к тому балансу механических напряжений, который был получен при нагревании пленок. Одновременно возвращается характер взаимного смещения молекул красителя, составляющих хромогенный димер. Таким образом, учитывая нехромогенность индивидуальных молекул родамина В и хромогенность его физических димеров, можно описать наблюдаемый по спектрам специфический эффект структурной памяти, чего нельзя сделать исходя из представления о хромогенности индивидуальных молекул красителя.

Сходный эффект структурной памяти воспроизводится в определенной степени и на пленках ТАЦ, окрашенных родамином G по описанной выше методике. Так, путем нагревания (160°C) можно добиться практически полного обесцвечивания таких пленок, что представлено на рис. 2 в виде перехода от спектра 1 к спектру 2 при значительном снижении интенсивности полосы с $\lambda_{\max} = 526$ нм ($\nu_{\max} = 19000$ см⁻¹). Вместе с тем, для этого требуется несколько большая продолжительность нагревания. Кроме того, в отличие от пле-

нок с родамином В, степень восстановления оптической плотности полосы в видимой области при погружении в воду достигает лишь половины оптической плотности исходных термически обесцвеченных пленок с родамином G (рис. 2, спектр 3). Достигнутая в результате регенерации уменьшенная оптическая плотность полосы в видимой области ограничивает предел окрашивания пленок в ходе осуществления циклов “осушение – увлажнение”. Данную ситуацию можно объяснить тем, что в условиях термической диссоциации окрашенных димеров родамина G в матрице ТАЦ часть образовавшихся индивидуальных молекул родамина G получает возможность разойтись в среде полимера на такие расстояния, которые исключают возможность их последующей встречи при пластификации пленок водой, либо образуется продукт реакции между группами –COOH и NH соседних молекул КсК.

Свойства окрашенных целлофановых пленок

Рассмотренные выше результаты заставляют пересмотреть известную трактовку спектральных трансформаций, наблюдаемых при изменении концентрации хромогенных растворов ксантеновых красителей. У красителей этого типа ярко проявляются свойства, указывающие на

возникновение ассоциатов в концентрированных растворах [1, 11, 12]. Так, спектры поглощения в видимой области водных растворов деформируются при увеличении концентрации родаминов. До сих пор считается, что характерный для очень низких концентраций красителей основной максимум в видимой области принадлежит индивидуальным молекулам (мономерам). Увеличение концентрации приводит к появлению второго максимума на коротковолновом спаде основной полосы. Этот максимум приписывают димерам [1, 12]. Повышение температуры вызывает снижение нового максимума, так что форма спектра поглощения концентрированных растворов сближается с формой спектра слабых растворов. Данный спектральный эффект объясняют распадом димеров.

Теперь, имея новую информацию о том, что за цветность родаминов ответственны не их мономеры, а димеры, следует иметь в виду, что появление новой, более коротковолновой полосы в видимой области обусловлено агрегацией димеров, существующих уже при самых низких концентрациях красителей. С целью дополнительного доказательства данного утверждения провели эксперименты с использованием пленок целлофана, отличающихся от пленок ТАЦ наличием микропор, вмещающих в себя не только димеры КсК, но и более крупные хромогенные агрегаты.

На рис. 2 спектр 4 характеризует пленку целлофана, абсорбировавшую родамин G в течение 10 мин из смешанного раствора 3.5 мг красителя в 1 мл спирта с 20 мл дистиллированной воды. Как видно, в видимом диапазоне данного спектра содержится полоса красителя с $\lambda_{\max} = 535$ нм ($\nu = 18700$ см⁻¹), которую в литературе приписывают мономерам родамина G, причем на нее налагается коротковолновая полоса с $\lambda_{\max} = 505$ нм ($\nu = 19800$ см⁻¹), приписываемая димерам. Нагревание пленки со спектром 4 (рис. 2) при 160°C в течение 5 мин вызывает практически полное исчезновение полосы при 505 нм, сопровождающееся значительным ростом полосы с $\lambda_{\max} = 535$ нм (рис. 2, спектр 5). Одновременно с этим заметно растет УФ-полоса с $\lambda_{\max} = 350$ нм (28500 см⁻¹). В ходе дальнейшего нагревания интенсивность полос при 350 и 535 нм синхронно снижается.

Сходная картина спектральных изменений имеет место и у целлофановых пленок, содержащих абсорбированный родамин В. С этим красителем в начальной фазе нагревания (160°C) происходит исчезновение коротковолновой полосы в видимом диапазоне с $\lambda_{\max} = 532$ нм (приписываемой в литературе димерам), рост длинноволновой полосы с $\lambda_{\max} = 562$ нм (приписываемой мономерам) и за-

метное усиление УФ-полосы с $\lambda_{\max} = 357$ нм. (Отметим, что целлофановые пленки, в отличие от пленок ТАЦ, сильно желтеют в условиях продолжительного нагревания, однако описанная выше картина спектральных изменений фиксируется однозначно.) Таким образом, на начальной фазе нагревания целлофановых пленок происходит распад относительно крупных хромогенных агрегатов с образованием супрамолекулярных димеров, обладающих полосами при 535 нм (родамин G) и 562 нм (родамин В).

На второй фазе нагревания пленок димеры обоих красителей диссоциируют с образованием индивидуальных молекул, не обладающих поглощением в видимой области, что приводит к снижению интенсивности полос в этой области наподобие ситуации с пленками ТАЦ (рис. 1, кривые 5, 7; рис. 2, кривые 1, 2). При этом полосы в видимом и УФ-диапазоне обоих родаминов снижаются синхронно, что свидетельствует о принадлежности УФ-полос (при 350 и 357 нм) димерам данных красителей.

В заключение следует отметить, что для объяснения природы цветности изученных в настоящей работе ксантеновых красителей, а также CuPc [8] и ТФМК [9], необходимо учитывать не только свойства индивидуальных молекул этих соединений, но и свойства соответствующих супрамолекулярных агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.
2. Коган И.М. Химия красителей (синтетических). М.: ОНТИ, Главная редакция хим. литературы, 1938.
3. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987.
4. Вартамян А.Т. // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956. Т. 20. № 4. С. 448.
5. Вартамян А.Т. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 5. С. 1028.
6. Вартамян А.Т. // Там же. 1961. Т. 35. № 10. С. 2241.
7. Вартамян А.Т. // Там же. 1962. Т. 36. № 9. С. 1890.
8. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А. // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 715.
9. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Еришов Ю.А. // Там же. 2008. Т. 82. № 9. С. 1770.
10. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Еришов Ю.А. // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 1897.
11. Левшин В.Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. № 4. С. 397.
12. Левшин В.Л., Баранова Е.Г. // Там же. 1956. Т. 20. № 4. С. 421.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.193

**СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ДИССОЦИАЦИЯ РАДИКАЛА
H₃O В КЛАСТЕРАХ ВОДЫ**

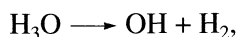
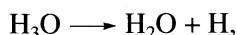
© 2009 г. С. К. Чулков, Н. Ф. Степанов, Ю. В. Новаковская

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет**E-mail: juliet@classic.chem.msu.su*

Поступила в редакцию 11.04.2008 г.

Изучены основное и возбужденные электронные состояния радикалов H₃O(H₂O)_k. Проанализирован характер локализации неспаренного электрона в системах и оценена относительная вероятность диссоциации радикалов с образованием атомарного водорода. Построены координаты реакции диссоциации и выявлены условия, при которых радикал H₃O является метастабильным. Обнаружены структуры, в которых распад H₃O оказывается спонтанным. Оценены времена жизни кластеров H₃O(H₂O)_k до отщепления атома водорода при двух начальных условиях: при вертикальном присоединении электрона к катионам H₃O⁺(H₂O)_k и после колебательного возбуждения метастабильных нейтральных систем H₃O(H₂O)_k.

Радикал H₃O имеет относительно высокий потенциал ионизации (~5.25 эВ), хотя высшая занятая молекулярная орбиталь весьма диффузна. При этом он метастабильен и распадается по одному из следующих каналов:



доминирующим среди которых (до 84%) является первый [1–6]. Потенциальный барьер на пути распада радикала очень невысок (оценивается в 2.70 [7], 2.77 [1] или 3.58 ккал/моль [2]). Разность же энергий исходной частицы H₃O и несвязанных атома водорода и молекулы воды велика и по разным оценкам составляет от 0.82 до 0.90 эВ [1, 3]. Это обеспечивает быстрый и необратимый распад свободного радикала гидроксония.

Согласно расчетам [7], комплексы H₃O(H₂O)_k с $k = 3, 6, 9$ тоже метастабильны, хотя отщепление атома водорода является менее экзотермическим процессом, а энергетический барьер на пути реакции выше. Так, различие в энергиях комплекса H₃O(H₂O)₃ и продуктов его распада H + (H₂O)₄ не превышает 9.5 ккал/моль, а барьер составляет ~7 ккал/моль. Формально это означает, что при переходе от свободного радикала гидроксония к его гидратам его термодинамическая и кинетическая устойчивость повышается: различие в энергиях кластера H₃O(H₂O)_k и продуктов его диссоциации (атомом водорода и кластером воды (H₂O)_{k+1}) уменьшается, а потенциальный барьер на пути этой реакции возрастает.

Однако, согласно экспериментальным данным [8], вероятность формирования атомарного водо-

рода при захвате электрона кластерными катионами H₃O⁺(H₂O)_k с $k = 1-3$ возрастает с увеличением числа молекул воды, что можно интерпретировать как снижение устойчивости соответствующих радикалов с ростом k . Но выход атомарного водорода должен зависеть от двух факторов: 1) вероятности формирования кластеров H₃O(H₂O)_k в различных электронных состояниях и 2) вероятности их последующего распада.

Для решения вопроса, есть ли действительно противоречие между данными экспериментов и результатами теоретических расчетов, нами было проведено комплексное исследование стационарных и динамических характеристик кластеров H₃O(H₂O)_k и вероятных параметров процесса их формирования в результате присоединения электрона к катионам гидроксония. Данная работа посвящена оценке второго из указанных выше факторов, а именно анализу устойчивости аквакомплексов H₃O(H₂O)_k в зависимости от числа молекул воды в сольватной сфере ($k = 1-6$ и 19) в различных электронных состояниях.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

В рамках стационарного подхода были определены вероятные пути распада нейтральных систем с образованием атомарного водорода, а в динамических расчетах оценено время жизни частиц H₃O(H₂O)_k. Начальная геометрия систем отвечала или была близка к устойчивой конфигурации катиона H₃O⁺(H₂O)_k, поскольку мы предполагали, что нейтральный радикал гидроксония появляется в результате присоединения электрона к соответствующему катиону. При этом в динамическом процессе на ядерных степенях свобо-

ды системы появлялась энергия, приблизительно равная потенциалу ионизации нейтральной системы в данном электронном состоянии.

Квантово-химическая задача определения устойчивых конфигураций катионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ и нейтральных кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ была решена с использованием теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка с функциями нулевого приближения, построенными соответственно ограниченным (RMP2) и неограниченным (UMP2) методом Хартри–Фока. Такой подход применим, поскольку, согласно нашим предварительным расчетам и независимым литературным данным, однодетерминантная функция является хорошей аппроксимацией электронной волновой функции и нейтральных, и заряженных кластеров гидроксония и молекул воды. Такое одноконfigurационное приближение позволяет достаточно хорошо воспроизвести кривизну соответствующих поверхностей потенциальной энергии не только вблизи точек минимума. Согласно нашим расчетам, высота потенциального барьера на пути распада индивидуального радикала H_3O с отщеплением атома водорода составляет 3.1 ккал/моль. Эта оценка хорошо согласуется с величиной 2.7 ккал/моль, полученной [7] методом CASPT2, т.е. во втором порядке многоконfigurационной теории возмущений на функциях многоконfigurационного метода самосогласованного поля.

При определении устойчивых или метастабильных структур, а также неустойчивых переходных конфигураций в основном электронном состоянии интересующих систем был использован двухэкспонентный базис атомных орбиталей гауссова типа 6-31G, расширенный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах: 6-31++G(1d,1p).

Вертикальные спектры электронных состояний нейтральных кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ и продуктов их распада (удаленных друг от друга кластера $(\text{H}_2\text{O})_{k+1}$ и атома водорода) рассчитаны методом многоконfigurационного самосогласованного поля с активным пространством, образованным распределением одного электрона по 45 низшим вакантным орбиталам (большее число орбиталей не использовали в силу их ничтожно малой заселенности, препятствовавшей сходимости процедуры самосогласования решения).

Базисный набор, использованный при расчетах возбужденных электронных состояний, представлял собой корреляционно-согласованный двухэкспонентный базис атомных орбиталей валентного типа, дополненный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах, *d*-aug-cc-pVDZ. Такого расширения базиса требовало описание возбужденных состояний как связанных систем $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ с очень диффузным распределением электронной плотности, так и продуктов их рас-

пада, прежде всего атома водорода, связь которого с остальной молекулярной системой постепенно ослабевает по мере продвижения по координате распада.

Для изучения динамики распада аквакомплексов гидроксония был использован метод классической динамики в приближении Борна–Оппенгеймера. Решение электронной задачи (т.е. расчет потенциала и его производных в каждой точке динамической траектории) было выполнено по теории возмущений (UMP2). Для того, чтобы гарантировать выполнение закона сохранения энергии, классические траектории были построены с шагом по времени 0.05 фс.

Для каждой кластерной системы было построено несколько траекторий, различающихся начальными условиями. Начальные структуры кластеров были выбраны после предварительных расчетов, в которых катионам $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ сообщалась энергия, равная энергии их нулевых колебаний, и дополнительно возбуждались те низкочастотные колебания, чьи характеристические температуры не превышали 100 и 290 К. Из возможных конфигураций кластера выбирали те, которые наиболее часто возникали в ходе 500 фс-эволюции. Практически все выбранные структуры были близки к равновесным конфигурациям кластеров и различались в основном мгновенными векторами скорости ядер и положением моستиковых протонов.

Эти конфигурации использовали как стартовые в молекулярно-динамическом моделировании реорганизации соответствующих кластеров после вертикального присоединения к ним электрона. При этом предполагали, что присоединение электрона к катиону “мгновенно” переводит систему в другое электронное состояние, так что состояние движения ядер в новом электронном состоянии в начальный момент времени то же, что было в катионе в момент перед захватом электрона. Соответственно, начальные скорости ядер были такими же, как у соответствующих катионов.

Для сравнения была выполнена серия расчетов, в которых в начальный момент времени устойчивой структуре нейтрального кластера $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ сообщали дополнительную (к энергии нулевых колебаний) энергию возбуждения, причем распределяли эту энергию по модам, которые, согласно предварительным стационарным расчетам, определяют путь распада системы с отщеплением атома водорода. Характерные времена распада нейтральных систем, полученных двумя разными способами (присоединением электрона к катиону или колебательным возбуждением нейтрального кластера), определяли как время, требующееся для удаления атома водорода от его “родного” ядра кислорода на расстояние 1.6 Å.

Таблица 1. Средние межъядерные расстояния $\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\min}$ и $\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\max}$ в центральной частице H_3O в зависимости от числа внешних молекул воды, координированных данным протоном, и эффективный радиус первой сольватной сферы $r(\text{H}\dots\text{O})$ при различном числе молекул k в аквакомплексе катиона и радикала гидроксония (Å)

r	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$	$k = 6$	$k = 19$
катион								
$\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\min}$	0.980	0.971	0.969	–	1.002	0.997	–	1.015
$\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\max}$	–	“1.193”	1.035	1.010	1.044	1.028	1.018	1.079
$r(\text{H}\dots\text{O})$	–	“1.193”	1.454	1.549	1.540	1.528	1.515	1.512
радикал								
$\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\min}$	1.020	1.014	0.976	–	1.013	1.024	–	1.024
$\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\max}$	–	1.032	1.059	1.021	1.026	1.025	1.025	1.070
$r(\text{H}\dots\text{O})$	–	1.558	1.435	1.559	1.561	1.523	1.509	1.523

Обозначения: $\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\min}$ и $\langle r(\text{O}-\text{H}) \rangle_{\max}$ – расстояния между ядром кислорода и теми ядрами водорода частицы H_3O , которые координируют соответственно наименьшее и наибольшее число молекул воды. В первом случае это протоны, которые свободны при $k = 1$ и 2 или координируют только одну молекулу при $k = 4$ и 5. Во втором случае это те протоны, которые координируют одну молекулу при $k = 1, \dots, 3$ и димер при $k = 4, \dots, 6$.

Все расчеты выполняли с использованием программного пакета GAMESS [9] и его модифицированного варианта PC GAMESS [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение комплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$

Имеющаяся к настоящему времени в литературе информация о строении небольших аквакомплексов иона гидроксония достаточно обширна и вполне надежна [11–29]. Однако расчеты в различных приближениях и с разными базисными наборами дают немного различающиеся оценки энергий диссоциации систем и их геометрических параметров. Поэтому, не обсуждая детально ядерно-электронное строение иона гидроксония, сольватированного небольшим числом молекул воды, приведем лишь те характеристики катио-

нов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$, которые важны для определения начальных условий реакции присоединения электрона к этим ионам.

При небольшом числе (до шести) молекулы воды не образуют между собой водородных связей в пределах каждой сольватной оболочки иона H_3O^+ . Поэтому такие кластеры можно рассматривать как ион гидроксония, в котором каждый из протонов координирует либо одну молекулу воды, либо димер (рис. 1). При зарождении второй сольватной оболочки ($k > 3$) эффективный радиус первой сольватной сферы (оцениваемый по средней длине водородной связи $r(\text{H}\dots\text{O})$ между ионом гидроксония и ближайшими к нему молекулами воды) уменьшается (табл. 1). Расстояния O–H в ионе гидроксония тоже уменьшаются при увеличении числа молекул воды в каждой сольватной сфере (табл. 1).

Конфигурации кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ при $k = 1$ –6, 19 (рис. 2) в целом похожи на структуры $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$, но межъядерные расстояния во фрагменте H_3O больше на 0.005–0.010 Å. При этом однако до тех пор, пока не сформирована полностью вторая сольватная оболочка радикала, средние расстояния между ядрами кислорода в этой оболочке заметно меньше, чем в катионе (табл. 1). Обусловлено это особенностями распределения электронной плотности в радикалах.

Заряд молекул воды, наиболее удаленных от H_3O , отрицателен, и уже в гексааквакомплексе суммарный заряд периферийных молекул составляет –0.65 а.е. (в схеме Левдина). Эти внешние молекулы структуры фактически локализуют “неспаренный электрон”: свободные OH-группы нескольких молекул, непосредственно вовлеченных в его первую сольватную сферу, направлены

Таблица 2. Суммарный вклад атомных функций, центрированных на частице H_3O ($\Phi = \sum_i |C_i|^2$) и молекулах воды

первой ($\Phi_1 = \sum_i^{(\text{H}_2\text{O})_{(1)}} |C_i|^2$) и второй ($\Phi_2 = \sum_i^{(\text{H}_2\text{O})_{(2)}} |C_i|^2$) ее сольватных сфер в аквакомплексах радикала гидроксония $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ в зависимости от числа молекул воды k

Φ_i	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$	$k = 6$
Φ	0.111	0.091	0.010	0.051	0.014	0.002
Φ_1	0.889	0.909	0.990	0.902	0.405	0.047
Φ_2	–	–	–	0.047	0.581	0.951

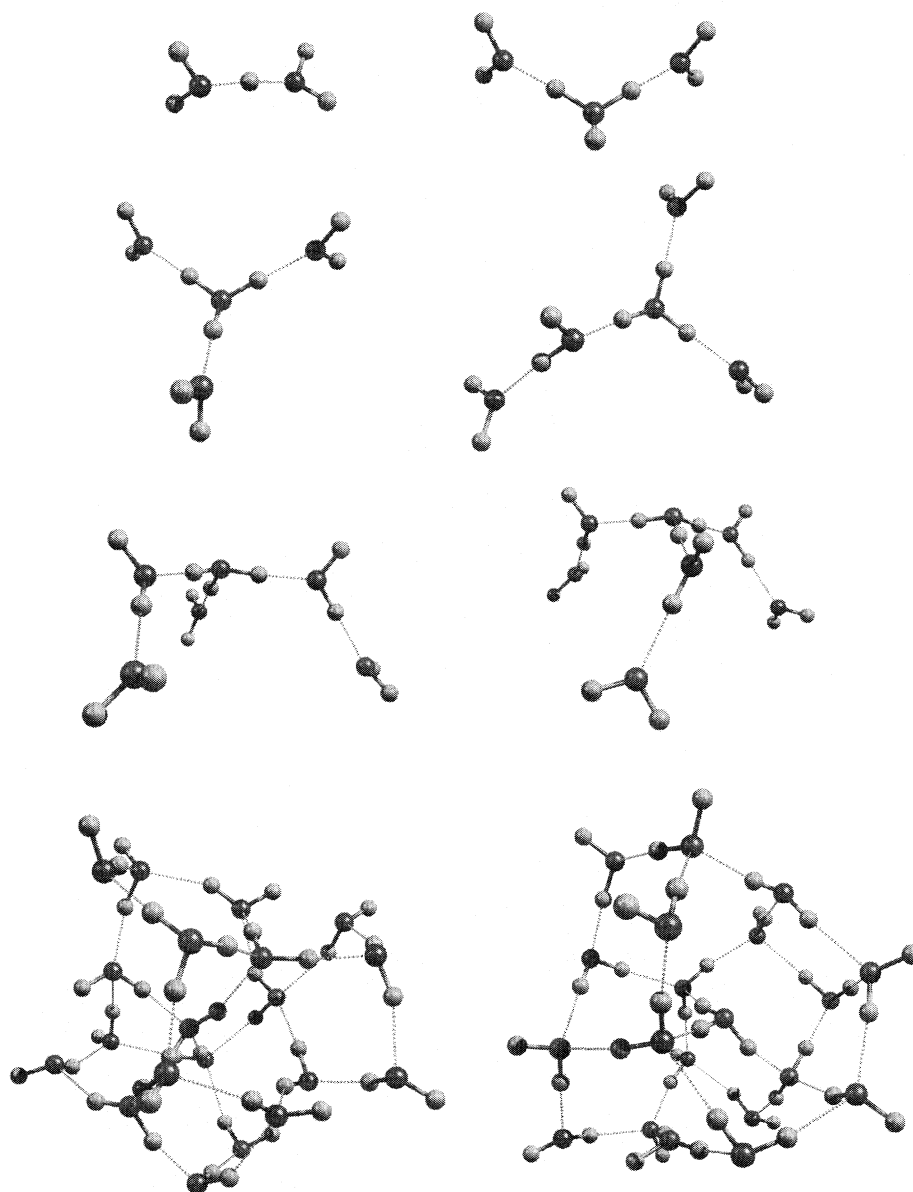


Рис.1. Конфигурации кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k^+$ с $k = 1-6$ и 19. В структуре $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{19}^+$ возможно как внутреннее, так и поверхностное расположение фрагмента H_3O .

внутри области максимальной электронной плотности. Это четко иллюстрирует структура комплекса $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{19}$ (рис. 2).

Указанная особенность электронного строения комплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ проявляется и в разложении высшей занятой (натуральной) молекулярной орбитали (ВЗМО), а точнее, в его изменении с увеличением числа молекул воды. В табл. 2 представлены суммарные веса атомных функций, центрированных соответственно на частице H_3O и на молекулах ее первой и второй сольватных сфер, в разложении ВЗМО этих комплексов. Во всех случаях основной вклад (90% и более) вносят

функции, центрированные на ядрах молекул воды, причем с увеличением числа молекул их роль в локализации неспаренного электрона системы неуклонно возрастает, а наиболее четко она проявляется, когда очередная сольватная сфера оказывается полностью или наполовину сформированной. При этом суммарный вес внешних молекул комплекса в разложении ВЗМО приближается к 1 (99% в кластере $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3$ и 95% в кластере $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6$). В комплексе же $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{19}$ основной вклад в разложение ВЗМО вносят атомные орбитали, центрированные на ядрах трех молекул во-

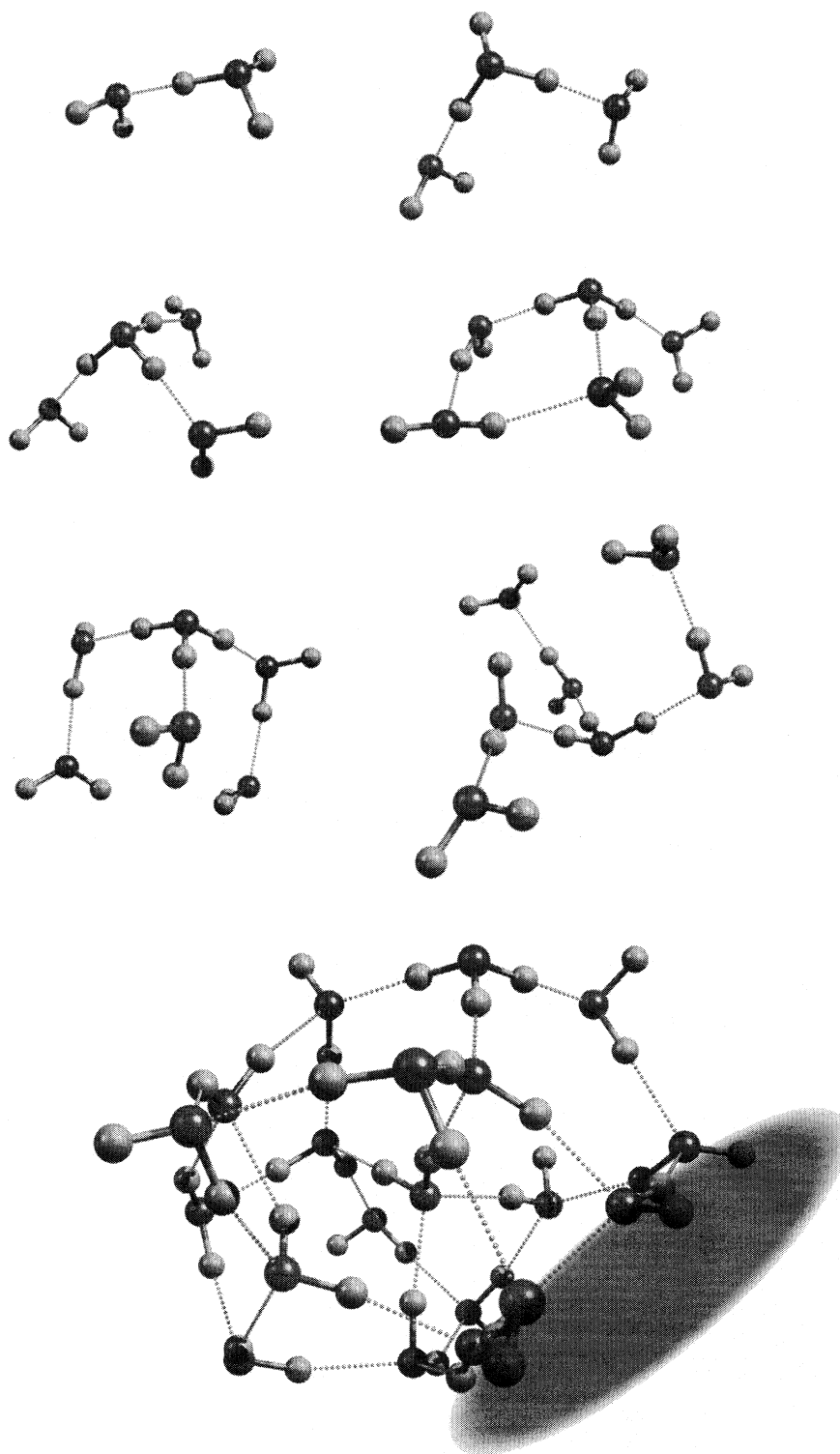


Рис. 2. Конфигурации кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ с $k = 1-6$ и 19. В структуре $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{19}$ затенены атомы водорода, в области которых локализован неспаренный электрон.

ды, свободные OH-группы которых как бы “смотрят друг на друга” (на рис. 2 они затенены).

Итак, основные различия оптимальных структур катионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ и радикалов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ – в

межъядерных расстояниях O–H во фрагменте H_3O и в ориентации наиболее удаленных от H_3O молекул воды. Большие расстояния O–H в нейтральных структурах означают, что при присоединении

Таблица 3. Сродство к электрону (эВ) катионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ в зависимости от числа молекул воды k в кластере

k	A_a	k	A_a
0	5.25	4	3.05
1	4.06	5	2.97
2	3.43	6	2.90
3	3.08	19	2.10

электрона к катиону $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ должна возникать сила, действующая на протоны гидроксония и направленная в сторону ядер кислорода соседних молекул воды. Амплитуда движения каждого протона и вероятность его миграции к соседней молекуле зависят от кривизны поверхности потенциальной энергии и высоты потенциального барьера на соответствующем пути.

Относительные вероятности реализации различных путей определены характером распределения плотности ВЗМО. В наиболее симметричных структурах $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ перемещения любого из трех протонов гидроксония эквивалентны. В несимметричных же структурах предпочтительным должно быть перемещение того протона фрагмента H_3O , путь которого до области локализации ВЗМО (где и образуется атом водорода) является наиболее коротким.

Электронные состояния комплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$

Адиабатическое сродство к электрону (A_a) катионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ определено двумя составляющими: непосредственно энергией присоединения

электрона (при неизменной ядерной конфигурации) и энергией релаксации ядерной подсистемы. Как мы видели, конфигурации нейтральных и положительно заряженных аквакомплексов гидроксония в целом похожи. В основном изменяется трехгранный угол при ядре кислорода во фрагменте H_3O и соответственно расстояние между ближайшими к гидроксонию молекулами воды, причем по мере увеличения числа молекул структурные изменения оказываются все меньше. Величины A_a , которые, таким образом, определены в основном вертикальными энергиями присоединения электрона, уменьшаются с увеличением k (табл. 3).

В энергетическом интервале до адиабатического потенциала ионизации нейтральных кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ расположено большое число их возбужденных электронных состояний. Вертикальные спектры радикалов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ с $k = 0-3$ и 6, включающие их низшие 13 возбужденных состояний, приведены в табл. 4.

Рассчитанный нами спектр состояний индивидуального радикала в целом близок и по энергиям, и по отнесению состояний к полученному методом валентного конфигурационного взаимодействия в сочетании с приближением связанных электронных пар (СЕРА) с базисом *cc-pVTZ*, расширенным специальными ридберговскими функциями [3]. Для аквакомплексов радикала гидроксония аналогичные расчеты, насколько нам известно, не проводились. Тем более интересен результат: с увеличением числа молекул воды энергии возбужденных состояний кластеров уменьшаются.

Кроме того, в тех случаях, когда структура в целом симметрична (приблизительно C_{3v}), можно определить эффективный радиус и угловой ха-

Таблица 4. Вертикальные спектры электронных состояний радикала H_3O и его аквакомплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$, эВ

H_3O	$\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6$
1.956 (2p)	1.324	1.070	0.538 (2p)	1.212 (2p)
1.956 (2p)	1.470	1.216	0.541 (2p)	1.222 (2p)
2.485 (2p)	1.731	1.223	0.710 (2p)	1.323 (2p)
2.982 (2s)	2.239	1.898	1.212 (3d)	1.562 (2s)
3.243 (3d)	2.404	2.022	1.214 (3d)	1.752 (3d)
3.244 (3d)	2.574	2.055	1.237 (3d)	1.753 (3d)
3.529 (3d)	2.672	2.069	1.239 (3d)	1.874 (3d)
3.529 (3d)	2.712	2.185	1.249 (2s)	1.898 (3d)
3.712 (3p)	2.725	2.336	1.544 (3d)	1.899 (3d)
3.712 (3p)	2.834	2.390	1.642 (3p)	2.196 (3p)
3.956 (3d)	2.991	2.435	1.643 (3p)	2.201 (3p)
4.742 (3p)	3.052	2.491	1.719 (3p)	2.215 (3p)
4.743 (3s)	3.259	2.879	2.070 (3s)	2.283 (3s)

Примечание. В скобках указан характер ВЗМО системы.

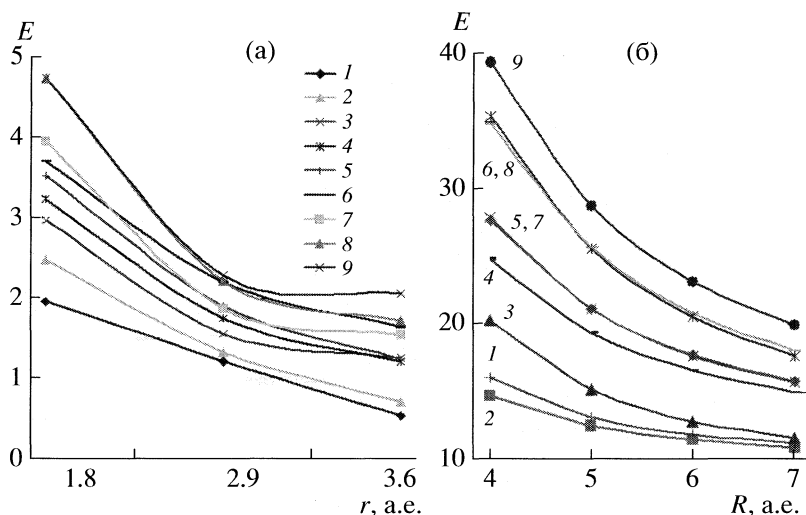


Рис. 3. Энергии: а – основного и возбужденных состояний комплекса $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ в зависимости от радиуса сферы, проходящей через протоны свободных ОН-групп, участвующих в локализации плотности неспаренного электрона ($r = 1.8, 3.6$ и 2.9 а.е. отвечают $k = 0, 3$ и 6); б – состояний атома водорода, помещенного в цилиндр с радиусом R и длиной $l = 2R$ [30]; состояния: 1 – $2p_\pi$, 2 – $2p_\sigma$, 3 – $2s$, 4 – $3d_\pi$, 5 – $3d_\delta$, 6 – $3p_\pi$, 7 – $3d_\sigma$, 8 – $3p_\sigma$, 9 – $3s$.

рактически распределения плотности “неспаренного” электрона, локализованного, как и в основном электронном состоянии, в области протонов свободных ОН-групп молекул воды. С этой целью было проведено численное интегрирование плотности этого электрона в пределах сфер различного радиуса с варьируемым положением центра и определен эффективный центр области локализации плотности и радиус сферы, включающей ~40% электронного заряда (в этом случае радиус сферы совпадает с расстоянием до максимума функции распределения электронной плотности s -типа и немного превышает таковое для функций с большими значениями углового момента). Затем на выбранной сфере осуществлялось разложение электронной плотности по ограниченному набору собственных функций оператора квадрата углового момента (до $l = 10$).

Согласно полученным результатам, в разложении функций, описывающих “неспаренный” электрон в возбужденных состояниях радикалов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$, доминируют те орбитали, которые указаны в скобках в табл. 4. Примечательно, что энергии возбужденных состояний радикалов изменяются немонотонно с увеличением числа молекул воды. Причина в том, что указанные энергии уменьшаются по мере увеличения эффективной области (сферы) локализации “неспаренного электрона”. Радиус же этой сферы в ~1.5 раза превышает радиус сферы, проходящей через протоны свободных ОН-групп молекул воды, вовлеченных в локализацию плотности. И в кластере $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3$ данная область имеет больший радиус, чем в $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6$.

Не менее, а, может быть, даже более интересным является то, что в целом найденные нами одноэлектронные состояния аксиально-симметричных кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ ($k = 0, 3, 6$) очень хорошо коррелируют и по типу, и по изменению энергии в зависимости от эффективного размера области локализации электронной плотности с электронными состояниями атома водорода, ограниченного цилиндрической полостью примерно вдвое большего радиуса [30] (рис. 3). Основное различие – в абсолютных энергиях состояний электрона в поле одного протона и в поле катиона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$. Как и следовало ожидать, в последнем случае энергии существенно ниже. Указанная особенность распределения электронной плотности радикалов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ объясняет и увеличение плотности их электронных состояний в энергетическом интервале до потенциала ионизации с ростом числа молекул воды.

Соответственно закономерным оказывается и появление атома водорода в основном или возбужденном электронном состоянии (и кластера молекул воды) при распаде радикалов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$. На рис. 4 представлены сечения поверхностей потенциальной энергии основного и 13 низших возбужденных электронных состояний системы H_3O вдоль координаты отрыва одного из атомов водорода – увеличения расстояния О–Н при релаксации остальной системы ядер и электронов. При распаде радикала H_3O , находящегося в основном электронном состоянии, формируется атом водорода в состоянии $1s$. При диссоциации электронно-возбужденного радикала образуется атом водорода в соответствующем возбужденном состоянии. Представленные на рис. 3 потенциальные кривые хо-

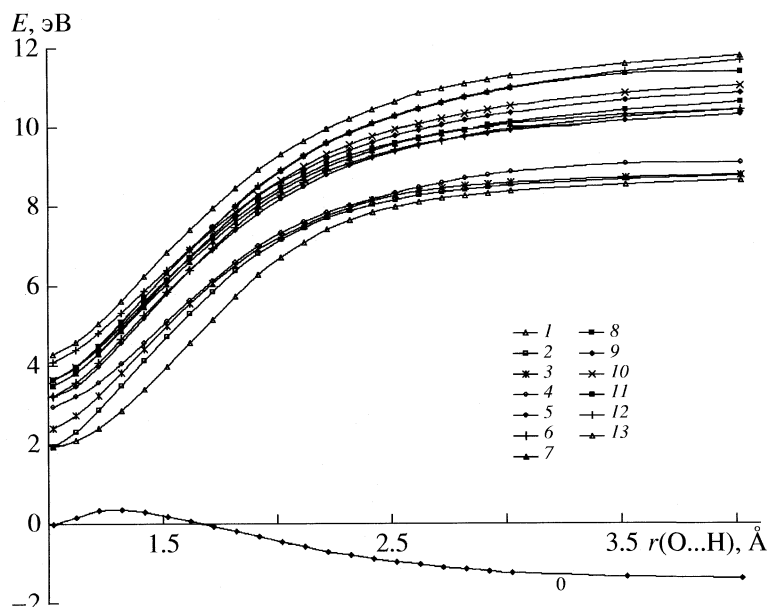


Рис. 4. Сечения поверхностей потенциальной энергии системы H_3O в основном (0) и низших возбужденных (1–13) состояниях вдоль координаты отрыва атома водорода.

дятся к пределам: нижняя – к $\text{H}(n=1) + \text{H}_2\text{O}$ (здесь n – главное квантовое число атома водорода), следующие четыре – к $\text{H}(n=2) + \text{H}_2\text{O}$, и последние девять – к $\text{H}(n=3) + \text{H}_2\text{O}$.

С одной стороны, это свидетельствует о том, что классификацию состояний радикала H_3O следует вести по состояниям атома водорода, начиная с его основного (1s) состояния. С другой стороны, видно, что все возбужденные состояния и самого радикала, и его аквакомплексов должны быть устойчивы к распаду на атом водорода и молекулы воды. Электронное возбуждение атома водорода требует не менее 10.2 эВ. Даже при учете того, что возбуждение радикала H_3O при его связанной метастабильной конфигурации требует энергии не меньше 2 эВ, а понижение энергии системы H_3O в основном электронном состоянии при диссоциации на атом водорода и молекулу воды составляет ~ 0.7 эВ, энергия, которую необходимо сообщить радикалу в низших возбужденных электронных состояниях для того, чтобы обеспечить его диссоциацию, оказывается ~ 7 эВ. Если дополнительно учесть, что потенциал ионизации радикала составляет ~ 5 эВ, становится ясно, что в возбужденных электронных состояниях более вероятной должна быть ионизация, а не отщепление атома водорода.

В аквакомплексах радикала гидроксония энергия ионизации снижается с увеличением числа молекул воды, а количество возбужденных состояний в энергетическом интервале от минимума поверхности потенциальной энергии основного состояния до потенциальной поверхности катиона

возрастает. Поэтому отрыв электрона в возбужденных электронных состояниях должен быть еще более вероятен. Таким образом, и свободный радикал гидроксония, и его гидратные комплексы могут быть источником атомарного водорода лишь в основном электронном состоянии.

Стационарные и динамические пути распада комплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$

Рассмотрим динамику процесса распада на примере кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ с $k=0-3$. Но сначала приведем результаты анализа модельных сечений поверхностей потенциальной энергии нейтральных кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$. Непосредственный отрыв атома водорода от гидроксония в кластерах $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ возможен лишь при $k \leq 2$, когда у фрагмента H_3O есть хотя бы один свободный протон. В кластерах же большего размера (независимо от их заряда) все три протона фрагмента H_3O вовлечены в связи с ближайшими молекулами воды. Соответственно распад системы включает последовательное перемещение нескольких протонов, и “уходит” атом водорода, исходно принадлежавший одной из поверхностных молекул кластера и не вовлеченный в водородные связи. Поэтому простейший способ построения модельного пути такого процесса – постепенное (с заданным шагом) удаление одного из таких протонов от ядра кислорода его “родной” молекулы. При этом на каждом шаге все остальные ядра имеют возможность изменить свое взаимное расположение так, чтобы минимизировать потенци-

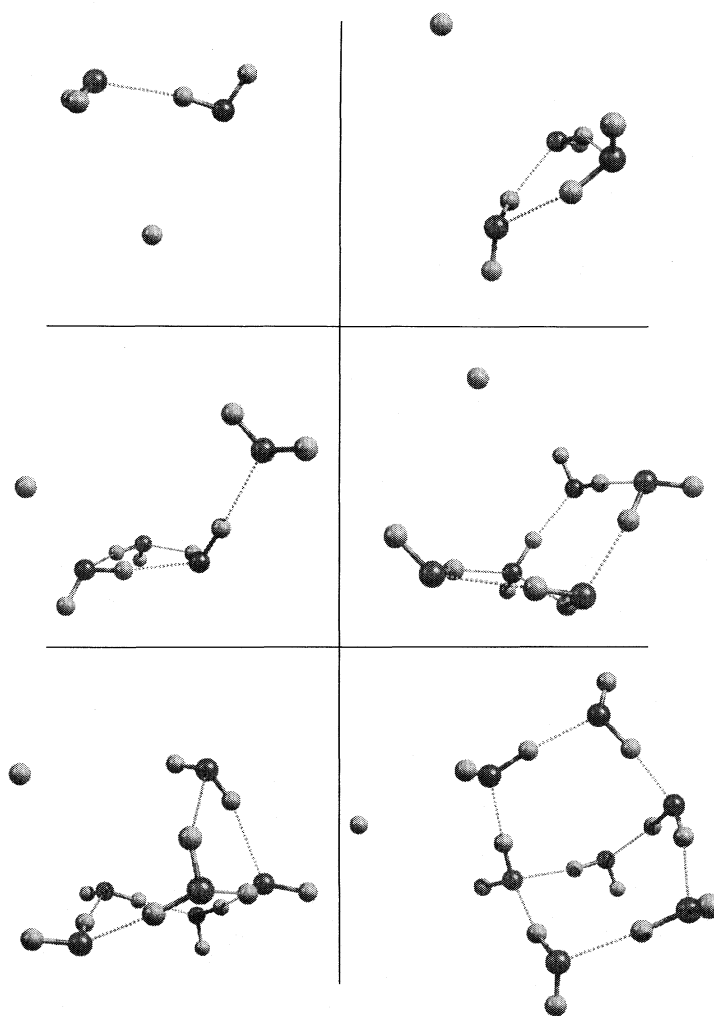


Рис. 5. Структуры, возникающие на месте кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ с $k = 1-6$ при отрыве атома водорода.

альную энергию системы. Именно такой вариант и был нами реализован. В качестве начальных структур были взяты равновесные конфигурации нейтральных кластеров.

Диссоциация комплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$, включающих небольшое число молекул воды ($k \leq 6$), ведет к формированию, как правило, не наиболее низкоэнергетических структур кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{k+1}$, а тех, которые легче всего получить замыканием в цикл пары водородно-связанных цепочек молекул (рис. 5). В системах же среднего размера, состоящих из сочлененных колец, отрыв атома водорода не сопровождается заметной перестройкой системы связей. Часть внешних молекул структуры лишь незначительно изменяет свою ориентацию в пространстве. Поэтому и разность энергий $\Delta E = E(\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k) - E((\text{H}_2\text{O})_{k+1} \dots \text{H})$, определяемая прежде всего числом водородных связей и их

конфигурацией, невелика и, изменяясь немонотонно, приближается к 12 ккал/моль:

k	0	1	2	3	4	5	6
ΔE	19.3	17.2	19.1	12.5	16.2	14.4	13.3

Формальный же барьер на пути распада аквакомплексов гидроксония повышается с увеличением числа молекул воды до шести. Однако при наличии двух полностью сформированных сольватных оболочек вокруг гидроксония ситуация изменяется. У катиона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$ уже существуют конфигурации с расположением фрагмента H_3O как в центре кластера, так и на его поверхности. Энергии этих конфигураций отличаются всего на 1.4 ккал/моль.

При присоединении электрона к катиону с поверхностным расположением гидроксония взаимное расположение фрагментов (включая H_3O) из-

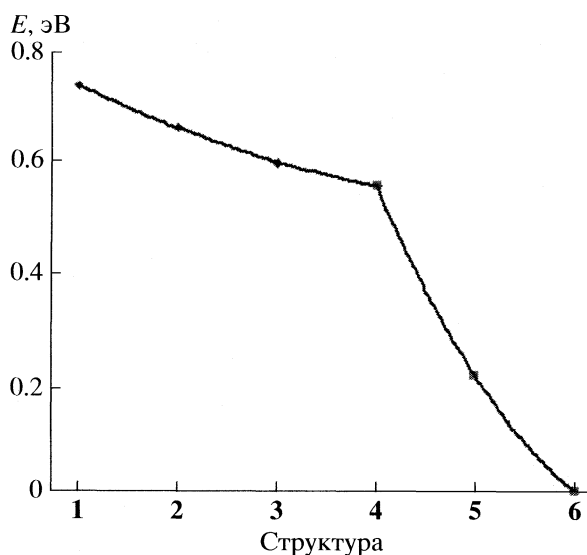
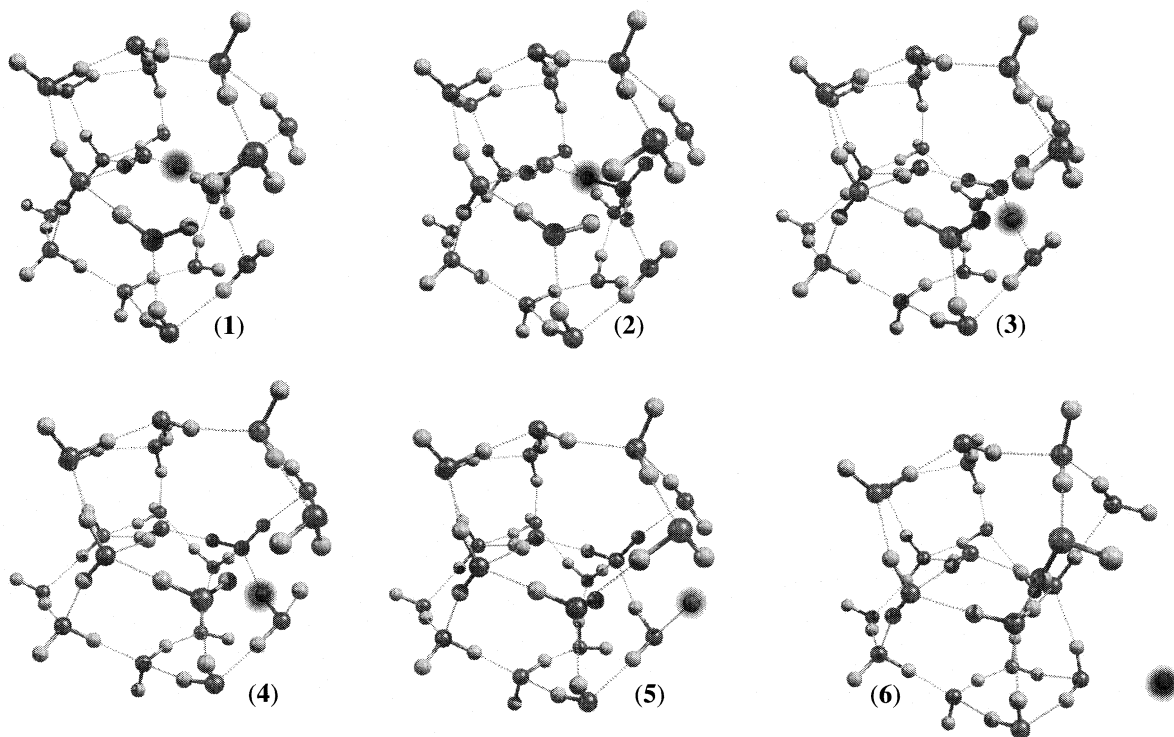


Рис. 6. Отдельные структуры $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{19}$ вдоль траектории последовательных перемещений протонов (затенены) вплоть до отрыва атома водорода от кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ и соответствующее изменение энергии.

меняется незначительно. Нейтрализация же структуры, в которой фрагмент H_3O заключен внутри сетки водородных связей воды, приводит к кардинально иному результату. Происходит спонтанное последовательное перемещение протонов: от фрагмента H_3O к соседней молекуле воды, от нее к соседней поверхностной молекуле структуры и отрыв атома водорода от последней. Процесс распада оказывается безбарьерным (рис. 6).

Возникает вопрос: а насколько долгоживущими могут быть те метастабильные системы, в которых фрагмент H_3O расположен на поверхности? Именно эту задачу позволяет решить динамическое моделирование.

При обсуждении равновесных геометрических параметров кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ было отмечено, что возникающая при присоединении электрона к катиону нейтральная конфи-

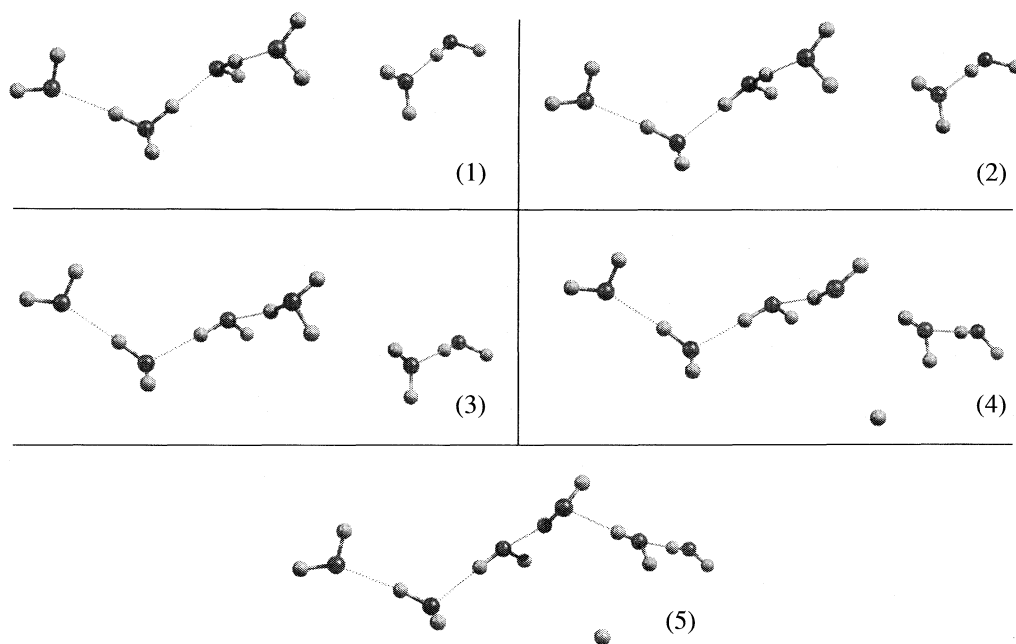


Рис. 7. Схема миграции протона к дефекту сетки водородных связей, отрыв атома водорода и образование водородной связи на месте дефекта.

гурация отличается от равновесной: межъядерные расстояния O–H в гидроксонии меньше, а его водородные связи с молекулами воды – длиннее. Эти, казалось бы, незначительные различия порождают заметные силы, действующие на протоны фрагмента H_3O^+ в сторону ядер кислорода окружающих молекул воды, что инициирует последовательные перемещения протонов.

При вертикальном присоединении электрона к индивидуальному иону гидроксония время его жизни составляет ~ 10 фс. В случае катиона H_5O_2^+ , который является единственной структурой, где протон локализован точно посередине между ядрами кислорода, это время возрастает до ~ 15 фс. При наличии трех молекул воды вокруг гидроксония, несмотря на то, что есть три полностью эквивалентных пути процесса, время жизни радикала увеличивается лишь до ~ 20 фс.

Интересно, что указанные времена почти точно совпадают с оценками времени жизни радикала гидроксония и его аквакомплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_k$, у которых при их исходно равновесной конфигурации было однократно возбуждено валентное колебание O–H гидроксония. Это колебание имеет частоту ~ 2300 cm^{-1} , когда у фрагмента H_3O^+ не все протоны вовлечены в водородные связи, и от 2600 до 2830 cm^{-1} при полностью сформированной первой гидратной сфере радикала¹. Оценки вре-

мен составили 8.8, 14.8, 23 и 25 фс при $k = 0, 1, 2$ и 3 соответственно. Более того, если присоединение электрона осуществлялось не при равновесной конфигурации положительно заряженного кластера, а при одной из типичных конфигураций, возникавших за 500 фс его эволюции при возбужденных низкочастотных колебаниях, времена жизни изменялись в основном в пределах от 10 до 20 фс почти независимо от k .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимым условием метастабильности радикала гидроксония в кластерах воды является отсутствие в структуре предпочтительного направления перемещений его протона, приводящих в конечном итоге к отщеплению атома водорода. Таковы симметричные кластеры с тремя и шестью молекулами воды, в которых есть по три полностью эквивалентных направления. Аналогична и та структура $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{19}$, в которой гидроксоний расположен на поверхности. Она несимметрична, но длина возможных реакционных путей (число необходимых последовательных перемещений протонов водородных связей) приблизительно одинакова и относительно велика. Соответственно характеру распределения электронной плотности ВЗМО возможен отрыв лишь тех атомов водорода, которые находятся в области максимума этой плотности.

Если же существует выделенная (более короткая) последовательность водородных связей между фрагментом H_3O^+ и одной из поверхностных

¹ Частоты даны согласно расчетам методом UMP2 с масштабированием множителем 0.95.

молекул воды, у которой есть свободный атом водорода, расположенный в области максимума ВЗМО или вблизи него, то радикал гидроксония оказывается неустойчивым, и распад системы происходит спонтанно (безбарьерно).

В условиях конденсированной фазы сетка водородных связей изобилует дефектами – разрывами, которые появляются в тех случаях, когда между парой ядер кислорода расположено не одно ядро водорода {...(H)OH...O(H₂)...}, а либо ни одного {...(H₂)O...O(H₂)...}, либо два и более {...(H)OH...HO(H)...}. Если гидроксоний окажется вблизи дефекта второго типа, вероятность его распада будет очень высока. Дело в том, что именно в области таких дефектов локализуются избыточные электроны в воде, и в тех же областях есть протоны, не вовлеченные в водородные связи. Это создает оптимальные условия для перераспределения электронной плотности гидроксония и соответственно отрыва атома водорода.

Миграция протонов от H₃O к такому дефекту и отрыв одного из его атомов водорода (схематически представленные на рис. 7), восстанавливают в этой области структуры нормальную последовательность водородных связей, что делает рассматриваемый процесс еще более термодинамически выгодным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-01042) и Федеральной программы “Ведущие научные школы” (код проекта НШ-428.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park J.K. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 315. P. 119.
2. Talbi D., Saxon R.P. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 2376.
3. Luo M., Jungen M. // Chem. Phys. 1999. V. 241. P. 297.
4. Gangi R.A., Bader R.F.W. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 11. P. 216.
5. Schwartz M.E. // Ibid. 1976. V. 40. P. 1.
6. Ermoshin V.A., Sobolewski A.L., Domcke W. // Ibid. 2002. V. 356. P. 556.
7. Sobolewski A.L., Domcke W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 4. P. 4.
8. Huang C.-M., Whitaker M., Biondi M.A., Johnsen R. // Phys. Rev. A. 1978. V. 18. P. 64.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
10. Granovsky A.A. PC GAMESS v. 7.0. // <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.htm>
11. Newton M.D., Ehrenson S. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 4971.
12. Newton M.D. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5535.
13. Holland P.M., Castleman A.W., Jr. // Ibid. 1980. V. 72. P. 5984.
14. Begemann M.H., Saykally R.J. // Ibid. 1985. V. 82. P. 3570.
15. Yeh L.I., Okumura M., Myers J.D. et al. // Ibid. 1989. V. 91. P. 7319.
16. Kozack R.E., Jordan P.C. // Ibid. 1992. V. 96. P. 3131.
17. Shi Z., Ford J.V., Wei S., Castleman A.W., Jr. // Ibid. 1993. V. 99. P. 8009.
18. Ojamae L., Shavitt I., Singer S.J. // Ibid. 1998. V. 109. P. 5547.
19. Vener M.V., Sauer J. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 312. P. 591.
20. Hodges M.-P., Stone A.J. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6766.
21. Khan A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 440.
22. Hodges M.P., Wales D.J. // Ibid. 2000. V. 324. P. 279.
23. Kim Y., Kim Y. // Ibid. 2002. V. 362. P. 419.
24. Mella M., Clary D.C. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 10048.
25. Brodskaya E.N., Egorov A.V., Lyubartsev A.P., Laaksonen A. // Ibid. 2003. V. 119. P. 10237.
26. Pickard F.C. IV, Pokon E.K., Liptak M.D., Shields G.C. // Ibid. 2005. V. 122. P. 024302.
27. Kuo J.-L., Klein M.L. // Ibid. 2005. V. 122. P. 024156.
28. James T., Wales D.J. // Ibid. 2005. V. 122. P. 134306.
29. Burnham C.J., Petersen M.K., Day T.J.F., Iyengar S.S., Voth G.A. // Ibid. 2006. V. 124. P. 024327.
30. Yurenev P.V., Scherbinin A.V., Pupyshev V.I. // Int. J. Quantum Chem. 2006. V. 106. P. 2201.

MAXIMIZING THE SOLAR ENERGY STORAGE OF DI-SUBSTITUTED
NORBORNADIENE–QUADRICYCLANE SYSTEM THROUGH
ELECTRONIC EFFECTS

© 2009 E. Vessally

Payame Noor University, Zanjan Branch, Zanjan, Iran

E-mail: e_vesali@yahoo.com

Received June, 9, 2008

Abstract – The aim of this research is a determination of solar energy storage in norbornadiene (**1**) – quadricyclane (**2**) system by two direct attachments of substituents at both carbon atoms of double bond C2=C3 in **1** and **2** at the B3LYP/6-311++G** level of theory. Two electron donating substituents, (pull-pull effect), X (X = –NH₂, –OMe, Me, –F, –Cl, and –Br), directly attached at both carbon atoms of double bond C2=C3, increase the splitting of energy between **1**_X and **2**_X, inducing higher storage of solar energy in the system. Two electron withdrawing substituents, (push-push effect) X (X = –NO₂ and CF₃), decrease the solar energy storage. Highest solar energy storage was devoted to pull-push substituents **1**_{NH₂-NO₂}.

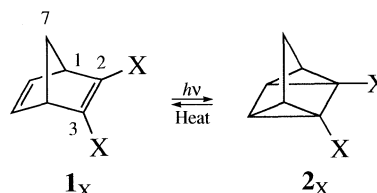
INTRODUCTION

Solving today's energy problems through the employment of the environmentally safe "solar energy" has received much attention [1]. Intramolecular photochemical [2π–2π]-cycloaddition of norbornadiene, **1**, to quadricyclane, **2**, has been studied as a mechanistic point of view [2–4]. The conversion of quadricyclane, **2**, to norbornadiene, **1**, leads to generate heat energies. The **1**–**2** system is used for solar energy storage [5–7], in molecular switching [8–10], in optoelectronic devices [11–14], as a data storage compound [15, 16], as photodynamic chemosensor for metal cations, [17, 18] as a potential photoresponsive organic magnet [19–21] and as an energetic binder for solid rocket propellants [22]. Using of sensitizers and chromophores on **1**–**2** system are two developments to maximize the solar energy storage. Iridium complex is proposed as the sensitizer for π–π* excitation [4]. The donor-acceptor chromophores are placed at the double bond of the norbornadiene molecule. Ab initio is used to study energetic of **1** and **2** conversions [4, 23–25]. DFT calculations have been used to study the ground state of **1** bound to the photosensitizer [Cu(8-oxoquinolinato)] [26].

As a continuation of our studies [27, 28], we studied the photochemical energy storage in the ground states of **1**–**2** system we studied the photochemical energy storage in the ground states of **1**–**2** system through involving steric effects at various position of **1** and **2**.

COMPUTATIONAL METHODS

The molecular structures of di-substituted norbornadienes (**1**_X) and quadricyclanes (**2**_X), shown in Scheme 1, were studied using ab initio methods. Geometry optimizations were carried out by B3LYP [29, 30] method using 6-31G* basis set in the Gaussian 98 program [31]. The B3LYB/6-31G* optimized geometrical outputs were used as inputs for the B3LYB/6-311++G**. This is for obtaining more accurate values of zero-point energies (*ZPE*), thermal energies (*E*), enthalpies (*H*) and Gibbs free energies (*G*). In order to find thermochemistry parameters at 298K temperature including thermal energy (*E*), thermal enthalpy (*H*) and Gibbs free energy (*G*), keyword "Freq" was used. The Berny algorithm was employed for all minimizations using redundant internal coordinates [32]. For minimum state structures, only real frequency values were accepted. The calculations exhibit systematic errors and thus ben-



Scheme 1. Norbornadiene (**1**_X) quadricyclane (**2**_X) system; where X = –NO₂, –CF₃, –F, –Cl, –Br, –H, –Me, –OMe and –NH₂.

Table 1. The B3LYP/6-311++G** calculated thermal energies (E), enthalpies (H), and Gibbs free energies (G), in kcal mol⁻¹, for optimized norbornadienes (1_X) and quadricyclanes (2_X); where X = -NO₂, -CF₃, -F, -Cl, -Br, -H, -Me, -OMe and -NH₂

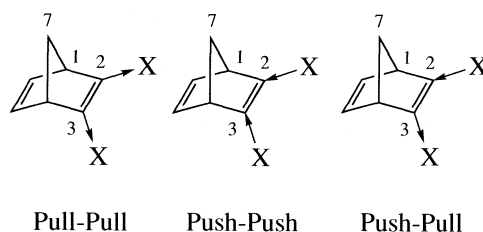
X	-ZPE	-E	-H	-G
1_X				
NH ₂	239691.30	239686.20	239685.60	239711.56
OCH ₃	313919.20	313912.56	313911.97	313942.34
CH ₃	219528.64	219523.48	219522.89	219548.88
H	170231.99	170231.78	170230.659	170270.932
F	294832.05	294827.90	294827.30	294851.50
Cl	747087.99	747083.40	747082.81	747108.59
Br	3400059.61	3400054.73	3400054.13	3400081.56
CF ₃	593347.41	593339.78	593339.19	593372.93
NO ₂	426949.09	426942.62	426942.03	426973.27
NH ₂ -NO ₂	333340.90	333335.44	333334.84	333362.04
2_X				
NH ₂	239662.22	239657.323	239656.731	239682.074
OCH ₃	313891.28	313884.88	313884.29	313913.79
CH ₃	219504.46	219499.48	219498.89	219524.38
H	170208.9	170208.829	170207.71	170247.395
F	294808.48	294804.46	294803.87	294827.67
Cl	747063.97	747059.51	747058.92	747084.31
Br	3400036.23	3400031.47	3400030.88	3400057.93
CF ₃	593330.82	593323.38	593322.78	593355.48
NO ₂	426930.87	426924.67	426924.08	426953.79
NH ₂ -NO ₂	333300.67	333295.21	333294.62	333321.87

efit from scaling. Thermodynamic functions obtained through frequency calculations, were multiplied by Hehre et al. [33] scaling factor of 0.89 for HF; and by 0.99 scaling factor of Rauhut and Pulay [34] for B3LYP. This is to account for the difference between the harmonic vibrational calculations and the anharmonic oscillations of the actual bonds. Nevertheless, scaling factors fitted to observe (anharmonic) frequencies will deviate from unity even for exact calculations. Here, a set of molecules containing similar motifs were treated together, where they benefit from similar scalings.

RESULTS AND DISCUSSION

Recently we have reported theoretical investigations on the electronic effects involved in the solar energy storage, for substituents "indirectly" attached to the C2 of **1** and/or **2**, and "directly" attachment of the substituents at C1, C2 or C7 atoms of **1** and **2** [27, 28]. However, two directly attachments effects of various groups at both carbon atoms of double bond C2=C3 in **1** and **2**, which appear of "practical interest" to those whose primary goal is to replace the fossil fuel and/or the nuclear energy with the most economical and very available solar energy, have been not investigated. In

this manuscript we studied the photochemical energy storage in the ground states of 1_X-2_X system (X attached at both carbon atoms of C2=C3) with substitution of two electron donating groups (pull-pull), two electron withdrawing groups (push-push) and electron donating-electron withdrawing groups (pull-push) (Scheme 2). It has been found that extent of solar energy storage at carbon C2 or C3 is generally more than at either carbons (C1 and C7) [27, 28]. Therefore, we select carbon C2 and C3 to investigation of solar energy storage. Another words C2 or C3 is more sensitive to substitute effect than C1 and/or C7.



Scheme 2. Norbornadiene (1_X) with pull-pull, push-push and push-pull character; where X = -NO₂, -CF₃, -F, -Cl, -Br, -H, -Me, -OMe and -NH₂.

Table 2. The B3LYP/6-311++G** calculated zero-point energy gaps, $\Delta ZPE_{(1_X)-(2_X)}$, thermal energy gaps, $\Delta E_{(1_X)-(2_X)}$, enthalpy gaps, $\Delta H_{(1_X)-(2_X)}$ and free energy gaps, $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, in kcal mol⁻¹, between X-norbornadienes (**1_X**) and X-quadracyclanes (**2_X**)

Compound	$-\Delta ZPE$	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$
1_{NH₂}	29.08	28.87	28.87	29.48
1_{OCH₃}	27.91	27.68	27.68	28.55
1_{CH₃}	24.18	24.00	24.00	24.50
1_H	23.09	22.95	22.95	23.54
1_F	23.57	23.43	23.43	23.82
1_{Cl}	24.02	23.88	23.88	24.28
1_{Br}	23.39	23.25	23.25	23.63
1_{CF₃}	16.59	16.41	16.41	17.44
1_{NO₂}	18.22	17.95	17.95	19.48
1_{NH₂-NO₂}	40.23	40.23	40.23	40.17

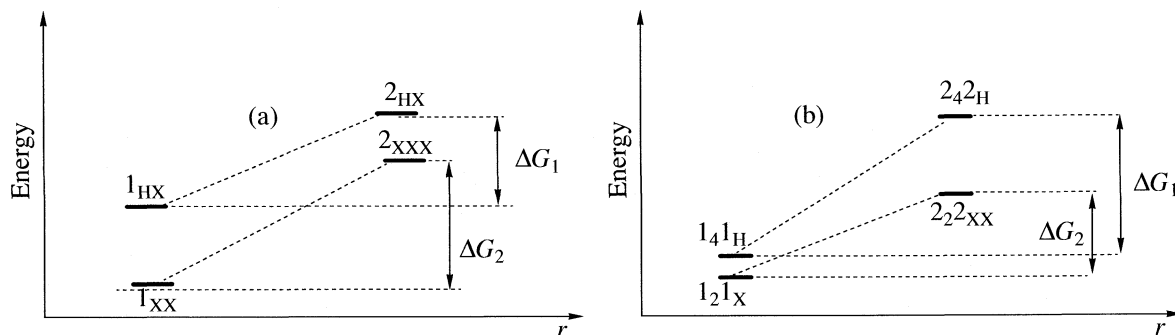
The zero-point energies (*ZPE*), thermal energies (*E*), enthalpies (*H*) and Gibbs free energies (*G*) were calculated for optimized structures of **1_X** and **2_X** (*X* = -NO₂, -CF₃, -F, -Cl, -Br, -Me, -OMe and -NH₂). The calculations were carried out at B3LYP/6-31G*, HF/6-311G**, B3LYP/6-311G** and B3LYP/6-311++G** levels of theory. Considering the size of molecules probed, and the consistency of the results obtained, these ab initio levels proved to be appropriate. For the sake of brevity, only the data acquired through the highest level of theory B3LYP/6-311++G** was reported (Table 1).

B3LYP/6-311++G** calculations indicated that the stability of all norbornadienes, **1_X**, seem to be more than their corresponding quadracyclanes, **2_X**. Extend of the solar energy stored in this system is measured sim-

ply by calculating the energy gaps between the ground states of **1_X** and **2_X**. Evidently, there was no practical need to consider the excited states and/or the type(s) of the mechanism involved. Zero-point energy gaps, $\Delta ZPE_{(1_X)-(2_X)}$, thermal energy gaps, $\Delta E_{(1_X)-(2_X)}$, enthalpy gaps, $\Delta H_{(1_X)-(2_X)}$ and free energy gaps, $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, in kcal mol⁻¹, between norbornadienes (**1_X**) and their corresponding quadracyclanes (**2_X**) were presented at B3LYP/6-311++G** level of theory (Table 2).

Gibbs free energy gaps between **1_X** and **2_X**, $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, is the least when two electron withdrawing substituents (pull-pull) were attached at double bond C2=C3 (Table 2). The $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, is increased when two electron donating substituents (push-push) were attached at double bond C2=C3. However, the $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, is the most when electron donating and electron withdrawing substituents (push-pull) were attached at two sides of double bond C2=C3, respectively. Calculated Gibbs free energy gaps between **1_X** and **2_X**, $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, indicate extend of solar energy storage in norbornadienes (**1_X**)/quadracyclanes (**2_X**) system. Therefore, extend of solar energy storage is the least for **1_{CF₃}** (-17.44) and the most for **1_{NH₂-NO₂}** (-40.17) (in kcal/mol) (Table 2). The solar energy storage changes for compounds **1_X** are in the order: **1_{NH₂-NO₂}** (-40.17) > **1_{NH₂}** (-29.48) > **1_{OCH₃}** (-28.55) > **1_{CH₃}** (-24.50) > **1_{Cl}** (-24.28) > **1_F** (-23.82) > **1_{Br}** (-23.63) > **1_H** (-22.54) > **1_{NO₂}** (-19.48) > **1_{CF₃}** (-17.44).

The changes of free energy gaps, $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, between **1_X** and **2_X**, could be related to stability and/or instability of each **1_X** and/or **2_X**. However, one could not conveniently compare the absolute energies for compounds with different molecular formula. The stability and/or instability each of **1_X** and/or **2_X** may be described through comparison of their corresponding relative en-



Reaction coordinate diagram for norbornadienes; a) X is an electron donating groups; b) X is an electron withdrawing groups; *r* is the reaction coordinate.

ergies (Table 1). With comparison of relative energies, one could conclude that higher stability of 1_X (respect to 2_X) is attributed to decrease the $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$ when two electron donating groups (X) are attached at both sides of double bond C2=C3 (figure, a). Particularly, the highest stability of 1_X (respect to 2_X) is belonged to $1_{\text{NH}_2-\text{NO}_2}$. In contrast, the high $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$ is attributed to higher stability of 2_X (respect to 1_X) when two electron withdrawing substituents (X) are attached at both sides of double bond C2=C3 (figure, b).

CONCLUSIONS

Zero-point energy gaps, $\Delta ZPE_{(1_X)-(2_X)}$, thermal energy gaps, $\Delta E_{(1_X)-(2_X)}$, enthalpy gaps, $\Delta H_{(1_X)-(2_X)}$ and free energy gaps, $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, in kcal mol⁻¹, between norbornadienes (1_X), and their corresponding quadricyclanes (2_X) were calculated at B3LYP/6-311++G** level of theory. Gibbs free energy gaps between 1_X and 2_X , $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, or solar energy storage is increased when two electron donating substituents (push-push) were attached at both sides of double bond C2=C3. However, The $\Delta G_{(1_X)-(2_X)}$, is the most when electron donating and electron withdrawing substituents (push-pull) were attached at two sides of double bond C2=C3. Extend of solar energy storage is the least for 1_{CF_3} (-17.44) and the most for $1_{\text{NH}_2-\text{NO}_2}$ (-40.17) (in kcal/mol).

ACKNOWLEDGMENT

Payame Noor University, Zanjan Branch is gratefully acknowledged due to their financial support of this research.

REFERENCES

1. A.M. Helms and R.A. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 358 (1995).
2. W. Fub, K.K. Pushpa, W.E. Schmid, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, 60 (2002).
3. R.D. Bach, I.L. Schilke, H.B. Schlegel, *J. Org. Chem.* **61**, 4845 (1996).
4. Y. Inadomi, K. Morihashi, O. Kikuchi, *J. Mol. Struct.* **434**, 59 (1998).
5. R.R. Hautala, R.B. King, C. Kutal, *Solar Energy: Chemical Conversion and Storage*, Hummana, Clifton, NJ. p. 333 (1979).
6. V.A. Bren, A.D. Dubonosov, V.I. Minkin, V.A. Chernoi-
vanov, *Russ. Chem. Rev.* **60**, 451 (1991).
7. A. Cox, *Photochemistry* **30**, 389 (1999).
8. P. Laine, V. Marvaud, A. Gourdon, J.P. Launay, R. Argazzi, C.A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **35**, 711 (1996).
9. E.E. Bonfantini, D.L. Officer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1445 (1994).
10. S. Fraysse, C. Coudret, J.P. Launay, *Eur. J. Org. Chem.* 1582 (2000).
11. S. Takahashi, K. Samata, H. Muta, S. Machida, K. Horie, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 13 (2001).
12. K. Horie, T. Nishikubo, K. Kinoshita, S. Morino, S. Machida, S. Yamashita, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho IP 10448727 A2* (1998).
13. S. Morino, T. Watanabe, Y. Magaya, K. Horie, T. Nishikubo, *J. Photopolymer. Sci. Technol.* **7**, 121 (1994).
14. S. Morino, K. Horie, *ACS Symp. Ser.* **672**, 260 (1997).
15. H. Nishino, Y. Inoue, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho IP2000086588*, (2000).
16. S. Miki, Y. Asako, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* 195 (1987).
17. F. Strack, P.G. Jones, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* 2533 (1998).
18. R. Herges, W. Reif, *Liebigs Ann. Chem.* 761 (1996).
19. S. Nakatsuji, S. Takeuchi, T. Ojima, Y. Ogawa, H. Akutsu, J. Yamada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **356**, 23 (2001).
20. S. Takeuchi, Y. Ogawa, A. Naito, K. Sudo, N. Yasuoka, H. Akutsu, S. Nakatsuji, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **345**, 167 (2000).
21. S. Nakatsuji, Y. Ogawa, S. Takeuchi, H. Akutsu, J. Yamada, A. Naito, K. Sudo, N. Yasuoka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1969 (2000).
22. M.E. Wright, G.D. Allred, R.B. Wardle, L.F. Cannizzo, *J. Org. Chem.* **58**, 4122 (1993).
23. T. Nagai, I. Takahashi, T. Nishikuboy, *Chem. Lett.* **32**, 754 (2003).
24. D.W. Rogers, F.J. McLafferty, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8733 (1999).
25. K. Raghavachari, R.C. Haddon, H.D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3110 (1983).
26. M. Rosi, A. Sgamellotti, *Inorg. Chem.* **38**, 1520 (1999).
27. M.Z. Kassae, E. Vessally, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **716**, 159 (2005).
28. M.Z. Kassae, E. Vessally, S. Arshadi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **763**, 13 (2006).
29. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
30. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
31. M.J. Frisch, G.W. et al., GAUSSIAN 98, Revision A. 6, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (1998).
32. C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17**, 49 (1996).
33. R.F. Hout, Jr., W.J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **3**, 234 (1982).
34. G. Rauhut, P.J. Pulay, *Phys. Chem.* **99**, 3093 (1995).

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 544.72

**ИОННЫЙ ОБМЕН H^+ – Cu^{2+} НА НАНОКОМПОЗИТЕ
 Cu^0 -СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИК КУ-23 В РАСТВОРАХ
С РАЗЛИЧНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ pH**

© 2009 г. Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко

Воронежский государственный университет

E-mail krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2008 г.

Изучено влияние pH раствора на равновесие обмена H^+ – Cu^{2+} на нанокompозите дисперсная медь–макропористый сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-23 (15/100 С). Установлено, что в разбавленных растворах сульфата меди (II) в слабокислых средах (pH 3–6) ограничение ионного обмена связано с потреблением противоионов водорода и образованием противоионов меди в побочной реакции между частицами меди и примесным кислородом. Сделан вывод, что по мере уменьшения pH раствора концентрация противоионов водорода в нанокompозите восполняется за счет их сорбции из раствора вместе с ионами меди.

Введением нанодисперсных металлов в полимерные матрицы (в виде пленок, мембран, гранул) получают композитные материалы, обладающие повышенной химической и каталитической активностью за счет дисперсного состояния металла [1–3]. Наличие в матрице фиксированных заряженных ионогенных центров позволяет осуществлять синтез композитных материалов с заданным распределением металлических частиц по матрице [4]. Ионообменная матрица является не только носителем частиц металла, но и выполняет транспортные функции [5]. В связи с этим важно определить, как иммобилизация частиц дисперсного металла в ионообменную матрицу сказывается на ее сорбционных свойствах.

Известно, что наличие частиц металла в ионообменнике приводит к ограничению его сорбционной способности [6, 7]. Основной причиной полагают блокирование фиксированных заряженных центров матрицы частицами металла, сокращение порового пространства. В работах [7–10] установлено, что дисперсный металл чрезвычайно активен в отношении растворенного в воде кислорода. Протекание этой побочной реакции на нанокompозите металл-ионообменник может привести к изменению равновесных концентраций обменивающихся ионов.

Противоионы водорода в композите расходуются на восстановление кислорода, а продукт реакции – ион металла локализуется возле противоположно заряженных ионогенных центров матрицы, препятствуя тем самым поступлению ионов из раствора. В связи с этим экстремальный характер зависимости исправленного коэффициента

равновесия обмена от эквивалентной доли ионов меди в нанокompозите медь-сульфокатионообменник КУ-23 (медьсодержащий электроно-ионообменник ЭИ-21-75) связывали не только со стерическими затруднениями, но и с ограничением ионного обмена вследствие ионизации меди. Тем не менее, однозначно определить, какое влияние оказывает ионизация дисперсного металла на равновесие обмена, в рамках проведенных исследований не удалось.

Цель настоящей работы – оценка влияния процесса ионизации меди на равновесие обмена H^+ – Cu^{2+} между нанокompозитом Cu^0 -сульфокатионообменник КУ-23 и растворами сульфата меди (II), варьируя значение pH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: сильнокислотный стирол-дивинилбензолный сульфокатионообменник КУ-23 15/100 С (АОЗТ “Азот”, Украина) в H^+ -форме и медьсодержащий композит на его основе. Ионообменная емкость составила 1.35 ммоль H^+ в 1 см³ гранульного объема. Медьсодержащий электроноионообменник ЭИ-21-75 получен многократным химическим осаждением ионов меди, входящих в состав ионообменника КУ-23 в качестве противоионов, щелочным раствором дитионита натрия [11]. Емкость по меди равна 13.8 мг-экв на 1 см³ гранульного объема нанокompозита. Микроскопически наблюдаемый размер частиц металла составляет в среднем 400–500 нм. Данные рентгенографического анализа показывают, что видимые частицы металла явля-

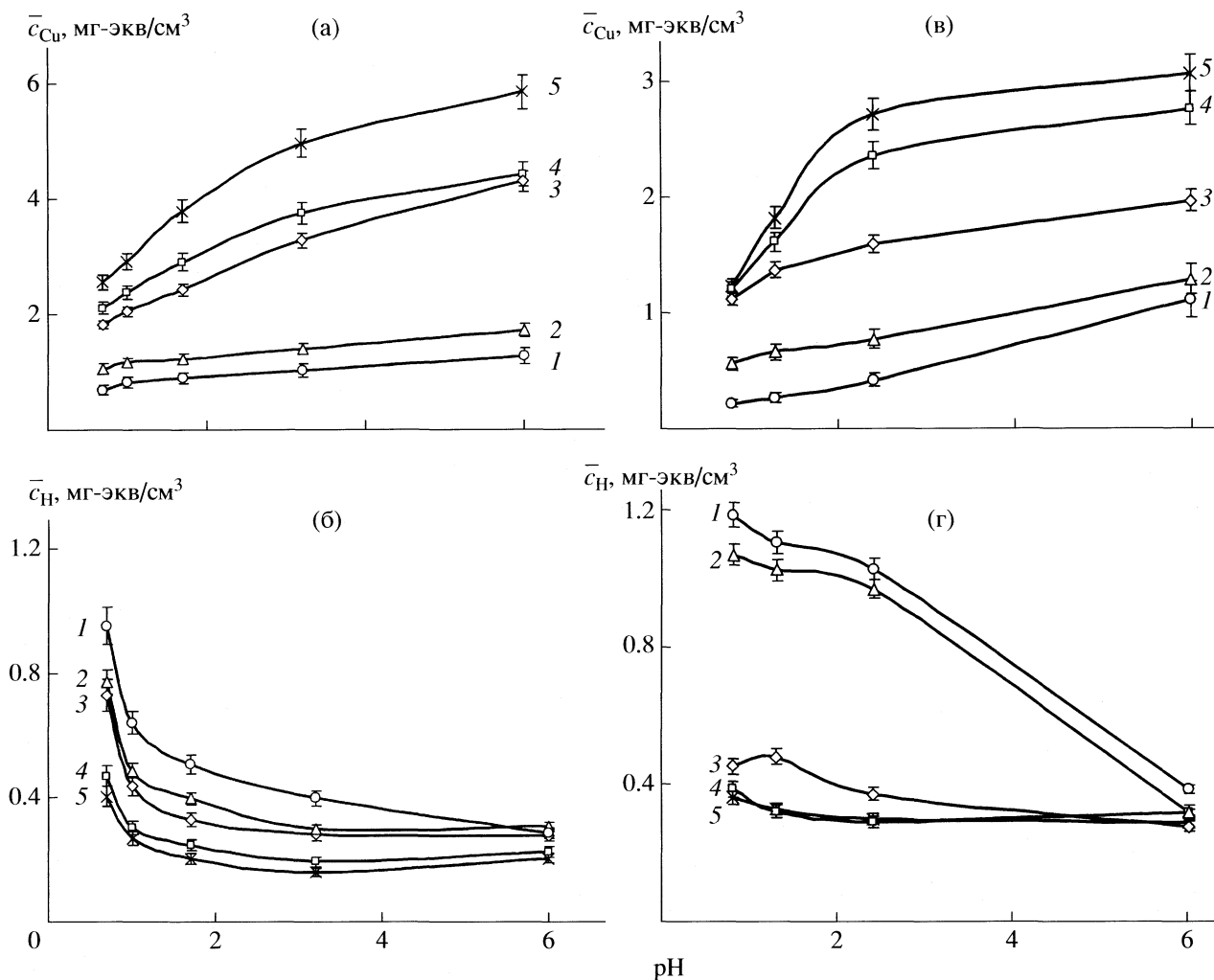


Рис. 1. Равновесные концентрации противоионов меди и водорода в сульфокатионообменнике КУ-23 (а, б) и медьсодержащем электроионообменнике ЭИ-21-75 на его основе (в, г) в H^+ -формах при обмене $H^+ - Cu^{2+}$ с растворами сульфата меди (II) различных значений pH; а, в – противоионы меди; б, г – противоионы водорода. Исходная концентрация растворов сульфата меди: 1 – 0.01, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.6, 5 – 0.9 М.

ются наноструктурированными, и средний размер частиц металла находится на уровне 40 нм.

О равновесии обмена $H^+ - Cu^{2+}$ на исследуемых сорбентах судили по изотермам обмена, полученным в статических условиях при температуре 298 ± 0.5 К. Соотношение объемов ионообменника (композиата) и раствора составило 1.4:50. Результаты исследования равновесия обмена на макропористом катионообменнике и медьсодержащем композите на его основе в растворах сульфата меди (II) (0.005–1.0 М) без введения кислоты опубликованы ранее [7]. В данной работе получали изотермы обмена на ЭИ-21-75 и его основе КУ-23 в растворах сульфата меди (II) (0.01–1.0 М) на фоне серной кислоты (0.001–0.1 М). Растворы обескислороживали аргоном. Концентрацию противоионов водорода и меди рассчитывали по изменению концентрации ионов в растворе до и после

контакта с сорбентами. Измерение концентрации ионов меди (II) в растворе вели йодометрическим и фотоколориметрическим методами, ионов водорода – методом кислотно-основного титрования с метиловым оранжевым.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

По данным изотерм обмена $H^+ - Cu^{2+}$, полученных на макропористом сильнокислотном сульфокатионообменнике КУ-23 и медьсодержащем электроионообменнике ЭИ-21-75 на его основе, построены зависимости концентрации противоионов меди и водорода от pH. С повышением концентрации серной кислоты в растворе закономерно снижается сорбция ионов меди в катионообменник КУ-23, пропорционально этому возрастает содержание противоионов водорода (рис. 1а

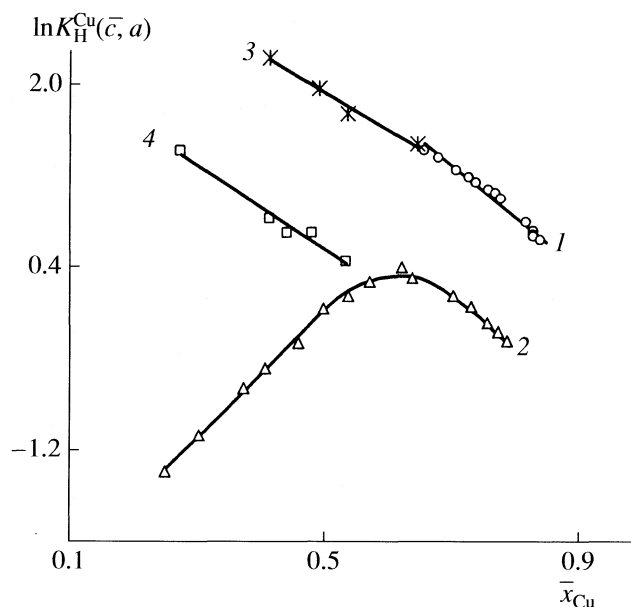
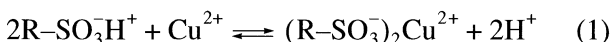


Рис. 2. Исправленный коэффициент равновесия обмена $K_H^{\text{Cu}}(\bar{c}, a)$ на КУ-23 (1, 3) и ЭИ-21-75 (2, 4) в зависимости от эквивалентной доли противоионов меди \bar{x}_{Cu} : 1 и 2 – рН 6 [7]; 3 и 4 – рН 2.

и б). В медьсодержащем композите содержание противоионов меди также уменьшается при добавлении фона, а изменение концентрации противоионов водорода происходит менее значительно по сравнению с ионообменником. В слабокислых растворах (рН 3–6) концентрация противоионов водорода выше, чем в ионообменнике. В сильнокислых растворах (рН 1–2) различие в концентрациях противоионов водорода в ЭИ-21-75 и его ионообменной основе КУ-23 существенно уменьшается (рис. 1в и г).

Для характеристики ионообменного равновесия



рассчитывали исправленный коэффициент равновесия обмена (кажущаяся константа равновесия) [12]

$$K_H^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) = \frac{\bar{c}_{\text{Cu}}^{1/2} a_{\text{H}}}{\bar{c}_{\text{H}} a_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

где R – полимерная матрица, \bar{c}_{Cu} , \bar{c}_{H} – равновесные концентрации противоионов меди и водорода в сорбенте; a_{Cu} , a_{H} – равновесные активности ионов меди и водорода в растворе, рассчитанные по второму приближению Дебая–Хюккеля [13].

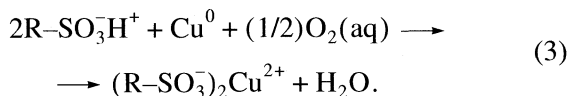
Как показано ранее [7], зависимость исправленного коэффициента от эквивалентной доли противоионов меди в сорбенте $\ln K_H^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) - \bar{x}_{\text{Cu}}$

для макропористого катионообменника КУ-23 линейна (рис. 2, кривая 1). Для ЭИ-21-75 зависимость $\ln K_H^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) - \bar{x}_{\text{Cu}}$ носит экстремальный характер. В области малых долей \bar{x}_{Cu} (<0.6) обнаруживается нетипичное возрастание исправленного коэффициента (кривая 2). Затем зависимость приобретает такой же вид, как и для ионообменника. В настоящей работе обнаружено, что по мере увеличения концентрации ионов водорода в исходном растворе экстремальная зависимость исправленного коэффициента равновесия от эквивалентной доли противоионов меди в ЭИ-21-75 переходит в линейную. В 0.005 М растворе серной кислоты (рН 1.3) зависимость $\ln K_H^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) - \bar{x}_{\text{Cu}}$ приобретает характерный линейный ход, начиная с малых долей \bar{x}_{Cu} (кривая 4). При всех условиях во всем интервале \bar{x}_{Cu} значения коэффициента равновесия для медьсодержащего композита меньше, чем для его ионообменной основы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Причиной уменьшения значений исправленного коэффициента равновесия при переходе от сульфокатионообменника к электрононообменнику (рис. 2, кривые 1 и 2) в области разбавленных растворов сульфата меди (II), как было предположено в [7], является в основном ионизация частиц меди, а в более концентрированных растворах – стерические ограничения, создаваемые частицами дисперсной меди. Ионизация нанодисперсной меди происходит за счет примесного кислорода, присутствующего в исследуемых растворах.

Во время контакта ЭИ-21-75 с раствором примесный кислород удаляется в реакции с медью, после чего устанавливается ионообменное равновесие. Согласно принятому методу получения изотерм обмена, концентрация примесного кислорода во всех исследуемых растворах в контакте с медьсодержащим композитом примерно одинакова. При этом условии можно трактовать данные изотерм обмена на ЭИ-21-75 в растворах с разным значением рН следующим образом. В слабокислых растворах (рН 3–6) источником ионов водорода в процессе восстановления кислорода на частицах меди служат противоионы, связанные с ионогенными центрами. Их место занимают ионы меди, образующиеся в процессе ионизации



В результате уменьшаются сорбция ионов меди из раствора, контактирующего с ЭИ-21-75, и де-

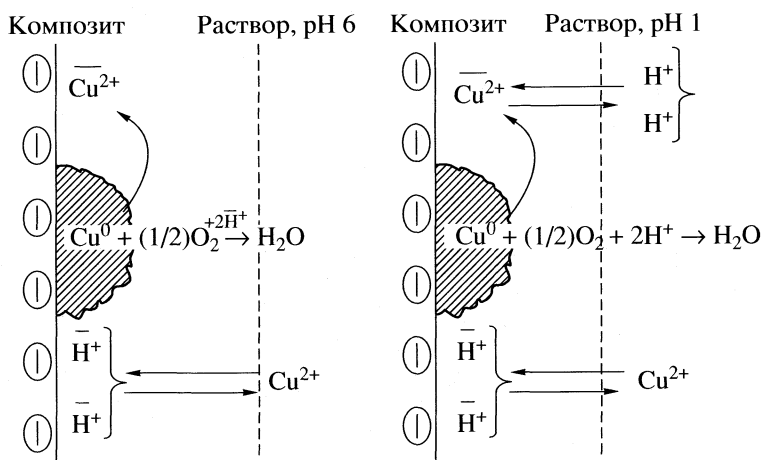


Рис. 3. Схема участия частиц меди в процессах ионного обмена и восстановления примесного кислорода.

сорбция ионов водорода в раствор. Добавление фонового электролита в раствор приводит к тому, что появляется новый источник подвижных противоионов водорода, способных принимать участие во взаимодействии с кислородом (рис. 3). В кислых растворах (рН 1–2) убыль ионов водорода в ходе ионизации не столь заметна в сравнении с их общей концентрацией в растворе. Вследствие этого вклад процесса ионизации в обменные процессы уменьшается. Начальный участок зависимости $\ln K_H^{Cu}(\bar{c}, a) - \bar{x}_{Cu}$ сокращается, и в 0.005 М растворе серной кислоты эта зависимость принимает такой же вид, как и для ионообменника (рис. 2, кривые 3 и 4).

Поскольку процесс ионизации сказывается на равновесных концентрациях обменивающихся ионов, в уравнении материального и зарядового баланса необходимо учесть уменьшение концен-

трации ионов водорода $\Delta \bar{c}_H$, связанное с восстановлением растворенного кислорода,

$$z_{Cu} \bar{c}_{Cu} + \bar{c}_H + \Delta \bar{c}_H = \epsilon_H, \quad (4)$$

где z_{Cu} – заряд ионов меди, ϵ_H – ионообменная емкость по водороду.

Величину $\Delta \bar{c}_H$ можно оценить, сопоставив концентрации обменивающихся противоионов в КУ-23 и ЭИ-21-75. Приведем пример расчета для 0.007 М раствора сульфата меди (II), рН 6. В этом растворе равновесная концентрация противоионов меди в ЭИ-21-75 составляет 0.264 ммоль/см³, а в сульфокатионообменнике – 0.394 ммоль/см³ (таблица). Разность концентраций противоионов меди в ионообменнике и электроноионообменнике, обусловленная процессом ионизации меди $\Delta \bar{c}_{Cu} = 0.130$ ммоль/см³. Концентрация противоионов во-

Вклад ионизации меди в изменение концентрации противоионов водорода в макропористом медьсодержащем композите ЭИ-21-75 и сульфокатионообменнике КУ-23 в растворах сульфата меди (II), рН 6

Сорбент	c_0	c_{Cu}	\bar{c}_{Cu}	c_H	\bar{c}_H	\bar{x}_i		$\omega, \%$
						Cu^{2+}	H^+	
ЭИ-21-75	0.007	0.0004	0.264	0.012	0.893	0.37	0.63	19
КУ-23	0.007	0.0002	0.394	0.028	0.318	0.71	0.29	
ЭИ-21-75	0.009	0.0004	0.334	0.015	0.786	0.46	0.54	12
КУ-23	0.009	0.0003	0.415	0.029	0.297	0.74	0.26	
ЭИ-21-75	0.018	0.0029	0.564	0.026	0.411	0.73	0.27	8
КУ-23	0.016	0.0038	0.581	0.031	0.290	0.80	0.20	
ЭИ-21-75	0.027	0.0111	0.596	0.027	0.341	0.79	0.21	6
КУ-23	0.027	0.0127	0.640	0.032	0.269	0.83	0.17	

Обозначения: c_0 – исходная концентрация сульфата меди (моль/л), c_i – равновесная концентрация ионов в растворе (моль/л), \bar{c}_i – равновесная концентрация противоионов (ммоль/см³), \bar{x}_i – эквивалентная доля ионов в сорбенте, ω – доля противоионов водорода, участвующих в процессе ионизации.

дорода, прореагировавших с кислородом, $\Delta \bar{c}_H$ согласно реакции (3) составляет 0.260 ммоль/см³, т.е. 19% от ионообменной емкости матрицы. Аналогичные расчеты проведены и для других растворов. Из них видно, что по мере концентрирования раствора вклад ионизации меди снижается до 6%.

Оценим концентрацию противоионов водорода, выделившихся в раствор из ЭИ-21-75. Из 0.007 М раствора сульфата меди (II) в композит сорбируется 0.264 ммоль/см³ ионов меди (таблица). Согласно стехиометрии уравнения (1) количество противоионов водорода, десорбированных в ходе ионного обмена, равно 0.528 ммоль/см³, что в пересчете на молярную концентрацию внешнего раствора составит 0.010 М. Как видно из табл. 1, эта величина близка к экспериментально определенной ($c_H = 0.012$ М). Концентрацию противоионов водорода в ЭИ-21-75 в условиях равновесия можно определить, воспользовавшись уравнением (4), $\bar{c}_H = 0.526$ ммоль/см³.

Проведенные исследования равновесия обмена $H^+ - Cu^{2+}$ в растворах с различным значением pH показали, что в результате ионизации меди равновесные концентрации обменивающихся ионов изменяются. Этот процесс оказывает наибольший вклад в разбавленных слабокислых растворах сульфата меди, где изменение концентрации противоионов в ходе ионного обмена сопоставимо с изменением концентрации ионов в реакции с кислородом. Избыток ионов водорода в растворе способствует уменьшению вклада ионизации меди.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
2. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. С. 178.
3. Rollins H.W., Lin F., Johnson J. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. № 21. P. 8031.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
5. Помогайло А.Д. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 64.
6. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г. и др. // Сорбц. и хроматографич. процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. С. 98.
7. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1812.
8. Gräf Ch., Heim U., Schwitzgebel G. // Solid State Ionic. 2000. V. 131. P. 165.
9. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1486.
10. Золотухина Е.В., Полянский Л.Н., Пешков С.В. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 3. С. 525.
11. Кравченко Т.А., Цивадзе А.Ю., Калиничев А.И. и др. // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 6.
12. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.
13. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. С. 369.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183: 547.458.82

ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОРБЦИИ АММИАКА АЦЕТАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2009 г. И. В. Воротынцев, Т. В. Гамаюнова

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

E-mail: postmaster@vorotyn.nnov.ru

Поступила в редакцию 04.02.2008 г.

Получены выражения для термического уравнения сорбции аммиака ацетатом целлюлозы в рамках квазихимической модели сорбции паров набухающими полимерными сорбентами, предложенной М. Линдстремом и М. Лаатикайненем. Проведено сравнение экспериментальных данных, полученных методом обращенной газовой хроматографии и статическими методами.

Термическое уравнение сорбции несет полную термодинамическую информацию о системе сорбат – сорбент. Исследуемая система аммиак – ацетат целлюлозы, является примером системы, в которой имеют место специфические обратимые взаимодействия [1], а сорбент относится к классу набухающих полимеров [2]. Таким образом, температурная зависимость сорбционного равновесия (термическое уравнение сорбции) в процессе сорбции аммиака ацетатом целлюлозы является важной составляющей описания процесса сорбции аммиака ацетатом целлюлозы.

Сорбция газа или пара материалом мембраны может быть описана в рамках квазихимического подхода, как одного из вариантов феноменологической термодинамической теории фазового равновесия, основанного на уподоблении рассматриваемого сорбционного равновесия химическому равновесию [3, 4], реализованного для описания сорбции аммиака ацетатом целлюлозы.

Ацетат целлюлозы представляет собой криптогетерогенный материал [2], поэтому объем полимера в процессе сорбции не является постоянным. Для описания этого процесса выбрана квазихимическая модель Лаатикайнена–Линдстрема [5], учитывающая непостоянство объема сорбционной фазы. Данная модель была апробирована ранее на большом массиве экспериментальных данных по сорбционному равновесию набухающий полимер – водяной пар [4, 6], а также автора-

ми работы [7], проводившими сравнение сорбционных свойств хитозанов различной молекулярной массы, относящихся к классу набухающих полимеров.

Согласно выше указанной модели величина сорбции (a) представляет собой суммарную величину сорбции на активных центрах (a_u) и “кластеры” (a_k) [5]:

$$a = a_u + a_k = a_m \frac{\alpha_p p}{(1 + (\alpha_p - \beta_p) p)} + a_m \frac{\alpha_p \beta_p p^2}{(1 - \beta_p p)(1 + (\alpha_p - \beta_p) p)}, \quad (1)$$

где a_m – “ленгмюровская” емкость полимера, суммарная концентрация доступных для сорбата первичных сорбционных центров, моль/г; p – давление сорбата, Па; α_p и β_p – параметры, Па⁻¹.

Параметры α_p и β_p экспоненциально зависят от температуры и выражаются через уравнение изобары химической реакции. Величина a_m также является линейной функцией температуры [4, 6].

Учитывая температурные зависимости констант изотермы (1), термическое уравнение квазихимической модели может быть записано следующим образом:

$$a = \frac{a_m^0 [1 + \gamma(T - T_0)] a_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}}{\left(1 - \beta_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\beta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \right) p \left(1 + \left(\alpha_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} - \beta_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\beta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \right) p \right)} p, \quad (2)$$

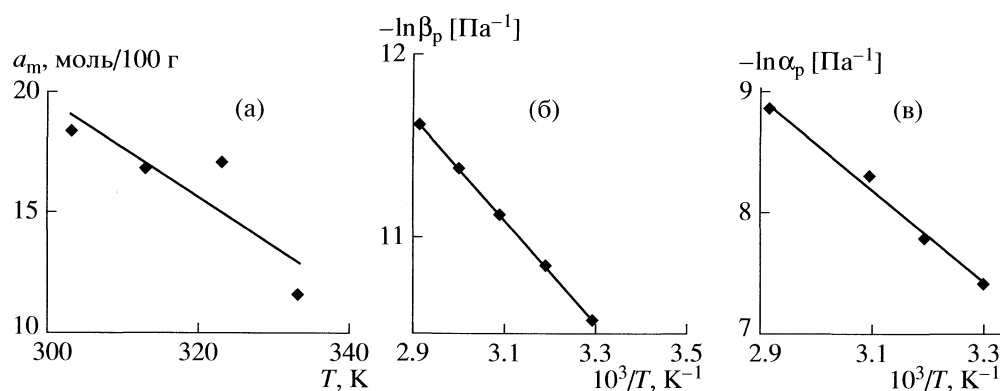


Рис. 1. Температурные зависимости параметров a_m (а), β_p (б), α_p (в) изотермы Лаатикайнена–Линдстрема для сорбции аммиака ацетатом целлюлозы.

где a_m^0 , α_p^0 , β_p^0 , γ , ΔH_α и ΔH_β – параметры, смысл которых подробно обсуждался ранее [4].

Таким образом, определение термического уравнения сорбции по модели Лаатикайнена–Линдстрема сводится к обработке экспериментальных данных по сорбционному равновесию при нескольких температурах с целью нахождения выше указанных параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение сорбции газов полимерами, используемыми для изготовления газоразделительных мембран, представляет значительный интерес, однако, применение большинством авторов статических методов исследования затрудняет изучение динамики изменений, происходящих в полимере. Поэтому в данной работе для изучения термодинамических характеристик сорбции в системе аммиак – ацетат целлюлозы выбран динамический метод обращенной газовой хроматографии, преимуществом которого является возможность работы с очень маленькими количествами сорбата. Метод также выгодно отличается быстротой измерений и возможностью применения простой и доступной аппаратуры.

В работе [1] представлены экспериментальные данные по сорбции аммиака ацетатом целлюлозы, полученные методом обращенной газовой хроматографии [8–10], обсуждение которых проведено в рамках вышеуказанной модели [5].

Условием применимости метода обращенной газовой хроматографии для изучения термодинамических характеристик сорбции является независимость времен удерживания и удерживаемых объемов от величины пробы и скорости газа-носителя [11]. В связи с этим находилась область значений величины пробы, скорости газа-носителя и температуры, для которых выполняются эти условия.

Методика расчета изотерм сорбции по хроматографическим данным приведена в статье [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости параметров изотермы Лаатикайнена–Линдстрема для сорбции аммиака ацетатом целлюлозы, измеренных более чем для двух температурах, для α_p и β_p в полулогарифмических координатах, а a_m в нормальных являются линейными (рис. 1). Путем линейной аппроксимации полученных зависимостей были определены параметры, приведенные в таблице.

Средние значения параметров термического уравнения квазихимической модели сорбции аммиака и паров воды ($T_0 = 298$ К)

Система	a_m^0 , моль/100 г	$\gamma \times 10^3$, К ⁻¹	$\alpha_p^0 \times 10^3$, Па ⁻¹	$-\Delta H_\alpha$, кДж/моль	$\beta_p^0 \times 10^4$, Па ⁻¹	$-\Delta H_\beta$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{конд}}$, кДж/моль	Источник
Аммиак – ацетат целлюлозы	10.6	19.47	0.7	31.99	3.05	23.99	23.27	Настоящая работа
Вода – ацетат целлюлозы	9.26	8.64	0.63	85.75	2.6	44.00	44.2	Настоящая работа
Вода – гидрат целлюлозы	6.0	4.8	4.7	48.5	2.6	42.5	44.2	[2]
Вода – волокно нейлон	3.6	1.7	0.61	56.9	2.0	46.7	44.2	[10]

В связи с необходимостью сопоставления данных, полученных динамическим методом обращенной газовой хроматографии, с результатами традиционных статистических методов [4, 6], нами также была исследована система вода – ацетат целлюлозы. Кроме того, интерес к проблеме взаимодействия воды с полимерами заключается и в практической значимости информации о специфическом характере изменений сорбционных параметров в системе полимер – вода, поскольку вода является той средой, с которой наиболее часто приходится сталкиваться.

Средние значения параметров термического уравнения квазихимической модели сорбции паров воды на ацетате целлюлозы, полученные также, как и для сорбции аммиака приведены в таблице.

Стоит отметить, что величина a_m^0 , представляющая собой суммарную концентрацию активных групп полимера, зависит от природы исследуемого материала, его надмолекулярной организации и жесткости полимерной матрицы. Из полученных данных также следует, что для аммиака концентрация доступных молекулам сорбата первичных сорбционных центров ацетата целлюлозы выше, чем для паров воды.

Значение величины $-\Delta H_\beta$ слабо зависит от природы полимера и близко к энтальпии конденсации сорбата, а температурная зависимость параметра β_p^0 определяется в основном зависимостью давления насыщенного пара p_s от температуры.

Как видно из таблицы полученные значения параметров термического уравнения квазихимической модели сорбции хорошо согласуются с данными независимых статических методов [4, 6], следовательно, термическое уравнение квазихимической модели сорбционного равновесия удовлетворительно описывает экспериментальные данные, и его можно использовать в дальнейшем для получения термодинамической информации о сорбционной системе.

На рис. 2 представлена термодинамическая поверхность сорбции для системы аммиак – ацетат целлюлозы, полученная в рамках выше описанной квазихимической модели, в интервале температур от 303 до 343 К. Представленное термическое уравнение, основанное на уравнении изотермы сорбции Лаатикайна–Линдстрема, открывает принципиальную возможность для определения парциальных термодинамических функций компонентов сорбционной системы, схема расчета которых предложена в работе [6].

Полученные зависимости изменения парциальной мольной энтальпии сорбции аммиака и паров воды на ацетате целлюлозы носят нисходя-

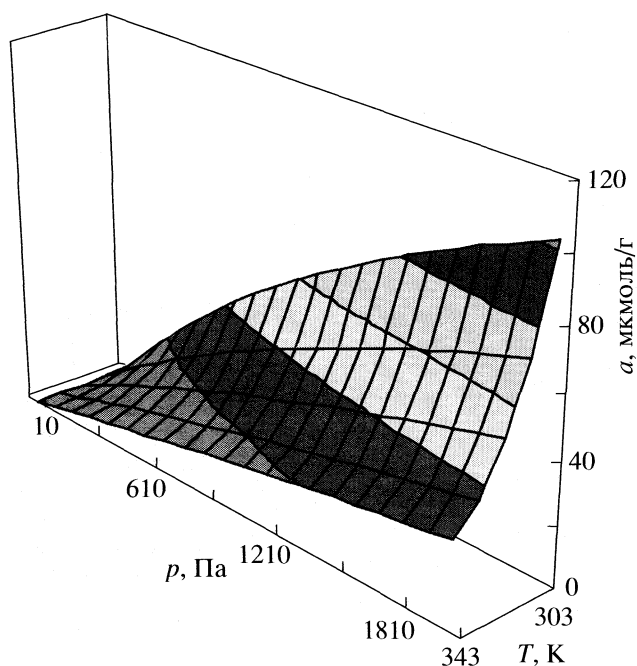


Рис. 2. Термодинамическая поверхность сорбции для системы аммиак – ацетат целлюлозы в интервале температур от 303 до 343 К.

щий нелинейный характер, что соответствует литературным данным и свидетельствует о корректности рассчитанных зависимостей с точки зрения общих термодинамических соображений.

Действительно, для большинства адсорбентов, в частности и для ацетата целлюлозы, энергия адсорбции не постоянна по всей поверхности. Молекулы в первую очередь адсорбируются в тех местах поверхности, где притяжение является наибольшим и где теплота адсорбции имеет наибольшее значение. Для ацетата целлюлозы этими участками поверхности являются активные полярные центры, а именно $-\text{OH}$ - и $-\text{C}=\text{O}$ -группы. Для них энтальпия сорбции наиболее велика. По мере заполнения активных центров значение теплоты сорбции постепенно снижается, а в некоторых случаях и довольно резко падает. Анализируя зависимость изменения парциальной мольной энтальпии сорбции паров воды и аммиака, можно сделать предположение о том, что газообразный аммиак способен проникать в более глубокие области структуры ацетата целлюлозы по сравнению с водой, и это, по-видимому, является одной из причин более высоких значений парциальных энтальпий для аммиака.

Таким образом, термическое уравнение, являющееся важной составляющей описания сорбционного равновесия в системах сорбат – набухающий полимер, позволяет аналитически определить значения изменения парциальных термодинамиче-

ских функций сорбата в сорбционной системе, исходя из экспериментальных данных по сорбционному равновесию при нескольких температурах. Сопоставимость значений, полученных хроматогафическим методом, с результатами, полученными статическими методами, свидетельствует о правомерности применения динамического метода обращенной газовой хроматографии, как наиболее удобного, для изучения термодинамики сорбции в областях низких значений парциального давления сорбата.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-01159-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воротынцев И.В., Дроздов П.Н., Мочалов Г.М. и др. // Журн. физ. химии. 2006. № 12. С. 2020.
2. Сеницына Г.М. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 331.
3. Толмачев А.М. // Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 26.
4. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2053.
5. Laatikainen M., Lindstrom M. // Acta Polytechn. Scand. Chem. Technol. and Met. Ser. 1987. № 178. P. 105.
6. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 534.
7. Смирнов М.А., Агеев Е.П., Котельникова Т.А., Вихорева Г.А. // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. X. Ч. 2. С. 230.
8. Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. 256 с.
9. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. 184 с.
10. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2002. Т. 44. № 8. С. 1433.
11. Давыдова М.Б., Ямпольский Ю.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 574.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.2

СОРБЦИЯ ВОДЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАЛИКС[4]АРЕНАХ

© 2009 г. О. В. Суров, М. И. Воронова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: ovs@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 21.02.2008 г.

Изопиестическим методом получены изотермы сорбции воды на семи образцах кристаллических каликс[4]аренов. Экспериментальные изотермы описаны уравнением Гаркинса–Юра для конденсированных пленок. Сделан вывод, что вода сорбируется на поверхности кристаллов каликсаренов или сквозных пор достаточно большого диаметра с образованием конденсированной пленки.

Характерной особенностью твердых каликсаренов как рецепторов является фазовый переход, который происходит при связывании нейтральных молекул соединения–“гостя” с образованием клатратов или соединений включения “гость–хозяин” [1]. Связывание соединения–“гостя” твердым соединением–“хозяином” является в значительной степени кооперативным процессом: он начинается лишь после того, как термодинамическая активность (относительное давление p/p_0) “гостя” достигает определенного порогового значения, и завершается в узком интервале изменения величины p/p_0 .

Процесс клатратообразования при связывании “гостя” “хозяином” сопровождается значительной перестройкой упаковки молекул “хозяина”, результат которой может существенно зависеть от структуры молекул “гостя” [2]. При этом наблюдается “индуцированное соответствие” структуры клатрата структуре молекул “гостя”; в некоторых случаях этот эффект придает твердым “хозяевам” повышенную селективность. Согласно данным порошковой рентгенографии молекулярная упаковка продукта насыщения паробразным “гостем” твердых каликсаренов обычно совпадает с упаковкой клатрата, полученного кристаллизацией из раствора “хозяина” в жидком “госте”.

Этвуд [3, 4] с соавторами в своем исследовании полиморфизма выяснили, что хорошо известное соединение–“хозяин” *n*-трет-бутилкаликс[4]арен в определенных условиях претерпевает фазовые переходы в монокристаллах. Они показали, что *n*-трет-бутилкаликс[4]арен может принимать структуру типа двойного слоя с расположением каликсаренов друг к другу с небольшим смещением. Это приводит к образованию изолированных полостей объемом приблизительно 235 \AA^3 на двумерную единицу. Несмотря на отсутствие доступа к этим пустотам, кристалл способен адсорбировать в свою решетку молекулы “гостя” с боковым

смещением смежных двойных слоев относительно друг друга. Поверхности бислоев образованы из объемных трет-бутильных групп, перемежающихся полостями каликсаренов и щелями между соседними трет-бутильными фрагментами. Таким образом, легко представить, как соседние слои могут скользить один над другим, способствуя поглощению или удалению “гостя” в реакции включения твердое тело – жидкость или твердое тело – пар.

В [5, 6] эффузионным методом Кнудсена определены температурные зависимости давления пара некоторых каликс[4]аренов и их комплексов с молекулами растворителей. Найдено, что каликс[4]арены могут образовывать внутримолекулярные соединения с растворителем, сохраняющие стехиометрический состав при сублимации. При этом молекулы органических растворителей, включенные в полости каликс[4]аренов, стабилизируют кристаллическую решетку, повышая энタルпию сублимации. С другой стороны, сделано несколько попыток изучить адсорбцию органических паров на тонких каликсареновых пленках, сформированных различными способами, включая нанесение методом Ленгмюра–Блоджетт, центрифугирования и самосборки. Отмечается, что очень часто адсорбция на пленках является неселективной, т.к. изучаемые вещества ведут себя сходно, что говорит о слабых неспецифических взаимодействиях между молекулами “гостя” и каликсареновой пленкой [7]. Таким образом, в отличие от кристаллических образцов для пленок каликсаренов связывание нейтральных “гостей” не является кооперативным процессом, сопровождающимся образованием новой фазы “хозяин”–“гость”.

За счет своих уникальных конформационных свойств каликсарены часто используются при моделировании процессов переноса через мембраны в биологических системах. Форма, размеры и элек-

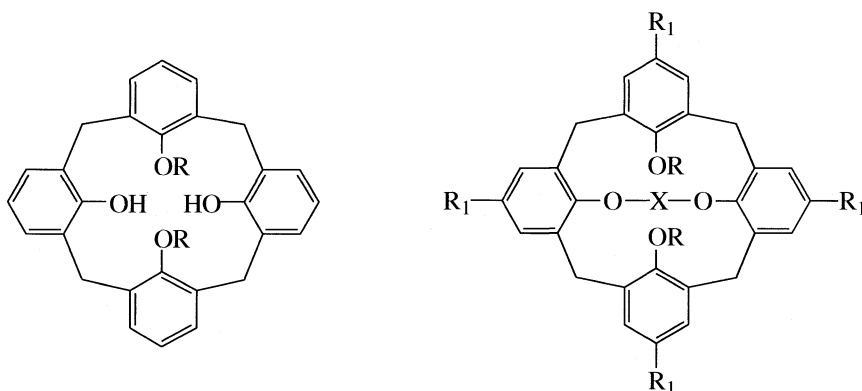
тростатический профиль биологических пор рассматриваются основными определяющими факторами их функционирования. Интуитивно простое представление о молекулярном транспорте через некоторую матрицу предполагает наличие каналов соответствующего размера, ограниченных ван-дер-ваальсовскими поверхностями. Например, о молекулярной гидродинамике можно говорить, только когда самое узкое место канала по меньшей мере достаточно широко, чтобы пропустить отдельную молекулу воды. Авторы работ [8, 9] обсуждают вопросы транспорта малых подвижных молекулярных частиц через гидрофобную матрицу, в частности, воды в кристалле тиакаликсарена, и делают вывод, что традиционная концепция пористой структуры кристалла может быть ошибочна.

Образование клатратов в случае тиакаликсаренов существенно отличается от процесса сорб-

ции воды на активированном угле, где “ступенька” на изотерме сорбции обусловлена предположительно образованием кластеров воды [10], и ступенчатой сорбции на цеолитах, структурная деформация которых происходит после значительной первичной сорбции в микропорах [11]. Несмотря на повышенный интерес к взаимодействию твердых каликсаренов с молекулами растворителей, в настоящее время в литературе отсутствуют данные о взаимодействии “классических” каликсаренов и воды, что связано, вероятно, с высокой гидрофобностью последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения особенностей взаимодействия воды с “классическими” каликсаренами нами получены изотермы сорбции воды на порошках соединений каликс[4]аренов (I – VII)



I. R = H
II. R = CH₃

III. R = CH₃, R₁ = H, X = CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₄
IV. R = CH₃, R₁ = *t*-Bu, X = CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₃
V. R = C₂H₅, R₁ = *t*-Bu, X = CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₃
VI. R = CH₂C₆H₅, R₁ = *t*-Bu, X = CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₃
VII. R = CH₃, R₁ = *t*-Bu, X = CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₄

при температуре 298 К изопиестическим методом (выдерживание в эксикаторе с контролируемой влажностью). Изопиестический эксперимент проводился в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.15-1$. Порошки каликсаренов (фракция с размером частиц 0.16–0.28 мм отделялась просеиванием через калиброванные сита) массой приблизительно по 500 мг высушивали под вакуумом при температуре 338–343 К до постоянной массы и приводили в изопиестическое равновесие с водными растворами серной кислоты определенной концентрации, давление пара воды над которыми известно [12]. Эксперимент проводили в воздушном термостате. Температура контролировалась с точностью ± 0.1 К. Время достижения равновесия составляло от 7 до 21 дней. Количество сорбирован-

ной воды определяли гравиметрически. Соединения I–VII были синтезированы из промышленно доступного 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена (I) фирмы Aldrich методами, используемыми в классической химии каликс[4]аренов [13–16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы сорбции воды на каликсаренах при 298 К. Из рисунка видно, что все изотермы однотипные, с ярко выраженной тенденцией к резкому увеличению сорбции воды с приближением p/p_0 к 1. Полное совпадение сорбционной и десорбционной ветвей изотермы и отсутствие гистерезиса говорит о незначительной пористости кристаллических каликсаренов.

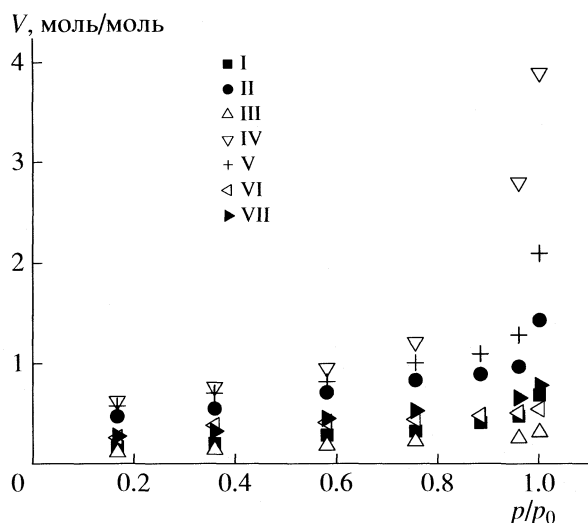


Рис. 1. Изотермы сорбции воды на каликсаренах I–VII при 298 К.

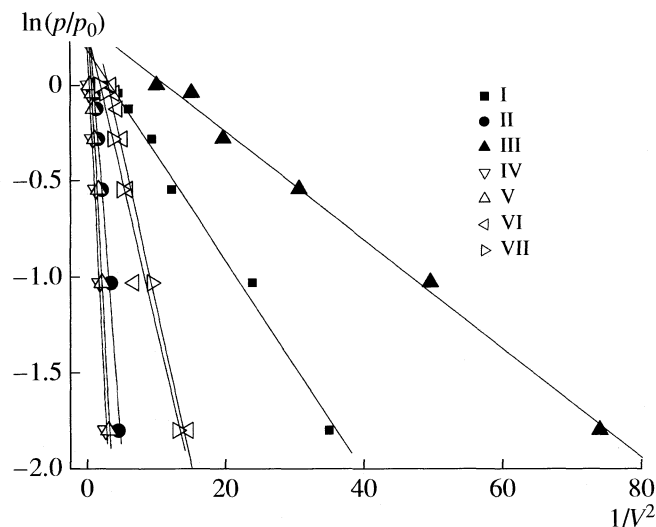


Рис. 2. Изотермы сорбции воды на каликсаренах I–VII в координатах уравнения Гаркинса–Юра.

Сравнительный анализ изотерм сорбции и структурных формул каликсаренов показывает, что величина сорбции воды не зависит от количества потенциальных сорбционных мест (атомов кислорода в молекуле каликсарена). Так, наибольшее количество атомов кислорода имеют каликсарены III и VII, а наибольшая сорбция воды наблюдается у каликсаренов IV и V. Максимальная сорбция воды на различных образцах каликсаренов составляет в среднем от 0.5 до 1 моля/моль, кроме V и IV образцов, сорбция воды на которых достигает соответственно двух и четырех молей на моль каликсарена.

Анализ полученных изотерм показал, что экспериментальные данные (рис. 1) спрямляются в координатах уравнения Гаркинса–Юра. На рис. 2 приведены изотермы сорбции воды на изучаемых каликсаренах в координатах уравнения Гаркинса–Юра. Гаркинс и Юра на основании анализа диаграмм состояния поверхностных слоев, построенных из экспериментальных изотерм адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах, доказали, что существует аналогия между состоянием двумерных поверхностных пленок и адсорбционных слоев на поверхности твердых тел [17]. Исследования Гаркинса и Юра подтвердили, что на кривых сжатия поверхностных слоев твердых адсорбентов четко выделяются области, аналогичные по свойствам различным фазам пленок, например, масла на воде. Каждая из пяти фаз пленок масла на воде демонстрирует связь между давлением пленки π и молекулярной площадью σ , которая характерна только для данной фазы. Гаркинс и Юра показали, что изотермическое

уравнение состояния для конденсированной пленки описывается соотношением:

$$\pi = b - a\sigma, \quad (1)$$

где π – поверхностное давление пленки, σ – молекулярная площадь, a и b – константы. Это выражение может быть преобразовано в уравнение

$$\ln(p/p_0) = B - A/V^2, \quad (2)$$

где p/p_0 – относительное давление паров адсорбата, A и B – константы, V – количество адсорбированного вещества.

По Гаркинсу и Юра площадь твердого тела может быть легко вычислена из изотермы адсорбции пара при условии, что адсорбированная пленка образует конденсированную фазу в части изотермы. Они нашли, что площадь твердого тела может быть рассчитана по уравнению

$$\Sigma = kA^{1/2}, \quad (3)$$

где Σ – площадь поверхности, k – константа, зависящая от выбранного адсорбата, A – константа в уравнении (2). Для воды при 25°C величина $k = 3.83$ [17]. Ниже приведены значения площади поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) исследованных каликсаренов (I–VII), рассчитанные с использованием подхода Гаркинса–Юра: 2.11×10^{-3} (I), 5.813×10^{-3} (II), 9.839×10^{-4} (III), 3.641×10^{-3} (IV), 3.452×10^{-3} (V), 1.423×10^{-3} (VI), 1.609×10^{-3} (VII).

Анализ рентгеноструктурных данных для монокристаллов IV, V и VI [18] показывает, что повышенная сорбция на образцах IV и V может быть связана с наличием в их кристаллических решетках развитой сети сквозных каналов, позволяющей молекулам воды проникать в гидро-

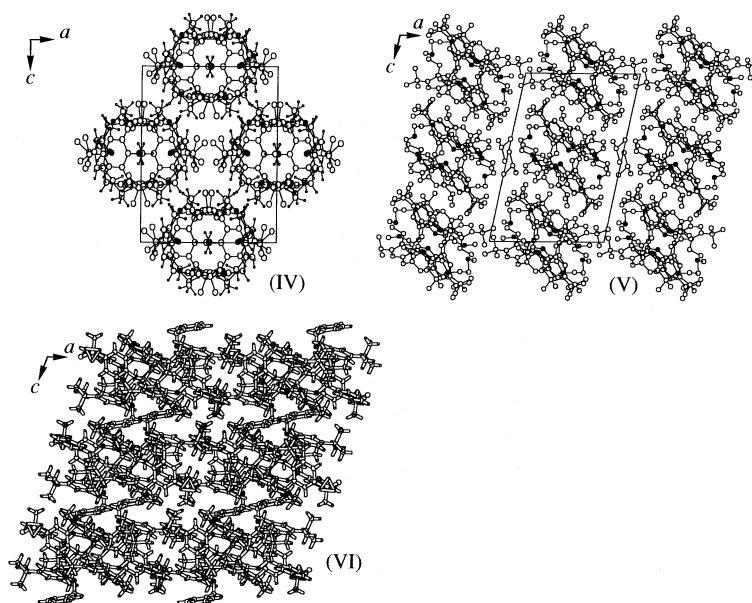


Рис. 3. Пористая структура каликсаренов IV, V и VI.

фобные кристаллы (рис. 3). При этом вода сорбируется не на определенных сорбционных местах, а образует конденсированную пленку, которая при наличии достаточного количества разветвленных каналов может образовывать полимолекулярную пленку.

В отличие от “классического” каликсарена поглощение воды тиакаликсареном происходит по сложному механизму, включающему вращение *трет*-бутильных групп с сопутствующей деформацией молекулы “хозяина”, при этом периферийные ароматические кольца, образующие полость, удаляются [9]. Такая деформация, вероятнее всего, происходит вследствие вращения вокруг C–S-связей тиоэфира. Известно, что по сравнению с “классическими” каликсаренами тиакаликсарены проявляют повышенную подвижность в растворах и конформационные особенности в твердом состоянии [19].

Повышенная конформационная подвижность тиакаликсарена в твердом состоянии, вероятно, является причиной того, что молекулы воды внедряются в кристалл тиакаликсарена без явного наличия подходящих каналов [9]. Авторы [9] убеждены, что пространственная решетка и молекулярные пустоты в структуре тиакаликсарена являются определяющими для процесса диффузии воды. Хотя эти пустоты не сливаются с образованием каналов, молекулы воды, видимо, могут использовать эти полости как ступеньки в движении через решетку. Следовательно, механизм переноса воды должен включать перескок молекул воды между пустотами до тех пор, пока не будет

найдено термодинамически благоприятное месторасположение. В случае “классических” каликсаренов I–VII, не обладающих повышенной конформационной подвижностью в твердом состоянии, вода, по-видимому, не может внедряться в гидрофобные полости, а сорбируется на поверхности кристаллов или сквозных пор достаточно большого диаметра с образованием конденсированной пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачук В.В., Савельева Л.С., Зиганишин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 1. С. 60.
2. Brouwer E.B., Udachin K.A., Enright G.D. et al. // Chem. Commun. 2001. P. 565.
3. Atwood J.L., Barbour L.J., Jerga A. // Ibid. 2002. P. 2952.
4. Atwood J.L., Barbour L.J., Lloyd G.O., Thallapally P.K. // Chem. Commun. 2004. P. 922.
5. Суров О.В., Мамардашвили Н.Ж., Шапошников Г.П., Койфман О.И. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. Вып. 6. С. 1018.
6. Суров О.В., Мамардашвили Н.Ж., Шапошников Г.П., Койфман О.И. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2160.
7. Nabok A.V., Hassan A.K., Ray A.K. // J. Materials. 2000. № 10. P. 189.
8. Atwood J.L., Barbour L.J., Jerga A., Schottel B.L. // Science. 2002. № 298. P. 1000.
9. Thallapally P.K., Lloyd G.O., Atwood J.L., L.J. Barbour // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 25. P. 3848.

10. *Alcaciz-Monge A., Linares-Solano A., Rand B.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 7998.
11. *Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А.* // Журн. физ. химии. 2001. № 75. С. 1039.
12. Краткий справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1964. 584 с.
13. *Ghidini E., Ugozzoli F., Ungaro R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 19. P. 6979.
14. *van Loon J-D., Arduini A., Coppi L. et al.* // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 21. P. 5639.
15. *Klenke B., Friederichsen W.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1998. V. 998. № 20. P. 3377.
16. *Yam V.W.W., Cheung K.L., Yuan L.H. et al.* // Chem. Commun. 2000. № 16. P. 1513.
17. *Jura G., Harkins W.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 8. P. 1356.
18. *Ghidini E., Ugozzoli F., Ungaro R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 19. P. 6979.
19. *Lhotak P., Himl M., Stibor I. et al.* // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 7581.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.1.544.7

**ДИНАМИКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ КИСЛОРОДА
ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ ЭЛЕКТРОНОИОНООБМЕННИКА
С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ МЕДИ**

© 2009 г. Д. В. Конев*, Т. А. Кравченко*, А. И. Калиничев**, Е. С. Киприянова*

*Воронежский государственный университет

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

E-mail: krav@chem.vsu.ru, kalinitc@mol.ru

Поступила в редакцию 11.03.2008 г.

На основании кинетической модели редокс-сорбции, учитывающей дисперсность металлических частиц, их радиальное распределение, специфику химического окисления и взаимосвязь общей скорости процесса со свойствами ионообменной матрицы, дано описание поведения неподвижного зернистого слоя сорбента при однокомпонентной сорбции в реакторе колоночного типа. Предложена математическая формулировка задачи, выполнены численное решение и его теоретический анализ в зависимости от основных параметров сорбционной системы. Получено удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных по восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды на медьсодержащем электроноинообменнике.

Исследование динамики сорбции на реакторах с зернистым фильтрующим слоем предполагает предварительный анализ кинетики процесса, так как при математическом описании специфику каждой конкретной сорбционной системы, как правило, закладывают именно в кинетическую модель [1]. Поэтому границы применимости динамической модели во многом определяются детальностью и гибкостью положенной в ее основу кинетической модели. Для сложных многостадийных сорбционных систем это особенно важно и в первую очередь касается процессов редокс-сорбции. Они включают не только традиционные внешнюю и внутреннюю стадии диффузии, но и гетерогенную химическую реакцию, параметры которой могут в значительной степени определять ход процесса.

Необходимость детального учета химического взаимодействия отмечается в обзорных работах [2, 3]. Однако известные модели редокс-сорбции на высокеемких металлсодержащих электроноинообменниках (ЭИ) основаны на квазигомогенном приближении сорбента [4, 5], использование которого отождествляет протекание в системе химического превращения с продвижением в пространстве границы, разделяющей исходные вещества и продукты реакции окисления металла. В рамках этого приближения практически невозможно вскрыть взаимосвязь параметров металлического компонента ЭИ со способностью к восстановительной сорбции материала. Квазистационарность большинства моделей с движущимися границами исключает из рассмотрения

начальный этап процесса. Кроме того, остается за рамками модельных представлений такой немаловажный фактор, как участие продуктов окисления металла в процессе ионного обмена.

Задача описания динамики с учетом дисперсности представляется перспективной в целях повышения эффективности обескислороживающих реакторов с неподвижным фильтрующим слоем на основе металлсодержащих ЭИ. Наиболее полное математическое описание кинетики редокс-сорбции с учетом двухфазности сорбента, дисперсности металла, его распределения по порам ионообменной матрицы и специфики взаимодействия с кислородом дано в [6, 7].

Цель настоящей работы – решение задачи динамики однокомпонентной редокс-сорбции с использованием представлений о дисперсности металла и его распределении по порам матрицы на отдельной частице сорбента, ее экспериментальная проверка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований динамики поглощения кислорода использовалась фракция зернистого медьсодержащего ЭИ в H^+ -форме, синтез которого осуществлялся согласно методике, использованной ранее при синтезе образцов ЭИ для кинетических исследований [8]. Основные параметры полученных материалов в виде двух образцов, различающихся размерами частиц меди, приведены в таблице. Количества ионов водорода и частиц меди в зерне ЭИ определялись

Физико-химические параметры образцов зернистых медьсодержащих ЭИ

Образец	R_0 , мм	$\mu \times 10^7$, моль	ω	r_0 , мкм	$\varepsilon \times 10^7$, моль	A	B	C
1	0.44 ± 0.04	9.49 ± 1.04	0.36 ± 0.15	0.50 ± 0.14	4.64 ± 0.47	0.629	0.054	0.582
2	0.44 ± 0.04	9.49 ± 1.04	0.36 ± 0.15	0.21 ± 0.08	3.97 ± 0.40	1.465	-0.209	0.278

Обозначения: R_0 – радиус зерна, μ – количество H^+ -ионов в расчете на одно зерно, ω – доля свободного порового объема в зерне, r_0 – радиус частиц меди в зерне, ε – количество меди в расчете на одно зерно, A , B и C – параметры уравнения (1).

химическими методами, размеры зерен ЭИ и частиц меди в них – микроскопическими методами. Характер распределения частиц меди по зерну, оказывающий наиболее существенное влияние на кинетику восстановительной сорбции кислорода, устанавливался методом локального рентгеноспектрального микроанализа [9] и использовался в расчетах в виде функции

$$f(R) = A(R/R_0)^2 + BR/R_0 + C, \quad (1)$$

нормированной следующим образом:

$$\frac{3}{R_0^3} \int_0^R f(R) R^2 dR = 1, \quad (2)$$

где A , B и C – параметры функции $f(R)$, числовые значения которых приведены в таблице. Доля свободного порового объема в зерне рассчитывалась из хроноамперометрических данных согласно [10].

Для оценки кинетических характеристик полученных образцов была измерена скорость их взаимодействия с кислородом газометрическим методом, в результате чего, как и ранее [9], был обнаружен эффект ускорения поглощения кислорода образцом ЭИ с более высокой дисперсностью меди (рис. 1). Процедура решения обратной кинетической задачи [9] по представленным экспериментальным данным для образца 1 дала следующие значения коэффициента внутренней диффузии кислорода и константы скорости окислительно-восстановительной реакции между кислородом и частицами меди в ЭИ: $\bar{D} = 7.07 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $k = 1.125 \times 10^{-6} \text{ м}^2.5/(\text{моль}^{0.5} \text{ с})$. При этих кинетических параметрах модель достаточно точно описывает экспериментальные кривые для обоих образцов (рис. 1).

Для исследования динамики поглощения кислорода была использована установка (рис. 2), позволяющая работать со слоями ЭИ различной высоты при различных скоростях протока воды с растворенным в ней молекулярным кислородом. Перед каждым экспериментом слой ЭИ переводился в H^+ -форму пропусканием 10-кратного (по отношению к объему ЭИ) избытка обескислороженного 6%-ного раствора H_2SO_4 в течение 20 мин с последующей обработкой обескислороженной водой до pH 5–7. Концентрация кислоро-

да в воде равнялась равновесной при данном атмосферном давлении и температуре, что достигалось длительным (2 ч) предварительным пропусканием воздуха при помощи компрессора. Скорость протока воды в течение всего опыта поддерживалась с точностью $\pm 5\%$. Для оценки концентрации кислорода в фильтрате в систему вводился усреднитель [11], который представляет собой стеклянную емкость объемом 80 см^3 с введенным в нее датчиком кислородомера, предназначенную для сглаживания возможных колебаний концентрации кислорода на выходе из колонны, а также для обеспечения требуемого времени установления аналитического сигнала – предельного тока восстановления кислорода. Предполагали, что сосуд, оборудованный датчиком кислородомера, представляет собой реактор идеального смешения, что на практике достигалось использованием магнитной мешалки.

Поскольку объемная скорость протока реактора известна и постоянна, то пересчет зависимости показаний кислородомера от времени $f(t)$

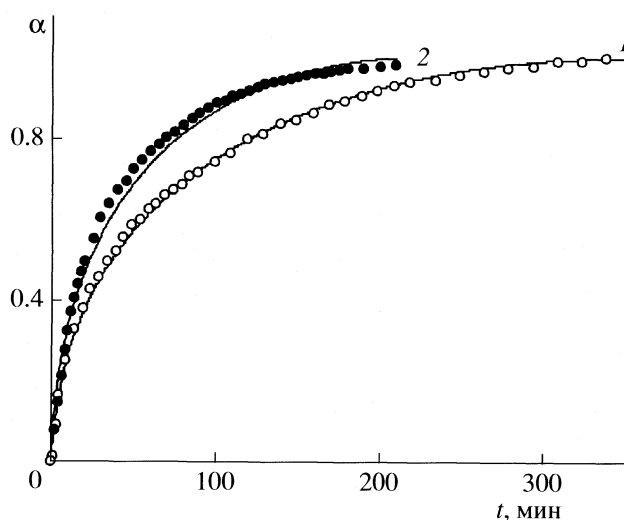


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные кинетические кривые для степени сорбции α растворенного в воде кислорода ЭИ в H^+ -форме при 100%-ном содержании кислорода в газовой фазе (в воде $c_0 = 1.26 \text{ ммоль/дм}^3$), объем ЭИ 1 см^3 , объем воды 300 см^3 , температура 20°C . Точки – эксперимент, кривые – расчет по параметрам таблицы, 1 – образец 1, 2 – образец 2.

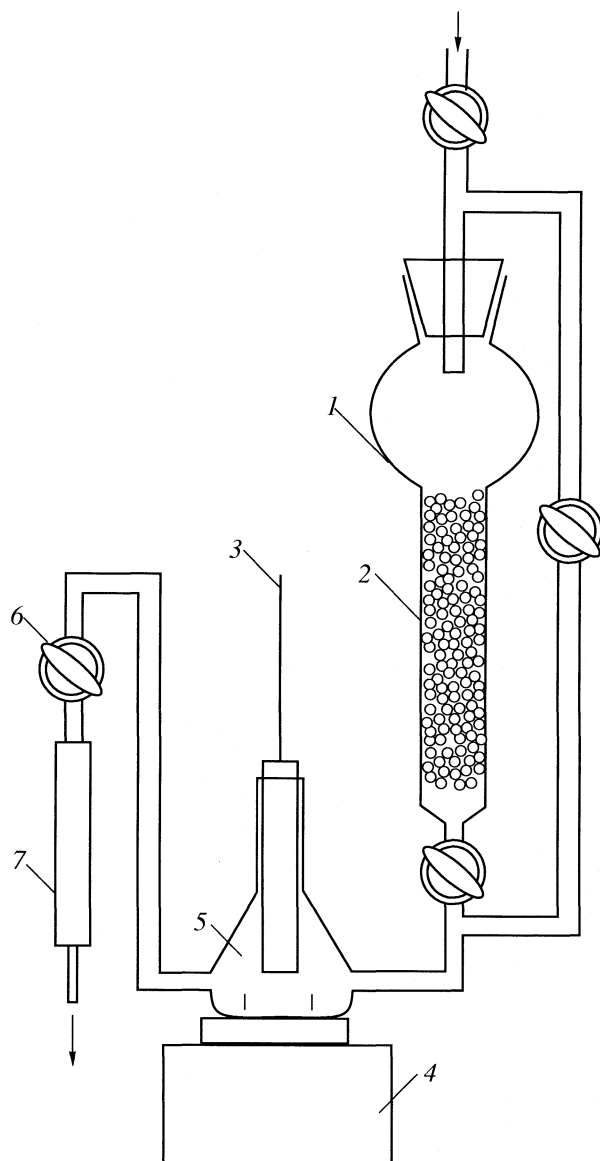


Рис. 2. Схема установки для исследования динамики сорбции кислорода слоем ЭИ: 1 – колонка, 2 – зернистый слой, 3 – датчик кислородомера, 4 – магнитная мешалка, 5 – усреднитель, 6 – регулируемый кран, 7 – расходомер.

во временную зависимость концентрации кислорода на выходе из слоя $c_1(t)$ может быть проведен по формуле

$$c_1(t) = \frac{V df(t)}{u_v dt} + f(t), \quad (3)$$

где V – объем усреднителя, u_v – объемная скорость потока раствора. Концентрацию растворенного в воде кислорода определяли кислородомером К-215 с точностью 0.02 мг/дм³. Измерение концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя c_1 проводилось для двух образцов ЭИ (табли-

ца) при высотах зернистого слоя 6 и 12 см и скоростях пропускания раствора 18 и 3.2 м/ч.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Материальный баланс кислорода в цилиндрическом зернистом слое металлсодержащего ЭИ вдоль направления y , совпадающего с осью цилиндра, описывается уравнением [12]

$$-u \frac{\partial c}{\partial y} = (1 - \kappa) \frac{\partial c}{\partial t} + \kappa J_v, \quad 0 \leq y \leq l. \quad (4)$$

Здесь u – усредненная по поперечному сечению слоя линейная скорость потока раствора, $c = c(y, t)$ – концентрация кислорода в растворе, κ – доля объема слоя, занятая зернами ЭИ, l – высота зернистого слоя ЭИ, J_v – поток окислителя из раствора в зерно, рассчитанный на единицу его объема,

$$J_v(y, t) = 3j(y, t)/R_0, \quad (5)$$

где $j(y, t)$ – плотность потока окислителя, R_0 – радиус зерна ЭИ.

Уравнение (4) записано в предположении о квазигомогенности слоя частиц сорбента (размер частицы значительно меньше параметров слоя) и незначимом вкладе продольной диффузии в общую скорость переноса вещества. Величина плотности потока $j(y, t)$ ЭИ определяется соотношением

$$j(y, t) = -\bar{D} \partial c(R_0, t) / \partial R \quad (6)$$

и рассчитывается на основании уравнений, описывающих кинетику исследуемого процесса (уравнения (17)–(19) в [6]), поскольку зависит от градиента концентрации кислорода внутри зерна. Условия однозначности для (4) имеют следующий вид:

$$c(y, 0) = 0, \quad c(0, 0) = c_0, \quad c(0, t) = c_0. \quad (7)$$

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для решения данной задачи построим разностную схему согласно (4). Используя аппроксимацию производной $\partial c / \partial y$ на временном слое $n + 1$, запишем следующее соотношение для сеточной функции $C_{m,n}$:

$$u \frac{C_{m,n+1} - C_{m-1,n+1}}{\Delta y} + (1 - \kappa) \times \times \frac{C_{m,n+1} - C_{m,n}}{\Delta T} + \kappa J_{vm,n} = 0, \quad (8)$$

где m, n и $\Delta y, \Delta T$ – номера и величины шагов по направлениям y и t .

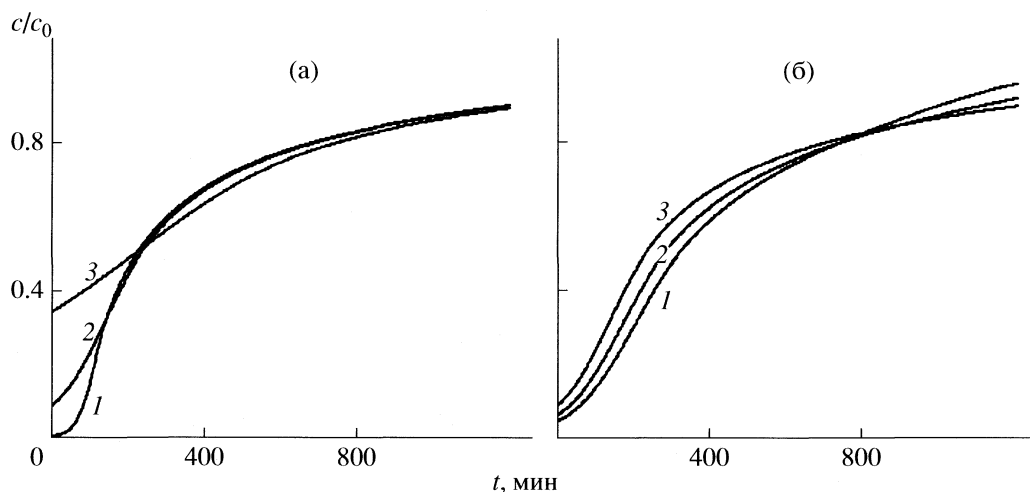


Рис. 3. Влияние размера частицы (а; r_0 , мкм: 1 – 0.1, 2 – 1, 3 – 5) и распределения частиц меди по зерну (б; 1 – равномерное, 2 – линейное, 3 – параболическое) на форму выходной кривой сорбции кислорода зернистым слоем медьсодержащего ЭИ в H^+ -форме высотой 6 см при скорости протока воды 10 м/ч и концентрации кислорода на входе $c_0 = 0.26$ ммоль/дм³, сечение колонки 1 см².

Разностная схема (8) формально построена как неявная, однако практическая организация расчетного алгоритма аналогична алгоритму для явных разностных схем. Действительно, выражая $C_{m,n+1}$ из (8), получим

$$C_{m,n+1} = \frac{C_{m,n} + \beta C_{m-1,n+1} + \Delta T \frac{\kappa}{1-\kappa} J_{v_{m,n}}}{1 + \beta}, \quad (9)$$

$$\beta = \frac{u \Delta T}{1 - \kappa \Delta y}.$$

При условии, что шаги по времени в разностных схемах (9) (уравнение (20) в [6]) равны ($\Delta T = \Delta t$), на основании (5), (6) запишем

$$J_{v_{m,n}} = -\frac{3}{R_0} \bar{D} \frac{C_{l,j}^m - C_{l-1,j}^m}{\Delta R}. \quad (10)$$

При вычислении значения $C_{m,n+1}$ по (9) используются значения сеточной функции схемы (20) из [6] на j -том временном слое, относящиеся к внутренней поверхности зерна сорбента.

Алгоритм расчета реализован в программной среде MathCAD 11 и позволяет рассчитывать значения концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя при различных его высотах, скоростях пропускания раствора и заданных параметрах сорбента.

Рассмотрим влияние размера и распределения частиц металла по зерну на форму выходной кривой. Из рис. 3а следует, что увеличение поверхности металла с уменьшением размера его частицы оказывает влияние на форму выходной кривой в большей степени на ее начальном участке. Результат закономерен так как с развитием процес-

са во времени реакционный фронт смещается к центру зерна, что приводит к полному переходу системы в область внутридиффузионного лимитирования. Напротив, обогащение поверхности зерна металлом при переходе от равномерного к линейному и параболическому распределению (рис. 3б) изменяет положение всей кривой, повышая эффективность работы слоя на начальном этапе с последующим более быстрым истощением редокс-емкости.

Практическая ценность ЭИ определяется формой начального участка выходной кривой и тем в большей степени, чем дольше на выходе из слоя сохраняется нулевое значение концентрации кислорода. Результаты расчета, представленные на рис. 3, позволяют заключить, что рост дисперсности металла и увеличение его содержания в поверхностном слое зерен повышают эффективность работы обескислороживающего фильтра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 представлены экспериментальные выходные кривые, абсциссой для которых служит отношение пропущенного количества кислорода к общей кислородоемкости загрузки колонны,

$$\eta(t) = u_v t c_0 / \varepsilon_l V_l, \quad (11)$$

где c_0 – концентрация кислорода на входе в слой ЭИ, ε_l – кислородоемкость 1 см³ насыпного слоя ЭИ, V_l – объем загрузки колонки. В качестве величины эффективности использования металла примем величину $\eta_{0.1} = \eta(t_{0.1})$, отнесенную к моменту времени, когда концентрация кислорода на выходе из колонки составляет десятую часть от входящей. На основании рис. 4 получим $\eta_{0.1} = 0.27$

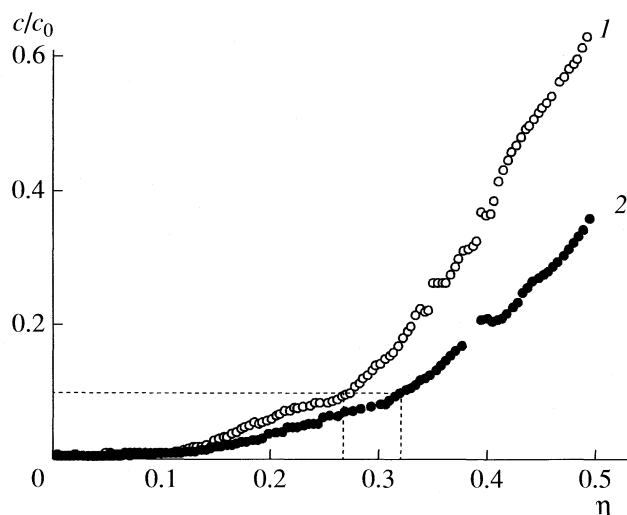


Рис. 4. Зависимости относительной концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя медьсодержащего ЭИ в H^+ -форме высотой 6 см при скорости пропускания раствора 3.2 м/ч от количества пропущенного кислорода, нормированного на общую кислородоемкость слоя. Сечение колонки 1 см². Концентрация кислорода на входе в слой $c_0 = 0.28$ ммоль/дм³; 1 – образец 1, 2 – образец 2.

для образца 1, $\eta_{0.1} = 0.33$ для образца 2. Медьсодержащий ЭИ, имеющий меньший радиус частиц меди, эффективнее в обескислороживающих реакторах с неподвижным фильтрующим слоем.

Расчетные выходные кривые для различных условий проведения эксперимента получены по данным таблицы для значений кинетических параметров \bar{D} и K , найденных при решении обратной задачи. Определенная опытным путем доля

объема слоя k , занятого зернами ЭИ, составляет 0.47. Из рис. 5 видно, что предложенная математическая модель в целом удовлетворительно описывает поведение слоя медьсодержащего ЭИ с различной дисперсностью и распределением металла. Область применимости полученных соотношений – достаточно высокие линейные скорости протока (≥ 18 м/ч) при значительных высотах слоев (≥ 12 см), о чем свидетельствует практически полное совпадение расчетных и экспериментальных кривых. Рассогласование расчетных и экспериментальных кривых имеет место для зернистого слоя малой высоты (6 см). Причиной этого, скорее всего, является неустановившийся режим течения раствора через слой малой высоты, для которого усреднение скорости протока по сечению слоя дает существенную погрешность. Кроме того, при низких скоростях протока воды (3.2 м/ч) на форму выходной кривой могут оказывать влияние продольная и внешняя диффузии, не учтенные при построении модели.

Использованный в работе подход к моделированию кинетики и динамики восстановительной сорбции кислорода позволяет прогнозировать эффективность работы зернистого слоя низкоемкого медьсодержащего ЭИ в обескислороживающем реакторе. Представленные зависимости величины $\eta_{0.1}$ от логарифма размера медного кристаллита (рис. 6) показывают, что повышение дисперсности металла значимо увеличивает эффективность использования редокс-емкости материала до достижения некоторого предельного значения ($r_0 = 5.6 \times 10^{-8}$ м), ниже которого процесс восстановительной сорбции полностью переходит в область внутридиффузионного лимитирования и утрачивает зависимость от размера частиц

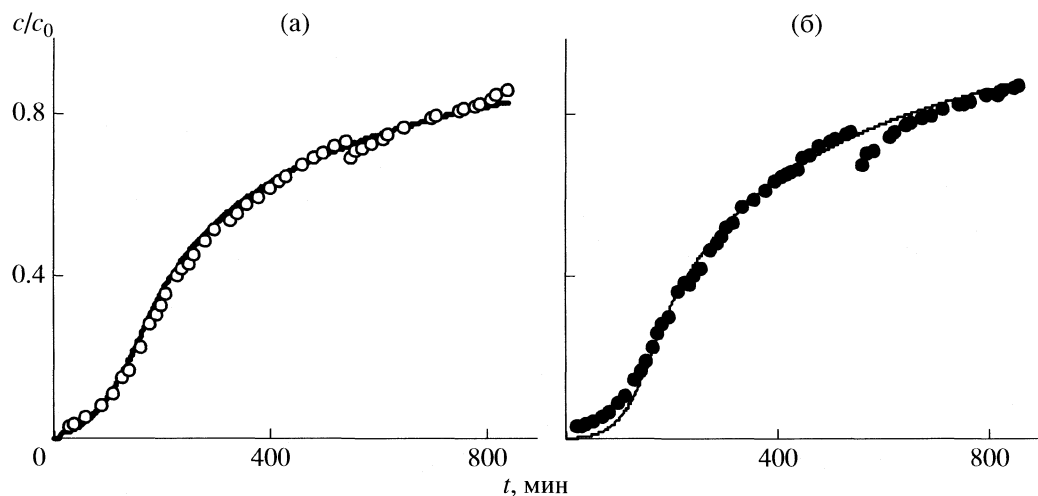


Рис. 5. Выходные кривые сорбции кислорода зернистым слоем медьсодержащего ЭИ в H^+ -форме высотой 12 см при скорости пропускания раствора 18 м/ч. Концентрация кислорода на входе в слой $c_0 = 0.28$ ммоль/дм³; 1 – образец 1, 2 – образец 2; точки – эксперимент, кривые – расчет по параметрам таблицы.

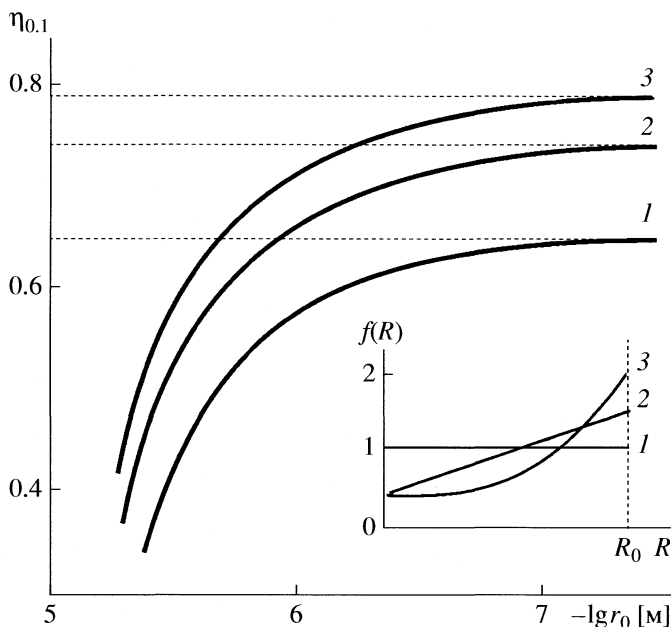


Рис. 6. Влияние радиуса кристаллита меди на эффективность использования редокс-емкости $\eta_{0.1}$ зернистого слоя ЭИ высотой 30 см при скорости протока раствора 18 м/ч. Вид функции радиального распределения металла по зерну: 1 – равномерное, 2 – линейное, 3 – параболическое.

металла. Напротив, переход от равномерного к линейному и параболическому распределению меди по зерну благоприятен при любом размере частиц металла, так как влиянию данного фактора подвержены обе стадии сорбционного процесса – диффузионный транспорт молекул кислорода и их окислительно-восстановительная реакция между кислородом и медными кристаллитами.

Согласно сделанному прогнозу, образец ЭИ с повышенной дисперсностью металла более эф-

фективен в обескислороживающем реакторе с зернистым фильтрующим слоем, что подтверждается экспериментальным исследованием динамики восстановительной сорбции кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.
2. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
3. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Принтер, 2000. 204 с.
4. Kravchenko T.A., Aristov I.V. // Highlights of Russian Science. V. 1 / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. N.Y.; Basel: M.Dekker, 2000. P. 691.
5. Кравченко Т.А., Конев Д.В., Полянский Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1486.
6. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 5. С. 712.
7. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 320.
8. Соцкая Н.В., Кравченко Т.А., Конев Д.В. и др. // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1858.
9. Конев Д.В., Фертиков В.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1533.
10. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 3. С. 538.
11. Батунер Я.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. 824 с.
12. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536:548:543.656'431'73'21

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ,
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

© 2009 г. А. Ю. Сунцов, И. А. Леонидов, А. А. Марков, М. В. Патракеев,
Я. Н. Блиновсков, В. Л. Кожевников

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

E-mail: alexey_suntsov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2008 г.

Изучены особенности структуры, электрофизические свойства и кислородная стехиометрия в новых двойных перовскитах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Показано, что в пределах области гомогенности по меди $0 < x \leq 1$ образцы твердого раствора имеют орторомбическую структуру (пр.гр. *Ptmm*) с параметрами $a_p \times 2a_p \times 2a_p$, где $a_p \approx 3.8$ Å. Установлено, что величина кислородной стехиометрии в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ изменяется с ростом содержания меди приблизительно как $\delta \approx 0.85 - x/2$. Методом кулонометрического титрования измерено содержание кислорода в широких интервалах температуры и давления кислорода, рассчитаны парциальные термодинамические функции лабильно-го кислорода и установлены пределы термодинамической стабильности твердого раствора.

Замещение барием половины редкоземельных металлов (РЗМ) в кобальтитах RCoO_3 приводит к упорядочению катионов в А-подрешетке и образованию двойных перовскитов $\text{R}^2\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [1]. Величина индекса кислородной стехиометрии δ в этих соединениях изменяется в интервале 0–1 и существенно влияет на структурные, электрические и магнитные свойства [2–4]. В первую очередь это обусловлено общим требованием электронной нейтральности и, соответственно, непосредственной связью состава по кислороду и соотношения концентраций ионов кобальта в различных валентных состояниях. Важно заметить, что независимо от величины δ в образцах $\text{R}^2\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ всегда присутствуют ионы Co^{3+} . Эта особенность в сочетании с малой энергией диспропорционирования ионов Co^{3+} обеспечивает высокую концентрацию ионов Co^{2+} и Co^{4+} в структуре и, как следствие, довольно значительный уровень электронной проводимости в двойных перовскитах $\text{R}^2\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [5, 6].

Другим аспектом наличия широкой области гомогенности по кислороду является присутствие в структуре двойных перовскитов $\text{R}^2\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ большого количества кислородных вакансий, что приводит к высокой подвижности кислорода в этих соединениях [7]. Помимо особенностей химической природы РЗМ и воздействия внешних термодинамических параметров, дополнительным фактором регулирования состава по кислороду и, следовательно, всего комплекса электрофизических свойств $\text{R}^2\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ является введение акцепторных добавок в подрешетку кобальта. Можно ожидать, что высокую изоморфную емкость в

подрешетке кобальта будут иметь металлы второй половины 3d ряда. В частности, наши предварительные эксперименты показали возможность замещения до 25% ионов кобальта на ионы марганца. В случае меди, можно ожидать, расширения диапазона замещения ионов кобальта. В данной работе изучены особенности структуры, кислородной стехиометрии и электронно-ионного транспорта в новых двойных перовскитах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от температуры, давления кислорода и содержания меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ получали методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси оксидов Pr_6O_{11} , Co_3O_4 , CuO и карбоната BaCO_3 на воздухе при температурах 900–1120°C. После заключительного обжига при 1080–1120°C образцы медленно охлаждали со скоростью 1 К/мин до температуры ~20°C. Фазовый состав контролировали методом рентгеновского анализа (дифрактометр ДРОН-2.0, излучение – $\text{CuK}\alpha$) путем сканирования спектра дифракции с шагом 0.03° в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Время экспозиции в каждой точке составляло 3 с. Для анализа дифрактограмм использовали программу Fullprof [8].

Содержание кислорода в образцах определяли методом термогравиметрии с помощью термоанализатора Setaram TG-92 путем восстановления в газовой смеси 5% H_2 + 95% He . В результате нагревания в такой среде медь и кобальт в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ восстанавливаются до металлов, а празеодим и ба-

рий в продукте восстановления присутствуют в виде оксидов Pr_2O_3 и BaO . Соответствующая потеря массы позволяет рассчитать количество кислорода в исходных образцах.

Равновесное содержание кислорода в кобальтитах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе определяли методом кулонометрического титрования. Измерения проводили в изотермическом режиме в электрохимической ячейке из стабилизированного диоксида циркония, которая представляла собой пробирку с нанесенными на нее платиновыми электродами датчика давления кислорода и кислородного насоса. Внутрь ячейки в контейнере из Al_2O_3 помещали исследуемый образец, и далее пробирку заклеивали с помощью высокотемпературного стекла крышкой из стабилизированного диоксида циркония. Дополнительные детали эксперимента описаны в работе [9] Температуру измеряли $\text{Pt}(\text{Rh}30\%)\text{--Pt}(\text{Rh}6\%)\text{-термопарой}$. Электрические параметры измеряли, используя прецизионный вольтметр Solarton 7081. В качестве управляемого источника тока использовали электрохимический интерфейс Solarton 1286. Измерительную ячейку герметизировали в потоке кислорода при 950°C . В качестве реперной точки в экспериментах по кулонометрическому титрованию выбрано содержание кислорода, определенное из данных термогравиметрии при 750°C и $p(\text{O}_2) = 0.21$ атм.

Измерение электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе и термо-ЭДС осуществляли одновременно на двух образцах $2 \times 2 \times 15$ мм с платиновыми контактами. Образец для измерения термоэдс располагался вдоль естественного температурного градиента печи, так что разность температур на краях образца составляла $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Образец для измерения проводимости располагался перпендикулярно первому образцу в изотермической плоскости печи. Процесс измерений осуществлялся в ячейке из стабилизированного диоксида циркония, позволяющей изменять и независимо контролировать парциальное давление кислорода над образцами при помощи электрохимического кислородного насоса и датчика. Для получения абсолютных значений результаты измерений термоэдс корректировались с учетом вклада платиновых контактов [10]. Погрешность измерения электропроводности и термо-ЭДС составляла не более 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние меди на содержание кислорода и структурные параметры. На рис. 1 приведены рентгенограммы кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и медьсодержащих составов на его основе. Все составы, синтезированные на воздухе, имеют орторомбическую структуру (пр.гр $Pnmm$) с параметрами эле-

ментарной ячейки $a \approx a_p, b \approx c \approx 2a_p$, где $a_p \approx 3.87$ Å. Изменение параметров элементарной ячейки при допировании медью показано на рис. 2. Введение меди сопровождается ростом размеров элементарной ячейки, что связано как с большими радиусами ионов меди, по сравнению с размерами ионов кобальта, так и с уменьшением содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ при увеличении концентрации меди.

Изменение состава по кислороду с ростом содержания меди в синтезированных на воздухе образцах следует соотношению $5 + \delta = 5 + (0.85 - 0.5x)$, рис. 3. Поскольку в окислительных условиях синтеза на воздухе, т.е. когда формируются достаточно богатые ($\delta > 0.5$) по кислороду составы, исходный кобальтит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ содержит кобальт в степени окисления +3 и +4, то вариации кислородной стехиометрии с допированием можно объяснить замещением ионов Co^{3+} и Co^{4+} ионами Cu^{2+} и Cu^{3+} , соответственно, по схемам



При статистическом распределении ионов меди данная схема замещения позволяет представить формулу полученного твердого раствора в виде $\text{PrBaCo}_{1+2y-0.5x}^{3+}\text{Co}_{1-2y-0.5x}^{4+}\text{Cu}_{0.5x}^{2+}\text{Cu}_{0.5x}^{3+}\text{O}_{6-y-x/2}$, где y – величина кислородной нестехиометрии в исходном кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-y}$, откуда непосредственно видна наблюдаемая в эксперименте связь стехиометрии по кислороду с концентрацией допанта. Следует отметить, что не все структурные кислородные позиции оказываются равнодоступными для нахождения вакансий. Так, на рис. 2 можно видеть более резкое увеличение параметра c по сравнению с изменениями параметров a и b при увеличении содержания допанта, т.е. с ростом концентрации кислородных вакансий. Такое поведение указывает на преимущественную концентрацию вакансий в позициях O3. Это приводит к формированию квадратных пирамид $(\text{Cu}, \text{Co})\text{O}_5$ ориентированных вдоль оси c , следствием чего является ослабление химического связывания и преимущественное “разбухание” кристаллической решетки в данном направлении.

Влияние T и $p(\text{O}_2)$ на содержание кислорода. На рис. 4 приведены зависимости содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе и при постоянных температурах интервале $650\text{--}950^\circ\text{C}$. В условиях эксперимента содержание кислорода в образцах варьируется от 5.0 до 5.23 для состава с $x = 0.5$, и от 5.0 до 5.15 для состава с $x = 1$. Резкое уменьшение величины $5 + \delta$ при давлениях соответствующих пороговому значению 5.0 обусловлено достижением границы термодинамической стабильности соединений. Зависимости логарифма давления кислорода, при котором наблюдается распад, от обратной температуры приведены на рис. 5. Вид-

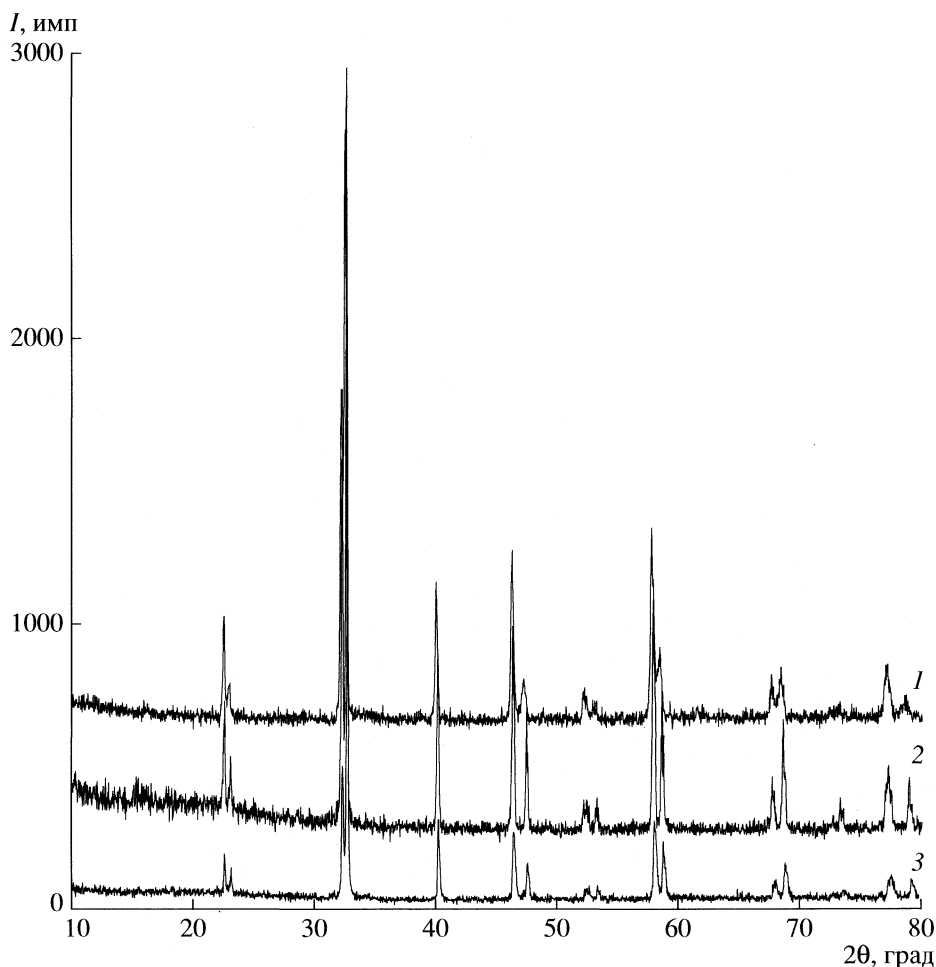


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$, $x = 0$ (1), 0.5 (2) и 1 (3).

но, что введение меди в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ приводит не только к уменьшению общего содержания кислорода в твердом растворе, но и к уменьшению в кристаллической решетке количества кислорода способного к обратимому обмену с газовой фазой. Кроме того, увеличение содержания меди в образцах понижает термодинамическую стабильность структуры двойного перовскита. Заметим, что в интервале $650\text{--}950^\circ\text{C}$ исходный кобальтит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ остается стабильным вплоть до $p(\text{O}_2) \approx 3.2 \times 10^{-5}$ атм [6].

Термодинамические свойства слабосвязанного кислорода. Из $p(\text{O}_2)\text{--}T\text{--}\delta$ -диаграмм, представленных на рис. 4, можно рассчитать химический потенциал слабосвязанного кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ относительно стандартного состояния в газовой фазе, поскольку условие термодинамического равновесия фиксирует изменения химического потенциала кислорода при его переходе из газовой фазы в оксид:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{O}}(\delta, T) &\equiv \mu_{\text{O}}(\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}) - (1/2)\mu_{\text{O}_2}^{\circ} = \\ &= (1/2)RT \ln p(\text{O}_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Анализ полученных значений химического потенциала $\Delta\mu_{\text{O}}(\delta, T)$ показывает его линейную зависимость от температуры при фиксированных значениях δ . Поэтому для определения парциальной мольной энтальпии $\Delta\bar{H}_{\text{O}}(\delta)$ и энтропии $\Delta\bar{S}_{\text{O}}(\delta)$ лабильного кислорода в структуре твердого раствора была использована стандартная формула:

$$\Delta\mu_{\text{O}}(\delta, T) = \Delta\bar{H}_{\text{O}}(\delta) - T\Delta\bar{S}_{\text{O}}(\delta). \quad (3)$$

Полученные результаты представлены на рис. 6 вместе с данными для кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Концентрационные зависимости $\Delta\bar{H}_{\text{O}}(\delta)$ и $\Delta\bar{S}_{\text{O}}(\delta)$ в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ указывают на сложный характер заполнения кислородом анионных вакансий в структуре двойного перовскита. В недопированном кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ можно выделить две различных области формирования дефектной структуры. Согласно данным высокотемпературной нейтронографии [5], при $t > 600^\circ\text{C}$ кобальтит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ имеет тетрагональную структуру

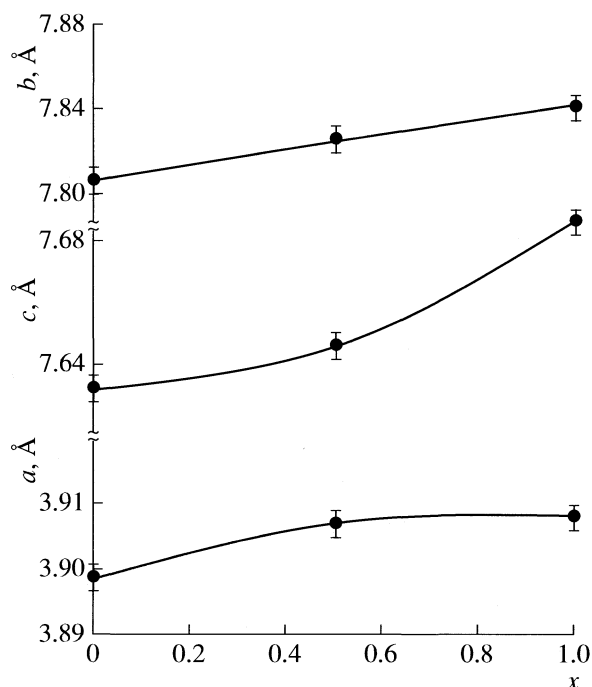


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ от концентрации меди.

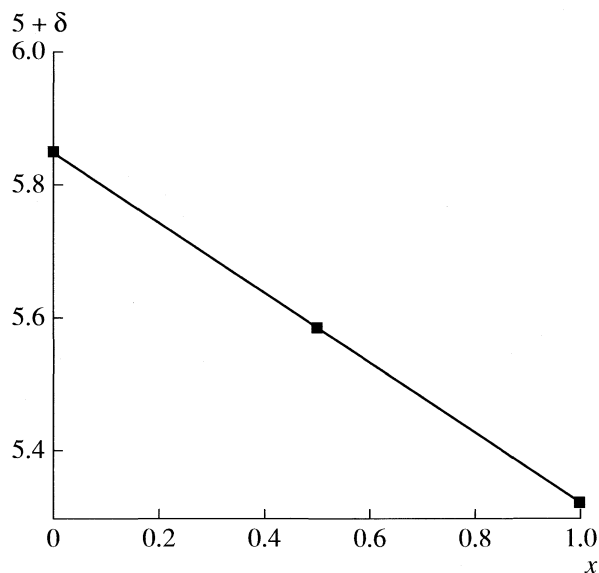


Рис. 3. Зависимость содержания кислорода от концентрации меди в образцах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$, синтезированных на воздухе.

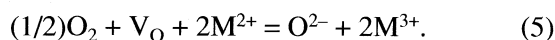
$R4/mmm$, с параметрами $a = b = a_p$ и $c \approx a_p$. В подобной структуре также кристаллизуется кобальтит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.17}$ [4]. Таким образом, разрыв на концентрационных зависимостях $\Delta \bar{H}_O(\delta)$ и $\Delta \bar{S}_O(\delta)$ около состава $\delta \approx 1/3$ свидетельствует в пользу того, что в интервале $0 \leq \delta \leq 0.5$ твердый раствор по кислороду не является однородным, а скорее может быть представлен, как смесь двух твердых тетрагональных растворов; одного – на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$, а второго – на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Подобное неоднородное строение $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ позволяет объяснить общие тенденции изменения энтальпии и энтропии в этом кобальтите. В тетрагональной фазе на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ парциальная энтальпия слабо зависит от содержания кислорода, тогда как в фазе на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ее значения заметно увеличиваются вследствие кулоновского отталкивания между ионами кислорода, заселяющими структурные вакансии. Аналогично, резкое уменьшение парциальной энтропии при росте содержания кислорода и подходе к составу с $\delta = 1/3$ указывает на приближение к предельному заполнению вакансий в твердом растворе на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$. Рост энтропии при увеличении δ в интервале $1/3 \leq \delta \leq 1/2$ связан с истощением “междуузельного” кислорода в твердом растворе на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Более глубокое изучение причин тонких различий твердых растворов кислорода на основе структурно близких

фаз $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ требует дальнейших исследований.

Парциальная мольная энтальпия в допированных образцах при сравнимых концентрациях кислорода (~5.1) увеличивается с ростом содержания меди, что указывает на уменьшение энергии связи кислорода. По этой причине при одинаковых значениях внешних термодинамических параметров, T и $p(\text{O}_2)$, образцы с большим содержанием меди содержат меньшее количество лабильного кислорода. Резкое уменьшение энтальпии в $\text{PrBaCoCuO}_{5+\delta}$ при $\delta \rightarrow 0$ указывает на соответствующее резкое увеличение средней энергии связи лабильного кислорода в решетке. Это явление можно связать хотя и с незначительным в количественном отношении, но тем не менее важным с точки зрения энергетики, вовлечением регулярных позиций O_2 в кислородный обмен при $\delta \rightarrow 0$. Этим же обусловлено и резкое уменьшение энтропии, которое можно интерпретировать, как проявление большого отрицательного конфигурационного вклада при образовании малого количества анионных вакансий в позициях O_2 :

$$\Delta S_{\text{конф}} = R \ln \frac{[V_{\text{O}_2}]}{[\text{O}]} \quad (4)$$

Расчет энтропии слабосвязанного кислорода. Реакцию интеркаляции кислорода в структурные вакансии V_O двойного перовскита $\text{PrBaM}^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}_{5+\delta}$, где $M = \text{Co}, \text{Cu}$, можно записать как



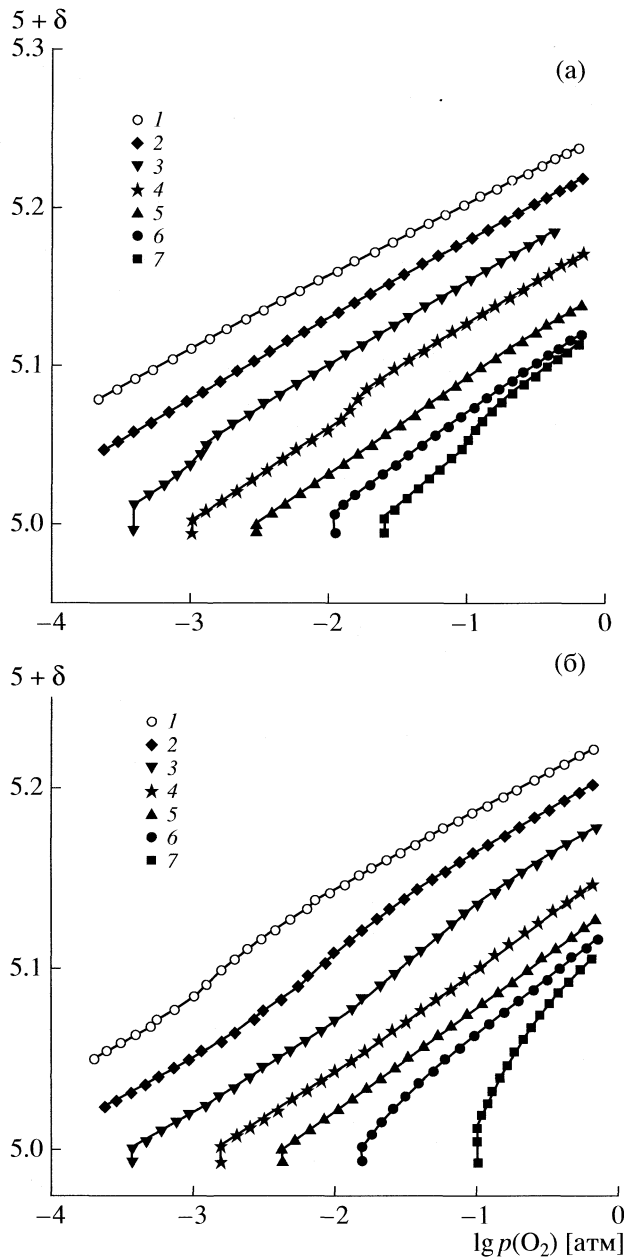


Рис. 4. Изотермические зависимости содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ от парциального давления кислорода, $x = 0.5$ (а) и 1.0 (б) при 650 (1), 700 (2), 750 (3), 800 (4), 850 (5), 900 (6), 950°C (7).

Константа равновесия этой реакции есть

$$K_p = \frac{[\text{O}^{2-}][\text{M}^{3+}]^2}{[\text{V}_\text{O}][\text{M}^{2+}]^2} [p(\text{O}_2)]^{-1/2}. \quad (6)$$

Эту константу можно также выразить через стандартные энтальпию и энтропию:

$$-RT \ln K_p = \Delta H_p^\circ - \Delta S_p^\circ. \quad (7)$$

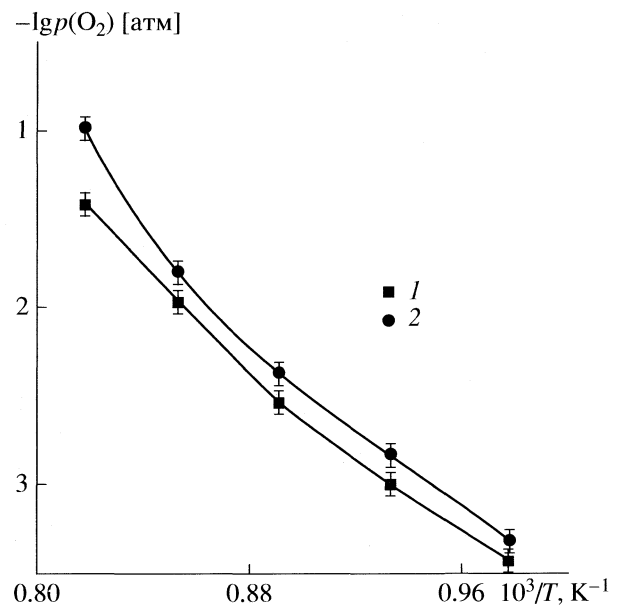


Рис. 5. Температурные зависимости парциальных давлений кислорода, соответствующие границам стабильности фаз $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$ для составов с $x = 0.5$ (1) и 1 (2).

Комбинация уравнений для химического потенциала (2), (3) и константы равновесия (6) и (7) дает соотношение

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_\text{O}(\delta) - T \Delta \bar{S}_\text{O}(\delta) &= \\ &= \Delta H_p^\circ - T \left(\Delta S_p^\circ + R \ln \frac{[\text{V}_\text{O}][\text{M}^{2+}]^2}{[\text{O}^{2-}][\text{M}^{3+}]^2} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

откуда получаем выражения для парциальной мольной энтальпии и энтропии в виде

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_\text{O}(\delta) &= \Delta H_p^\circ \\ \Delta \bar{S}_\text{O}(\delta) &= R \ln \frac{[\text{V}_\text{O}][\text{M}^{2+}]^2}{[\text{O}^{2-}][\text{M}^{3+}]^2} + \Delta S_p^\circ. \end{aligned} \quad (9)$$

Состав кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при варьировании δ в интервале $0 \leq \delta \leq 5.5$ можно записать как $\text{PrBaCo}_{1-2\delta}^{2+}\text{Co}_{1+2\delta}^{3+}\text{O}_{5+\delta}$. Полагая, что в тетрагональной фазе на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$ концентрация вакансий, доступных для интеркаляции кислорода, близка к $[\text{V}_\text{O}] = 0.32 - \delta$, выражение для парциальной энтропии имеет вид

$$\Delta \bar{S}_\text{O}(\delta) = R \ln \frac{(0.32 - \delta)(1 - 2\delta)^2}{(5 + \delta)(1 + 2\delta)^2} + \Delta S_p^\circ. \quad (10)$$

Расчет в соответствии с соотношением (10) при $\Delta S_p^\circ = -20$ Дж/(мольК) согласуется с экспериментальными данными лишь в узком интервале

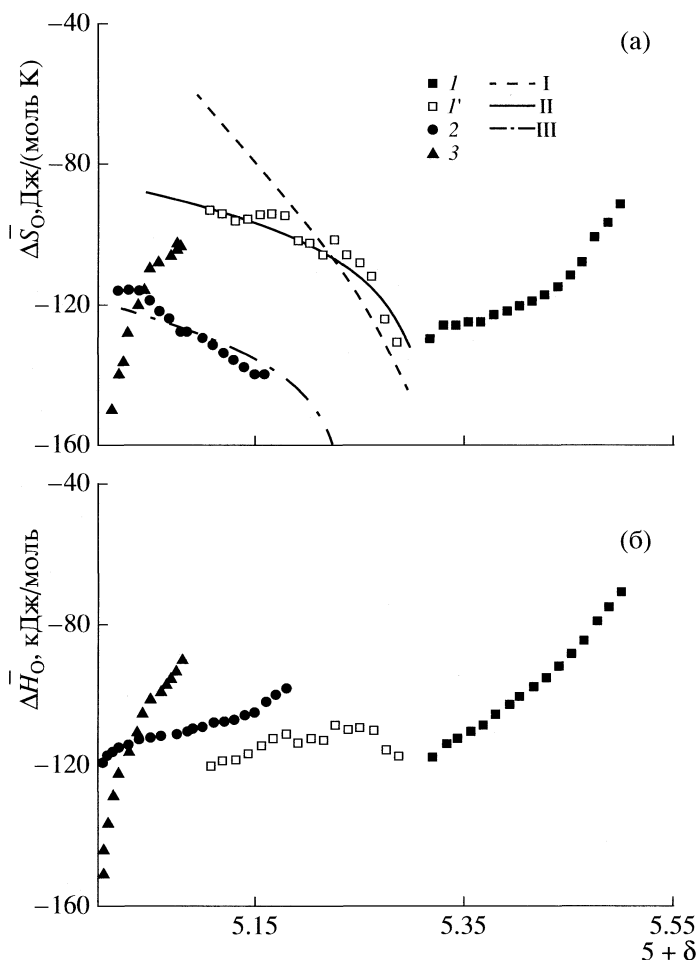
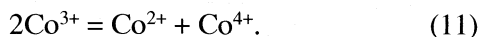


Рис. 6. Зависимости парциальной мольной энтропии (а) и энтальпии (б) от содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$; I – расчет по уравнению (10) с $\Delta S_p^\circ = -20$ Дж/(моль·К), II – по (13) с $\Delta S_p^\circ = -40$ Дж/(моль·К), III – расчет с $\Delta S_p^\circ = -55$ Дж/(моль·К); $x = 0$ (I, I'), 0.5 (2), 1.0 (3).

$0.25 < \delta < 0.32$. Более удовлетворительное соответствие может быть достигнуто, если учесть, что часть ионов Co^{3+} диспропорционирует по реакции



Наличие этого процесса объясняет высокие значения дырочной проводимости σ_p в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, где величина σ_p при 650°C изменяется от 100 См/см до 400 См/см при повышении $p(\text{O}_2)$ от 10^{-5} до 0.5 атм, рис. 7а. Надо отметить, что высокие значения проводимости обусловлены именно высокой концентрацией дырочных носителей тогда, как их подвижность в кобальтатах невелика, что позволяет отнести эти соединения к системам с поляронным типом проводимости [5]. Соответственно, низкие значения термо-ЭДС (рис. 7б) дают дополнительное подтверждение протекания реакции (11). Оценку концентрации зарядовых состояний кобальта в образцах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ можно сде-

лать, используя известное соотношение для термо-ЭДС в системе поляронов

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{1[\text{Co}^{3+}]}{\beta[\text{Co}^{4+}]}, \quad (12)$$

где $\beta = 5/6$ обозначает константу спинового вырождения для ионов Co^{3+} и Co^{4+} [11]. Ясно, что низкие, характерные для металлов, значения термо-ЭДС в данном случае показывают, что концентрации $[\text{Co}^{3+}]$ и $[\text{Co}^{4+}]$ в кобальтите довольно близки. Это позволяет пренебречь соответствующими вкладами, $(1-2\delta)$ и $(1+2\delta)$, в конфигурационную энтропию и вместо (10) использовать упрощенное соотношение

$$\Delta \bar{S}_O(\delta) = R \ln \frac{(0.32 - \delta)}{(5 + \delta)} + \Delta S_p^\circ. \quad (13)$$

Из рис. 6а видно, что выражение (13) достаточно удовлетворительно описывает эксперименталь-

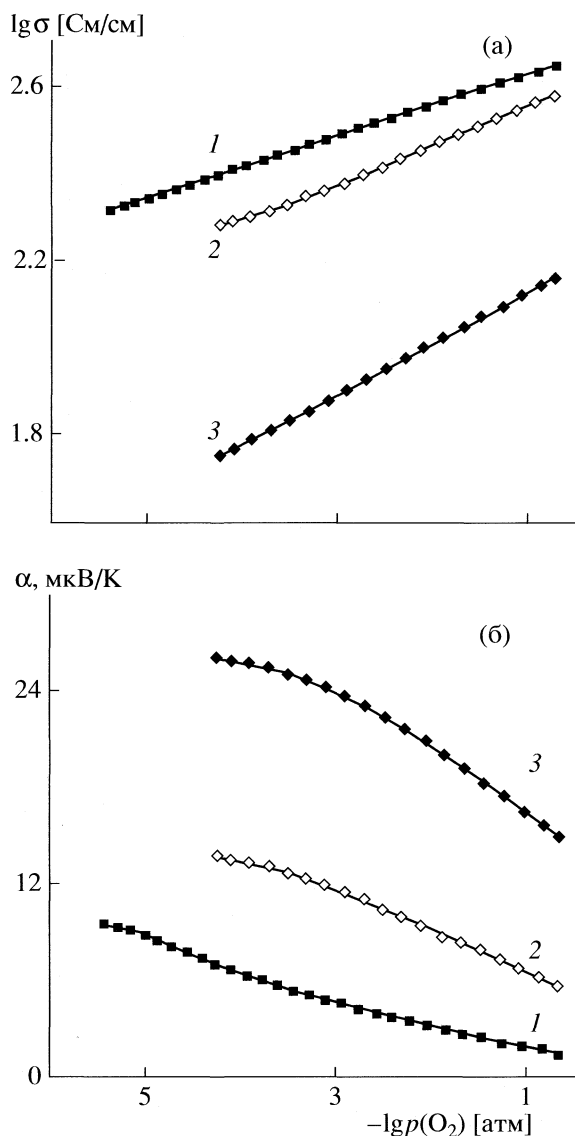


Рис. 7. Изотермические зависимости электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ от парциального давления кислорода при 650°C ; $x = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3).

ные данные для $\Delta\bar{S}_0$ во всем диапазоне изменений содержания кислорода в тетрагональной фазе на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_5$.

Крутизна зависимости $\Delta\bar{S}_0$ от содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ несколько больше,

чем в кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Это, по-видимому, связано с уменьшением числа вакансий, доступных для интеркаляции кислорода в допированной тетрагональной фазе, поскольку удовлетворительное соответствие результатов расчета и экспериментальных данных для $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получается при использовании в (9) вклада вакансий в виде $[\text{V}_\text{O}] = 0.25 - \delta$. Обращает на себя внимание радикальное изменение характера зависимости $\Delta\bar{S}_0(\delta)$ при повышении содержания меди до $x = 1$, т.е. в составе $\text{PrBaCoCuO}_{5+\delta}$, что указывает на более сложный механизм образования кислородных вакансий в этом соединении при $\delta \rightarrow 0$. Подобное изменение парциальной мольной энтропии, а также резкое уменьшение энтальпии, свидетельствует в пользу того, что вблизи состава по кислороду $(5 + \delta) \approx 5$ начинают формироваться вакансии в позициях кислорода O2, имеющих большую энергию связи, чем слабосвязанный кислород в позициях O3.

Работа выполнена при частичной поддержке программы интеграционных проектов УрО-СО РАН (2008) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-33099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maignan A., Martin C., Pelloquin D. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247.
2. Akahoshi D., Ueda Y. // Ibid. 2001. V. 156. P. 355.
3. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 134414.
4. Streule S., Podlesnyak A., Mesot J. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 3317.
5. Streule S., Podlesnyak A., Sheptyakov D. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 094203.
6. Леонидов И.А., Патракеев М.В., Мумберг Э.Б. и др. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. P. 232.
7. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 091910.
8. Rodrigues-Carvajal J. // Physica. 1993. B192. P.55.
9. Patrakeeve M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A. et al. // Ionics. 1998. V. 4. P. 191.
10. Cusak N., Kendall P. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 898.
11. Mitberg E.B., Patrakeeve M.V., Lakhtin A.A. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 130. P. 325.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.123.2+547.466

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ МЕТИОНИНА НА КАРБОКСИЛЬНЫХ
КАТИОНООБМЕННИКАХ ИЗ РАСТВОРОВ
РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ

© 2009 г. Д. В. Овсянникова*, Л. П. Бондарева*, В. Ф. Селеменев**, С. И. Карпов**

*Воронежская государственная технологическая академия

**Воронежский государственный университет

E-mail: odv80@bk.ru

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

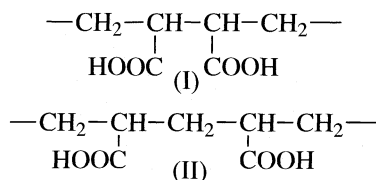
Калориметрическим, сорбционным и спектроскопическими методами изучено влияние кислотности раствора метионина на его взаимодействие с карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 в протонированной и депротонированной формах. Установлено, что из кислых растворов происходит необменное поглощение метионина, а из щелочных – смешанная ионообменная и необменная сорбция. Определены энтальпии сорбции метионина при различных pH внешнего раствора.

Настоящая работа продолжает исследования равновесий в системе карбоксильный катионообменник в различных формах – аминокислота. Ранее было изучено взаимодействие глицина с депротонированной, протонированной и медной формами КБ-2 и КБ-4 [1, 2]. Выбор для исследования метионина обусловлен его значимостью для поддержания роста и азотистого равновесия организма человека и животных, применением его в биохимических производствах и практически полным отсутствием данных о сорбции этой аминокислоты катионообменниками. В то же время карбоксильные катионообменники имеют особое значение для решения биохимических и некоторых медицинских задач, они содержат в своей структуре крупные каналы и обладают уникальной совокупностью свойств [3], необходимых для связывания органических ионов, в том числе аминокислот. Таким образом, цель данной работы – изучение взаимодействий в системе карбоксильный катионообменник – метионин при различной кислотности водного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали равновесия между алифатической моноаминомонокарбоновой серосодержащей аминокислотой (метионином) и гелевыми слабокислотными карбоксильными катионообменниками КБ-2, КБ-4, характеристики которых приведены в работе [1]. В макромолекуле сорбентов находятся

участки, в которых карбоксильные группы имеют различное расположение:



Для КБ-2 наиболее вероятна структура типа I, а для КБ-4 – типа II.

Протонированную и депротонированную (Na⁺) формы катионообменников получали по стандартной методике [4]. Растворы метионина в дистиллированной воде готовили из перекристаллизованной аминокислоты марки “ч. д. а.” по навеске. Кислотность раствора в интервале pH от 2 до 12 создавали добавлением раствора гидроксида калия или соляной кислоты и контролировали на иономере И-130 с помощью цепи, составленной из хлоридсеребряного и стеклянного марки ЭСЛ-43-07 электродов.

Изотермы сорбции метионина из водных растворов различной кислотности на катионообменниках получали методом отдельных навесок. Образцы воздушно-сухого ионита массой 0.1 ± 0.00020 г помещали в колбы и заливали растворами метионина с молярными концентрациями от 0.001 до 0.1 моль/дм³. Сорбцию проводили до установления равновесия в течение 24 ч при 298 К. Концентрацию метионина в исходных растворах и в равновесии (c_s , моль/дм³) определяли по оптической плотности при длине волны 211 нм с помощью градуировочной функции. Спектры поглощения

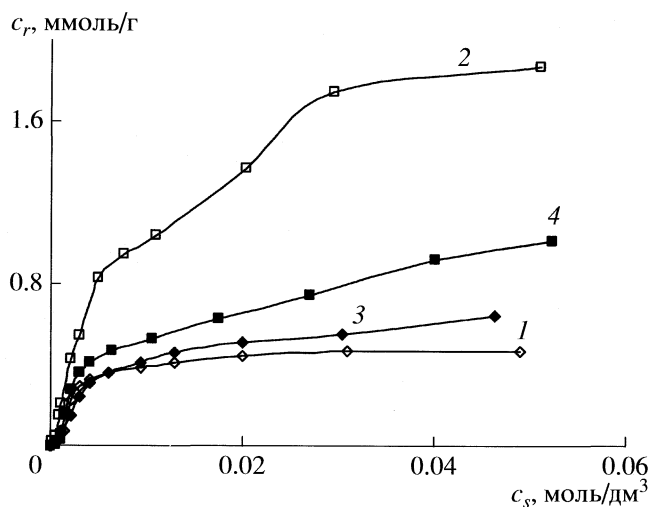


Рис. 1. Изотермы сорбции метионина на протонированных формах КБ-2 (1, 2) и КБ-4 (3, 4) из водного раствора с рН 6 (1, 3) и 10 (2, 4) при 298 К.

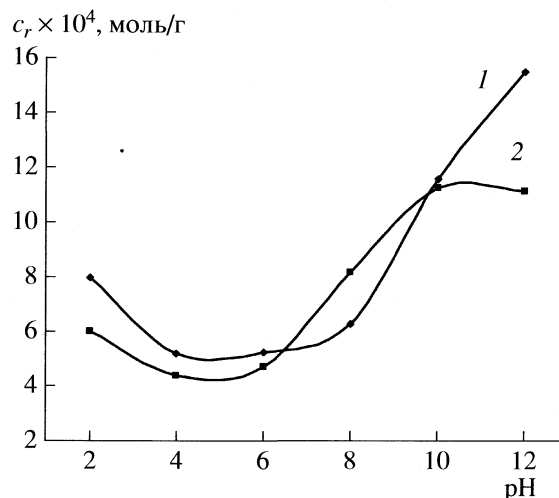


Рис. 2. Зависимости сорбции метионина из раствора с концентрацией 0.050 моль/дм³ на КБ-2 (H⁺) (1) и КБ-4 (H⁺) (2) от рН внешнего раствора при 298 К.

получали на спектрофотометре UVMini-1240. Количество сорбированной ионообменником аминокислоты (c_r , моль/г) рассчитывали по уравнению материального баланса [1].

Тепловые эффекты взаимодействия метионина и катионообменника определяли при 298 К на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [5]. В калориметрическую ячейку помещали раствор метионина объемом 50.00 см³ с концентрацией 0.050 моль/дм³, обеспечивающей в состоянии сорбционного равновесия достижение максимальной емкости катионообменника по аминокислоте, в плавающую лодочку – навеску воздушно-сухого ионита массой 0.2 ± 0.00020 г. Иницирование реакции проводили с помощью механизма качания и регистрировали тепловой поток (W , мВ) с помощью милливольтметра. Тепловой эффект определяли графическим интегрированием функции $W = f(t)$. Энтальпию взаимодействия рассчитывали из трех параллельных опытов с уче-

том теплоты сопутствующих процессов нейтрализации карбоксильных групп катионообменников и конформационных перестроек, погрешность ее определения [1] не превышала 3%.

Инфракрасные спектры получали на приборе “Specord IR-75” в интервале волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали до состояния “пудры” и запрессовывали в таблетки с бромидом калия в соотношении 1:100. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные [4, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции метионина на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что связывание метионина происходит на ограниченном числе сорбционных мест. Форму изотерм Ленгмюра имеют графические функции 1, 3, 4, поэтому по линейной форме изотерм в координатах $1/c_r = f(1/c_s)$ определены обменная емкость катионообменников (СОЕ, моль/г) по метионину и условные концентрационные константы сорбции (\tilde{K}_s) (см. табл. 1). Интересно отметить, что при рН 10 сорбционные емкости катионообменников увеличиваются, а величины \tilde{K}_s , напротив уменьшаются, что может свидетельствовать об образовании большего количества менее устойчивых центров сорбат–сорбент при поглощении из щелочных растворов по сравнению с нейтральными. Сорбция метионина на депротонированных формах

Таблица 1. Сорбционные емкости (СОЕ, ммоль/г) и условные константы устойчивости (\tilde{K}_s) сорбции метионина на карбоксильных катионитах в протонированной форме при 298 К

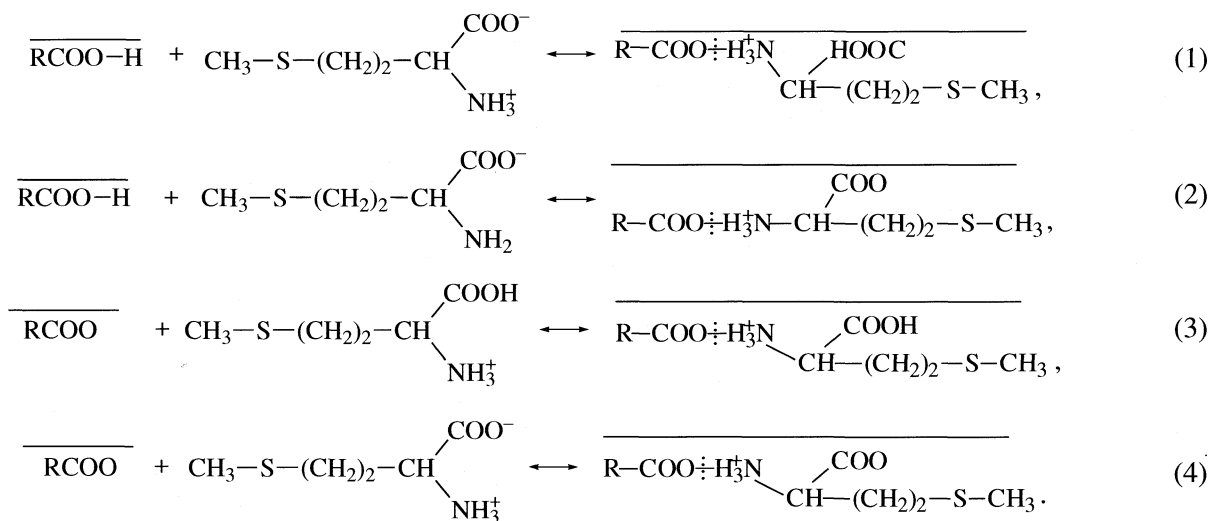
Катионит	рН 6		рН 10	
	СОЕ	\tilde{K}_s	СОЕ	\tilde{K}_s
КБ-2	0.5	139 ± 3.5	1.9	82 ± 2.5
КБ-4	0.7	90 ± 2.7	2.1	55 ± 1.9

КБ-2 и КБ-4 происходит на уровне погрешности аналитического определения метионина.

Влияние кислотности раствора метионина на сорбционные характеристики карбоксильных катионообменников в протонированной форме показано на рис. 2. Рост количества поглощенного метионина происходит в щелочной области с увеличением доли аниона аминокислоты в растворе, причем для КБ-2 наибольшие величины $c_r = 1.6$ ммоль/г отмечены при pH 12, а для КБ-4 они практически одинаковы при pH 10 и 12 и равны 1.15 ммоль/г. Из раствора с $3 < \text{pH} < 7$ сорбция метионина уменьшается в 2–2.5 раза, а при $\text{pH} \approx 2$ лишь в 1.5 раза, что может быть обусловлено ростом доли катиона аминокислоты в растворе. Незначительную сорбцию метионина ионообменником в области слабокислых и нейтральных растворов можно объяснить присутствием в растворе преимущественно цвиттер-ионной формы аминокислоты и невозможностью ионного обмена как с преимущественно протонированной, так и с частично протонированной формой катионообменников.

После введения метионина в матрицу сорбента происходящие в ионообменниках изменения отражаются на инфракрасных спектрах. Спектр КБ-4(H^+) (рис. 3) после взаимодействия с метионином из раствора с pH 4 (2) близок по форме к ИК-спектру протонированной формы (1), в то время как спектр 3, соответствующий ионообменнику после сорбции аминокислоты из раствора с pH 10, отличается от спектров 1 и 2. Колебания аминогрупп сорбированных катионов метионина проявляются в области 1630–1610 cm^{-1} (асимметричные деформационные колебания группы $^+\text{NH}_3$) и 1563–1546 cm^{-1} (симметричные деформационные колебания).

Можно предположить, что в системе, содержащей карбоксильный катионообменник и метионин в водном растворе при различных pH, будут осуществляться кислотно-основные равновесия диссоциации ионообменника [1] и метионина по двум ступеням [7]. На межфазной поверхности и в фазе ионообменника могут реализовываться следующие равновесия:



Проведенные исследования позволяют предположить, что из слабокислого раствора на протонированном катионообменнике необменно поглощается цвиттер-ион метионина по уравнению (1). Из нейтральной и слабощелочной среды наиболее вероятно необменная сорбция с переносом протона от ионогенной группы катионообменника к карбоксильной группе метионина по уравнению (2). Из щелочного раствора метионин поглощается в виде катиона по ионообменному механизму уравнения (3), в результате чего происходит увеличение сорбционной емкости катионообменников. Кроме того, из щелочного раствора возможна необменная сорбция цвиттер-иона по ре-

акции (4). Взаимодействие метионина в щелочной области происходит не с водородной формой, а со смешанной протонированно-депротонированной формой карбоксильного катионообменника. Отмечено, что ион водорода протонированных карбоксильных ионообменников не вытесняется в раствор, а переходит в состав карбоксильной группы (уравнение (1)) или аминогруппы (уравнение (2)) метионина, нейтрализуя ее отрицательный заряд и превращая соответственно в катион или биполярный ион.

Кислотность внешнего раствора оказывает значительное влияние и на энтальпии сорбции аминокислоты на карбоксильных катионообмен-

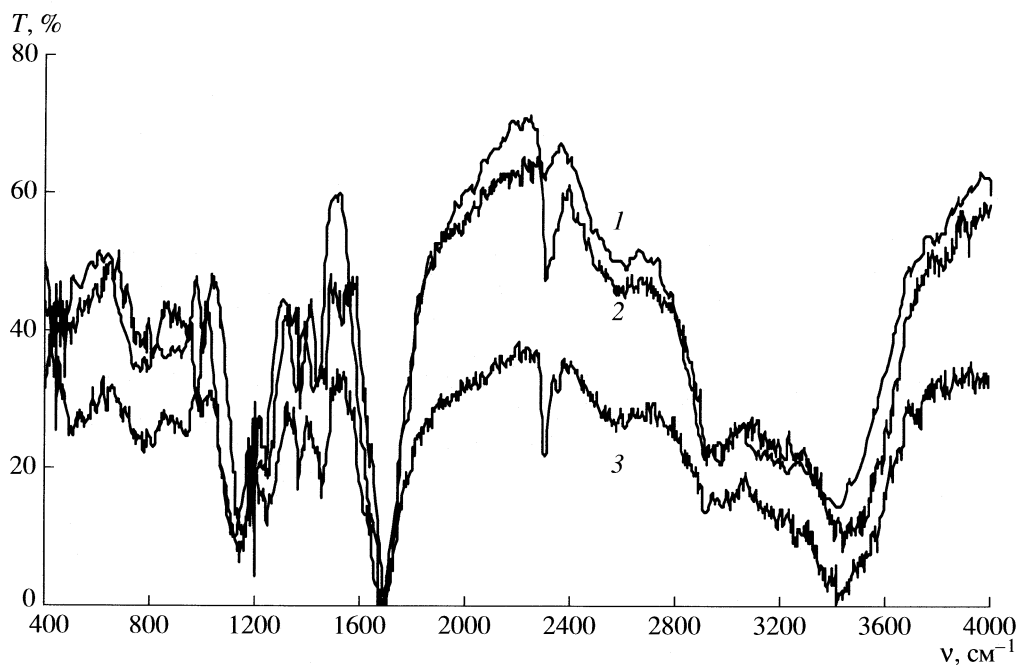


Рис. 3. ИК-спектры КБ-4 (H^+) до сорбции (1) и после сорбции метионина из раствора с рН 4 (2) и 10 (3).

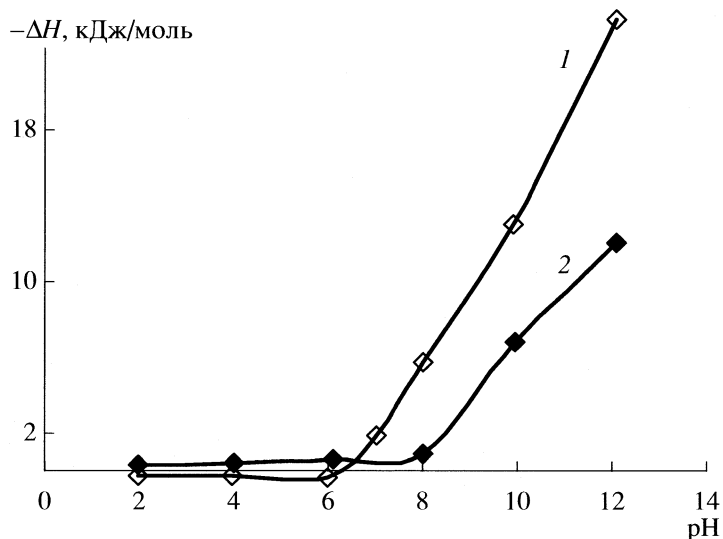


Рис. 4. Энтальпия сорбции метионина при различных рН на КБ-2 (1) и КБ-4 (2) в протонированной форме при 298 К.

никах (рис. 4, 5), и на продолжительность процесса, изученную калориметрическим методом. Так например, на водородной форме КБ-2 максимум теплового потока (W_{\max}) при $2 \leq \text{pH} \leq 8$ наблюдается в первые 3–5 минут, а при $9 \leq \text{pH} \leq 12$ значение W_{\max} достигается за 30 мин. При взаимодействии депротонированной формы исследуемых катионообменников максимальное тепловыделение при-

ходится на 1–2 минуте при любой кислотности внешнего раствора. Продолжительность фиксирования теплового потока достигала 2–4 ч, причем на протонированных катионитах она была выше, чем на депротонированных, что, вероятно, обусловлено необменным поглощением, сопровождающимся конформационными перестройками в фазе ионообменника.

Энтальпии взаимодействия КБ-2(H^+) и КБ-4(H^+) с метионином (см. рис. 4) имеют низкие значения до рН 7–8. В слабокислой области катионообменник взаимодействует с цвиттер-ионом метионина с переносом протона от ионогенной группы ионита к карбоксильной группе аминокислоты согласно уравнению (1), что сопровождается невысокими значениями энтальпии. Последнее лишнее раз доказывает необменную сорбцию из слабокислых сред. В щелочных растворах (при рН 12) обнаружено значительное увеличение изменения энтальпии: для КБ-2 и КБ-4 значение $\Delta H = -24.0$ и -12.2 кДж/моль соответственно, что характерно для ионообменной сорбции, протекающей согласно схеме (3).

Энтальпии взаимодействия метионина с депротонированной формой карбоксильных катионообменников (см. рис. 5) имеют низкие значения, не превышающие -2.5 и -1.5 кДж/моль для КБ-2 и КБ-4 соответственно во всем изученном интервале кислотности внешнего раствора, поскольку значимых величин c , не установлено. Энтальпия сорбции метионина на КБ-2 монотонно возрастает при переходе из кислой в щелочную область и достигает максимума при рН 12, а на КБ-4 зависимость от кислотности имеет более сложный характер. В области рН 4 наблюдается максимум, а в области изоэлектрической точки метионина $pI = 5.74$ – минимум. Данная зависимость может быть следствием смешанной сорбции преимущественно по ионообменному механизму в области нейтральных и слабощелочных растворов согласно уравнению (3), переходящему в необменную сорбцию по уравнению (4) в щелочных растворах. Описанный характер слабого взаимодействия депротонированных карбоксильных катионитов подтвержден ИК-спектрами, имеющими незначительные отличия до и после сорбции аминокислоты. Различный вид зависимости $\Delta H = f(\text{pH})$ для карбоксильных катионитов может быть объяснен отличающейся плотностью функциональных групп в них: для КБ-2 более характерно уплотненное расположение карбоксильных групп, а для КБ-4, напротив, функциональные группы расположены преимущественно через метиленовый мостик [8], что определяет повышенное значение потенциала на поверхности КБ-2, а, следовательно, возможность электростатического притяжения аминогрупп цвиттер-ионов.

В работе определены изменения энтальпии при сорбции катионной, цвиттер-ионной и анионной форм аминокислоты с карбоксильными катионообменниками в протонированной форме соответственно при рН 1.3, 5.7, 12.1, приведенные в табл. 2.

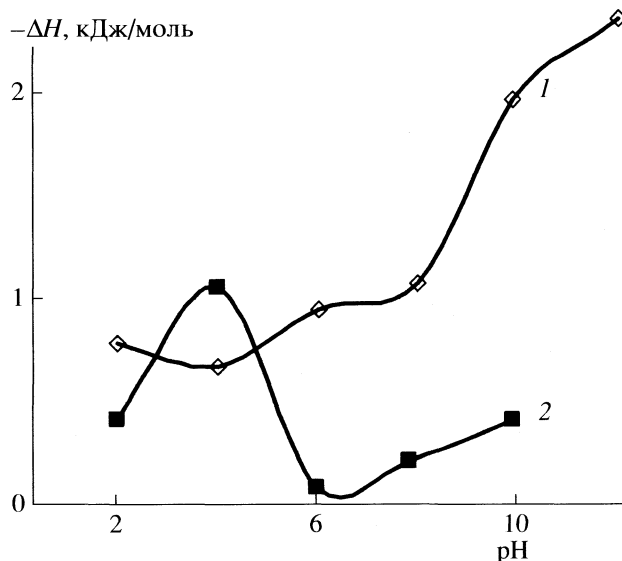


Рис. 5. Энтальпия сорбции метионина при различных рН на КБ-2 (1) и КБ-4 (2) в депротонированной форме при 298 К.

Таким образом, при взаимодействии метионина, как и глицина [1] с КБ-2, и с КБ-4 определяющую роль играет кислотность водного раствора. При сорбции метионина расположение функциональных групп в фазе ионообменника еще более значимо, чем для глицина, поскольку молекула метионина имеет больший размер. Карбоксильный катионообменник марки КБ-2 является лучшим сорбентом при выделении метионина благодаря близкому расположению функциональных групп. Карбоксильным катионообменникам свойственна ассоциация COOH -групп за счет образования водородных связей, они образуют жесткий каркас, который может разрушаться при введении аминокислот и возникновении сорбционных центров с нехимическим характером связи метионина с карбоксильными группами катионообменника, о чем свидетельствуют достаточно низкие величины энтальпий взаимодействия катионной и цвиттер-ионной форм с изученными сорбентами.

Таблица 2. Энтальпии сорбции ($-\Delta H$, Дж/моль) метионина на карбоксильных катионитах в протонированной форме при 298 К при схемах взаимодействия (1)–(3)

Схема	КБ-2(H^+)	КБ-4(H^+)
(3)	-171 ± 5	450 ± 14
(1)	-271 ± 8	717 ± 22
(2)	13079 ± 392	6938 ± 208

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсянникова Д.В., Селеменов В.Ф., Бондарева Л.П., Амелин А.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1887.
2. Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Селеменов В.Ф. // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1552.
3. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
4. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
5. Амелин А. Н., Лейкин Ю. А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: ВГУ, 1991. 104 с.
6. Углянская В. А., Чикин Г. А., Селеменов В. Ф. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989. 208 с.
7. Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами. Киев: Наук. думка, 1979. 228 с.
8. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДИНАМИКА СОРБЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СЛАБООСНОВНЫМИ ПОЛИАКРИЛОВЫМИ АНИОНИТАМИ

© 2009 г. А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир

Национальная академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев

E-mail: taras-ximic@ukr.net

Поступила в редакцию 30.03.2007 г.

После доработки 19.05.2008 г.

Изучена неравновесная динамика сорбции серной кислоты формами свободного основания слабоосновных полиакриловых анионитов Amberlite IRA-67 и Lewatite VP.OC.1072. Установлено, что лимитирующей стадией кинетики сорбции при гидродинамических режимах фильтрования, характерных для эксплуатации ОН-фильтров первой ступени установок обессоливания воды, является внутренняя диффузия. Сделан вывод, что процесс удовлетворительно описывается асимптотическим решением модели внутридиффузионной динамики сорбции.

Слабоосновные полиакриловые аниониты успешно эксплуатируются на ТЭС и ряде других предприятий в ОН-фильтрах первой ступени установок обессоливания воды [1–3]. На их рабочие характеристики оказывает влияние ряд факторов: состав анионов в исходной воде и их концентрация, скорость фильтрования жидкости через слой сорбента, требуемое качество ионированной воды, тип и концентрация регенерационных растворов, температура, наличие органических примесей в обрабатываемой воде и др. [4, 5]. На ОН-фильтры первой ступени подаются растворы сильных кислот (в основном соляной и серной), полученных на стадии Н-катионирования.

В [6] исследована равновесная сорбция серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами Amberlite IRA-67 и Lewatite VP.OC.1072. Однако в реальных процессах водоподготовки равновесие не достигается. Поэтому для более эффективного прогнозирования параметров работы ионообменных фильтров необходимо располагать данными динамики сорбции. Для получения и анализа таких данных в работе исследована динамика сорбции серной кислоты анионитами Amberlite IRA-67 (производство фирмы Rohm and Haas) и Lewatite VP.OC.1072 (Bayer AG). В качестве обменных центров ионитов выступают третичные аминогруппы [7, 8].

Для априорного расчета технологических характеристик ионитных фильтров, как правило, применяют методики, основанные на эмпирических уравнениях, полученных методом планирования эксперимента [9–11]. Вместе с тем возможен и другой подход к решению такой задачи – на базе теории неравновесной динамики сорбции [12–18].

Принципиально модели теории неравновесной динамики сорбции могут описать процесс работы ионитных фильтров в любом режиме (внутри-, внешне- или смешанно-диффузионном), а также при переменном (зависящем от концентрации сорбтива) значении кинетического коэффициента [12–18]. Однако для такого общего случая необходимо использовать численные решения системы дифференциальных уравнений, что затрудняет применение моделей для практических расчетов. Для частных случаев, когда кинетику сорбции лимитирует только внешняя или внутренняя диффузия, кинетический коэффициент остается постоянным и в слое ионита реализуется процесс параллельного переноса фронта сорбции, получены аналитические решения системы уравнений, позволяющие прогнозировать параметры работы ионитных фильтров [13, 16–23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка ионитов к исследованию и методика эксперимента, основанная на пропускании модельного раствора серной кислоты точно известной концентрации через стеклянную колонку, загруженную исследуемым образцом ионита, заключалась в следующем. Образцы товарных анионитов попеременно обрабатывали раствором 0.25 М серной кислоты и 0.5 М раствором гидроксида натрия с промежуточной отмывкой дистиллированной водой, предварительно освобожденной от углекислоты кипячением. Завершение отмывки анионитов от кислоты фиксировали, исходя из концентрации кислоты в растворе (не более 2.5 моль/м³). Завершение отмывки от щелочи определяли по измерению рН пробы отработанной воды на рН-метре рН-150 МА (рН не более 8). Такое значение рН отвечает полностью

отрегенерированному и отмытому от регенерационного раствора иониту. Операции повторялись дважды.

Затем измеряли объем образца ионита в форме свободного основания в набухшем состоянии. Для этого ионит заливали водой и помещали в мерный цилиндр. После измерения образец ионита из цилиндра количественно переносили в стеклянную колонку так, чтобы высота слоя загрузки составила ~1 м. Площадь сечения колонки определяли путем ее калибровки по воде. Для этого в пустой колонке с помощью меток фиксировали слой определенной высоты. Затем через колонку пропускали воду. Далее измеряли объем жидкости, прошедшей от одной метки к другой. На основании данных высоты помеченного слоя и объема жидкости, прошедшей через слой, рассчитывали площадь сечения колонки.

Модельный раствор серной кислоты готовили разбавлением товарной концентрированной кислоты квалификации "х. ч." дистиллированной водой, освобожденной от углекислоты кипячением. Точную концентрацию серной кислоты в растворах находили титрованием с универсальным индикатором.

При проведении экспериментов систему термостатировали при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Процесс сорбции проводили, пропуская жидкую фазу с постоянной скоростью через колонку с ионитом снизу вверх с помощью перестальтического насоса. Вследствие гидравлического сжатия восходящим потоком жидкой фазы процесс сорбции проходил в плотном слое сорбента. Фильтрат собирали порциями, измеряли объем и продолжительность отбора каждой порции. Затем определяли кислотность (щелочность) раствора титрованием с универсальным индикатором. Из полученных данных вычисляли точные значения линейной и объемной скоростей фильтрования жидкости, а также количество сорбированной серной кислоты и величину проскока кислоты в фильтрат.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [24, 25] исследована динамика сорбции соляной кислоты анионитами Amberlite IRA-67 и Lewatite VP.OC.1072. Доказано, что кинетику сорбции лимитирует внутренняя диффузия. Сохранится ли данная тенденция в случае сорбции серной кислоты – проанализируем на основе системы уравнений внутридиффузионной модели динамики сорбции [13, 14, 17–22]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \chi \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$a = f(c^*), \quad (2)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta^* [f(c) - a], \quad (3)$$

$$c(0, t) = c_0, \quad (4)$$

$$c(x, 0) = a(x, 0) = 0, \quad (5)$$

$$a(x, t \rightarrow \infty) = a_0, \quad (6)$$

где c_0 – концентрация серной кислоты в исходном растворе, моль/м³; a_0 – величина равновесной сорбции серной кислоты, рассчитанная на единицу объема слоя, моль/м³; β^* – кинетический коэффициент внутреннего массопереноса, с⁻¹; t – время, отсчитываемое с момента начала процесса, с; x – расстояние от входа жидкости в слой сорбента, м; $c(x, t)$ и $a(x, t)$ – концентрация и удельная сорбция серной кислоты, моль/м³, в момент времени t на расстоянии x от входа жидкости в слой сорбента; $c^*(x, t)$ – концентрация серной кислоты, моль/м³, равновесная с величиной $a(x, t)$; v – линейная скорость течения жидкости, м/с, рассчитанная на полное сечение сорбционной колонны; χ – порозность слоя ионита (отношение объема промежутков между зернами к объему слоя в целом).

Уравнение (1) представляет собой материальный баланс сорбирующегося вещества в произвольный момент времени в любом сечении слоя. Оно справедливо независимо от лимитирующей стадии кинетики сорбции.

Соотношение (2) описывает равновесную сорбцию серной кислоты формами свободного основания слабоосновных анионитов по реакции [6]:



где R – аминогруппа ионита.

Для нахождения функции $a = f(c^*)$ использованы данные равновесной сорбции серной кислоты, полученные в [6]. Соотношение (3) представляет собой уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции. Граничное условие (4) задает постоянную концентрацию сорбирующегося вещества в исходном растворе. В практике водоподготовки (при отлаженной работе установки предпочтительнее воды) это условие выполняется удовлетворительно.

Начальное условие (5) предполагает, что в процессе регенерации ионит полностью переводится в рабочую форму. Поскольку слабоосновные аниониты регенерируются, по крайней мере, полторакартным избытком реагента [9–11, 26], уравнение (5) практически соответствует условиям эксплуатации ОН-фильтров первой ступени. Применение порционной (развитой) схемы регенерации ОН-фильтров гарантирует его строгое выполнение при стехиометрическом расходе реагента [10, 27, 28].

Граничное условие (6) постулирует, что при бесконечно большом времени фильтрования жидкой фазы значение удельной сорбции серной кислоты на любом участке слоя ионита равняется равновесному значению.

Для изотермы сорбции типа изотермы Ленгмюра

$$a = f(c^*) = Ac^*/(1 + Bc^*), \quad (8)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты, а также при выполнении асимптотических условий, приведенных в начале статьи, получены аналитические решения системы уравнений (1)–(6).

При лимитировании процесса внутридиффузионным массопереносом справедливо уравнение [16, 17, 21, 22]:

$$t = a_0 h (\nu c_0)^{-1} - \beta^{*-1} \times \{ (Bc_0)^{-1} \ln[(c_0/c) - 1] + \ln(1 - c/c_0) + 1 \}, \quad (9)$$

h – высота слоя ионита, м.

Для обработки экспериментальных данных уравнение (9) целесообразно преобразовать к виду:

$$Qc_0/W_0 = a_0 - [qc_0/h\beta^*] [(Bc_0)^{-1} \ln(c_0/c - 1) + \ln(1 - c/c_0) + 1] = a_0 - z/\beta^*, \quad (10)$$

где $z = (qc_0/h) [(Bc_0)^{-1} \ln[(c_0/c) - 1] + \ln(1 - c/c_0) + 1]$, Q – объем фильтрата, м³, пропущенный через слой ионита до достижения проскока кислоты с концентрацией c , моль/м³; W_0 – объем загрузки ионита в фильтре, м³; q – объемная скорость фильтрования жидкой фазы, м³/с.

Для расчета величины z и построения зависимости Qc_0/W_0 от z необходимо знать значение коэффициента B (8). Для вычисления значения B уравнение (8) привели к линейному виду:

$$1/\alpha = B/A^* + 1/A^*c^*, \quad (11)$$

где $A^* = A/E_0$, E_0 – полная обменная емкость ионита; α – доля фиксированных обменных центров ионита, переведенных в солевую форму.

Согласно [6] равновесная сорбция серной кислоты удовлетворительно описывается уравнением:

$$2pH + pSO_4 = \lg K^* - n \lg \{ \alpha(2 - \alpha) / [4(1 - \alpha)^2] \}, \quad (12)$$

где pH и pSO_4 – отрицательные логарифмы активностей ионов водорода и сульфат-ионов во внешнем растворе; n – эмпирический коэффициент, вводимый в обобщенное уравнение Хендерссона–Хассельбалха с целью учета неидеальности раствора резинатов в гелевой фазе ионита [29, 30]; K^* – величина, равная отношению K/K_w^2 [6] при условии $n = 1$ (K_w – ионное произведение воды); K – кажущаяся константа равновесия реакции (7).

Учитывая связь средней активности и активности электролита [31, 32], можно записать:

$$2pH + pSO_4 = -3 \lg(c\gamma), \quad (13)$$

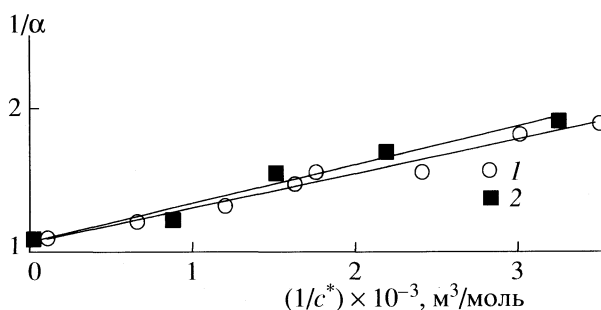


Рис. 1. Изотермы равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами в координатах уравнения (11): 1 – Amberlite IRA-67; 2 – Lewatite VP.OC.1072.

где c – средняя концентрация серной кислоты, моль/м³; γ – средний ионный коэффициент активности серной кислоты, рассчитанный по [31]:

$$-\lg \gamma = (1.017\mu^{0.5}) / (1 + \mu^{0.5}), \quad (14)$$

где μ – ионная сила раствора, вычисленная по уравнению:

$$\mu = 1/2(6c^*). \quad (15)$$

Использовать уравнение (14) позволило то обстоятельство, что модельные растворы серной кислоты были достаточно разбавленными (не более 10 моль/м³).

При переходе от средней активности к активности электролита из (13) с учетом (14) и (15) следует:

$$2pH + pSO_4 = \{ [1.017(3c^*)^{1/2}] / [1 + (3c^*)^{1/2}] \}^3 - \lg(4^{1/3}c^*)^3. \quad (16)$$

При определении значения параметра B экспериментальные зависимости $2pH + pSO_4$ от α [6] методом последовательных приближений пересчитали в кривую зависимости $1/\alpha$ от $1/c^*$. Данные зависимости представлены на рис. 1. Параметр B , вычисленный с помощью метода наименьших квадратов, оказался равным 4370 ± 2080 м³/моль для ионита Amberlite IRA-67 и 3905 ± 1920 м³/моль для анионита Lewatite VP.OC.1072.

На рис. 2 представлены изотермы равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами. Из рис. 2 видно, что изотермы выпуклые и относятся к изотермам прямоугольного вида, для которых характерно формирование в слое ионообменного материала стационарного фронта сорбции и реализация режима его параллельного переноса [12–16, 33–36].

На рис. 3 приведены выходные кривые сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами Amberlite IRA-67 и Lewatite VP.OC.1072 в диапазоне линейных скоростей фильтрования воды 6–25 м/ч в координатах урав-

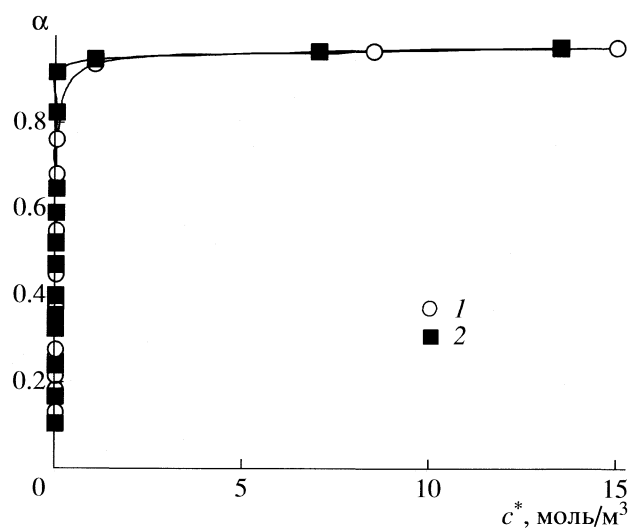


Рис. 2. Изотермы равновесной сорбции серной кислоты в координатах $\alpha - c^*$. Обозначения см. рис. 1.

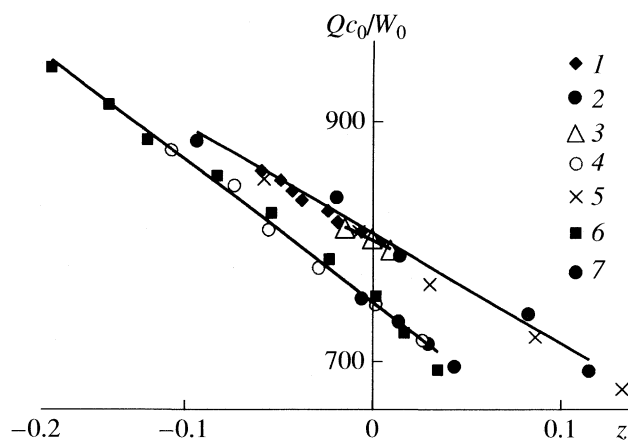


Рис. 3. Выходные кривые сорбции серной кислоты в координатах уравнения (10) при различных скоростях фильтрования жидкой фазы: 6 (1), 8 (2), 11 (3), 14 (4), 20 (5), 22 (6), 25 м/ч (7) через аниониты Amberlite IRA-67 (1, 3, 5, 7) и Lewatite VP.OC.1072 (2, 4, 6).

нения (10). Такие скорости фильтрования воды характерны при эксплуатации отечественных параллельно-точных фильтров [9–11, 26].

Как видно из рис. 3, зависимости линейны и для каждого ионита имеют одинаковый угол наклона. Это соответствует уравнению (10) и свидетельствует о том, что значение коэффициента внутреннего массопереноса серной кислоты β^* не зависит от гидродинамических условий организации процесса. Такой результат доказывает, что процесс протекает во внутридиффузионной области.

Количественные параметры внутридиффузионной динамики сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами представлены в таблице. Как следует из данных статистической обработки результатов экспериментов, величина кинетического коэффициента в пределах погрешностей определения, характеризующихся величинами стандартного отклонения $S(\beta^*)$

и доверительного интервала при уровне значимости $0.05 \Delta(\beta^*)$, не зависит от скорости фильтрования жидкой фазы. Различие в значениях величины кинетического коэффициента для двух ионитов по-видимому связано с разной степенью сшивки полимерных цепей. Значения параметра a_0 , который, по существу, представляет собой полную обменную емкость, для каждого ионита совпадают в широком диапазоне изменения скорости фильтрования. Также эти значения совпадают с величинами полной обменной емкости, приведенными в технических условиях [7, 8].

Следовательно, вывод о внутридиффузионной кинетике сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами с третичными аминогруппами при гидродинамических режимах фильтрования жидкости, характерных для эксплуатации ОН-фильтров первой ступени, подтверждается не только формальным соответ-

Результаты обработки экспериментальных данных динамики сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами по уравнению (10)

Ионит	v , м/ч	a_0	$S(a_0)$	$\Delta(a_0)$	β^*	$S(\beta^*)$	$\Delta(\beta^*)$
		г-экв/дм ³				ч ⁻¹	
Amberlite IRA-67	6	1.603	0.004	0.002	5	1.35	0.69
	11	1.603	0.002	0.003	3.7	0.13	0.16
	20	1.61	0.012	0.011	4	0.34	0.3
	25	1.597	0.004	0.004	3.9	0.13	0.11
Lewatite VP.OC.1072	8	1.498	0.006	0.004	3.2	0.28	0.2
	14	1.5	0.006	0.007	3	0.13	0.14
	22	1.501	0.006	0.008	3	0.08	0.11

Примечание. Для удобства восприятия данных использованы внесистемные размерности величин.

ствием экспериментально определенных выходных кривых теоретической зависимости (9). Это также подтверждает совпадение физико-химических показателей процесса (удельной сорбции a_0 и кинетического коэффициента массопереноса β^*) при варьировании в широких пределах линейной скорости пропускания жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамченко А.В., Вайман А.Б., Занина Г.В. и др. // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 4. С. 406.
2. Мамченко А.В., Вайман А.Б., Чернова Л.Г. // Там же. 1999. Т. 21. № 4. С. 341.
3. Вайман А.Б., Мамченко А.В., Рыжикова Н.В. и др. // Энергетика и электрификация. 1997. № 4. С. 10.
4. Кишневский В.А. // Современные методы обработки воды в энергетике. Одесса: ОГПУ, 1999. 196 с.
5. Ion Exchange. Principle and Applications // Separation Technologies. Rohm and Haas. 1989. V. A 14. P. 428.
6. Matchenko A.V., Kushnir T.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. № 2. P. 265.
7. Смоли ионообменные. Аниониты. Требования к качеству анионитов производства компании Rohm and Haas. Технические условия ТУУ 02071045-002-98. Одесский центр стандартизации и метрологии. Рег. № 095/003962. Введ. 06.04.98.
8. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989.
9. Справочник химика-энергетика в 3-х томах // Под ред. С.М. Гурвича. М.: Энергия, 1972. Т. 1. 455 с.
10. Фейзиев Г.К. // Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. М. Энергоатомиздат, 1988. 192 с.
11. СНИП 2.04.02–84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Введ. 01.01.85.
12. Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л., Тихонов А.Н. // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 6. С. 253.
13. Rosen J.B. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 3. P. 387.
14. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Венецианов Е.В. и др. // Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972. 175 с.
15. Иониты в химической технологии // Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1982. 416 с.
16. Когновский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. // Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М.: Химия, 1983. 286 с.
17. Когновский А.М. // Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наукова думка, 1983. 240 с.
18. Сенявин М.М. // Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 271 с.
19. Серпионова Е.Н. // Промышленное использование газов и паров. М.: Высшая школа, 1969. 416 с.
20. Тихонов А.Н., Самарский А.А. // Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
21. Марутовский Р.М., Когановский А.М., Рода П.Г. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 443.
22. Рода П.Г., Когановский А.М., Марутовский Р.М. // Там же. 1976. Т. 50. № 4. С. 954.
23. Рода И.Г., Жук П.Ф. // Химия и технология воды. 1985. Т. 8. № 2. С. 7.
24. Мамченко А.В., Савченко О.А. // Там же. 2004. Т. 26. № 2. С. 160.
25. Мамченко А.В., Савченко О.А. // Там же. 2004. Т. 26. № 5. С. 430.
26. Лифшиц О.И. // Справочник по водоподготовке котельных установок. Изд. 2-е. М.: Энергия, 1976. 287 с.
27. Мамченко А.В., Чернова Л.Г. // Химия и технология воды. 1999. Т. 21. № 5. С. 451.
28. Ионообменная технология // под ред. Ф. Находа и Дж. Шуберта. М.: Металлургиздат, 1959. 348 с.
29. Katchalsky A., Spitnik P. // J. Polymer. Sci. 1947. V. 2. № 4. P. 432.
30. Солдатов В.С. // Докл. РАН. 1994. Т. 336. № 6. С. 782.
31. Скорчелетти В.В. // Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. С. 139, 153.
32. Мамченко А.В., Александрова Л.Н., Якимова Т.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1085.
33. Забежинский Я.Л., Жуховицкий А.А., Тихонов А.Н. // Там же. 1949. Т. 23. № 3. С. 387.
34. Garg D.R., Ruthven D.M. // AIChE Journal. 1973. V. 19. № 4. P. 852.
35. Рода П.Г., Боцан В.Я., Марутовский Р.М. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 3. С. 686.
36. Рода П.Г., Ябко И.А. // Химия и технология воды. 1984. Т. 7. № 6. С. 483.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
СОРБЕНТОВ ПОЛИСОРБА-1, ХАЙСЕПА Q И ДИАТОМИТОВОГО
НОСИТЕЛЯ ХРОМОСОРБА P NAW

© 2009 г. Е. Ю. Яковлева*, В. Ю. Белоцерковская*, В. П. Фадеева**, Г. С. Литвак*,
Е. А. Паукштис*, Д. Э. Бабушкин*

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

**Новосибирский институт органической химии им. Ворожцова

E-mail: Yakovl@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 31.03.2008 г.

Синтезирован и охарактеризован политриметилсилилпропин с температурой деструкции 205°C. Исследовано влияние химической модификации политриметилсилилпропина на газохроматографические свойства полимерных сорбентов и диатомитового носителя для селективного разделения углеводородов C₁–C₁₀, спиртов, ароматических и серосодержащих соединений.

Пористые полимеры нашли широкое применение для решения различных задач хроматографического разделения благодаря своей универсальности, возможности регулирования их геометрической и химической структуры в процессе синтеза, достаточно высокой термостойкости, хорошей механической прочности, большого суммарного объема пор, высокой эффективности. Одним из ограничений использования многих полимеров (например в качестве неподвижных фаз для насадочных колонок, сорбентов для капиллярных колонок) является их нерастворимость в органических растворителях. В последние годы с целью применения в газовой газовой хроматографии широко исследуются свойства политриметилсилилпропина (ПТМСП) [1–11].

Уникальные свойства ПТМСП наблюдаются при использовании его в качестве сорбента в капиллярных колонках и в качестве неподвижной фазы на насадочной колонке с Хромосорбом W при разделении углеводородных газов группы C₂ [7–9]. Необычно высокая селективность этого полимера проявляется при разделении ароматических углеводородов (бензол, толуол, *o*-ксилол, этилбензол) и *n*-алканов C₆–C₈. При этом ароматические углеводороды элюируются намного ранее соответствующего *n*-алкана (бензол элюируется ранее *n*-гексана, толуол – ранее *n*-гептана и т.д.). Высокая селективность ПТМСП проявляется также при разделении структурных изомеров, неполярных ароматических углеводородов, так *m*-, *n*- и *o*-изомеры ксилола элюируются в указанном порядке, что представляет интерес при опреде-

лении примесей *m*-ксилола в товарном *n*-ксилоле [10]. Исследования применения ПТМСП в капиллярной хроматографии для разделения неорганических гидридов (фосфина, арсина, силана, германа) и сероводорода показали эффективность разделения этих соединений. Эффективность и селективность газохроматографического отделения сероводорода от арсина выше, чем это достигается с применением известного адсорбента Пирапака Q [11]. Эти результаты свидетельствуют об уникальной селективности ПТМСП по отношению ко многим веществам, разделяемым методом газовой хроматографии. Дальнейшее его исследование, без сомнения, представляет научный и практический интерес.

ПТМСП синтезируют в присутствии разных катализаторов: высокомолекулярный ПТМСП получают при использовании пентахлорида тантала (TaCl₅), низкомолекулярный – пентахлорида ниобия (NbCl₅) [1–6]. ПТМСП растворим во многих органических растворителях. Однако из высокомолекулярного полимера приготовить 10%-ный раствор ПТМСП (импортный образец) в толуоле не представляется возможным. Максимальное содержание ПТМСП в хлороформе составило только 0.9 мас. %.

В настоящей работе синтезирован и охарактеризован ПТМСП с температурой деструкции 260 и 205°C; представлены результаты исследования влияния процентного содержания наносимой фазы

ПТМСП на времена удерживания и порядок выхода углеводов C_1 – C_{10} , спиртов, ароматических и серосодержащих соединений в газовой хроматографии на обычных насадочных колонках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию ПТМСП проводили при смешении мономера 1-(триметилсилил) – 1-пропина и пентахлорида ниобия (пентахлорида тантала) в толуольном растворе. Состав и физико-химические свойства синтезированного полимера подтверждали ИК-, ЯМР-спектроскопией, элементным и термическим анализами.

Все измерения и исследования хроматографических свойств (влияние процентного содержания наносимой фазы на времена удерживания и порядок выхода исследуемых соединений синтезированного сорбента проводили с использованием хроматографа “Кристалл 2000” с детектором по теплопроводности (ДТП) (г. Ижевск). Для обработки хроматографических данных использовали программу “NetChrom V2.0”. В качестве газа-носителя использовали гелий, скорость потока которого 30 мл/мин.

Навеску полимера, необходимую для приготовления сорбента с 10 мас. % ПТМСП на твердом носителе, растворяли в толуоле (марки “ос.ч.”) и наносили на Хромосорб Р NAW (Supelco), используя стандартную методику [12]. Аналогично готовили колонки с 0.5(1.5) мас. % ПТМСП на Полисорбе-1 и 0.5(0.9) мас. % ПТМСП на Хайсепе Q (Supelco), зернением 80–100 меш. Заполненные колонки кондиционировали при температуре 180°C в токе инертного газа в течение 8 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первые попытки синтеза ПТМСП, по описанной в литературе методике [1–5], были неудачными, а именно, незначительное количество влаги в растворителе (в нашем случае – в толуоле) приводило к гидролизу катализатора $NbCl_5$ ($TaCl_5$). Вода содержится в виде примеси во многих органических растворителях, поскольку она обычно остается в растворителе в процессе его получения, а также в связи с тем, что практически все органические растворители в той или иной степени гигроскопичны. Сушку органических жидкостей проводят с помощью как химических, так и физических методов и путем их совместного применения. При выборе осушителя мы остановились на пятиокиси фосфора, так как сравнительная эффективность P_2O_5 составила 2×10^{-5} мг/л, что на два – три порядка выше других осушителей

[13]. Наилучшим методом следует признать кипячение с обратным холодильником смеси осушаемого вещества (толуола) и пятиокиси фосфора с последующей перегонкой этого вещества.

Полимеризация протекает в присутствии сухого аргона. В 50 мл трехгорлую колбу(1), заполненную сухим аргоном, добавляют 1.7 мл 1-(триметилсилил)-1-пропина и 3.8 мл толуола. Этот раствор мономера выдерживают при 80°C в течение 15 мин. Навеску $NbCl_5$ ($TaCl_5$) 71–72 мг помещают в другую 50 мл трехгорлую колбу (2), которая предварительно заполняется сухим аргоном. Затем в эту колбу добавляют шприцем 5 мл толуола. $NbCl_5$ растворяется в колбе при 80°C в течение 15 мин.

Раствор мономера из колбы (1) шприцем приливают в колбу (2) к раствору $NbCl_5$ ($TaCl_5$) при постоянном перемешивании. Полимеризация продолжается 1–1.5 ч при 80°C. После завершения полимеризации, в колбу (2) добавляют 25 мл смеси метанол–толуол в соотношении (1: 9) при перемешивании. Затем раствор медленно переливают в метанол. Осажденный полимер оставляют на ночь, фильтруют, промывают метанолом и сушат до постоянного веса. Выход полимера 0.8–1.1 г.; элементный анализ полимера $NbCl_5$: С – 66.04%, Н – 10.89%; полимера $TaCl_5$: С – 67.43%, Н – 10.28% (вычислено: С – 64.11%; Н – 10.97%; С – 64.20%; Н – 10.78%).

ИК-спектры ПТМСП записаны на приборе Shimadzu FTIR-8300. Для снятия ИК-спектра раствор полимеров наносили на силуфольную подложку, после испарения растворителя на подложке образовалась пленка полимера толщиной 10–50 мкм. Спектры регистрировали в режиме отражения на приставке DRS-800 (Shimadzu). Фоновый спектр снимали для исходной подложки до нанесения полимера. Деформационное колебание SiC-H наблюдается в области 1240 см^{-1} , валентное колебание C–Si – в области 820 и 740 см^{-1} . Полоса 1540 см^{-1} относится к ковалентному колебанию C=C-связи.

Термический анализ полимеров

Запись термических кривых (Т, ДТА, ТГ, ДТГ) проводилась на приборе STA 449 C Jupiter со скоростью нагрева 10 К/мин в токе воздуха. Навеска образца $TaCl_5$ – 40 мг, $NbCl_5$ – 50 мг, эталон – $\alpha-Al_2O_3$. В качестве температуры деструкции полимеров взята температура, при которой степень превращения достигала 0.004 ($k = 0.004$). Температура деструкции составила для образца $TaCl_5$ –

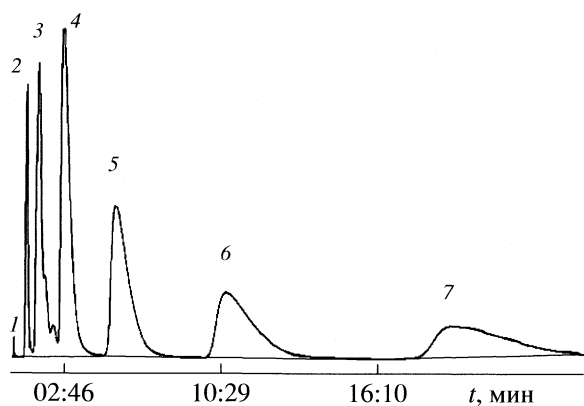


Рис. 1. Разделение углеводородов C_5-C_{10} на колонке с Полисорб-1 + 1.5 мас. % ПТМСП при $t_{\text{кол}} = 170^\circ\text{C}$; 1 – воздух, 2 – пентан, 3 – гексан, 4 – гептан, 5 – октан, 6 – нонан, 7 – декан.

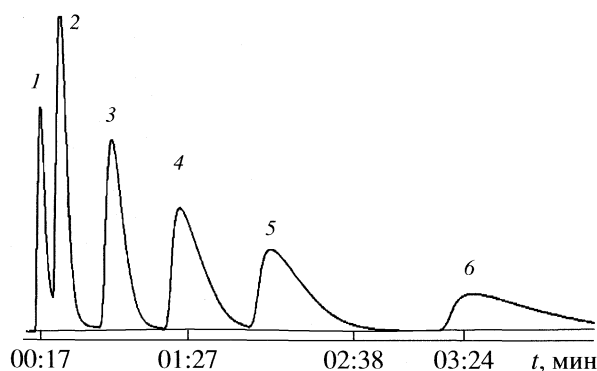


Рис. 2. Разделение спиртов на колонке с Полисорб-1 + 0.5 мас. % ПТМСП при $t_{\text{кол}} = 130^\circ\text{C}$; 1 – вода, 2 – метанол, 3 – этанол, 4 – изопропанол, 5 – пропанол, 6 – изобутанол.

260°C , для образца $\text{NbCl}_5 - 205^\circ\text{C}$. Различие температур деструкции образцов свидетельствует о предполагаемом различии в величине молекулярной массы.

^1H и ^{13}C ЯМР-спектры записаны на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE-400 на частотах 400.13 и 100.613 МГц. Полимеры изучали при температуре 298 К в виде растворов в CHCl_3 . Химические сдвиги измеряли относительно сигналов растворителя – CHCl_3 : 7.25 м.д. (^1H) и 78.00 м.д. (^{13}C).

В ^1H ЯМР-спектрах проявляются широкие сигналы Me- и SiMe-групп при 1.8 и 0.2 м.д. соответственно вследствие нерегулярного распределения *цис*- и *транс*-изомерных звеньев по цепи полимера.

В спектрах ^{13}C ЯМР этих полимеров также наблюдаются широкие сигналы SiMe – 3 м.д., Me – ~ 26 м.д. и sp^2 -гибридизованных атомов углерода

основной цепи – при 140 и 153 м.д. Однако (в отличие от спектров ^1H ЯМР) каждый из этих сигналов расщепляется на два перекрывающиеся компонента, соответствующие звеньям с *цис*- и *транс*-конфигурацией. Сравнение ^{13}C ЯМР-спектров двух полимеров показывает, что соотношение *цис*- и *транс*-звеньев изменяется в зависимости от типа катализатора.

Все полученные характеристики полимеров хорошо согласуются с известными литературными данными [5].

Исследование влияния процентного содержания наносимой фазы (ПТМСП с температурой деструкции 205°C) на времена удерживания и порядок выхода углеводородов C_1-C_{10} , спиртов, ароматических и серосодержащих соединений на насадочных колонках

В результате синтеза с NbCl_5 получен ПТМСП с $t_{\text{дест}} = 205^\circ\text{C}$ и растворимостью 10 мас. % в толуоле (хлороформе), с TaCl_5 – ПТМСП с $t_{\text{дест}} = 260^\circ\text{C}$ и растворимостью 0.9 мас. %. Для исследования влияния процентного содержания наносимой фазы на времена удерживания и порядок выхода углеводородов C_1-C_{10} , спиртов, ароматических и серосодержащих соединений был выбран ПТМСП с $t_{\text{дест}} = 205^\circ\text{C}$ и растворимостью 10 мас. % в толуоле, который наносили в разных количествах на пористые полимерные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола (Полисорб-1, $S_{\text{уд}} = 200-250 \text{ м}^2/\text{г}$ и Хайсеп Q, $S_{\text{уд}} = 583 \text{ м}^2/\text{г}$, диатомитовый носитель Хромсорб Р NAW, $S_{\text{уд}} = 4-6 \text{ м}^2/\text{г}$). Измерения времен удерживания проводили при постоянной температуре для различных классов веществ на колонках, заполненных немодифицированным и модифицированным Полисорб-1 (табл. 1).

Легкие углеводороды на пористых полимерах на основе стирола и дивинилбензола разделяются в соответствии с числом атомов углерода и наличием разветвлений в цепочке. При этом ненасыщенные углеводороды элюируют раньше насыщенных в следующем порядке: этилен, ацетилен, этан, пропилен, пропан [14]. Отличие в порядке выхода компонентов, а именно, ацетилен элюирует перед этиленом, что наблюдается на Порапаке QS [9] и на диатомитовом носителе Хромсорбе Р, предварительно пропитанном 10% ПТМСП [7, 9]. Подобное поведение данных углеводородов отмечено на колонке с Полисорб-1, модифицированным 0.5 мас. % ПТМСП. Обработка сорбента не только меняет порядок выхода, но и значительно сокращает времена удержи-

Таблица 1. Абсолютные времена удерживания компонентов при различных условиях хроматографического разделения (размер колонок 3 м × 3 мм)

Сорбат	<i>M</i>	<i>t</i> _{кип} , °С	τ_R		
			I	II	III
<i>t</i> _{кол} = 30°C					
Метан	16.04	-161.6	0.7	0.4	0.51
Ацетилен	26.4	Возг. -83.8	2.02	1.01	1.39
Этилен	28.05	-103.7	1.78	1.07	1.3
Этан	30.07	-88.63	2.25	1.43	1.72
Пропилен	42.08	-47.8	11.55	6.74	7.94
Пропан	44.1	-42.1	12.26	7.10	9.02
Изобутан	58.12	-11.7	-	-	-
<i>n</i> -Бутан	58.12	-0.5	-	-	-
<i>t</i> _{кол} = 170°C					
Пентан	72.15	36.1	0.75	0.63	1.02
Гексан	86.18	68.7	1.04	1.02	1.51
Гептан	100.21	98.4	1.65	1.85	3.04
Октан	114.24	124.7	2.86	3.43	5.44
Нонан	128.26	150.7	5.34	7.02	11.23
Декан	142.29	174	10.87	13.04	22.25
Бензол	78.11	80.1	1.62	1.67	2.57
Циклогексан	84.16	81	1.39	1.59	2.56
Толуол	92.14	110.6	2.93	2.98	5.05
Фенол	94.11	182	5.40	11.58	13.78
Этилбензол	106.17	136.2	7.84	5.85	6.29
<i>m</i> -Ксилол	106.17	139.1	5.42	6.02	9.35
<i>o</i> -Ксилол	106.17	144.4	5.42	6.02	9.35
<i>p</i> -Ксилол	106.17	138.35	5.42	6.02	9.35
<i>t</i> _{кол} = 120°C					
Вода	18	100	0.48	0.4	0.64
Метанол	32.04	64.7	0.73	0.58	0.99
Этанол	46.07	78.37	1.24	1.10	1.80
Ацетон	58.08	56.24	1.83	1.65	2.65
Изопропанол	60.10	82.2	1.93	1.71	2.80
Диэтиловый эфир	74.12	34.48	2.27	2.10	3.10
Пропанол	60.10	141.4	2.76	2.54	4.25
Изобутан	74.12	108	4.77	4.03	6.96

Обозначения: *M* – молекулярная масса, τ_R – времена удерживания для: I – Полисорба-1, II – Полисорба-1 + 0.5 мас. % ПТМСП, III – Полисорба-1 + 1.5 мас. % ПТМСП.

Таблица 2. Абсолютные времена удерживания серосодержащих соединений (размер колонок 3 м × 3 мм)

Компонент	τ_R , мин		
	I	II	III
CO ₂	1.29	0.68	0.86
H ₂ S	4.97	2.45	3.18
COS	6.71	3.68	4.70
SO ₂	17.17	9.18	13.25
CH ₃ SH	–	10.12	10.67

Примечание: Компонент CH₃SH регистрировали при программированном нагреве со скоростью 20 К/мин до 200°C. Обозначения см. табл. 1.

вания компонентов (табл. 1). Хорошего разделения *n*-алканов C₅–C₁₀ удалось добиться на всех колонках, однако с увеличением количества неподвижной фазы компоненты удерживались дольше (табл. 1, рис. 1).

Ароматические соединения элюируют на колонке, заполненной немодифицированным Полисорб-1 в соответствии со значением молекулярной массы компонентов (табл. 1). При увеличении количества нанесенного ПТМСП на Полисорб-1 наблюдается изменения в порядке выхода компонентов: циклогексан выходит раньше бензола, а этилбензол элюирует перед фенолом. Времена удерживания ароматических соединений на модифицированных колонках зависят не столько от молекулярной массы, сколько от температуры кипения (табл. 1).

Порядок выхода спиртов на всех колонках одинаков в соответствии с молекулярными массами компонентов (табл. 1, рис. 2). На колонке с 0.5 мас. % ПТМСП времена удерживания уменьшаются почти в 2 раза, селективность разделения и эффективность колонки возрастает.

Таблица 3. Характеристики удерживания компонентов при различных условиях хроматографического разделения (размер колонки 1.5 м × 3 мм)

Сорбент	τ_R , мин						
	воздух	CO ₂	H ₂ S	COS	H ₂ O	SO ₂	CS ₂
Хайсеп Q	0.33	0.62	2.33	3.91	7.33	12.0	20.0
Хайсеп Q + 0.7 мас. % ПТМСП	0.25	0.61	1.66	3.50	5.33	7.58	12.0
Хайсеп Q + 0.9 мас. % ПТМСП	0.20	0.32	1.06	2.08	1.25	3.66	9.41

Интересные данные получены при исследовании поведения серосодержащих соединений на колонке с ПТМСП. ПТМСП, который работает как неподвижная фаза, позволяет полностью разделить эти компоненты и на пористых полимерах (табл. 2, 3), и на диатомитовом носителе (рис. 3). Времена удерживания серосодержащих соединений на колонках, заполненных немодифицированным и модифицированным Полисорб-1, определены при $t_{\text{кол}} = 30^\circ\text{C}$ и приведены в табл. 2. При выбранных хроматографических условиях на данном сорбенте не удалось добиться разделения воды, которая выходит вместе с COS.

Хорошее разделение смеси воздуха, CO₂, H₂S, COS, SO₂, CS₂, H₂O получили на пористом полимере Хайсеп Q, однако пики компонентов широкие и время анализа составило 20 мин. Промодифицировав данный сорбент 0.7 мас. % , а затем 0.9 мас. % ПТМСП, пики приобрели симметричную форму и анализ сократился до 12 мин при 0.7 мас. % ПТМСП и 9.4 мин при 0.9 мас. % ПТМСП (рис. 3). Разделение смеси воздуха, CO₂, H₂S, COS, H₂O, SO₂ проводили в изотермическом режиме при 40–50°C в течение 8 мин. После выхода пика SO₂ включали программированный нагрев со скоростью 20 К/мин до 140°C и дожидались выхода CS₂. Все анализируемые компоненты фиксировали с помощью ДТП.

Эффективность и селективность колонки с Хайсеп Q + 0.7 мас. % ПТМСП при газохроматографическом разделении реакционной газовой матрицы воздуха, CO₂, H₂S, COS, SO₂, CS₂, H₂O выше, чем при применении других пористых полимеров. С увеличением процентного содержания ПТМСП улучшается симметричность хроматографических пиков, что позволяет проводить селективное разделение при повышении экспрессности анализа и даже изменяется порядок выхода компонентов (табл. 3).

Таким образом, синтезирован политриметилсилилпропин в присутствии NbCl₅ с температурой деструкции 205°C и растворимостью 10 мас. % в толуоле. Исследовано влияние процентного со-

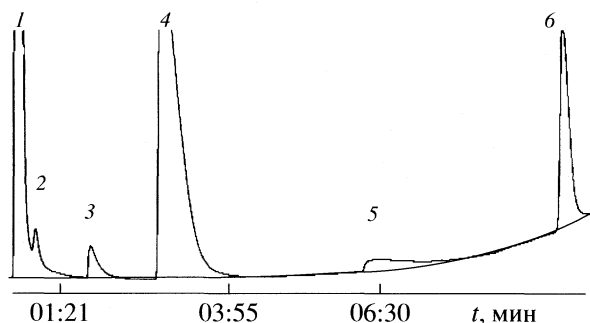


Рис. 3. Разделение серосодержащих соединений на колонке Хромосорб Р NAW + 10 мас. % ПТМСП (3 м × 3 мм). Условия разделения: при 30°C выдерживали 4 мин и затем проводили программированный нагрев со скоростью 20 К/мин до 200°C; 1 – воздух, 2 – CO₂, 3 – H₂S, 4 – COS, 5 – SO₂, 6 – CH₃SH.

держания наносимой фазы (ПТМСП) на сорбенты (Полисорб-1, Хайсеп Q, Хромосорб Р NAW) и показана возможность селективного разделения углеводов C₁–C₁₀, спиртов, ароматических, серосодержащих соединений на модифицированных носителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masuda T., Higashimura T. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7473.
2. Isobe E., Masuda T., Higashimura T. // J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 1986. V. 24. P. 1839.
3. Higashimura T., Masuda T., Takada T. // United States Patent. 1988. Jul. 5. № 4.755.193.
4. Langsam M., Pur P.S., Anand M. // United States Patent. 1989. Aug. 22. № 4.859.215.
5. Masuda T., Isobe E., Higashimura T. // Macromolecule. 1985. V. 18. P. 841.
6. Мулдер М. // Введение в мембранную технологию. М: Мир, 1999.
7. Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 225.
8. Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С. // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 3. С. 200.
9. Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 10. С. 3.
10. Березкин В.Г., Попова Т.П., Ширяева В.Е. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 5. С. 765.
11. Крылов В.А., Березкин В.Г., Чернова О.Ю., Салтанский Ю.М., Королев А.А. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 4. С. 421.
12. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. Москва: Мир, 1977. С. 256.
13. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Мир, 1958.
14. Сакодынский К.И., Панина Л.И. // Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. С. 164.

РОЛЬ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА В ЭЛЕКТРОННЫХ И ПРОБОЙНЫХ ПРОЦЕССАХ ПРИ БАРЬЕРНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ

© 2009 г. М. М. Алиев, Е. А. Зеленкова

Национальная академия наук Азербайджана, Институт радиационных проблем, Баку

E-mail: mammed.physics@mail.ru; lena.zelenkova@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.03.2008 г.

Показано, что пробойные характеристики барьерного электрического разряда (БЭР) в воздухе и БЭР в дисперсных системах (в смеси воздух + ZrO_2) при 77 и 300 К отличаются в связи с влиянием поляризации и оседанием зарядов плазмообразующей среды на поверхности ZrO_2 . Различие пробойных характеристик при идентичных условиях ($E/P \sim \text{const}$, $T \sim \text{const}$) обусловлено влиянием поверхности на длительность и механизм формирования электронных лавин, которые варьируют с размерами воздушных промежутков, ограниченных поверхностями оксида.

Пробойные процессы в дисперсных системах (ДС), воздух–дисперсный диэлектрик (ДД) в воздушных промежутках, ограниченных поверхностью ДД, [1–3] по сравнению с газовыми включениями в реальных твердых диэлектриках (ТД) [4–8] и механизм активации поверхности [1–3, 9–15] при $77 \leq T \leq 300$ К, $T > 300$ К различаются вследствие отличий размеров системы, плотности газовой среды, однородности, равномерности и взаимосвязанности распределения воздушных пор по объему разрядного промежутка. При идентичных разрядных условиях (E/P) эти различия меняют физические процессы в газовой среде [2, 16–18], а также механизм формирования и развитие скользящих по поверхности ДД микрозарядов [2, 3]. Роль поверхности в этих процессах меняется с размерами ДД и определяется как природой, плотностью и зарядовым состоянием структурных дефектов в приповерхностном слое [3, 20–25], так и особенностями их взаимодействия с частицами плазмообразующей среды [2, 9–15].

Установление связи между этими явлениями позволяет выявить особенность приповерхностного слоя в миграции делокализованных зарядов (ДЗ) на границе раздела фаз [3, 22, 26] и основные факторы, изменяющие пробойные процессы и характеристики разряда [1–6, 16–20]. В связи с этим возникает необходимость исследования размерной зависимости природы и закономерности образования локализованных зарядов (ЛЗ) парамагнитного происхождения и их влияния на пробойные характеристики барьерного электрического разряда (БЭР) в ДС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вся процедура приготовления образцов и осуществление БЭР проводились по методике [9, 14]. Исследуемые фракционированные образцы ZrO_2 размерами $0.04 \leq d_{ZrO_2} \leq 0.2$ мм (марки “ОСЧ 9-2” с примесью (Fe, Mn, V, Cu, Cr, Ni, Co) $\sim 10^{-4}\%$, плотностью $\rho \sim 5.8$ г/см³) после термовакуумной обработки ($T \sim 900$ К, $P \sim 10^{-2}$ Па) перемещали в разрядную ампулу диаметром $D \sim 2R \approx 4.5$ мм. Затем в разрядную ампулу с цилиндрическими промежутками ($R_0 \sim R - r_0 \sim 2.1$ мм, где $R \sim 2.25$ мм – радиус внешнего электрода из Al-фольги высотой ~ 10 мм и $r_0 \sim 0.15$ мм – радиус внутреннего электрода из Pt-проволоки) при фиксированных давлениях воздуха $P \sim (0.13 - 1.3 \times 10^4)$ Па и 77 К проводился БЭР при прикладывании к электродам переменного высокого напряжения до $U \leq 16$ кВ ($E \leq 5 \times 10^7$ В/м) с частотой 50 Гц. Концентрация образовавшихся парамагнитных центров (ПМЦ) в ZrO_2 определялась методом ЭПР [9].

Характерные параметры БЭР (пробойное напряжение $U_{пр}$, разрядный ток I и мощность разряда $A(E/P)$) измерялись двумя методами: вольт-кулоновским [6, 7, 19] и мостовым [7] для достоверности измеряемых величин (средние значения представлены в таблице), характеризующих пробойные и предпробойные процессы при низких и высоких значениях U или E при 77 и 300 К) относительно нормальных атмосферных условий [3–6, 17–20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

При пробое в ДС, в порошках ZrO_2 при 77 К и $U \leq 5$ кВ ($E \leq 1.5 \times 10^7$ В/м, $E/P \sim 10^5$ В/(м Па), $P/P_1 \sim$

Средние значения мощности БЭР рабочего объема ($V \sim 0.158 \text{ см}^3$) при различных величинах приложенного напряжения (U), поля (E) или приведенного поля (E/P), $P_1 \approx 133 \text{ Па}$

$U_{\text{зак}} \approx 5-50 \text{ В}$		$P/P_1 \approx 1$		$P/P_1 \approx 10^{-1}$	$P/P_1 \approx 10^{-2}$	$P/P_1 \approx 10$
$U \times 10^{-3}, \text{ В}$	$E \times 10^{-7}, \text{ В/м}$	$(E/P_1) \times 10^{-5}, \text{ В/(м Па)}$	$A(E/P_1) \times 10^3, \text{ Дж/с}$	$A(E/P) \times 10^3, \text{ Дж/с}$		
2	0.49368	0.37	0.58	0.88	1.25	0.5
3	0.73855	0.5553	1.28	2.0	3.2	0.92
4	0.98736	0.74	2.2	3.5	5.5	1.52
5	1.231	0.9256	3.5	6.2	9.4	2.4
6	1.4771	1.1106	7.0	15.0	25.0	4.8
8	1.97	1.4808	22.0	36.0	60.0	13.0
10	2.46184	1.851	42.5	71.0	100.5	24.0
12	2.9542	2.2212	67.0	106.30	162.0	40.0
15	3.6928	2.7765	110.0	164.0	230.0	64.0

$\sim 10^{-1}$ и $A(E/P) \leq A(E/P)_{\text{кр}} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ Дж/с}$ генерируются электронные F^+ -центры (с релаксационными параметрами $g_{F^+} = 1.9882$ и $\Delta B_{F^+} \approx 0.75 \text{ мТл}$), которые слабо зависят от $A(E/P)$. При $10^5 < E/P \leq \leq 10^6 \text{ В/(м Па)}$ ($A(E/P)_{\text{кр}} < A(E/P) \rightarrow 0.1 \text{ Дж/с}$) образуются F^+ - и дырочные V^- -центры ($g_{V^-} = 2.0085$, $\Delta B_{V^-} \approx 1.3 \text{ мТл}$). Независимо от размера фракций ЭПР-спектры идентичны, меняется лишь интенсивность линий от F^+ - и V^- -ПМЦ или же концентрация этих центров [$N_{\text{ПМЦ}}(r, t)_{t=\text{const}} = N_{V^-}(r, t) + N_{F^+}(r, t)$, t – время воздействия БЭР]. Кинетика их накопления при $10^6 < E/P \rightarrow 10^7 \text{ В/(мПа)}$ ($A(E/P) \rightarrow 0.1 \text{ Дж/с}$ и $d_{\text{ZrO}_2} \sim \text{const}$) описывается нарастающей экспонентой ($N(r, t)_{r \sim \text{const}} = N_0[1 - \exp(-kA(E/P)t)]$), где k – константа скорости образования; симбатно с размерами растут текущая $N(r, t)$ и стационарная $N_{\infty}(t \rightarrow \infty)$ концентрации до предельной N_0 ($N_{\infty} < N_0$), а при $A(E/P) > > 0.1 \text{ Дж/с}$ происходит их снижение.

На основе кинетики накопления F^+ -, V^- -ПМЦ при 77К и различных $(E/P)_{E \sim \text{const}}$ определены скорости их образования $W_{F^+}(r) + W_{V^-}(r) \sim W_{\text{ПМЦ}}(r)$ и энергетические выходы $G_{F^+}/100 \text{ эВ} + G_{V^-}/100 \text{ эВ} \sim G_{\text{ПМЦ}}/100 \text{ эВ}$ (при определении $G_{\text{ПМЦ}}/100 \text{ эВ}$ расчеты значений $W_{\text{ПМЦ}}$ и $A(E/P)$ производятся в единичном объеме: $W_{\text{ПМЦ}}(\text{г}^{-1} \text{ с}^{-1}) \rightarrow \rho W_{\text{ПМЦ}}(\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1})$ и $A(E/P) \rightarrow A(E/P)/V$, см. таблицу). Изменение этих величин с приложенным к электродам U (или E) $W_{\text{ПМЦ}} \sim f(U/P)_{P=\text{const}} \sim f(E/P)_{P=\text{const}}$ [$G_{\text{ПМЦ}} \sim \sim f(E/P)_{P=\text{const}}$] представлено на рис. 1. Зависимости $W_{\text{ПМЦ}} \sim f(E/P)_{P=\text{const}}$ ($G_{\text{ПМЦ}} \approx f(E/P)_{P=\text{const}}$) при $U \leq \leq 5 \text{ кВ}$ ($E \leq 1.5 \times 10^7 \text{ В/м}$), и различных $P(\sim 1.33$

(рис. 2а, кривые 1, 4), ~ 13.3 (2, 5), $\sim 133 \text{ Па}$ (3, 6) меняются слабо [$(G_{\text{ПМЦ}}/100 \text{ эВ} \sim 0.2-0.24 \text{ частиц/эВ} \sim \sim \text{const})$] и характеризуются как области накопления F^+ -центров. В дальнейшем симбатно с U или E величина $W_{\text{ПМЦ}}$ растет (кривые 1–3) монотонно ($G_{\text{ПМЦ}}/100 \text{ эВ} \sim 0.2-0.05 \text{ частиц/эВ}$ снижается экспоненциально, кривые 4–6) и, проходя максимум ($W_{\text{ПМЦ}}^{\text{max}} \sim 4.5 \times 10^{14}$ (кривая 1), 4×10^{14} (2), $3.5 \times \times 10^{14} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (3)), затем снижаясь, стремится к $W_{\infty} \sim 2 \times 10^{14} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (рис. 2а), а $G_{\text{ПМЦ}}/100 \text{ эВ} - \text{к}$ $0.01 \text{ частиц/эВ} \rightarrow 0$ независимо от давления в разрядной ампуле и характеризуется в основном накоплением V^- -центров. С изменением E и P на порядок ($P/P_1 \sim 10^{-1}$) зависимости $W_{\text{ПМЦ}} \sim \sim f(E/P)_{P=\text{const}}$ смещаются вниз, меняется $W_{\text{ПМЦ}}^{\text{max}}$ (в ~ 1.5 раза), а $G_{\text{ПМЦ}}/100 \text{ эВ} - \text{наоборот, вверх, в}$ сторону роста величины E . При разряде в ДС (300 К или 77 \rightarrow 300 К) в ZrO_2 симбатно со снижением плотности ЛЗ в ~ 4 раза уменьшается влияние поверхности в пробойных процессах.

При $(E/P)_{E=\text{const}} \sim 1.5 \times 10^4, \sim 1.5 \times 10^5 \text{ В/(м Па)}$ и 77 К размерные зависимости $W_{F^+}(r)$, $W_{V^-}(r)$ и $W_{\text{ПМЦ}}(r)$ [$G_{F^+}(r)/100 \text{ эВ} \sim 0.008-0.02$, $G_{V^-}(r)/100 \text{ эВ} \sim \sim 0.01-0.04$, $G_{\text{ПМЦ}}(r)/100 \text{ эВ} \sim 0.02-0.056$] представлены на рис. 2. Независимо от $(E/P)_{E=\text{const}}$ величины для гранул размером $0.04 \leq d \leq 0.125 \text{ мм}$ растут, а при $0.125 < d \leq 0.2 \text{ мм}$ меняются слабо и достигают насыщения. Размерные факторы или эффекты проявляются при $d \leq 0.125 \text{ мм}$ в связи с влиянием поверхностного слоя ZrO_2 на длину миграции $\lambda_{\text{ПМЦ}}$ (λ_{V^-} , λ_{F^+}). Установлено, что размерное изменение величин $W_{F^+}(r)$, $W_{V^-}(r)$ и $W_{\text{ПМЦ}}(r)$ выражается зависимостью (в отн. ед.):

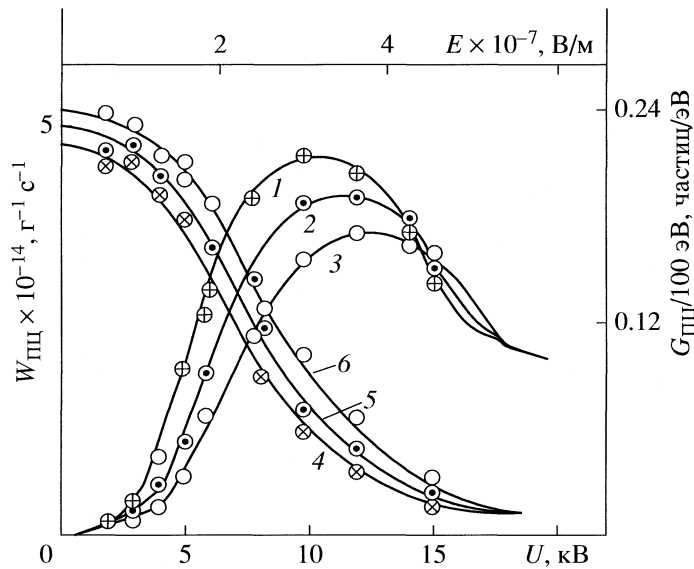


Рис. 1. Зависимости скорости образования ПМЦ ($W_{\text{ПМЦ}}$) в ZrO_2 ($d_{\text{ZrO}_2} \sim 125$ мкм) при 77К от E при $P \sim 1.33$ (1), 13.3 (2) и 133 Па (3) и от U в разрядной ампуле при $E \sim 2.5 \times 10^7$ (4), $\sim 2 \times 10^7$ (5) и $\sim 1.5 \times 10^7$ В/м (6).

$$\begin{aligned} [W_{\text{ПМЦ}}(r)/W_0]^{1/3} &= W_r^{1/3} \approx \\ &\approx 1 - \alpha/\lambda r = 1 - 2\alpha\lambda/d \sim \exp(-2\alpha\lambda/d), \end{aligned} \quad (1)$$

где $W_{\text{ПМЦ}}(r)$, W_0 – скорость образования F^+ -, V -ПМЦ при наличии и в отсутствие приповерхностного “активного регулирующего слоя” толщиной λ (глубина миграции ДЗ), $d \sim 2r$ – размер фракции, $\alpha \geq 1$ – параметр, характеризующий степень ослабления плотности ЛЗ (его можно назвать постоянной “экранирования поверхностного поля”) зависит от донорно-акцепторных свойств плазмообразующих сред (для величин $G_{\text{F}^+}(r)/100$ эВ, $G_{\text{V}^-}(r)/100$ эВ, $G_{\text{ПМЦ}}(r)/100$ эВ получаются выражения, подобные (1)).

Оценка по (1) длины миграции ДЗ по F^+ -, V -ПМЦ при 77 К (рис. 2б) при $E/P \sim 1.5 \times 10^4$ В/(м Па) составляет $\lambda_{\text{ПМЦ}} \sim 6.5$ мкм ($\lambda_{\text{V}^-} \sim 5.6$ мкм, $\lambda_{\text{F}^+} \sim 5$ мкм), а при $E/P \sim 1.5 \times 10^5$ В/(м Па) величина $\lambda_{\text{ПМЦ}} \sim 6.9$ мкм ($\lambda_{\text{V}^-} \sim 6.4$ мкм, $\lambda_{\text{F}^+} \sim 5$ мкм). Постоянство λ_{F^+} с изменением E/P на порядок или $A(E/P)$ в ~ 2 раза в отличие от λ_{V^-} свидетельствует об объемном происхождении F^+ -центров. Расслоение F^+ - и V -центров по объему гранул ZrO_2 формирует градиент поля ЛЗ в приповерхностном слое (рис. 2в). При разряде (300К и 77 \rightarrow 300 К) снижаются плотность F^+ -, V -ПМЦ ($N_{\text{ПМЦ}}$) и величины $W_{\text{ПМЦ}}(r) = W_{\text{V}^-}(r) + W_{\text{F}^+}(r)$ в ~ 4 раза, что вызывает уменьшение $\lambda_{\text{ПМЦ}}$ (λ_{V^-}) в связи с вкладом диффузионной составляющей движения ДЗ. За-

мена λ ($\lambda' \rightarrow \lambda/4$) в (1) с учетом температуры дает соотношение $\lambda T \approx \text{const}$, т.е. с ростом T снижение плотности ЛЗ в ZrO_2 ослабляет роль поверхности в пробойных процессах в ДС [1–4, 20–26].

Изменение пробойных характеристик БЭР в воздухе и в ДС при $P \sim 133$ Па и 77(300К) с размерами гранул ZrO_2 ($40 \leq d_{\text{ZrO}_2} \leq 200$ мкм) приведено на рис. 3. В случае БЭР в воздухе ($d_{\text{ZrO}_2} = 0$) при $(E/P)_{P \sim \text{const}}$, 77 и 300К величины $U_{\text{пр}}$, $E_{\text{пр}}$ и J не меняются, а в ДС с ростом размера гранул ($0.04 \leq d_{\text{ZrO}_2} \leq 0.2$ мм) значения $U_{\text{пр}}$ и $E_{\text{пр}}$ снижаются и стремятся к U_6 , E_6 (рис. 3, кривые 1, 3 и 2, 4), а J снижается до минимума $J_{\text{пр}}(d_{\text{ZrO}_2} \sim 0.1 \text{ мм}) \rightarrow 2.5 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$ (кривые 5, 6) в области $0 \leq d_{\text{ZrO}_2} \leq 0.1$ мм и растет при $0.1 \leq d_{\text{ZrO}_2} \leq 0.2$ мм до $J_6(d_{\text{ZrO}_2} \rightarrow \infty)$. При $0 < d_{\text{ZrO}_2} \leq 40$ мкм разряд подобен разряду в пористых твердых диэлектриках и $U_{\text{пр}} \rightarrow U_{\text{ТД}}$, $E_{\text{пр}} \rightarrow E_{\text{ТД}}$, а $J \rightarrow J_{\text{пр}}^{(\text{min})} \rightarrow 1.2 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$ (кривая 5, 77К) и $J_{\text{пр}} \rightarrow 2.5 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$ (кривая 6, 300К). Размерный фактор проявляет себя при $d_{\text{воз}} \leq d_{\text{ZrO}_2}$ ($d_{\text{воз}}$ – размер воздушных промежутков), а при $d_{\text{воз}} > d_{\text{ZrO}_2}$ его роль в пробойных процессах в порах значительно снижается, и для поддержания стационарного режима пробоя в ДС с мелкими фракциями по сравнению с крупными размерами необходимо приложить высокое напряжение или поле.

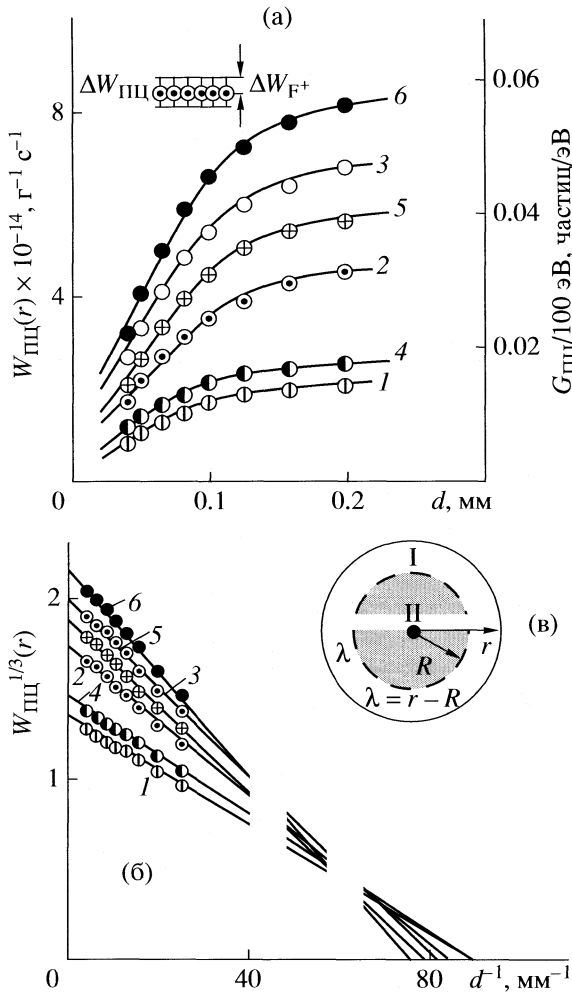


Рис. 2. Размерные зависимости скорости образования F^+ (1, 4), V^- (2, 5) и ПМЦ (3, 6) в ZrO_2 (77 K) при $E = 2 \times 10^7$ В/м (а, $E/P = 1.5 \times 10^4$ (1–3) и 1.5×10^5 В/(м Па) (4–6)); б – те же зависимости в координатах $W_{ПМЦ}^{1/3} \sim d^{-1}$; в – модель приповерхностного слоя с дефектной структурой, I – актив, II – пассив зоны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер пробойных процессов БЭР в слоях воздух–барьер из стекла с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_b \sim 1.14$ и БЭР в ДС (воздух + ZrO_2 и стекло) – размерные зависимости $(E/P)_{E \sim const}$ или $(E/P)_P \sim const$ с изменением P на порядок ($P/P_1 \sim 10^{-1}$, $P_1 \sim 133$ Па) в разрядной ампуле аналогичны наблюдаемым для коронного разряда при 300 K [6, 17–20], выражаемым формулой Пика [3–7, 19]. В ДС из-за сложности решения уравнения коронного разряда [3, 6, 17] распределение поля между электродами аппроксимируется эффективной диэлектрической проницаемостью системы ($\epsilon_{эф}$) [3, 8]. В грубом приближении объем воздушного пространства в смеси, ограниченного

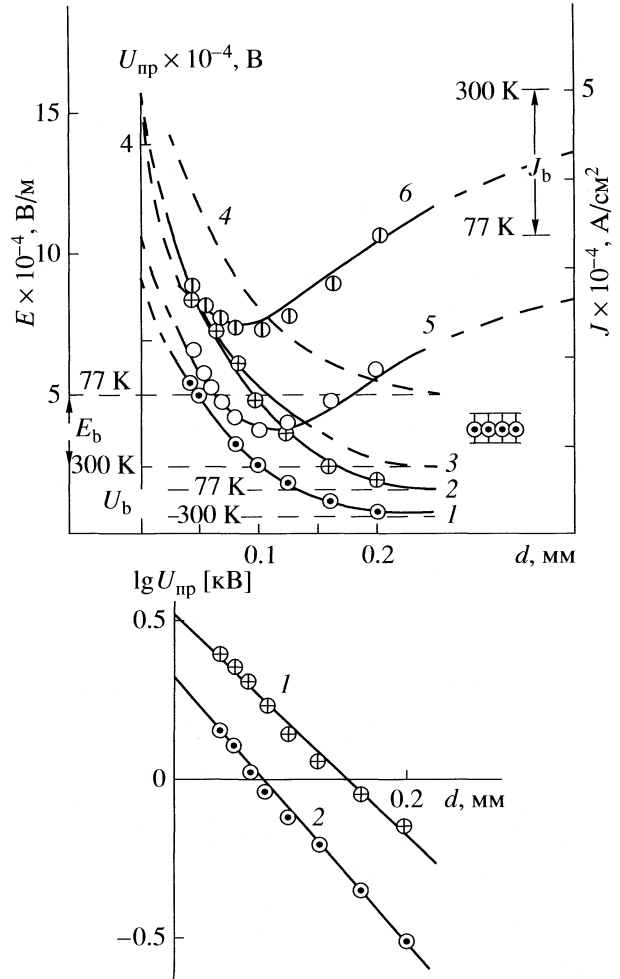


Рис. 3. Изменение величин $U_{пр}$ (1, 2) и $E_{пр}$ (3, 4) и разрядного тока (5, 6) в зависимости от размера гранул ZrO_2 при $P = 133$ Па и $E/P = const$, $T \sim 77$ (1, 3, 5) и 300 K (2, 4, 6).

четырьмя гранулами ZrO_2 ($d_{ZrO_2} \sim const$), представляет собой тетраэдрические сферы (с размерами $d_{воз}/d_{ZrO_2} \sim (V_{воз}/V_{ZrO_2})^{1/3} \sim 0.25^{1/3}$ и объемной долей [3, 7] $\theta_v = 1/4$, $\epsilon_v \sim 1$, $\theta_{ZrO_2} = 3/4$, $\epsilon_{ZrO_2} \sim 17$), что позволяет рассматривать единую среду с $\epsilon_{см} \sim 10.3$ и систему с $\epsilon_{эф} \sim 11.2$ ($\epsilon_{эф} \sim 10\epsilon_b$). При пробое в ДС влияние гранул на прикатодный слой равносильно расширению размера анода и при замене r_0 на $r_0 + r_{ZrO_2}$ в модели Пика [3, 17, 18], а также $\epsilon_b \rightarrow \epsilon_{эф}$ для $U_{ДС(пр)}$, $E_{ДС(пр)}$ получено соотношение:

$$E_{ДС(пр)} \approx E_b \exp(-d/2r_0) \quad \text{и} \quad \epsilon_{эф} E_{ДС(пр)} / \epsilon_b E_b(пр) \approx U_{ДС(пр)} / U_b(пр). \quad (2)$$

При $d_{ZrO_2} \rightarrow 0$ из (2) следует $E_{ДС(пр)} \approx E_b$, и формула Пика [3, 6, 17] описывает пробой БЭР в

воздухе, а для ДС $U_{ДС}(пр) > U_b(пр)$ (рис. 3, кривые 1–4), а для поля, наоборот, $E_{ДС}(пр) < E_b(пр)$ (кривые 5–8), что согласуется с данными эксперимента.

При 77 К и 300 \rightarrow 77К и $U \leq 2$ кВ ($E \leq 0.5 \times 10^7$ В/м) происходит отклонение от модели Пика из-за роста плотности поляризационных зарядов [3, 6, 7, 21] в ZrO_2 (стекло) и адсорбции частиц воздушной среды [2, 10–14]. Вследствие этого давление в разрядной ампуле при 77 К по сравнению с его реальным значением снижается, а действие указанных зарядов приводит к задержке формирования ($\tau_e \leq 10^{-4}–10^{-5}$ с [2–7]) и развития электронных лавин в воздушных полостях. При $2 \leq U \leq 5$ кВ ($0.5 \times 10^7 \leq E \leq 1.5 \times 10^7$ В/м) течение слабого разрядного тока связано с размножением электронных (ионных) лавин и развитием микро-разрядов, вызванных автоэмитируемыми электронами с Pt-проволоки и гранул ZrO_2 , играющих роль “острого электрода” из-за мгновенной десорбции и взаимодействия их с атомами и молекулами воздуха [3, 19, 20]. В лавине часть электронов и ионов после нескольких столкновений с атомами и молекулами воздуха теряет энергию [16–20], прилипает к поверхности [1–3] и частично нейтрализует поляризационные заряды [3, 6, 7], а некоторые из них захватываются структурными (биографическими) дефектами [1–3, 7, 15] электронного типа (F-центрами: $F^{2+}(F^+) + e^-(e^-) \rightarrow F^+(F^0)$) и не доходят до анода, вследствие чего разрядный ток растет незначительно.

Слабый рост W_{F^+} в ZrO_2 (рис. 1, кривые 1–3) с низкими выходами (кривые 4–6) при $U < 5$ кВ показывает, что они взаимодействуют с частицами плазмообразующей среды (электроны, ионы) с энергией $\epsilon_e \sim (G_{ПЦ}/100 \text{ эВ})^{-1} \sim (G_{F^+}/100 \text{ эВ})^{-1} \sim (0.2–0.24)^{-1} \text{ эВ/частиц} < \epsilon_n \leq \epsilon_g \approx 6 \text{ эВ}$ [3–7, 21] ниже пороговой (ϵ_n) энергии ионизации ZrO_2 (ϵ_g – ширина запрещенной зоны ZrO_2). Формируется градиент поля в прикатодном слое [3, 6, 19, 20], задерживающий размножение лавин и развитие микро-разрядов в порах при 77 К, что требует повышения приложенного до $U \leq 5$ кВ ($E \leq 1.5 \times 10^7$ В/м) и пробойного напряжений ($U_{пр} \geq 0.5$ кВ, $E_{пр} \geq 1.5 \times 10^6$ В/м), в согласии с расчетной моделью (2).

В области $10^5 \leq E/P \leq (E/P)_{кр} \sim 10^6$ В/(м Па) ($A(E/P)_{кр} \leq A(E/P) \sim 0.1$ Дж/с) рост $W_{ПЦ} = W_{V^-} + W_{F^+}$ (рис. 1) связан как с появлением новых дефектов в “слабых” местах приповерхностного слоя, так и с генерацией электронно-дырочных пар (e^-, e^+), их захватом структурными дефектами (V-центров: $V^{2-}(V^-) + e^+(e^+) \rightarrow V^-(V^0)$) вследствие ионизации ZrO_2 по ударному механизму [6, 16–19] частицами разряда (электроны и излучательные фотоны [3, 16–18]) с энергией $\epsilon_e \sim$

$\sim (G_{ПЦ}/100 \text{ эВ})^{-1} \sim (G_{V^-}/100 \text{ эВ})^{-1} \sim (0.2–0.05)^{-1} \text{ эВ}^{-1} \sim (5–20) \text{ эВ} \sim \epsilon_{пор} \approx 2\epsilon_g$. Слабая антибатная связь величин $W_{ПЦ}^{max}$ с $(E/P)_{E=const}$ или $A(E/P)$ при 77К приводит к соотношению (в отн. ед.): $W_{ПЦ}(P_1)/W_{ПЦ}(P) \sim A(E/P_1)/A(E/P) \sim (P/P_1)^{-0.2}$ или $W_{ПЦ}^{max} P^{0.2} \sim const$. При $P/P_1 \sim 10^{-1}$ и $W_{ПЦ} \leq W_{ПЦ}^{max}$ получим $W_{ПЦ}(P_1)/W_{ПЦ}(P) \sim 1.57$, что согласуется с данными эксперимента.

При E/P или $A(E/P) < 0.1$ Дж/с, 77 К и $W_{ПЦ} \sim W_{ПЦ}^{max}$ конкуренция процессов: генерации, рекомбинации и поляризации [3, 7, 21, 27] в ZrO_2 лимитирует рост $W_{ПЦ} \sim W_{V^-} + W_{F^+}$. После $W_{ПЦ}^{max}$ снижение $W_{ПЦ}$ (также $G_{ПЦ}/100 \text{ эВ} \sim 0.05–0.01$ частиц/эВ) и максимумов до $W_{\infty} \sim 2 \times 10^{14} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (рис. 1) при $A(E/P) \geq 0.1$ Дж/с ($U \geq 12$ кВ и $P \leq 1.33$ Па) независимо от P в разрядной ампуле показывает, что во взаимодействии с дефектами частиц разряда с энергией $\epsilon_r \sim (G_{ПЦ}/100 \text{ эВ})^{-1} \sim (20–100) \text{ эВ/частиц}$ также участвуют и электронные возбуждения [27–29] (поверхностные поляритоны [27, 28] и экситоны [28, 29]). Их образование происходит при высокой степени ионизации воздуха вследствие взаимодействия звуковых волн с фононами решетки, поляризационными и захваченными зарядами ZrO_2 [21, 25, 27], а их поглощение (поляритоны и экситоны) структурными дефектами сопровождается выделением энергии, стимулирующей рекомбинацию в центрах и эмиссию электронов [26].

Возрастающий вклад этих процессов вызывает рост числа лавин разрядного тока, скользящих по поверхности ДД, обуславливает локальный разогрев воздушных промежутков в приграничном слое воздух– ZrO_2 . Эти процессы при $P/P_1 > 1$ способствуют обмену теплом между частицами разряда и поверхностью ZrO_2 [1–3, 7, 14], способствуют расширению области разогрева воздушных полостей [2–6], где происходит микро-разряд. При $P/P_1 < 1$ происходит сосредоточение нагрева в локальном фрагменте границы раздела фаз, снижаются плотность осевших и поляризационных зарядов [1–4, 11–15]. Определяемая по [3, 6, 7] плотность этих зарядов составляет $10^{-13}–10^{-10}$ Кл/м² (стекло и ZrO_2) вследствие десорбции и эмиссии [26], которые ослабляют их влияние на пробойные процессы в порах. Наличие этих процессов вызывает расслоение ЛЗ по объему гранул ZrO_2 [3, 22–26]. При $E/P \leq (E/P)_{кр}$ накопление F⁺-центров соответствует избытку отрицательного заряда, а образование F⁻ и V⁻-ПМЦ в приповерхностном слое ZrO_2 при $E/P > (E/P)_{кр}$ – их недостатку, т.е. избытку положительного заряда, определяющего механизм миграции ДЗ на границе раздела фаз и их взаимодействие с частицами разряда.

Влияние приповерхностного слоя ZrO_2 (полевой эффект) на механизм переноса ДЗ (электро-

ны и дырки) по локализованным состояниям (ЛС) (F^- , V^- -ПМЦ) на границе раздела фаз воздух– ZrO_2 оценено с учетом $\lambda_{\text{ПЦ}}$ (λ_{V^-} , λ_{F^+} по расчету (1)) по формуле $E_s(\lambda) \sim \lambda_{\text{ПЦ}}/\mu\tau$ (где $\tau \sim 10^{-6}$ – 10^{-8} с [2–7] – время жизни ДЗ до захвата их центрами локализации, а $\mu \sim 10^{-3}$ см²/(В с) – их подвижность [21, 25]). Получено $E_s(\lambda) \sim 10^7$ В/м, что совпадает с порядком величины приложенного поля (см. таблицу). Указанная величина достаточна для миграции ДЗ по ЛС на границе раздела фаз воздух– ZrO_2 дрейфовым механизмом при 77 К [21, 22] и их взаимодействия с частицами разряда. При 300 К и 77 \rightarrow 300 К проявление классического размерного эффекта (РЭ) [28, 29], рост энергии тепловых фононов решетки [1, 7, 27–30] стимулируют рекомбинацию в центрах [3, 14, 21, 22, 25], снижающую плотность ЛЗ, $\lambda_{\text{ПЦ}}$ и $E_s(\lambda)$ симбатно с $A(E/P)$.

Проявление РЭ при $d \leq 0.125$ мм связано с критической плотностью и зарядовым состоянием собственных структурных дефектов (F^0 , V^0 , F^+ , V^- , F^{2+} , V^{2-}) приповерхностного слоя гранул ZrO_2 [3, 21–25], которые обуславливают формирование $E_s(\lambda)$ и поверхностных колебательных (SO) мод [28, 29]. Формирование SO-мод в высоко ДС служит критерием проявления классического РЭ [$\lambda_{\text{SO}} \approx \lambda_{\text{ПЦ}}$, $\lambda_{\text{SO}}/d_{ZrO_2} \sim 0.1$], который определяет вероятность и механизм взаимодействия ДЗ с поверхностными фононами и дефектами решетки [1–3, 26–30]. Об этом свидетельствует совпадение длин миграции $\lambda_{\text{ДЗ}}$ и длины волны SO-мод $\lambda_{\text{SO}} \approx 2\lambda_{\text{ПЦ}} \sim 13.2$ – 11 мкм, частота которых находится между поперечными оптическими (ТО) ($\nu_{\text{ТО}} \sim 670$ см⁻¹ и $\lambda_{\text{ТО}} \sim 14.8$ мкм) и продольными ($\nu_{\text{ЛО}} \sim 865$ см⁻¹ и $\lambda_{\text{ЛО}} \sim 11.5$ мкм) колебательными модами $\nu_{\text{ЛО}} \leq \nu_{\text{SO}} \leq \nu_{\text{ТО}}$ [27–29]. Энергия SO-мод варьирует $E_s(\lambda)$ и в прикатодном слое создает задерживающую силу ($E_s(\lambda) < 0$) при $E/P < (E/P)_{\text{кр}}$, лимитирующую формирование микроразрядов из-за преобладающего вклада прилипания, а при $E/P > (E/P)_{\text{кр}}$ притягивающий градиент поля ($E_s(\lambda) > 0$) стимулирует рекомбинацию в центрах и развитие пробоя в порах по таунсендовскому механизму (прилипание переходит в ударный механизм). Классический РЭ вызывает изменение величин $E_s(\lambda)$, $W_{\text{ПЦ}}(r)$ и $A(E/P)$ с температурой, приводящее к соотношению $W_{\text{ПЦ}}(r)E_s(\lambda)/A(E/P) \sim \text{const}(T_{300}/T_{77})$ и определяющее вклад диффузионной составляющей переноса ДЗ ($\lambda_{\text{ДЗ}}$) по ЛС. Поверхностная зарядовая неустойчивость гранул [2, 21–26] с $A(E/P)$ или E/P варьирует механизм формирования (повторение, задержку) и развития микроразрядов как самоподдерживающее условие пробоя [3, 6, 17–20] в воздушных промежутках. Сформировавшееся $E_s(\lambda)$ при $E/P > (E/P)_{\text{кр}}$ способствует росту числа

микроразрядов на длине свободного пробега лавин (λ_e) и их развитию вследствие уменьшения $\tau_e \sim 10^{-5}$ – 10^{-6} с. Симбатно с $P(P/P_0 \sim 0.1)$ снижаются величины $U_{\text{пр}}$ и $E_{\text{пр}}$ (рис. 3). Различие в значениях $W_{\text{ПЦ}}(77 \text{ К}) \sim 4W_{\text{ПЦ}}(300 \text{ К})$ при $(E/P)_{E=\text{const}}$ (или $P \sim \text{const}$) приводит к отличию $U_{\text{пр}}$ и $E_{\text{пр}}$, т.е. $U_{\text{пр}}(77 \text{ К}) \sim 4U_{\text{пр}}(300 \text{ К})$ в связи с изменением $\lambda_e(77) > \lambda_e(300)$ и $\tau_e(77) \leq 10\tau_e(300)$ при пробое в ДС [2, 3] по сравнению с БЭР в воздухе.

Изменяющаяся с размером гранул ZrO_2 роль поверхности при $(E/P)_{P=\text{const}}$ или же $(E/P)_{E=\text{const}}$ варьирует перенос ДЗ на границе раздела фаз при 77 (300 К) и их взаимодействие с частицами плазмообразующей среды, которые влияют на механизм формирования и развитие в порах пробойных процессов. При $E/P = \text{const}$ с увеличением d ($0.04 \leq d \leq 0.2$ мм) значения $U_{\text{пр}}(d)$ и $E_{\text{пр}}(d)$ снижаются: $U_{\text{пр}} \rightarrow U_b$ и $E_{\text{пр}} \rightarrow E_b$ (рис. 3), что согласуется с расчетной моделью (2). При $0.04 \leq d_{ZrO_2} \leq 0.1$ мм ток $J \rightarrow J_{\text{min}}$, а в дальнейшем ($0.1 \leq d \leq 0.2$ мм) растет $J_{\text{ДС}} \rightarrow J_b$ (рис. 3, кривые 5, 6), и их размерное изменение подобно (2) с учетом объемной доли выражается зависимостью (в отн. ед.):

$$J_{\text{ДС}}/J_b \sim 1 - (0.24d_{\text{воз}}/2r_0)^{0.5} \exp(-0.24d_{\text{воз}}/2r_0). \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует, что при $d_{ZrO_2} \sim 0$ величины $J \rightarrow J_b$, $E_{\text{пр}} \rightarrow E_b$, $U_{\text{пр}} \rightarrow U_b$ (77 и 300 К). При $0 < d_{ZrO_2} \leq 0.1$ мм высокие значения $U_{\text{пр}}$, $E_{\text{пр}}$ и снижение $J_{\text{ДС}} \rightarrow J_{\text{ДС}}^{\text{min}}$ связаны с накоплением F^+ -центров ($E_s(\lambda)$ противоположно внешнему полю) вследствие преобладания прилипания частиц разряда на поверхности ZrO_2 , задерживающего развитие электронных лавин $\tau_e < 10^{-5}$ с [3–7, 16–19] и уменьшающего их λ_e . При $0.1 \text{ мм} < d_{ZrO_2} \rightarrow \infty$ объем воздушных промежутков растет, и электроны приобретают необходимую энергию на длине λ_e (снижается $\tau_e < 10^{-6}$ с), захват плазмообразующих частиц структурными дефектами снижается, а $J_{\text{ДС}}^{\text{min}} \rightarrow J_b$ растет при переходе от прилипательного к ударному механизму, приводящего к преобладанию V^- -центров ($|E_s(\lambda)|$ направлено по внешнему полю). Это способствует скольжению микроразрядов по поверхности гранул и их чередованию вдоль пор, что дает вклад в J . Оценены критические размеры гранул d_{ZrO_2} и $d_{\text{воз}}$ с помощью (2) в координатах $\lg U_{\text{пр}} - d$ (рис. 3б), определяющие ослабление сферы действия $E_s(\lambda)$ при 77 и 300 К до минимума: $d_{\text{кр}} \sim 100$ мкм ($d_{ZrO_2} \sim 150$ мкм) при 77 и $d_{\text{кр}} \sim 40$ мкм ($d_{ZrO_2} \sim 64$ мкм) при 300 К, что в 2.5 раза меньше области размножения электронных лавин при 77 К, поддерживающих

стационарный режим пробоя. Наличие $J_{\text{ДС}}^{\text{min}}$, совпадающего с критическими размерами $d_{\text{воз}}$ ($d_{\text{кр}} \sim 0.1$ мм при 77 К и $d_{\text{кр}} \sim 0.04$ мм при 300 К) подтверждает влияние поверхностно-зарядового состояния [2–4, 22–26] на пробойные процессы в воздушных порах при $d_{\text{ZrO}_2} \leq 0.1$ мм. При $0.1 < d_{\text{ZrO}_2} \leq 0.2$ мм влияние $E_s(\lambda)$ значительно ослабевает вследствие увеличения $d_{\text{воз}}$, и пробойные процессы в ДС по характеру аналогичны БЭР в воздухе [3–6].

Таким образом, исследования размерного фактора в электронных и пробойных процессах в ДС, варьирующих характеристики БЭР при 77 и 300 К, связаны с влиянием поверхности и позволяют анализировать влияние формы и размера газовых включений и дефектного состояния в приграничном слое на вероятность рекомбинации в центрах, а также их роль в плазмохимии гетерогенных систем и пробойных явлений в реальных твердых диэлектриках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клецев Д.Г., Шейнкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск, 1990. 244 с.
2. Легасов В.А., Русанов В.Д., Фридман А.А. // Химия Плазмы. М.: Атомиздат, 1978. № 5. С. 116.
3. Верецагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин Н.Н. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.
4. Romano Z., Schifano R. // Intern. Conf. Prop. and Appl. Dielectric Mater., 24–29 June 1985. Conf. Rec. N.Y.: 1985. V. 1. № 1. P. 183.
5. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Леонов П.В. Электрический разряд в газовых включениях высоковольтной изоляции. Баку: Элм, 1984. 192 с.
6. Техника высоких напряжений / Под общей ред. Д.В. Разевига. М.: Энергия, 1976. 520 с.
7. Воробьев Г.А. Диэлектрические свойства электроизоляционных материалов. Томск: ТГУ, 1984. 302 с.
8. Арамян М.А. // Электричество. 1997. № 2. С. 64.
9. Зеленкова Е.А. // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 3. С. 18.
10. Ройх И.Л., Файнштейн А.И. // Там же. 1984. № 5. С. 82.
11. Соловьева О.Н., Костржицкий А.И. // Там же. 1990. № 2. С. 60.
12. Раев Ф.Т. // Электронная обработка материалов. 1987. В2(134). С. 64.
13. Третьяков Н.Е., Поздняков Д.В., Оранская О.М., Филимонов В.Н. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1077.
14. Алиев М.М., Гасанов А.М., Керимов М.К., Алиева Н.Б., Ахмедова М.Ч. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 6. С. 97.
15. Мецераков Н.А. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. № 4. С. 963.
16. Смирнов Б.М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974. 480 с.
17. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 587 с.
18. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. // Импульсный электрический разряд в вакууме. Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
19. Henson B.L. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 1. P. 151.
20. Daxin T.W., Malinaric P.J. // Power Appar. and Syst. Amer. 1960. № 50. P. 648.
21. Omera V.M., Merino R.I., Chen Y. et al. // Crystallography. 1984. V. 10. P. 37.
22. Алиев М.М., Гасанов А.А., Гезалов У.Г. и др. // Поверхность. 2000. № 6. С. 62.
23. Вихнин В.С., Аверкиев Н.С. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 5. С. 1480.
24. Васюкин Е.В., Погосов В.В. // Там же. 2004. Т. 46. № 10. С. 1861.
25. Михайлов М.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 51. № 1. С. 58.
26. Крылова И.В. // Поверхность, физика, химия, механика. 1988. № 1. С. 5.
27. Троицкий Ю.В. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 1. С. 166.
28. Бобович Я.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. № 3. С. 359.
29. Ruppin R. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. № 6. P. 2349.
30. Вершинин Ю.Н. // Журн. техн. физики. 1989. Т. 59. № 2. С. 158.

УДК 541.14

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ИНДОЛИНОВЫЕ СПИРООКСАЗИНЫ–ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ИМПРЕГНАЦИИ

© 2009 г. Н. Н. Глаголев*, А. Б. Соловьева*, А. В. Котова*, В. Т. Шашкова*,
Б. И. Западский*, Н. Л. Зайченко*, Л. С. Кольцова*, А. И. Шиенок*,
П. С. Тимашев**, В. Н. Баграташвили**

*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

**Институт проблем лазерных и информационных технологий, Троицк Московской области

E-mail: bagrat@laser.ru, anna@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 20.02.2008 г.

Исследована импрегнация ряда термопластичных полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат и поликарбонат) фотохромными соединениями класса индолиновых спирооксазинов в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂). Установлено, что концентрация вводимого фотохрома и кинетика обесцвечивания его окрашенной формы в значительной степени зависят от типа полимерной матрицы и структуры вводимого спирооксазина. Обнаружено, что введение одного из индолиновых спирооксазинов – 1',3',3'-триметилспироиндолин-2',3-3Н-антрацено[2,1-b][1,4]оксазина (САО) в поликарбонат вызывает эффект аномальной стабилизации – сохранения в полимерной матрице в течение длительного времени “возбужденной”, окрашенной формы САО. Выявлено, что в отличие от других исследуемых пар фотохром–полимер, часть молекул САО (не менее 10%) после сверхкритической импрегнации в поликарбонат уже образуется в окрашенной форме, которая за время наблюдения (более 150 суток) вообще не обесцвечивается, т.е. является высокостабильной; остальная часть импрегнированных молекул САО локализуется в матрице как в виде отдельных молекул, частично переходящих при последующей релаксации матрицы в окрашенную форму, так и в виде нанокристаллических образований с характерными размерами ~10–20 нм. Обсуждены механизмы эффекта аномальной стабилизации окрашенной формы САО в матрице поликарбоната.

Результаты исследований разнообразных процессов в сверхкритических флюидных (СКФ) средах (экстракции, импрегнации, полимеризации, пластификации полимеров, порообразования, формирования микрочастиц и др.) инициируют разработки новых перспективных СКФ-технологий получения и функционализации разнообразных полимерных материалов для широкого круга применений [1–8]. Так, процесс СКФ-импрегнации с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) в последнее время весьма эффективно используется для введения в полимеры различной природы функционально активных органических [6, 7] и металлоорганических [8] соединений.

Цель данного исследования – разработка принципов получения новых полимерных фотохромных оптических материалов при импрегнации фотохромных индолиновых спирооксазинов (ИСО) в условиях СК-СО₂ в термопластичные полимеры – полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полиметилметакрилат (ПММА) и поликарбонат (ПК). Интерес к спиросоединениям как фотохромам обуслов-

лен как их относительно простым синтезом, так и большим по частотному диапазону разнесением полос поглощения исходной и фотиндуцированной форм (что удобно для практических приложений), высокой эффективностью фотопревращения и высокими коэффициентами экстинкции фотоиндуцированной формы. Фотохромизм спиросоединений чувствителен к структуре молекулы, что позволяет менять в широких пределах фотохромные параметры системы [9]. Спирооксазины по сравнению со спиропиранами обладают значительно большей устойчивостью к действию света [10]. Использование СК-СО₂ в качестве растворителя, легко удаляющегося из полимера после окончания процесса путем понижения давления ниже критического, при введении фотохромов в полимеры позволяет полностью исключить нежелательное влияние растворителя на фотохромные свойства ИСО в полимерной матрице, что трудно реализовать при других способах импрегнирования.

бора LEO912 AB OMEGA (Карл Цейс, Германия, разрешение изображения 0.2–0.34 нм) с энергетическим фильтром, интегрированным непосредственно в оптическую систему электронного микроскопа. В качестве образцов использовали срезы указанных полимеров с толщиной 50–200 нм. Срезы получали при комнатной температуре с помощью микротомы Leica UltraCut (Leica, Германия) при использовании алмазного ножа. Полученные образцы крепили на медные 300 ячеечные ПЭМ-решетки (Ted Pella, Канада).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Концентрация вводимого фотохрома

Количество вводимого в полимеры SAO и нафтооксазиновых фотохромов линейно возросло с ростом температуры СК-СО₂ в исследуемом диапазоне температур от 60 до 90°C. При этом содержание в полимерной матрице введенных спирооксазинов оказывалось зависимым как от типа фотохрома, так и от типа полимерной матрицы (см. таблицу). В частности, количество импрегнированного SAO в ПК возросло почти в 10 раз, а в ПММА – в 3 раза при увеличении температуры 60 до 90°C.

Количество вводимого в полимерную матрицу фотохрома линейно возросло с увеличением давления в СК-СО₂-среде, определяющего плотность СО₂ и растворимость в нем молекул фотохрома. Так, количество SAO, импрегнированного в пленку ПК возросло в 6 раз при увеличении давления от 15 до 22 МПа.

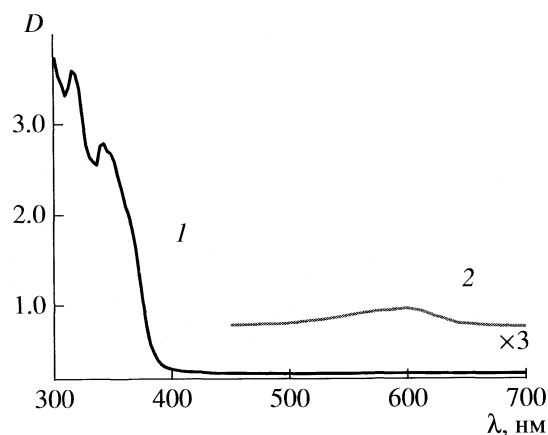


Рис. 3. Типичный электронный спектр поглощения пластинки ПММА, содержащей CHO; 1 – исходная (А), 2 – окрашенная мероцианиновая (В) формы CHO. Условия введения в подписи к рис. 2. Толщина пластинки ПММА – 3 мм.

Кинетика обесцвечивания окрашенной формы фотохромов

Фотохромные свойства формируемых полимерных материалов в условиях фотовозбуждения определяются как концентрацией импрегнированных молекул ИСО, так и кинетикой обесцвечивания их окрашенных форм. Для исследования кинетики обесцвечивания полимерные образцы, содержащие импрегнированные в условиях СК-СО₂-среды молекулы фотохромов, сначала находились в течение 30 с под воздействием излучения

Значения введенных в полимерные матрицы концентраций ИСО и кинетических параметров обесцвечивания окрашенной формы ИСО

№	Матрица	<i>d</i> , мм	<i>T_c</i> , °С	ИСО	[ИСО], мас. %	[ИСО] × 10 ⁷ , моль/см ²	$\tau_{0.5}$, с	$k_1 \times 10^2$, с ⁻¹	$k_2 \times 10^4$, с ⁻¹	<i>a/b</i>	λ_B , нм
1	ПММА	3.0	105	CHO	0.4	3.7	60	1.14	–	–	601
2				SAO	0.012	0.96	30	3.1	5.3	1.5	604
3				CHO-1	0.008	0.52	300	2.32	8.17	0.6	628
4	ПММА	0.15	105	SAO	0.5	–	1	102	–	–	625
5	ПК	0.12	150	CHO	3.1	11.4	300	1.31	3.3	0.9	601
6				SAO	0.9	2.9	900	0.29	1.1	1.3	610
7				CHO-1	0.41	1.09	360	0.94	3.83	1.1	616
8	ПК	3.0	150	SAO	0.034	2.7	900	0.29	1.1	1.3	610
9	ПЭ	0.5	–80	SAO	0.204	2.7	<1	–	–	–	–
10				CHO-1	0.17	1.9	<1	–	–	–	–
11	ПП	0.5	–10	SAO	0.091	1.2	<1	–	–	–	–

Примечание. Пленка 4 получена из раствора в хлороформе; *d* – толщина образца.

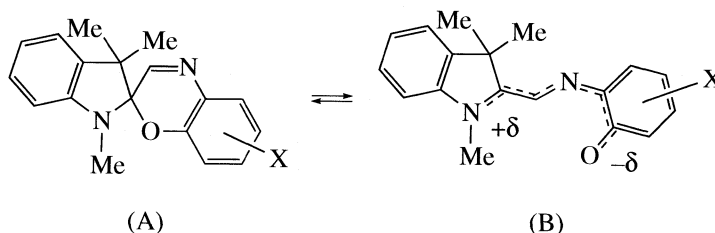


Рис. 4. Структура неокрашенной (А) и окрашенной (В) формы молекулы индолиновых спирооксазинов. Здесь Me – метил-, X – бензил-(спиронафтооксазины) или нафтил-(спироантрооксазины).

ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000, проходящего через светофильтр БС-7 ($\lambda > 340$ нм) (в случае САО). Полимерные образцы, содержащие СНО и СНО-1, из-за меньшей фотостойкости окрашенной формы нафтооксазинов по сравнению с САО, освещались той же лампой, но с использованием интерференционного фильтра, позволяющего освещать образец светом с $\lambda = 365$ нм. После освещения фиксировалась кинетика уменьшения оптической плотности полосы поглощения окрашенной мероцианиновой формы V_λ . Эксперименты проводились при комнатной температуре. Положения этих полос λ_B , зависящие от типа среды, в которой находятся молекулы фотохрома, указаны в таблице.

Все наблюдаемые временные зависимости уменьшения величины оптической плотности полосы V_λ описывались зависимостью [10]:

$$D(t) = a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t), \quad (1)$$

где a и b – параметры, соответствующие долям молекул ИСО, уменьшение интенсивности излучения которых характеризуется эффективными константами скорости k_1 и k_2 . Ранее двухэкспоненциальная аппроксимация (1) использовалась при исследовании фотохромизма спиронафтооксазинов в полимерных пленках на основе замещенных полисилоксанов, реакции термического обесцвечивания СНО в ПММА, фотообесцвечивания спиробензопирана в ПК [11–14] и темнового обесцвечивания САО в сетчатых полимерах.

Аппроксимация (1) оказывается адекватной для описания кинетики темнового обесцвечивания окрашенной формы молекул ИСО, импрегнированных в матрицы ПММА и ПК, что обусловлено (см. таблицу) различием на 2 порядка величин k_1 и k_2 . Естественно связывать такое различие констант перехода мероцианиновой формы В (рис. 4) фотохрома в исходную спироциклическую форму А с разным локальным окружением, в котором оказываются импрегнированные молекулы фотохрома в полимерной матрице. При этом из анализа зависимости $D(t)$ в полулогарифмическом масштабе легко определяется и отношение $\xi = a/b$ долей молекул фотохрома, ока-

завшихся при импрегнировании в разном окружении. Иногда для оценки скорости темнового обесцвечивания окрашенной формы В фотохромов, помимо констант скорости k_1 и k_2 , используют время полуобесцвечивания $\tau_{0,5}$, характеризующее уменьшение интенсивности полосы поглощения окрашенной формы В по сравнению с исходным состоянием (в начальный момент времени после фотовозбуждения) в 2 раза [9]. Значения $\tau_{0,5}$ для молекул спирооксазинов, введенных в ПММА и ПК, также приведены в таблице. Для фотохромов, введенных в ПЭ и ПП, константы скорости k_1 и k_2 , равно как и оценочный параметр $\tau_{0,5}$, определить не удалось вследствие высокой эффективной скорости релаксационной кинетики, сопоставимой с соответствующей скоростью обесцвечивания окрашенной формы фотохромов в жидких средах ($\tau_{0,5} < 1$ с) [10].

Такое различие в кинетике обесцвечивания окрашенной формы ИСО в исследуемых полимерных матрицах при комнатных температурах естественно связать (см. ниже) со стеклообразной структурой ПММА и ПК, для которых температуры стеклования T_c соответственно составляют 105 и 150°C. Для сопоставления укажем, что для ПЭ и ПП эти температуры составляют соответственно –80 и –10°C.

Эффект аномальной стабилизации окрашенной формы САО в ПК

Отметим, что для всех исследованных пар фотохром-полимер, кроме пары САО–ПК, в процессе СКФ импрегнации фотохром локализуется в полимере в неокрашенной форме А. В то же время часть молекул САО, попадая в матрицу ПК в условиях СК-СО₂ претерпевает переход в окрашенную форму В. На это указывает сопоставление спектров поглощения образцов ПК и ПММА, содержащих импрегнированный САО, до и после фотовозбуждения (рис. 2 а и б соответственно), а также сам вид образца ПК, имеющий после импрегнирования в него САО в среде СК-СО₂, в отличие от образцов других полимеров, интенсивную голубую окраску, свойственную мероцианиновой форме В. Оказалось, что после окончания

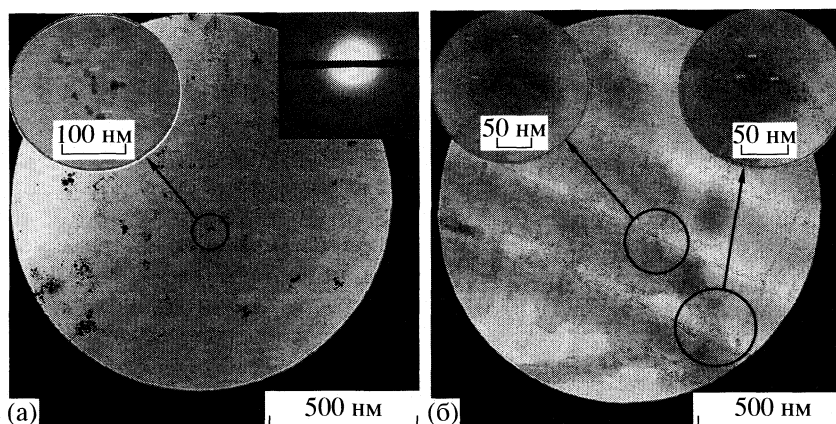


Рис. 5. Электронные микрофотографии пленок ПК (а) и ПММА (б), содержащих 0.59 мас. % САО.

процесса импрегнации в ПК молекулы САО находятся в полимере не только в неокрашенной форме А (~95%), но и в окрашенной форме В (~5%). При этом содержание окрашенной формы в ПК возрастает по мере последующей релаксации структуры ПК “на воздухе” и увеличивается уже после удаления образца из реактора еще в 2 раза в течение последующих 4–5 ч. Общая доля молекул САО, находящихся в мероцианиновой форме В в матрице ПК после импрегнирования в СК-СО₂ оказывается зависящей от температуры импрегнации и возрастает в 2 раза при увеличении температуры импрегнации от 60 до 90°C. Образцы ПК, содержащие САО в форме В, не меняли окраску в течение более, чем 150 суток (максимальное время наблюдения), что указывает на исключительную стабильность мероцианиновой формы САО при введении этого фотохрома в матрицу ПК в условиях СК-СО₂.

Формирование наночастиц

На рис. 5 приведены электронные микрофотографии ПК и ПММА, содержащих импрегнированный САО (условия импрегнации: 18 МПа, 80°C, время импрегнации 30 мин). На изображениях видны образования, которые естественно связывать с частицами САО, нанокристаллическая природа которых подтверждается соответствующими дифрактограммами. В случае образцов ПК (рис. 5а) представленные на дифрактограммах концентрические окружности указывают на большое количество мелких (~2–5 нм) кристаллитов, более крупным наночастицам с размерами от 10 до 20 нм на дифрактограмме соответствует появление отдельных рефлексов. В то же время в ПММА, содержащем САО (условия введения те же, что и для ПК) (рис. 5б), удалось зафиксировать лишь отдельные области, содержащие не-

большое количество нанонагрегатов САО, с размерами от 2 до 7 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание введенного вещества в полимере при его СКФ-импрегнации зависит от нескольких факторов: растворимости в СО₂ и в полимере, набухаемости полимера в СК-СО₂, времени СКФ-импрегнации [4]. Увеличение размеров и молекулярной массы фотохрома должно, при прочих равных условиях, приводить к уменьшению его растворимости как в СО₂, так и в полимере, что и объясняет экспериментально наблюдаемое уменьшение содержания фотохромного соединения в полимере с ростом молекулярной массы ИСО (таблица). Содержание спирооксазинов в полимерных матрицах после процесса импрегнации растет в ряду [СНО-1] < [САО] < [СНО], что коррелирует с изменениями молекулярной массы данных ИСО: 328, 378, 447, соответственно. Как следует из таблицы, наиболее легко во все полимерные матрицы вводится незамещенный спироафтооксазин (СНО), имеющий наименьшие размеры молекулы, а СНО-1, имеющий в нафталиновом цикле громоздкий салицилиденанилиновый заместитель, вводится хуже всего.

Содержание импрегнированных в условиях СК-СО₂ молекул фотохрома в полимере зависит и от типа полимерной матрицы. Если температура, при которой осуществляется импрегнирование, выше температуры стеклования термопластов (в рассматриваемом случае – ПЭ и ПП), то вводимое количество молекул ИСО определяется степенью кристалличности η и увеличивается с понижением η , поскольку СКФ импрегнации подвергаются в основном аморфные области полимеров [6]. Поэтому представленные в таблице различия по содержанию импрегнированного фотохрома в указанные полимеры (в ПЭ вводится

САО более, чем в 2 раза, нежели в ПП) могут обуславливаться более высокой степенью кристалличности ПП (63%) по сравнению с ПЭНП (30–35%).

Содержание фотохромов в полимерах, величина T_c для которых выше температуры СКФ-импрегнации (в данном случае – ПММА и ПК), определяется, помимо перечисленных выше факторов, процессом релаксационной перестройки стеклообразной полимерной матрицы после сброса давления в СКФ-реакторе, а также стерическим соответствием фрагментов неравновесного свободного объема полимерной матрицы, формирующегося при такой релаксации, возможным конформациям растворенных в СК-СО₂ молекул фотохрома. В последнем случае важную роль играет и химическое сродство молекул фотохрома к полимерной матрице. Как следует из приведенных в таблице данных, меньшие значения концентраций достаточно “объемных” молекул ИСО, импрегнированных в условиях СК-СО₂ в ПММА, нежели в ПК, указывают на меньшие по характерным размерам величины неравновесного свободного объема в релаксирующей матрице ПММА, чем это реализуется в матрице ПК. При этом ароматические молекулы спироказинов обладают большим химическим сродством к бензольным ядрам ПК, нежели к алифатическим фрагментам ПММА цепи. Именно с указанными факторами мы связываем превышение в 3 раза концентраций импрегнированных молекул ИСО в ПК по сравнению с ПММА.

Обсудим теперь возможную природу эффекта аномальной стабилизации, сохранения в полимерной матрице в течение длительного времени окрашенной мероцианиновой В формы САО, образующейся под действием УФ-излучения из неокрашенного спироциклического состояния А [10]. В исходной спироциклической форме молекула ИСО состоит из двух некопланарных, ориентированных взаимно перпендикулярно фрагментов – индолинового и оксазинового [9]. Ортогональность индолиновой и оксазиновой частей молекулы предполагает отсутствие взаимодействия их π -электронных систем. В соответствии с этим спектр поглощения ИСО в форме А представляет собой ряд полос в УФ-области спектра. Известно [9], что под воздействием УФ-излучения происходит разрыв спиросвязи С2–О- и взаимный поворот ортогональных частей молекулы до копланарного состояния (рис. 4).

Копланарная мероцианиновая форма В с обобществленными π -электронами индолиновой и оксазиновой частей характеризуется интенсивным поглощением в видимой области спектра. Так, для САО характерна полоса поглощения окрашенной формы в диапазоне $\lambda \sim 607$ –631 нм, в

зависимости от свойств растворителя или матрицы (рис. 2 и таблица).

Темновой переход В \rightarrow А при комнатных температурах в эластичных матрицах (ПЭ, ПП) происходит достаточно быстро, с характерными временами $\tau_{0,5} < 1$ –5 с (таблица). В жидких средах такие скорости релаксации реализуются при значительно меньших температурах: для САО в гептане при -70°C [10]). Однако в стеклообразных полимерах, как показывает данное исследование, этот переход оказывается достаточно замедленным, что позволило исследовать особенности кинетики (в общем случае двухэкспоненциальной) темнового обесцвечивания окрашенной формы В и определить соответствующие константы. Естественно связывать возрастание характерного времени перехода В \rightarrow А с возможностью конформационной перестройки структуры молекул САО с образованием окрашенной формы во фрагментах “неравновесного свободного объема” стеклообразной матрицы, формирующейся после снятия давления в СК-реакторе. При этом активационная перестройка “жесткого” окружения молекул САО, вызывающая релаксационный переход, происходит с характерными для стеклов “замедленными” временами.

Найденные нами константы скорости k_1 и k_2 для пар ПММА–ИСО и ПК–ИСО, а также отношения a/b вкладов в оптическую плотность молекул фотохрома, обесцвечивающегося с константами скорости k_1 и k_2 в разных областях полимерной матрицы, приведены в таблице. Фиксируемые различия на два порядка величин k_1 и k_2 оправдывают использование аппроксимации (1) для параметризации исследуемой кинетики темнового обесцвечивания окрашенной формы ИСО.

Следует отметить, что величина $\tau_{0,5}$ для САО, импрегнированных в ПММА в условиях СК-СО₂ и введенных в ПММА путем отлива пленки из раствора ПММА и САО в хлороформе, отличаются более, чем в 30 раз (таблица). Это указывает на важную роль существенно неравновесной структуры окружения молекул ИСО, формирующейся при СК-СО₂-импрегнировании, в замедлении перехода В \rightarrow А.

Неожиданным результатом является наблюдение высокостабильной окрашенной формы фотохрома САО в отсутствие возбуждающего света при СКФ-импрегнации молекул САО в матрицу поликарбоната: в СКФ-реактор помещается образец ПК и фотохром (САО) в исходной форме А, а из реактора вынимается окрашенный образец ПК, содержащий импрегнированные молекулы САО частично в форме В. Тем самым в матрице ПК, сформировавшейся после введения в нее молекул САО в СК-СО₂ и последующей релаксационной перестройки структуры ПК вследствие сброса давления в СК-реакторе, жестко фиксиро-

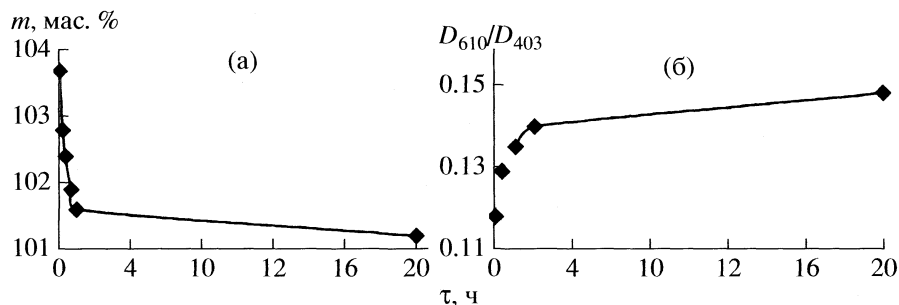


Рис. 6. Зависимость изменения массы (m) образца (а) и отношения количества молекул в форме В к количеству молекул в форме А для САО, введенных в ПК (D_{610}/D_{403}) (б), от времени после окончания СК-СО₂-импрегнации.

валась плоская конформация мероцианиновой В-формы САО. При этом важно отметить, что релаксационная “перестройка” системы ПК–САО с образованием формы В в матрице ПК продолжалась еще в течение нескольких часов после изъятия образца из СКФ-реактора.

Отметим также, что происходящее после окончания СК-СО₂-импрегнации уменьшение массы образца вследствие диффузии СО₂ из матрицы полимера (рис. 6а), сопровождается увеличением отношения оптической плотности полосы поглощения с $\lambda = 610$ нм, соответствующей окрашенной форме В, к оптической плотности полосы поглощения с $\lambda = 403$ нм, соответствующей неокрашенной форме А для САО, введенного в ПК (D_{610}/D_{403}) (рис. 6б). Необходимо заметить, что при других способах введения САО окрашенная форма САО в ПК не образуется. При введении САО в полимеры, не имеющие ароматических фрагментов (даже с помощью СК-СО₂), окрашенная форма САО также не образуется.

Одной из возможных причин стабилизации образовавшейся в процессе импрегнации плоской мероцианиновой В-формы молекул САО, содержащей ароматические фрагменты с системой сопряженных π -связей, является образование донорно-акцепторных межмолекулярных комплексов типа комплексов с переносом заряда (КПЗ) [15–17] между такими плоскими фрагментами В-формы САО и стерически подобными им бисфенольными звеньями ПК (подобного явления не наблюдалось для нафтооксазинов, которые вводились в неокрашенной форме). В таких комплексах, по-видимому, электронная плотность смещена с карбонильного кислорода формы В на карбонильный углерод в мономерном звене поликарбоната, с последующим ее перераспределением по всему КПЗ [18], что и стабилизирует плоское строение формы В. Сброс давления СО₂ приводит к значительному уменьшению свободного объема, что резко затрудняет переход САО из плоской мероцианиновой формы В в неплоскую спироциклическую форму А и способствует ста-

билизации формы В. Сделанное предположение о непосредственном взаимодействии электронных систем ароматических фрагментов ПК и молекул САО подтверждается тем, что после растворения импрегнированных САО образцов ПК в хлороформе окрашенная форма В переходит в форму А.

Известны и другие примеры, когда образование КПЗ может стабилизировать планарную структуру соединения. Например, в случае четвертичных солей 4,4'-дипиридилов (виологенов), содержащих донорно-акцепторные заместители, образование внутримолекулярных КПЗ приводит к стабилизации плоского строения дипиридилового ядра, несмотря на его конформационно невыгодное плоское строение [19].

Природа образования нанокристаллов фотохрома в матрице полимера, обнаруженных методом ПЭМ, представляет самостоятельный интерес. Так как наночастицы образуются как в ПК-матрице, так и в ПММА-матрице, то эффект стабилизации окрашенной формы в ПК не связан напрямую с образованием в матрице ПК нанокристаллов САО.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 08-2-00436) и Фондом содействия отечественной науке.

Авторы благодарят В.К. Попова, С.С. Абрамчука и В.А. Барачевского за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cooper A.I. // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 208.
2. Kazarian S.G. // *Polymer Sci. Ser. C.* 2000. V. 42. № 1. P. 78.
3. Гумерова Ф.М., Сабирзянова А.Н., Гумеровой Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: АН РТ, 2000.
4. Багратавили В.Н., Заворотный Ю.С., Попов В.К. и др. // *Перспективные материалы.* 2002. № 1. С. 35.

5. *Reverchon E., Adami R.* // *J. Supercritical Fluids*. 2006. V. 37. P. 1.
6. *Свиридова А.А., Соловьева А.Б., Рыбалтовский А.О. и др.* // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. 2006. Т. 1. № 2. С. 13.
7. *Саид-Галиев Э.Е., Горнов Е.А., Винокур Р.А. и др.* // Там же. 2006. Т. 1. № 2. С. 69.
8. *Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О. и др.* // *Квантовая электроника*. 2006. Т. 36. № 8. С. 791.
9. *Arnold G.* // *Z. Naturforsch.* 1967. V. 22b. S. 1228.
10. *Мареццев В.С.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2001.
11. *Horie K., Tsukamoto M., Mita I.* // *Euror. Polym. J.* 1985. V. 21. № 9. P. 805.
12. *Levitus M., Aramendia P.F.* // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 103. № 11. P. 1864.
13. *Tsutsui T., Hatakeyama A., Saito S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 132. № 6. P. 563.
14. *Власенко Т.Я., Зайченко Н.Л., Любимов А.В. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 7. С. 1521.
15. *Стародуб В.А., Кривошей И.В.* // *Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. Матер. Всесоюз. совещ. КОМИС-5. Черногловка, 1986. С. 132.*
16. *Chi N.Y.C.* // *Can. J. Chem.* 1983. V. 61. № 2. P. 300.
17. *Нейланд О.Я.* // *Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. Матер. Всесоюз. совещ. КОМИС-5. Черногловка, 1986. С. 62.*
18. *Зайченко Н.Л., Левин П.П., Мардалейшвили И.Р. и др.* // *Изв. РАН. В печати.*
19. *Biteau J., Chaput F., Boilot J.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 21. P. 9024.

УДК 536.722:547.979.733

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТОВОГО КОМПЛЕКСА ТЕТРАКИС(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

© 2009 г. Р. П. Тарасов, А. В. Волков, М. И. Базанов, А. С. Семейкин

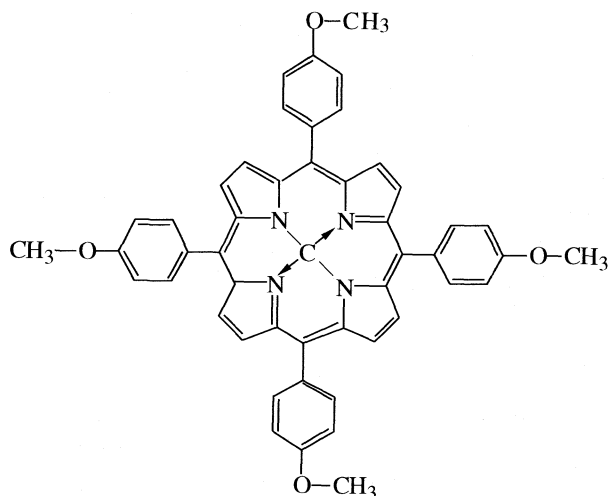
*Ивановский государственный химико-технологический университет**E-mail: R-TRY@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.03.2008 г.

В жидкостном калориметре с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой определена энергия сгорания тетракис(4-метоксифенил)порфина кобальта. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания $-\Delta_c H^\circ = 27334.06 \pm 50.98$ кДж/моль и образования $\Delta_f H^\circ = 3062.90 \pm 50.97$ кДж/моль исследуемого комплекса.

Специфика поведения порфиринов и их металлокомплексов в химических реакциях и физико-химических процессах в различных фазах обусловлена многообразием их структур, что привлекает широкий круг исследователей. Несмотря на интенсивное исследование различных свойств металлопорфиринов (спектральных, электрохимических, каталитических и т.д.) их термодинамические свойства изучены недостаточно, что, несомненно, представляет большой практический и теоретический интерес. Величины энтальпий образования для большинства соединений этого класса до настоящего времени не определены, а уже известные не отвечают современным требованиям и требуют подтверждения.

Представленная работа продолжает исследование термодинамических характеристик порфириновых соединений [1–3]. Цель данной работы – изучение термодинамических свойств тетракис(4-метоксифенил)порфина кобальта (CoT(*n*-MeOPh)P) в кристаллическом состоянии:



Синтез исследуемого соединения осуществлялся следующим образом: смесь 5,10,15,20-тетраakis(4-метоксифенил)порфина, тетрагидрата ацетата кобальта(II) и уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником и охладили. Исходный тетракис(4-метоксифенил)порфин синтезирован конденсацией пиррола с анисовым альдегидом по методике предложенной в статье [4]. Смесь фильтровали, осадок промывали горячей водой и высушивали на воздухе при 353 К. Для очистки комплекс растворяли в хлороформе и хроматографировали на оксиде алюминия. Элюат упаривали до минимального объема и комплекс осаждали метанолом. Спектральные данные синтезированного комплекса соответствовали литературным [5].

Теплоту сгорания исследуемого соединения измеряли в жидкостном калориметре В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой по методике описанной ранее [1–3]. Подъем температуры в калориметрическом сосуде регистрировался с помощью платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему. Для измерения разбаланса моста Р-4053 использовали универсальный цифровой вольтметр Щ-31.

Энергетический эквивалент калориметра определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1. Кислота аттестована на содержание основного вещества $99.995 \pm 0.0001\%$ при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг. Энергетический эквивалент калориметра составил величину 8348.5 ± 2.82 кДж/В.

Количество сжигаемого вещества выбирали таким образом, чтобы перепад температуры в калориметрическом опыте соответствовал перепаду температуры при сжигании стандартного веще-

Экспериментальные величины теплот сгорания кобальтового комплекса тетраакс(4-метоксифенил)порфина

m , г	$\Delta T_{\text{испр}}$, мКВ	q_{HNO_3} , кДж	$-\Delta U^B$, кДж/моль
0.02900	110.00	0.00217	27731.51
0.03564	150.66	0.00262	27645.43
0.05249	221.97	0.00391	27741.07
0.10288	415.52	0.00766	27669.37
0.11809	498.05	0.00879	27712.23
			(27699.92 ± 50.98)

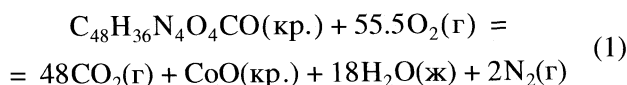
Обозначения: m – масса навески кобальтового комплекса тетраакс(4-метоксифенил)порфина; $\Delta T_{\text{испр}}$ – исправленный подъем температуры, q_{HNO_3} – поправка на образование $\text{HNO}_3(\text{p-p})$.

Погрешность среднего арифметического вычисляли по формуле: $s = t_{p,n}[\sum \Delta^2/n(n-1)]^{1/2}$, где $t_{p,n}$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0.95, n – количество опытов. В скобках приведено среднее значение.

ства, в качестве которого использовали бензойную кислоту. Это позволило избежать необходимости введения поправки, связанной с нелинейностью зависимости разбаланса мостовой схемы от сопротивления датчика.

Исследуемое вещество высушивали при 353 К, брикетировали в виде таблетки и вновь обезвоживали при той же температуре. Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе 2.9×10^6 Па. Инициирование реакции горения проводили путем разрядки конденсатора на медную проволоку, удельная теплота сгорания которой составляла 2510.0 ± 2.1 кДж/кг. Поправку на теплоту сгорания определяли экспериментально в настоящей работе и учитывали при расчете величины энергии сгорания исследуемого соединения.

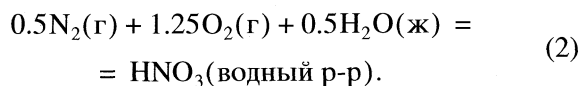
По окончании эксперимента, калориметрическую бомбу присоединяли к системе и поглотительных трубок для определения диоксида углерода. Анализ продуктов реакции



на содержание CO_2 по методике Россини [6] показал, что отношение массы диоксида углерода полученной в опыте к рассчитанной по реакции, лежит в пределах 0.9993–1.0005. Это является надежным критерием полноты протекания реакции.

Количество и состав сухого остатка (CoO) определяли методом атомно-абсорбционного анализа.

Небольшая часть азота входящего в состав соединения обнаруживается в конечных продуктах в виде раствора азотной кислоты, которая образуется по уравнению:



Тепловой эффект этой реакции при 298.15 К и разведении 500 H_2O равен 64.0 кДж/моль [7]. При расчете ΔU^B вводили поправку на теплоту образования $\text{HNO}_3(\text{p-p})$, которая не превышала 0.2% от измеряемого теплового эффекта. Количество образовавшейся кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором NaOH . Экспериментальные данные по энергии сгорания исследуемого препарата, относящиеся к реакции (1), представлены в таблице.

Стандартную энтальпию сгорания определяли с учетом поправки Уошберна [8] по уравнению:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT,$$

где Δn – изменение количества газа (моль) в реакции сгорания (1).

Величина поправки Уошберна составила 0.0137% от величины ΔU^B .

Стандартную энтальпию образования исследуемого соединения рассчитывали из соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Co}(\text{кр}, 298 \text{ К})) = \\ = 48\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г}, 298 \text{ К})) + \\ + 18\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}, 298 \text{ К})) + \\ + \Delta_f H^\circ(\text{CoO}(\text{кр}, 298 \text{ К})) - \\ - \Delta_c H^\circ(\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Co}(\text{кр}, 298 \text{ К})). \end{aligned} \quad (3)$$

Величины $\Delta_f H^\circ$ для CO_2 , H_2O и CoO взяты из справочника [7].

По экспериментальным данным теплот сгорания комплекса $\text{CoT}(n\text{-MeOPh})\text{P}$ рассчитаны стандартные термодинамические характеристики: энтальпия сгорания: $\Delta_c H^\circ = -27334.06 \pm 50.98$ кДж/моль, энтальпия образования: $\Delta_f H^\circ = 3062.90 \pm 50.97$ кДж/моль в кристаллическом состоянии при 298.15 К.

Работа выполнена при поддержке ВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы на 2006–2008 г.”

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закиров Д.Р., Соломин Д.Б., Волков А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2272.
2. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 9. С. 1899.
3. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 6. С. 1136.
4. Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д. // Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 6. С. 798.
5. Datta-Gupta N., Bardos T.J. / Pharm. Sci. 1968. V. 57. P. 300
6. Rislove D., O'Brien A.T., Sugihara J.M. // J. Chem. And Engineering Data. 1968. V. 13. № 4. P. 588.
7. Термохимические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1968. С. 83.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. 434 с.

УДК 541.12

О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА КАТИОНИТАХ

© 2009 г. М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, А. В. Пастухов, В. А. Даванков

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

E-mail: mts@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 08.04.2008 г.

Спектрофотометрическим, дилатометрическим и микроскопическим методами изучена кинетика поглощения D,L- β -фенил- α -аланина и L-триптофана сульфокатионитом КУ-2 \times 8. Отмечено, что вопреки имеющимся в литературе данным, колебательный характер этого процесса на практике не наблюдается.

На микроскопическом уровне локальные флуктуации структуры, концентрации и плотности растворов, скорости химической реакции и многих других свойств систем и параметров процессов являются закономерным следствием динамики хаотических движений большого числа составляющих элементов системы. При условии надежной регистрации отклика системы методология фликкер-шумовой спектроскопии позволяет извлекать определенные закономерности из подобной “беспорядочной” информации [1]. Так например, фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуаций электрического потенциала в электромембранной системе [2] позволила выявить осциллирующие (в секундном диапазоне) локальные конвективные потоки электролита, вызванные локальными джоулевыми разогревами в примембранной области электролита, и изучить их временную динамику.

Однако истинно колебательные процессы на макроскопическом уровне, типа реакции Белоусова–Жаботинского [3–5] достоверно доказаны в существенно меньшем числе сложных систем (см. обзор по колебательным процессам [6]). Большинство известных колебательных реакций включают подсистемы типа активатор–ингибитор, в которых активатор обладает способностью автокаталитически размножаться. К этому типу процессов, по-видимому, относится описанная Воейковым с сотр. [7, 8] реакция Майяра между карбонильными (глюкоза, рибоза, метилглиоксаль) и аминосоединениями (амины, аминокислоты, аминокислоты, аминокислоты) в водных щелочных растворах в условиях одновременного окисления промежуточных продуктов под влиянием кислорода воздуха. При медленной диффузии кислорода в реакционную среду авторы наблюдали периодические (с периодом колебаний порядка 20–40 мин) колебания фотонной эмиссии и окислительно-восстановительного потенциала системы. Колебания

исчезали уже при слабом перемешивании реакционной смеси.

В середине 1980-х годов авторы [9–11] приписали колебательный характер гораздо более простому процессу, а именно, первапорации бинарных смесей (типа вода/изопропанол) через поливинилтриметилсилановую мембрану. Кажущиеся колебания проницаемости и селективности мембраны были отнесены на счет перестройки структуры изначально неравновесной полимерной мембраны и были положены в основу сложной математической модели [12, 13]. По нашему убеждению, изначальная ошибка авторов заключалась в том, что результаты первичных измерений накапливающей массы диффундирующей смеси и ее состава, без сглаживания неизбежного разброса экспериментальных точек, были пересчитаны в поэтапные значения скорости диффузионного потока через мембрану и селективности мембраны, соответственно. Такое “кусочное” дифференцирование безусловно монотонных функций не может не имитировать резкие, плохо коррелируемые колебания рассчитываемой скорости и селективности диффузии.

Вслед за этими работами недавно в литературе появились публикации, приписывающие автоколебательный характер сорбции ароматических аминокислот из их водных растворов на ионообменных смолах. Так, в работах Карпова и Селеменева [14, 15] приводятся полученные экспериментальным путем кинетические кривые сорбции D,L- β -фенил- α -аланина и D,L-триптофана на сульфокатионите КУ-2 \times 8, взятом в H⁺-форме. Авторы утверждают, что уже через 15–20 с с начала контакта раствора аминокислоты с набухшим ионитом количество поглощенной аминокислоты в 2–5 раз превышает обменную емкость смолы. В последующие минуты емкость катионита резко снижается до величины, меньшей его обменной емкости, но вскоре она опять сильно воз-

растает. Эти колебания продолжают в течение нескольких часов с постепенным уменьшением амплитуды, а через сутки прекращаются совсем. При этом окончательное количество поглощенной аминокислоты примерно равно обменной емкости сульфокатионита. Авторы предложили довольно запутанную схему сорбции–десорбции аминокислот, в которой связанные водородными связями цепочечные ассоциаты аминокислоты проникают в фазу ионита и затем вновь из нее выталкиваются.

С этими утверждениями в полной мере согласился Тихонов [16], показав, что может “математически объяснить” такой колебательный процесс сорбции, если привлечь представления об изменении объема зерна ионита при интервенции молекул аминокислоты внутрь гранулы и последующем резком их выходе во внешний раствор.

Колебательный характер кинетики поглощения ароматических аминокислот и колебательные изменения объема гранул ионита в процессе сорбции показались нам невероятными, тем более, что в обширной литературе по ионному обмену, опубликованной в мире к началу 21 века, сообщения о такого рода аномалиях не встречаются. Поэтому мы решили проверить достоверность информации о колебательном характере сорбции ароматических аминокислот, D,L-β-фенил-α-аланина и L-триптофана, на КУ-2 × 8 в условиях, в которых автоколебания были наиболее значительны.

С использованием простейших, но надежных инструментальных измерений мы проследили поглощение выбранных ароматических аминокислот из контактирующего с ионитом раствора и изменение объема гранул ионита в этом процессе. Во всех случаях мы использовали сульфокатионит КУ-2 × 8, переведенный в H⁺-форму промывкой 1 М раствором соляной кислоты и избытком дистиллированной воды.

В первом эксперименте 1.0 г гранул набухшего в воде сульфокатионита (из которого межгранулярную жидкость предварительно удалили фильтрованием) залили 100 мл 0.03 М раствора D,L-β-фенил-α-аланина и смесь поместили в шейкер при 20–22°C. Каждые 2–3 мин отбирали 1 мл внешнего раствора, разбавляли его в 7 раз и записывали спектр поглощения в УФ-области (220–280 нм) на спектрофотометре Spesord M-40. Оптическую плотность (которая прямо пропорциональна концентрации) измеряли при длине волны, соответствующей максимальному поглощению раствора. Для исходного нейтрального раствора максимум наблюдался при длине волны 257.7 нм. Через 15 мин контакта с кислым сорбентом он смещался к 258.2 нм и во всех остальных пробах оставался уже неизменным. В эксперименте с L-триптофаном к 1 г сорбента добавляли 50 мл раствора, отбирали

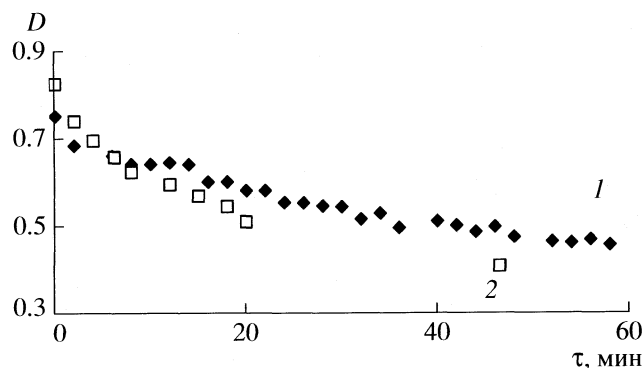


Рис. 1. Зависимости оптической плотности (D) 0.03 М растворов L-триптофана (1) и D,L-β-фенил-α-аланина (2) от времени контакта с катионитом КУ-2 × 8. Объем раствора на 1 г набухшего катионита и длина волны: 50 мл, 279.4 нм (1); 100 мл, 257.7 нм (2).

пробы по 0.1 мл, которые разбавляли в 251 раз. Оптическую плотность проб измеряли при 279.4 нм.

На рис. 1 приведено изменение оптической плотности растворов во времени. Как видно из плавного изменения оптической плотности растворов, сорбция аминокислот ионитом не сопровождается скачкообразными изменениями концентрации внешнего раствора. Концентрация D,L-β-фенил-α-аланина и L-триптофана монотонно снижается по мере их сорбции, как и следовало ожидать для асимптотического приближения к состоянию межфазного равновесия при диффузионном контроле кинетики процесса.

Идея другого эксперимента диктовалась тем соображением, что при поглощении большого количества аминокислоты (до пятикратного по отношению к массе полимера при приблизительном равенстве молекулярных масс его элементарного звена и сорбируемой аминокислоты) и при обратном выбросе сорбата объем гранулы ионита должен был бы заметно колебаться. Ранее [17] мы подробно описали методику точного измерения диаметра сухой или набухшей полимерной гранулы с использованием прибора для дилатометрических измерений УИП-70 (Россия). Суть этого эксперимента заключается в том, что индивидуальную сферическую гранулу набухшего в воде катионита помещали в углубление кварцевой пластины и приводили в контакт с плоским штоком, соединенным с электрическим датчиком прибора. Шток нагружал гирикой весом 0.5 г (эта нагрузка не вызывает деформацию гранулы, но необходима для сохранения контакта штока с гранулой, особенно в случае уменьшения ее размера). На гранулу наносили каплю 0.01 М раствора D,L-β-фенил-α-аланина и в течение первых пяти минут внешний раствор несколько раз заменяли свежей каплей исходного раствора, удаляя предыдущую фильтровальной бумагой. Измене-

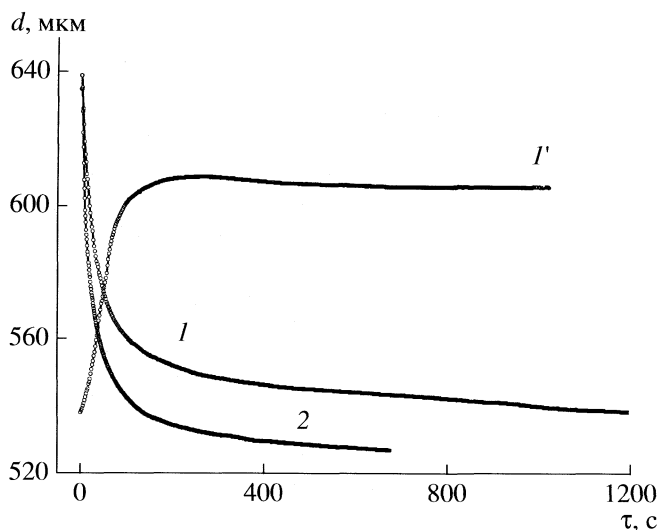


Рис. 2. Зависимости диаметра гранул КУ-2 \times 8 от времени контакта с 40%-ным раствором CaCl_2 (1), а затем с чистой водой (1'), а также и при контакте с 40%-ным раствором LiCl (2).

ние диаметра гранулы автоматически записывалось на ленте самописца. Метод позволяет измерять диаметр гранулы с точностью ± 2 мкм, что составляет 0.3% для гранул, имеющих диаметр 650 мкм.

Высокую чувствительность данного метода демонстрирует рис. 2, где показано изменение объема гранулы КУ-2 \times 8 при ее контакте с кон-

центрированным раствором CaCl_2 или LiCl . Столь же хорошо видна и обратимость объемных деформаций гранулы при замене солевого раствора на воду. Здесь мы не вдаемся в объяснение причин этих изменений объема зерна ионита.

Важно, что данным методом мы не зарегистрировали никакого изменения объема гранулы катионита при поглощении им аминокислоты (рис. 3). Этот результат хорошо воспроизводился на семи различных гранулах, их объем оставался постоянным либо слегка увеличивался в пределах точности измерений. К этому добавим, что непрерывное измерение под микроскопом диаметра нескольких индивидуальных гранул, помещенных в раствор D,L- β -фенил- α -аланина, также показало постоянство их объема в процессе сорбции.

Итак, колебательный характер сорбции аминокислоты на сульфокатионите КУ-2 \times 8 не подтвердился, что и не удивительно. Рассматривая этот процесс установления межфазного равновесия, мы должны различать три его составляющих.

Во-первых, это ионный обмен, который ведет к эквивалентному перемещению заряженных частиц – протонов и катионов аминокислоты – в соответствии со сродством катионов к отрицательно заряженной полимерной фазе и в соответствии с константой диссоциации аминокислоты в растворе и с устанавливающейся величиной pH в обеих фазах. В ходе этого обмена происходит постепенное превращение цвиттерионов аминокислоты, находящихся в исходном нейтральном рас-

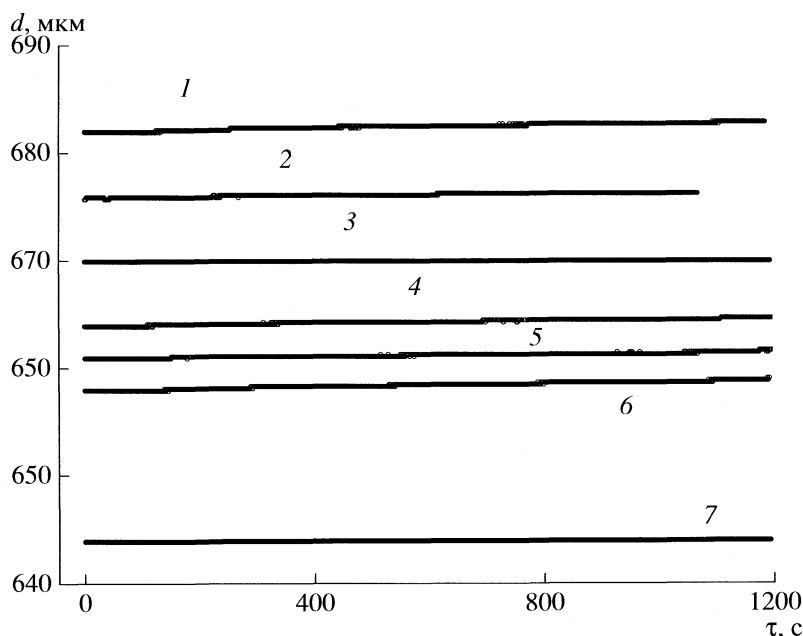


Рис. 3. Зависимости диаметра (d) семи различных гранул КУ-2 \times 8 (1–7) от времени контакта с 0.01 М раствором D,L- β -фенил- α -аланина.

творе, в сорбируемые ионитом катионы. Все эти процессы обмена зарядами являются процессами микрообратимыми, ведущими к термодинамическому равновесию путем диффузии заряженных частиц, а потому, в принципе, не могут быть колебательными.

Во-вторых, возможна необменная сорбция цвиттер-ионной формы ароматической аминокислоты за счет ее дисперсионных взаимодействий со стирол-дивинилбензольной матрицей катионита. Однако физическая адсорбция означает, что взаимодействие аминокислоты с матрицей полимера сильнее, чем с окружающей водной средой, а потому адсорбированная аминокислота не должна снова выталкиваться в раствор. Этот процесс также не может иметь колебательный характер.

Третьей составляющей процесса поглощения аминокислоты может являться распределение ее молекул между внешним раствором и водой, входящей в фазу катионита. Нельзя утверждать, что в этой последней не может происходить локального концентрирования аминокислоты или усиления водородных связей между ее молекулами по сравнению с ситуацией, существующей во внешнем растворе. Но даже если допустить такую возможность, то нельзя представить себе инверсию этой ситуации с обратным выбросом аминокислоты во внешний раствор.

Таким образом, ни один из рассмотренных трех процессов перехода молекул аминокислоты из раствора в гранулу ионита не может приводить к избыточному накоплению аминокислоты в фазе полимера и ее последующему выталкиванию в раствор. Все три компонента сорбции направлены в одну сторону, реализуются параллельно, одновременно и, что важно, не ингибируют друг друга. Даже если и существуют причины для множества временных флуктуаций от состояния локальных равновесий на микроуровне, они никак не могут проявиться на макроуровне, т.е. на уровне индивидуальной гранулы полимера или, тем более, на уровне целой системы, состоящей из раствора и множества гранул, различающихся по своим размерам. Иными словами, колебательный характер поглощения ароматических аминокислот сульфокатионитом не возможен и на практике не наблюдается. Нам представляется, что данные, приведенные в работах [14, 15], являются результатом экспериментальных ошибок и отсутствием критического анализа точности ис-

пользуемых методик и полученных с их помощью данных.

В заключение отметим, что математика является бесценным инструментом, позволяющим описать явление и прогнозировать его последствия, если понятна физическая суть этого явления. Но математика не решает обратной задачи, а потому не может придать значимость ошибочным представлениям, даже если удовлетворительно описывает недостоверные исходные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация о хаотических сигналах. М.: Физматлит, 2007.
2. Тимашев С.Ф., Григорьев В.В., Будников Е.Ю. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 554.
3. Белоусов Б.П. // Сб. рефер. по радиац. медицине за 1958 г. М.: Медгиз, 1959. С. 145.
4. Вавилин В.А., Жаботинский А.М. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 1. С. 63.
5. Zaikin A.N., Zhabotinsky A.M. // Nature. 1970. V. 225. Issue 232. P. 535.
6. Epstein I.R., Showalter K. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. Issue 31. P. 13132.
7. Воейков В.Л., Колдунов В.В., Кононов Д.С. // Журн. физ. химии. 2001. V. 75. № 9. С. 1584.
8. Воейков В.Л., Колдунов В.В., Кононов Д.С. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 42. № 5. С. 606.
9. Агеев Е.П., Секачева Н.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 3. С. 163.
10. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1903.
11. Агеев Е.П., Смирнов В.С. // Там же. 1987. Т. 61. № 7. С. 1899.
12. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Теорет. основы хим. техн. 1988. Т. 22. № 2. С. 188.
13. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Там же. 1989. Т. 23. № 5. С. 600.
14. Карнов С.И., Селеменов В.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 323.
15. Карнов С.И., Селеменов В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 3. С. 380.
16. Тихонов Н.А. // Там же. 2007. Т. 7. № 4. С. 556.
17. Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P. // J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics. 2000. V. 38. P. 1553.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов публикуются в русской и английской версиях журнала на английском языке. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Авторам следует оформить Договор о передаче авторского права.

“Журнал физической химии” издается одновременно на русском и английском языках. Просим авторов одновременно с рукописью направлять в редакцию договор о передаче авторского права на использование материалов. Заполненные и подписанные авторские договоры (один экземпляр для русской версии, два экземпляра – для английской) должны быть переданы в редакцию лично или направлены по почте. Текст договора для русской версии см. сайт Издательства “Наука” – www.nauka-gan.ru, для английской версии см. сайт – www.maik.ru, название журнала – Russian Journal of Physical Chemistry A.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи

(на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректурa**. Корректурa должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет авторам высылается **электронная версия оттисков** статьи при наличии электронного адреса.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

3. Гонорар можно получать по доверенности.