ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 9

Сентябрь 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 9 2008 Сентябрь

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 9, 2008

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

Предисловие
В.И. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.В. Холин 1607

A New Approach to the Determination of a Stellate Neuron Activity Function in Rat's Brain
O. Klymenko, A. Oleinick, C. Amatore, I. Svir 1608

Распределение анионной и цвиттер-ионной форм метилоранжа между дисперсной псевдофазой микроэмульсии и непрерывной водной фазой
Е. М. Никифорова, Е. Ю. Брылева, Н. О. Мчедлов-Петросян 1614

Восстановление наночастиц золота в поверхностном слое модифицированного кремнезема
В. А. Тертых, К. В. Каток, В. В. Яншпольский 1619

Мезопористые кремнеземы: контроль морфологии и темплатный синтез в порах силикагеля
И. С. Березовская, В. В. Яншпольский, В. А. Тертых 1624

Electro-Optical and Electrochemical Properties of an Ionic Conjugated Polymer: Poly(2-ethynylpyridinum-n-benzoylsulfonate)
Yeong-Soon Gal, Sung-Ho Jin, Won-Chul Lee, Jong-Wook Park, Kwon Taek Lim, Won Seok Lyoo, Sang Youl Kim 1629

Термодинамические характеристики растворения и сольватации перхлората цетилтриметиламмония в системе вода–пропан-2-ол
С. Т. Гога, Е. Н. Глазкова, Н. О. Мчедлов-Петросян 1633

Влияние водородсодержащих молибденовых и вольфрамовых бронз на каталитическую активность палладиевых композитных катализаторов реакций окисления H_2, CO и CH_4
В. В. Лесняк, В. К. Яцимирский, И. Н. Гут, О. Ю. Болдырева 1638

Влияние условий формирования нанесенных цеолитных Ag–Co-систем на их активность в реакции окисления монооксида углерода
В. К. Яцимирский, Л. П. Олексенко, Л. В. Луценко, Юе Чень 1642

Свойства 4'-N,N-диметиламинофлавонола в основном и возбужденном состояниях
В. В. Мороз, А. Г. Чалый, А. Д. Рошаль 1647

Модификация модели удерживания Мураками в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии для мицеллярных хроматографических разделений
Л. П. Логинова, А. П. Бойченко, А. Ю. Куликов 1654

Статистическая термодинамика смесей полярных жидкостей в модели заторможенного вращения молекул
Г. Б. Литинский 1660

Электрическая проводимость и ионная ассоциация перхлоратов лития и натрия в тетрагидрофуране
О. Н. Калугин, В. Г. Панченко, А. П. Долгарева, А. Г. Николайчук, И. Н. Вьюнник 1665

Влияние набухания целлюлозного комплексита на его протолитические свойства в водно-органических смесях
Л. В. Мирошник, Н. И. Коровникова, А. В. Александров, А. М. Дубына 1670

Химическое пассивирование меди в аммиачных хлоридсодержащих растворах
В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, В. В. Даценко, М. А. Добриян 1676

Межионные взаимодействия в спиртовых растворах галогеноводородов
В. И. Булавин, И. Н. Вьюнник 1681

Оценка устойчивости гетероассоциатов красителей, образующихся в водных растворах
С. А. Шаповалов 1685

Теплоты ионного обмена переходных металлов на Na-форме клиноптилолита
Ю. И. Тарасевич, Д. А. Крысенко, В. Е. Поляков, Е. В. Аксененко 1692

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Граница устойчивости кристаллов ионных соединений при изотермическом растяжении
М. З. Файзуллин 1699

Низкотемпературная теплоемкость ураноборатов щелочных и щелочно-земельных металлов
М. Н. Марочкина, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев 1703

Термодинамические свойства 4-пентеновой кислоты
В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, Е. Н. Буракова, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева 1708

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Экзоэмиссия, сопровождающая разложение метанола на оксиде цинка
И. В. Крылова 1715

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость кислорода в морской воде и водных растворах электролитов по данным импульсного метода ЯМР на протонах
Н. А. Мельниченко 1721

Термодинамические параметры реакций комплексообразования иона меди(II) с β-аланином в водном растворе
Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова 1729

Растворимость ацетилферроцена и диацетилферроцена в диметилсульфоксиде и его смесях с водой
Ф. А. Бурюкин, В. П. Твердохлебов, В. А. Федоров, Е. В. Тетенкова, А. В. Федорова, О. О. Азанова 1734

Термодинамические характеристики растворения и межчастичные взаимодействия в системах вода–формамид–Et_4NBr и метанол–формамид–Et_4NBr
А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, О. А. Антонова, В. П. Королев 1738

Энтальпии растворения L-α-аланил-L-α-аланина в смесях вода–органический растворитель при 298.15 K
В. И. Смирнов, В. Г. Баделин 1744

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Фазовые равновесия в жидкокристаллических системах на основе полипропилениминового дендримера
С. В. Блохина, Н. В. Усольцева, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова 1749

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Образование озона и УФ-излучение мощных импульсных электрических разрядов
И. М. Пискарев, В. А. Ушканов, В. Д. Селемир, Г. М. Спиров, И. А. Малеванная (Пикарь), Е. А. Зуймач 1754

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Люминесцентные характеристики жидкофазных систем и полимерных композиций, содержащих солюбилизированные плюрониками β-дикетонаты европия
Н. А. Аксенова, Н. Н. Глаголев, В. Т. Шашкова, Н. Л. Зайченко, Л. С. Кольцова, А. И. Шиенок, И. Р. Мардалейшвили, П. С. Тимашев, Б. И. Западинский, А. Б. Соловьева 1759

Фотокаталитическая активность диоксида титана, модифицированного тиомочевиной, под действием видимого света
П. А. Чубуков, Н. Н. Денисов, А. А. Горенберг, Г. В. Шилов, Ю. Н. Козлов, И. Н. Грознов, В. А. Надточенко 1765

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Оптические свойства молекул и хромогенов трифенилметановых красителей
Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов 1770

Application of Radioactive Tracer Technique to Study the Kinetics of Bromide Isotopic Exchange Reaction Using Strongly Basic Anion Exchange Resin Indion Ff–Ip
R. S. Lokhande, P. U. Singare, T. S. Prabhavalkar 1780

Effect of Tungsten-Coverage on the Properties of Diamond Thick Films
Xin-yuan Sun, Ling-ping Zhou, Wen-feng Wang, Ben-jing Chen 1787

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Thermal Study of Some Schiff Bases Derived from α-Naphthyl Amine
Shipra Baluja, Nirmal Pandya, Nayan Vekariya 1792

О применимости закона соответственных состояний к жидкому метилгептилкетону
В. А. Атоян 1796

Contents

Vol. 82, No. 9, 2008

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

PRESENTED AT THE INTERNATIONAL CONFERENCE
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"
Dedicated to the 100th Birthday of Professor N.A. Izmailov

Preface
V. I. Lebed', N. O. Mchedlov-Petrosyan, and Yu. V. Kholin 1607

A New Approach to the Determination of the Stellate Neuron Activity Function in Rat's Brain
O. Klymenko, A. Oleinick, Ch. Amatore, and I. Svir 1608

The Distribution of the Anion and Zwitterion Forms of Methyl Orange between the Disperse Microemulsion Pseudophase and Continuous Water Phase
E. M. Nikiforova, E. Yu. Bryleva, and N. O. Mchedlov-Petrosyan 1614

The Reduction of Gold Nanoparticles in the Surface Layer of Modified Silica
V. A. Tertykh, K. V. Katok, and V. V. Yanishpol'skii 1619

Morphology Control of Mesoporous Silicas and Their Template Synthesis in Silica Gel Pores
I. S. Berezovskaya, V. V. Yanishpol'skii, and V. A. Tertykh 1624

Electrooptical and Electrochemical Properties of an Ionic Conjugated Polymer, Poly(2-ethynylpyridinum-N-benzoylsulfonate)
Yeong-Soon Gal, Sung-Ho Jin, Won-Chul Lee, Jong-Wook Park, Kwon Taek Lim, Won Seok Lyoo, and Sang Youl Kim 1629

The Thermodynamic Characteristics of Solution and Solvation of Cetyltrimethylammonium Perchlorate in the Water–Propan-2-ol System
S. T. Goga, E. N. Glazkova, and N. O. Mchedlov-Petrosyan 1633

The influence of Hydrogen-Containing Molybdenum and Tungsten Bronzes on the Catalytic Activity of Palladium Composite Catalysts for the Oxidation of H_2, CO, and CH_4
V. V. Leshyak, V. K. Yatsimirskii, I. N. Gut, and O. Yu. Boldyreva 1638

The Effects of the Conditions of Formation of Ag-Co Zeolite Supported Systems on Their Activity in the Oxidation of Carbon Monoxide
V. K. Yatsimirskii, L. P. Oleksenko, L. V. Lutsenko, and Yue Chen 1642

The Properties of 4'-N,N-Dimethylaminoflavonol in the Ground and Excited States
V. V. Moroz, A. G. Chalyi, and A. D. Roshal' 1647

Modification of the Murakami Retention Model in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography for Micellar Chromatographic Separations
L. P. Loginova, A. P. Boichenko, and A. Yu. Kulikov 1654

Statistical Thermodynamics of Mixtures of Polar Liquids in the Model of Hindered Rotation of Molecules
G. B. Litinskii 1660

Electrical Conductivity and Ionic Association of Lithium and Sodium Perchlorates in Tetrahydrofuran
O. N. Kalugin, V. G. Panchenko, A. P. Dolgareva, A. G. Nikolaichuk, and I. N. V'yunnik 1665

The Influence of Cellulose Complexite Swelling on Its Protolytic Properties in Aqueous–Organic Mixtures
L. V. Miroshnik, N. I. Korovnikova, A. V. Aleksandrov, and A. M. Dubyna 1670

The Chemical Passivation of Copper in Ammonia Solutions Containing Chlorine Ions
V. I. Larin, E. B. Khobotova, V. V. Datsenko, and M. A. Dobriyan 1676

Interionic Interactions in Alcoholic Solutions of Hydrogen Halides
V. I. Bulavin and I. N. V'yunnik 1681

Evaluation of the Stability of Dye Heteroassociates Formed in Aqueous Solutions
S. A. Shapovalov 1685

The Heats of Exchange of Transition Metal Ions on the Na Form of Clinoptilolite
Yu. I. Tarasevich, D. A. Krysenko, V. E. Polyakov, and E. V. Aksenenko 1692

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Stability Boundary of Ionic Compound Crystals under Isothermal Stretching
M. Z. Faizullin 1699

The Low-Temperature Heat Capacity of Alkali and Alkaline-Earth Metal Uranoborates
M. N. Marochkina, N. N. Smirnova, and A. V. Knyazev 1703

The Thermodynamic Properties of 4-Pentenoic Acid
V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, E. N. Burakova, G. N. Roganov, and M. K. Georgieva 1708

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Exoemission Accompanying the Decomposition of Methanol on Zinc Oxide
I. V. Krylova 1715

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Solubility of Oxygen in Sea Water and Solutions of Electrolytes according to the Pulsed Proton NMR Data
N. A. Mel'nichenko 1721

The Thermodynamic Parameters of Complex Formation between the Copper(II) Ion and β-Alanine in Aqueous Solution
L. A. Kochergina and O. M. Drobilova 1729

The Solubility of Acetylferrocene and Diacetylferrocene in Dimethylsulfoxide and Its Mixtures with Water
F. A. Buryukin, V. P. Tverdokhlebov, V. A. Fedorov, E. V. Tetenkova, A. V. Fedorova, and O. O. Azanova 1734

The Thermodynamic Characteristics of Solution of Tetraethylammonium Bromide and Interparticle Interactions in the Water–Formamide–Et_4NBr and Methanol–Formamide–Et_4NBr Systems
A. V. Kustov, N. L. Smirnova, O. A. Antonova, and V. P. Korolev 1738

The Enthalpies of Solution of L-α-Alanyl-L-α-Alanine in Water–Organic Solvent Mixtures at 298.15 K
V. I. Smirnov and V. G. Badelin 1744

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Phase Equilibria in Liquid Crystalline Systems Based on Polypropylenimine Dendrimer
S. V. Blokhina, N. V. Usol'tseva, M. V. Ol'khovich, and A. V. Sharapova 1749

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

The Formation of Ozone and UV Radiation from High-Power Pulsed Electric Discharges
I. M. Piskarev, V. A. Ushakov, V. D. Selemir, G. M. Spirov, I. A. Malevannaya (Pikar'), and E. A. Zuimach 1754

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Luminescent Characteristics of Liquid-Phase Systems and Polymer Compositions Containing Europium β-Diketonates Solubilized with Pluronics
N. A. Aksenova, N. N. Glagolev, V. T. Shashkova, N. L. Zaichenko, L. S. Kol'tsova, A. I. Shienok, I. R. Mardaleishvili, P. S. Timashev, B. I. Zapadinskii, and A. B. Solov'eva 1759

Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Modified with Thiourea under the Action of Visible Light
P. A. Chubukov, N. N. Denisov, A. A. Gorenberg, G. V. Shilov, Yu. N. Kozlov, I. N. Groznov, and V. A. Nadtochenko 1765

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

The Optical Properties of Triphenylmethane Dye Molecules and Chromogens
Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, and Yu. A. Ershov 1770

The Application of the Radioactive Tracer Technique to Study the Kinetics of Bromide Isotope Exchange Reaction with the Participation of Strongly Basic Anion Exchange Resin Indion FF-IP
R. S. Lokhande, P. U. Singare, and T.S. Prabhavalkar 1780

The Effect of Tungsten Coating on the Properties of Diamond Thick Films
Xin-yuan Sun, Ling-ping Zhou, Wen-feng Wang, and Ben-jing Chen 1787

SHORT COMMUNICATIONS

A Thermal Study of Some Schiff Bases Derivative of α-Napthylamine
S. Baluja, N. Pandya, and N. Vekariya 1792

On the Applicability of the Law of Corresponding States to Liquid Methyl Heptyl Ketone
V. A. Atoyan 1796

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1607.

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials" ПОСВЯЩЕННОЙ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА Н.А. ИЗМАЙЛОВА

22 июня 2007 г. исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося советского физикохимика, члена-корреспондента АН УССР, заслуженного деятеля науки УССР, лауреата Государственной премии СССР в области науки и техники, лауреата премии им. Д.И. Менделеева АН СССР, доктора химических наук, профессора Николая Аркадьевича Измайлова (1907–1961). С 26 по 30 июня 2007 г. в Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина прошла Международная конференция "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials", посвященная 100-летию со дня рождения профессора Н.А. Измайлова.

Н.А. Измайлову принадлежит ряд открытий мирового уровня. Так, открытие в 1938 г. метода тонкослойной хроматографии совершило коренной переворот в аналитической практике и смежных областях. Большую ценность имеют работы Измайлова по теории применения индикаторных электродов, в первую очередь – стеклянного, в неводных растворах, в области физико-химического анализа, применения радиоактивных индикаторов.

С 1928 г. Н.А. Измайлов связал свою жизнь с Харьковским университетом, где прошел путь от аспиранта до заведующего кафедрой физической химии и проректора по научной работе. Совместно с сотрудниками он выполнил принципиально важные работы в области термодинамики сольватации, предложил единую схему диссоциации электролитов в растворах, и ныне считающуюся наиболее полной, и показал, что влияние растворителя на целый ряд термодинамических свойств электролитов (растворимость, электродвижущие силы электрохимических элементов в различных растворителях и др.) аналогично влиянию на их силу.

Представления Н.А. Измайлова о диссоциации электролитов в растворах, об условности деления электролитов на сильные и слабые независимо от растворителя, о сольватации ионов и молекул, о дифференцирующем действии растворителей, о единой шкале кислотности давно уже стали общепринятыми.

Перу Н.А. Измайлова принадлежит более 270 публикаций, а его обширная монография "Электрохимия растворов", первое издание которой увидело свет в 1959 г., по праву считается классической.

* * *

Конференция "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials" была организована Харьковским национальным университетом им. В.Н. Каразина в сотрудничестве с Институтом физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины и Отделением физической химии Украинского химического общества при поддержке Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC), Национальной академии наук Украины и Европейской ассоциации химических и молекулярных наук. Председателем международного научного комитета конференции был академик Французской академии наук, профессор Кристиан Аматоре, председателем международного организационного комитета – академик НАН Украины А.Ф. Попов. В работе конференции приняли участие ученые из 23 стран. Было заслушано 65 устных и представлено 120 стендовых докладов, большинство из которых было посвящено применению современных достижений и методов физической химии в материаловедении. В рамках конференции состоялись симпозиумы по проблемам теоретической химии, кинетике и катализу, фотохимии, хроматографии, химии истинных и организованных растворов.

В.И. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.В. Холин

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1608–1613

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.14

A NEW APPROACH TO THE DETERMINATION OF A STELLATE NEURON ACTIVITY FUNCTION IN RAT'S BRAIN

© 2008 O. Klymenko*, A. Oleinick*,**, C. Amatore**, I. Svir*,**

*Kharkov National University of Radioelectronics, Ukraine

**Ecole Normale Superieure, Departement de Chimie, UMR CNRS 8640 "PASTEUR", Paris, France

E-mail: <Irina.Svir@ens.fr>; < Irina.Svir@kture.kharkov.ua>

Abstract – In this work we present the results of the mathematical modelling of NO•-release by neurons and its transport in the brain by diffusion. The model is applied to the analysis of experimental data reflecting NO•-release from a neuron monitored during its patch-clamp stimulation by an ultramicroelectrode introduced into a slice of living rat's brain. The neuron activity function was obtained by numerical deconvolution of the experimental data using the response function of the electrode to an instantaneous spike of neuronal activity. Gaussian decomposition of NO•-release activity function allows qualitative and quantitative conclusions to be drawn about neuron activity. Since the integral activity function is readily obtained by the deconvolution, the decomposition may be performed using other more relevant descriptions of NO• bursts emerging from active neurons.

In previous works [1–3] we proposed two mathematical models and their numerical solution based on a conformal mapping approach for transport of nitric oxide emitted by a neuron during its stimulation within a slice of rat's brain. These works were aimed at obtaining the required overall direct component information about the processes under scrutiny by comparison between simulated theoretical results and experimental current data obtained through probing the NO• concentration field with a microelectrode. As a result the direct component of the neuron NO•-release activity function could be defined and quantitatively characterized. It was also noted that current fluctuations occurring in the experimental data were significantly larger than those expected due to distortions induced by experimental equipment and other electrical noise sources, which led to the assumption that current fluctuations reflect a discontinuous NO•-release consisting of a series of activity bursts or to the sequential opening of NO•-releasing vesicles or vacuoles through the neuron surface [4–7]. Here we do not make a distinction between vacuolar or burst release terms indifferently since the physiological phenomena sustaining our hypothesis still remain to be characterized biologically. Nevertheless the available information indicates that neurons release bell-shaped transient NO• bursts which may be approximated by the Gaussian probability density function [3].

In this work we thus propose to obtain the neuron activity function by deconvolution of the experimental data and the response of an ultramicroelectrode to a unit instantaneous spike of neuronal activity defined by Dirac delta function. The resulting activity function may then be represented as a linear combination of Gaussian temporal spikes reflecting individual acts of release by an active neuron when each spike is assumed to represent NO•-release burst through the opening of a single vacuole or several ones. This model allows the reconstruction of current fluctuations in the experimental data on such basis. The parameters of the neuron activity function have been defined upon considering independent experiments reported elsewhere [8, 9].

THEORY

Mathematical model

Let us consider a stimulated neuron in a living rat's brain slice and a microelectrode inserted into the slice in order to monitor NO•-release. Experimental procedures for the slice preparation, neuron stimulation and current signal registration were described in detail in [8, 9]. The rat's brain slices used for the experiments were thicker than 300 μm, which is significantly larger than the size of the neuron-microelectrode system (a few microns) positioned near the slice centre. As in the previous studies we assume that the stimulated stellate neurons have spherical-type bodies. Ignoring possible deviations in shape that are unimportant here we arrive at the model representation of the system consisting of two spheres interacting in an infinite space, one of which represents the neuron and the other one spherical ultramicroelectrode. Considering the intrinsic rotational symmetry of the model representation only a half of the axial cross-section shown in Fig. 1a needs to be considered for computations. The neuron body and platinum microelectrode have radii r_1 (neuron) and r_2 (electrode), respectively and are separated by a gap of the size g (see Fig. 1a). It is known that nitric oxide (NO•) released by the neuron may spontaneously react with molecular oxygen (O_2) which is present within the rat's brain slice at an almost constant concentration [8,

10]. However, as it was shown in work [1], this reaction can be ignored for the considered range of nitric oxide concentrations over the distance and time ranges specific to the investigated system. Furthermore NO• is able to diffuse at almost identical rates in aqueous and lipidic environments [11]. This ensures that the microscopic structure of the brain slice may be treated as a continuous medium for what concerns NO• diffusion, though the brain is heterogeneously structured.

The concentration distribution of nitric oxide within the brain is described by the diffusion equation written in the cylindrical coordinates due to the axial symmetry of the system with respect to the line connecting the centres of the neuron and ultramicroelectrode:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{y}\frac{\partial c}{\partial y}\right), \quad (1)$$

where c is the nitric oxide concentration, t is the time, D is the nitric oxide diffusion coefficient.

The partial differential equation (1) is a subject to the initial condition ($t = 0$) which assumes that the brain medium is initially free of nitric oxide:

$$\forall x, y; \quad c = 0; \quad (2)$$

and boundary conditions ($t > 0$):

$$\begin{gathered} \forall x, y \in \Gamma_1, \quad D\partial c/\partial n = -\varphi(t) \text{ (neuron)}, \\ y = 0, \quad x \in \text{Sym}, \quad \partial c/\partial y = 0 \text{ (symmetry axis)}, \\ \forall x, y \in \Gamma_2, \quad c = 0 \text{ (electrode)}, \\ x^2 + y^2 \longrightarrow \infty, \quad c = 0 \text{ (infinity)}, \end{gathered} \quad (3)$$

where $\partial/\partial n$ denotes the normal derivative to the neuron surface; $\varphi(t)$ is the neuron activity function, Sym is a part of the simulation area boundary corresponding to the symmetry axis, i.e. Sym = $\{x: x \in (-\infty, -r_1)\ (r_1, r_1 + g) \cup (p + + r_2, +\infty)\}$, $p = r_1 + g + r_2$.

The boundary conditions correspond to the situation when nitric oxide released by the neuron with the flux density $\varphi(t)$ undergoes diffusion-controlled oxidation at the electrode surface which is represented by the zero concentration condition in (3).

The transient current due to the nitric oxide oxidation monitored by the microelectrode is defined as

$$i(t) = 2\pi F D r_2 \oint_{\Gamma_2} \frac{\partial c}{\partial n} d\Gamma_2, \quad (4)$$

where F is the Faraday constant; $d\Gamma_2$ is an element of the boundary Γ_2 (see Fig. 1a).

In order to obtain the solution of the model (1)–(3) it was first cast dimensionless and then transformed using a conformal mapping proposed in [12] in order to obtain a rectangular simulation area shown in Fig. 1b. A uniform rectangular grid in the conformal coordinates (ξ, η) sketched in Fig. 1b corresponds to a non-

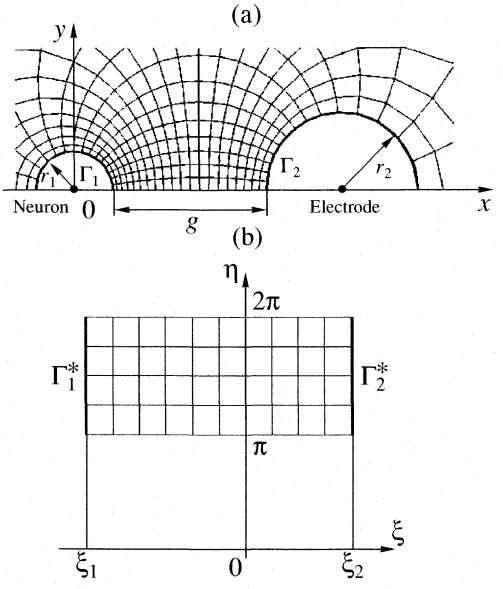


Fig 1. Simulation area in real (a) and conformal coordinates (b).

uniform one in the real coordinates (x, y) in Fig. 1a [12]. The diffusion equation in the resulting conformal space was solved using the Alternating Direction Implicit method [12].

Identification of the neuron activity function

In order to determine the neuron activity function we note again that, since the effects of the homogeneous reaction between NO• and oxygen within the brain tissues may be neglected for the concerned geometrical and temporal scales, the diffusion problem is linear. This implies that any electrode response to neuron activity may be represented as a convolution of the actual activity function and the response of the electrode to a single instant spike of neuronal activity. Let us consider this in more detail.

It is well known from mathematical physics [13] that the solution to the diffusion equation (1) may be represented in the following form:

$$c(x, y, t) = \int_0^t \iint_{\Gamma_1} G(x, y, t - \theta, u, v) F(u, v, \theta) du dv d\theta, \quad (5)$$
$$(u, v) \in \Gamma_1,$$

where $G(x, y, t, u, v)$ is the source function giving the concentration at the point (x, y) in space resulting from an instant emission of a point source of unit intensity at time $t = 0$ and at the point (u, v) in space; $F(x, y, t)$ is the function describing the intensity of sources distributed in space and time. Since the only sources in our system are located at the neuron surface the integration in (5) is performed over its surface Γ_1. Moreover, since

the intensity of a source of the length $d\Gamma_1$ at the neuron surface is $-D\frac{\partial c}{\partial n}d\Gamma_1 = \varphi(t)d\Gamma_1$ and it is independent of the position of the source expression (5) may be rewritten as

$$c(x, y, t) = \int_0^t \int_{\Gamma_1} G(x, y, t-\theta, u, v)\varphi(\theta)du dv d\theta, \quad (u, v) \in \Gamma_1. \tag{6}$$

Substituting (6) into (4) and changing the integration order we obtain the following expression for the electrode current:

$$i(t) = \int_0^t \left[2\pi F D r_2 \int_{\Gamma_2}\int_{\Gamma_1} \frac{\partial}{\partial n_2} G(x, y, t-\theta, u, v)du dv dx dy \right] \times \varphi(\theta)d\theta, \quad (u, v) \in \Gamma_1, \quad (x, y) \in \Gamma_2, \tag{7}$$

where $\frac{\partial}{\partial n_2}$ denotes the normal derivative to the electrode surface.

It is important to note that the expression in square brackets represents the response function of the electrode to an instantaneous neuron activity spike of unit intensity at $t = \theta$, i.e. when the activity function is given by the Dirac delta-function [13] so that $\varphi(t) = \delta(t)$. We denote this response $\psi_0(t)$ which allows rewriting Eq. (7) in a simpler form:

$$i(t) = \int_0^t \psi_0(t-\theta)\varphi(\theta)d\theta. \tag{8}$$

Thus the response of the electrode to an arbitrary activity function $\varphi(t)$ is given by its convolution with the response $\psi_0(t)$. Therefore, if the function $\psi_0(t)$ may be obtained, the inverse problem of the determination of the neuron activity function from the electrode current can be solved by the deconvolution of the functions $\varphi(t)$ and $\psi_0(t)$ based on the measured current signal $i(t)$.

Evaluation of the response function

The response $\psi_0(t)$ to an instantaneous activity spike at the neuron can be calculated numerically (instead of obtaining the source function $G(x, y, t, u, v)$ analytically and then computing the expression in brackets in (7)) using the Gaussian-like function as an approximation to the Dirac delta-function [14]:

$$\delta(t) \approx q(t) = \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} e^{-t^2/\varepsilon^2}, \quad \varepsilon \longrightarrow 0. \tag{9}$$

This function satisfies the properties of the Dirac delta-function such as

$$\int_{-\infty}^{\infty} q(t)dt = 1; \tag{10a}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)q(t-a)dt = f(a) + C\varepsilon^2, \tag{10b}$$

where C is a constant. The parameter ε which determines the "width" of the function $q(t)$ (note that Dirac delta-function is the limit of $q(t)$ as $\varepsilon \longrightarrow 0$ and thus has zero width, i.e. differs from zero only at $t = 0$) should be chosen such that the numerical error $C\varepsilon^2$ in (10b) is small and also satisfying the inequality

$$\varepsilon \ll \min\{r_1^2/D;\ g^2/D;\ r_2^2/D\}. \tag{11}$$

The latter relation means that the width of the function $q(t)$ must be negligible compared to the times required for the diffusional transport across the neuron, electrode and the gap separating them.

In order to evaluate the response function $\psi_0(t)$ one needs to impose as the activity function the expression

$$\varphi(t) = q(t)/4\pi F r_1^2 \tag{12}$$

to ensure that during this instantaneous activity spike the neuron emits one mole of nitric oxide. This function with the parameter $\varepsilon = 10^{-4}$ s satisfying the condition (11) (see below) is shown in Fig. 2a.

Solving the mathematical model (1)–(3) numerically with such neuron activity function and parameters $r_1 = 5$ μm, $g = 10$ μm, $r_2 = 10$ μm and $D = 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} one obtains the response function $\psi_0(t)$ of the ultramicroelectrode to Dirac-spike of activity as shown in Fig. 2b for the time interval of 1 s corresponding to the most significant variation of $\psi_0(t)$.

Computing the deconvolution

Deconvolution of the two functions – the experimental current $i(t)$ and the response function $\psi_0(t)$ – may be performed using different approaches among which the most popular is the application of Fast Fourier Transform [15]. However, in the case under scrutiny deconvolution is most conveniently done using a simple algebraic approach based on the inversion of the numerical integration method of rectangles.

Consider an experimental data set of electrode currents $i(t_j)$ recorded at uniformly distributed time points $t_j, j = 1, \ldots, N$ with the sampling rate $\Delta t = t_j - t_{j-1}$ independent of time. Taking into account that the response function can always be computed with a significantly smaller time step and making use of the first mean val-

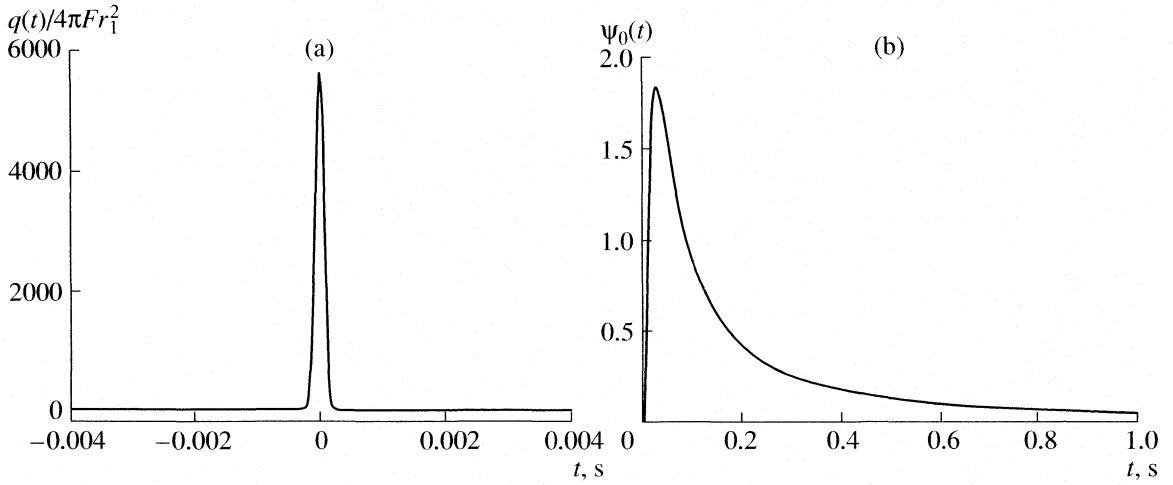


Fig. 2. Approximation of (a) the Dirac delta function and (b) response function $\psi_0(t)$.

ue theorem for integration we can write the convolution integral (8) on an interval $[t_0, t_1]$ as

$$i(t_1) = \int_0^{t_1} \psi_0(t_1 - \theta)\varphi(\theta)d\theta \approx$$
$$\approx \varphi(0)\int_0^{t_1} \psi_0(t_1 - \theta)d\theta = \Delta t\varphi(0)\left[\frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t} \psi_0(\theta)d\theta\right]. \quad (13)$$

Thus the latter expression represents an approximation of the integral by the product of the value of the activity function, the mean of the response function on the specified interval and the sampling time interval. Writing down approximations of the convolution integral (8) for other values of t we obtain:

$$i(t_2) \approx \varphi(0)\int_{t_1}^{t_2} \psi_0(\theta)d\theta + \varphi(t_1)\int_0^{t_1} \psi_0(\theta)d\theta,$$

$$i(t_3) \approx \varphi(0)\int_{t_2}^{t_3} \psi_0(\theta)d\theta +$$
$$+ \varphi(t_1)\int_{t_1}^{t_2} \psi_0(\theta)d\theta + \varphi(t_2)\int_0^{t_1} \psi_0(\theta)d\theta, \quad (14)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$i(t_{k+1}) \approx \sum_{j=1}^{k+1} \varphi(t_{k+1-j}) \int_{t_{j-1}}^{t_j} \psi_0(\theta)d\theta.$$

The latter relation allows immediate derivation of a recurrent relation for the evaluation of the activity function values where we for convenience use the notation $\Psi_j = \int_{t_{j-1}}^{t_j} \psi_0(\theta)d\theta$:

$$\varphi(t_{k+1-j}) \approx \left(i(t_{k+1}) - \sum_{j=2}^{k+1} \varphi(t_{k+1-j})\Psi_j\right)\Big/\Psi_1. \quad (15)$$

It should be noted that for obtaining stable solutions of the deconvolution problem using the recurrent relation (15) the following condition must be satisfied:

$$\Psi_1 > \Psi_j, \quad j = 2, 3, \ldots, \quad (16)$$

which implies that for the employed experimental conditions the electrode current sampling rate Δt should not be less than 0.05 s. The sampling rate of the experimental data analyzed here is 0.18 s which justifies the applicability of the suggested algorithm to the deconvolution of these data.

Computational details

The mass transport problem (1)–(3) was solved numerically for the evaluation of the response function using the simulation approach and computer program described previously [1]. The deconvolution algorithm described above was implemented in the original program written in Borland Delphi 7 and executed on a PC equipped with Intel Pentium IV processor and 512 Mb of RAM. The decomposition of the neuron activity function into a series of Gaussian bursts was performed using Origin® 6.1 software.

RESULTS AND DISCUSSION

The described model and deconvolution approach was applied to the analysis of real electric currents recorded at an ultramicroelectrode with the active surface of radius r_2 = 10 μm in a system containing a neuron

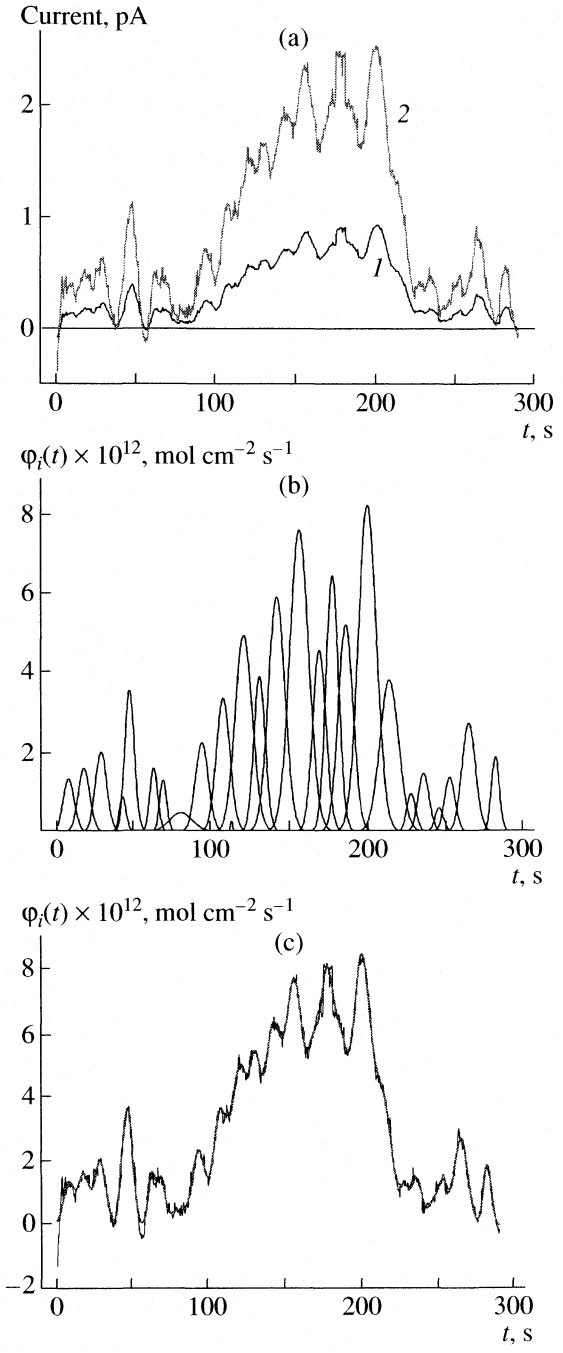


Fig. 3. (a) Ultramicroelectrode current (*1*) and deconvoluted NO• flux at the neuron (*2*); (b) components of the Gaussian decomposition of $\varphi(t)$; (c) $\varphi(t)$ superimposed on its Gaussian decomposition.

with the body size $r_1 = 5$ μm and located at a distance $g = 10$ μm from the ultramicroelectrode. The experimental current is shown in Fig. 3a as curve *1*. The deconvolution of this signal using the approach described above and the response function in Fig. 2b, which was simulated with the above parameters and the diffusion coefficient $D = 10^{-5}$ cm^2 s^{-1}, yields the result which is shown in the same Fig. 3a as curve *2* and corresponds to the overall flux of nitric oxide through the surface of the neuron given by $4\pi Fr_1^2\varphi(t)$. It is clear from the figure that the two curves are very similar with the main difference in the respective amplitudes of the currents. This readily follows from the fact that during the observation period the system remains at dynamic diffusional steady state and any variations of the flux through the neuron surface are immediately followed by the electrode current with the corresponding diffusional filtering.

It should be stressed that the actual bursts of nitric oxide release may occur at any point of the neuron surface body since they are believed to be connected with vesicular exocytosis. However, this does not reduce the generality of the present simulation approach due to the small size of the neuron and uniform probability of vesicular exocytosis over its surface. Since the recorded signal is the result of a large number of individual vesicular releases the model is undoubtedly valid due to the ergodic principle.

The deconvoluted neuron activity function may now be represented as a combination of bursts of activity that may be due to individual or group vesicular releases. As in the previous study, we employ the Gaussian probability density function to represent such a burst and decompose the reconstructed function $\varphi(t)$ into a linear combination of such Gaussian bursts:

$$\varphi(t) = \sum\varphi_i(t) = \sum\frac{\varphi_i^0}{\sigma_i\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{(t-t_i)^2}{\sigma_i^2}\right). \quad (17)$$

The result of this decomposition is shown in Fig. 3b as a series of spikes characterising single nitric oxide release events. Fig. 3c demonstrates excellent correspondence between the deconvoluted neuron activity function and its Gaussian decomposition.

CONCLUSION

In this work we have proposed an approach for the deconvolution of the neuron activity function from experimental data of nitric oxide release within brain tissues. The proposed approach has allowed efficient reconstruction of the shape of the activity function without loss of information. It is noted that the resulting activity function is obtained on the basis of a single simulation of the response function of the ultramicroelectrode to an instantaneous activity spike at the neuron surface as opposed to numerical fitting of the experimental and simulated currents which requires repeated numerical solution of the underlying mass transport problem. The Gaussian decomposition of the activity function allows the extraction of important information about NO•-release bursts. Nevertheless these results are subject to a thorough biological rationalization.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank NATO for the grant CLG.981957 and the Ukrainian Ministry of Education and Science for supporting this project between two research groups of Prof. Irina Svir (Ukraine) and Prof. Christian Amatore (France). Dr. Oleinick thanks INTAS for post-doc by YSF (06-1000019-6451). Prof. Svir thanks CNRS for her DR position at ENS (Paris, France). We thank also Drs. Manon Guille and Prof. Jean Rossier and his coworkers (B. Cauli, A. Rancillac) for providing us with the numerical set of experimental data that have been fitted in this work.

REFERENCES

1. A. Oleinick, C. Amatore, M. Guille, S. Arbault, O. Klymenko, I. Svir. Math. Med. Biol. **23**, 27 (2006).
2. A. Oleinick, C. Amatore, I. Svir. Radioelek. Inform. **3**, 18 (2005).
3. A. Oleinick, C. Amatore, O. Klymenko, I. Svir. Nonlinear Analysis: Modelling and Control **12(3)**, 399 (2007).
4. J. Sullivan. Nat. Neurosci. **6(9)**, 905 (2003).
5. K.D. Micheva, J. Buchanan, R.W. Holz, S.J. Smith. Nat. Neurosci. **6(9)**, 925 (2003).
6. R.M. Wightman, C. Amatore, R.C. Engstrom, P.D. Half, E.W. Kristensen, W.C. Kuhr, L.J. May. Neurosci. **25(2)**, 513 (1988).
7. C. Amatore, S. Arbault, Y. Chen, C. Crozatier, I. Tapsoba. Lab. Chip. **7**, 233 (2007).
8. C. Amatore, S. Arbault, Y. Bouret, B. Cauli, M. Guille, A. Rancillac, J. Rossier. Chem. Phys. Chem. **7**, 181 (2006).
9. A. Rancillac, M. Guille, X.-K. Tong, H. Geoffroy, E. Hamel, C. Amatore, S. Arbault, J. Rossier, B. Cauli. J. Neuroscience **26**, 6997 (2006).
10. V.L. Pogrebnaya, A.P. Usov, A.V. Nesterenko, P.I. Bez'yazychnyi. J. Appl. Chem. USSR **48**, 954 (1975).
11. A. Denicola, J.M. Souza, R. Radi, E. Lissi. Arch. Biochem. Biophys. **328(1)**, 208 (1996).
12. C. Amatore, A. Oleinick, I. Svir. J. Electroanal. Chem. **553**, 49 (2003).
13. A.N. Tikhonov, A.A. Samarskii. *Equations of mathematical physics* (Nauka, Moscow, 1966) [in Russian].
14. M. Abramowitz, I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions* (National Bureau of Standards, Washington, 1972).
15. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing. 2nd ed.* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1614–1618

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 543.42.062+547.633.6

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОННОЙ И ЦВИТТЕР-ИОННОЙ ФОРМ МЕТИЛОРАНЖА МЕЖДУ ДИСПЕРСНОЙ ПСЕВДОФАЗОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ И НЕПРЕРЫВНОЙ ВОДНОЙ ФАЗОЙ

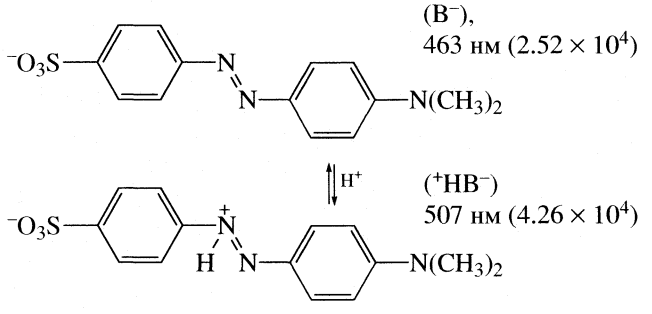
© 2008 г. Е. М. Никифорова, Е. Ю. Брылева, Н. О. Мчедлов-Петросян

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

E-mail: mchedlov@univer.kharkov.ua

Предложена методика определения констант распределения красителя метилоранжа между водой и каплями прямых микроэмульсий (N-цетилпиридиний хлорид + пентанол-1 + бензол в воде), позволяющая избежать осложнений, связанных с образованием малорастворимых солей и предмицеллярных ассоциатов. В рамках псевдофазной модели равновесий константы распределения желтой моноанионной и красной цвиттер-ионной форм метилоранжа между микрокаплями и непрерывной фазой при ионной силе 0.2 моль/л (NaCl + HCl) определены путем анализа зависимости "кажущейся" константы ионизации индикатора от объемной доли дисперсной псевдофазы. В молярной шкале концентрационные значения найдены равными: $P^{\otimes}_{B^-} = (2.53 \pm 0.08) \times 10^5$; $P^{\otimes}_{{}^+HB^-} = (1.7 \pm 0.4) \times 10^2$.

Стандартный кислотно-основный [1–3] и сольватохромный [4, 5] индикаторный краситель метилоранж широко используется в различных областях физической, коллоидной и аналитической химии в сочетании с катионными ПАВ. Метилоранж часто применяется для исследования мицеллярных растворов катионных ПАВ и родственных систем [5–18]. Кислотно-основное равновесие метилоранжа и значения длин волн максимумов в водных растворах представлены ниже (цифры в скобках – коэффициенты молярного поглощения (ε), л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ [6, 13]):



По данным [19], значения ε несколько выше, особенно для протонированной формы. Желтая форма B^- проявляет заметную сольватохромию; при переходе от воды к органическому микроокружению полоса 462–463 нм смещается в коротковолновую область [4, 5, 10]. Спектр красной цвиттерионной формы $^+HB^-$ сравнительно мало изменяется при варьировании растворителя [10].

Анион B^- образует в воде с органическими катионами (в том числе дифильными) ассоциаты, экстрагируемые органическими растворителями. Имеются данные об электролитической диссоциации соли метилоранжа с н-додецилтриметиламмонием в водно-диоксановой смеси [20]. В то время как анион B^- метилоранжа, судя по электронным [5–8, 10, 12, 13] и рамановским [9] спектрам, сильно взаимодействует с катионными ПАВ, выводы относительно характера подобного взаимодействия для цвиттер-иона $^+HB^-$ сделать трудно.

Другим источником информации о взаимодействии красителя с катионными ПАВ является сдвиг значения pK_a красной формы $^+HB^-$ по сравнению с водным раствором. Значение pK_a в воде (pK_a^w) составляет по различным данным 3.46 [3], 3.45 [21], 3.41 [22], 3.38 [23], 3.42 [10]. Особенностью данного индикатора является незначительное изменение значения pK_a^w при увеличении ионной силы [1]. При переходе от водного раствора к мицеллярным растворам цетилтриметиламмоний бромида значение pK_a снижается на 2.4–2.7 единиц [10, 11, 14, 15]. Аналогичный сдвиг в золь–гель-системах, допированных тем же ПАВ, составил 2.9 [16], а в полимерных пленках Ленгмюра–Блоджетт, модифицированных *н*-октадецилдиметиламмонием, значение pK_a^a ниже pK_a^w на 0.85 единицы [14]. Снижение значения pK_a этилоранжа на ≈3 единицы отмечено при адсорбции на положительно заряженной твердой поверхности Separon HEMA Q Bio 1000, используемой в ВЭЖХ [24]. В микроэмульсии на основе N-цетилпиридиний хло-

рида (ЦПХ) равновесие смещено в кислую область pH на 3.3 единицы [25]. В то же время имеется информация о еще гораздо бóльших изменениях константы ионизации метилоранжа в присутствии иона *н*-октадецилтриметиламмония [6]; в этой же работе доказано существование субмицеллярных структур при концентрации ПАВ менее 10^{-6} моль/л.

Важнейшая характеристика любого реагента в организованных растворах – это константа его связывания псевдофазой. Но именно в случае метилоранжа и катионных ПАВ эту характеристику трудно оценить количественно вследствие образования малорастворимых электронейтральных ионных ассоциатов, предмицеллярных ассоциатов (ПАВ + краситель) и смешанных мицелл в области концентраций ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [6–9, 13, 17, 18]. Главный признак таких взаимодействий – появление полосы так называемых H-агрегатов (параллельных димеров) красителя при 368–370 нм [7, 8, 13, 17, 18]. Поэтому оценка констант связывания либо констант распределения между водой и мицеллами как из спектров, так и из зависимости кажущегося значения pK_a^a от концентрации ПАВ затруднительна: мешает слишком сильное взаимодействие анионной формы с катионными ПАВ, проявляющееся еще до образования в растворе гомомицелл ПАВ.

Поэтому мы исследовали распределение метилоранжа в системе на основе катионного ПАВ, используя микроэмульсию ЦПХ + пентанол–1 + бензол с мольным соотношением компонентов 1 : 4 : 1. Особенность этой системы заключается в том, что даже при малых концентрациях органической фазы имеются микрокапли, которые связывают краситель, препятствуя образованию осадков или H-агрегатов. Сдвиг кислотно-основного равновесия под действием мицеллярных растворов катионных ПАВ в сторону B^- может быть использован для оценки констант распределения обеих форм индикатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения так называемой кажущейся константы ионизации K_a^a определяли в микроэмульсиях при различных содержаниях дисперсной фазы спектрофотометрическим методом. Квадратными скобками обозначены концентрации в молях на литр всего раствора:

$$pK_a^a = pH_w + \lg\frac{[^+HB^-]}{[B^-]}. \qquad (1)$$

Рабочие растворы готовили разбавлением исходной микроэмульсии, которую приготавливали смешением 3.69 г ЦПХ с 5.2 мл пентанола–1 с последующим добавлением 0.97 мл бензола и 12.2 мл воды. При приготовлении рабочих растворов расчет объемной доли органической фазы φ проводили с учетом количества воды, содержавшейся в исходной микроэмульсии.

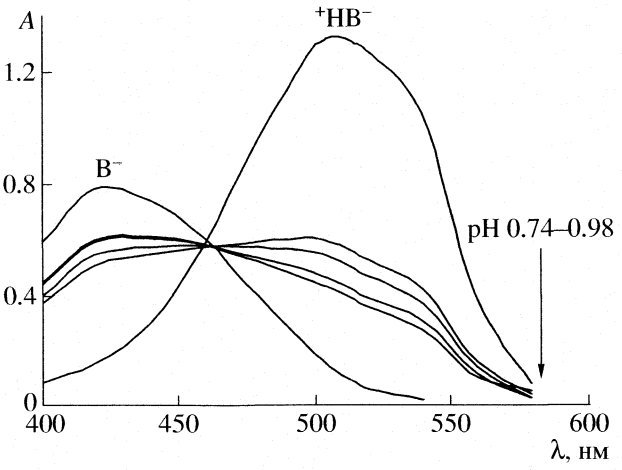


Рис. 1. Спектры поглощения метилового оранжевого (8.90×10^{-6} моль/л) в микроэмульсии на основе ЦПХ при объемном содержании органической фазы φ = = 0.44%. Спектр аниона B^- измерен при pH 8.0–9.7, а цвиттер-иона $^+HB^-$ – в 2 моль/л растворе HCl.

Значения pH водной фазы pH_w варьировали растворами HCl и определяли при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом (жидкостное соединение: водный раствор KCl, 1 моль/л), которую градуировали по водным стандартам (pH 1.68 и 4.01 при 25°C). Спектры поглощения измеряли на приборе СФ–46. Равновесия исследованы при постоянной ионной силе I = 0.2 моль/л, создаваемой добавками NaCl.

Максимум полосы аниона резко сдвигается при переходе от воды к микроэмульсии с φ = 0.03 %, а затем плавно смещается от 440 к 420 нм при увеличении φ до 1.3 %, что в целом согласуется с данными для этого иона в мицеллах катионных ПАВ и подобным им структурах [6–8, 10, 13]. Максимум красной формы при всех значениях φ остается при 510 нм. Типичные спектры поглощения красителя в микроэмульсии представлены на рис. 1. В качестве аналитических использованы длины волн в области 510–515 нм. При измерении спектра красной формы в концентрированных растворах HCl ионная сила по необходимости значительно превышала 0.2 моль/л и составляла 2 моль/л, что проявляется в небольшом отклонении спектра от изосбестической точки. Результаты определения pK_a^a представлены в таблице.

В опытах с коллоидным кремнеземом (рис. 2) использовали те же практически монодисперсные наночастицы SiO_2, что и в предыдущем исследовании [26]; их диаметр составлял 40 ± 5 нм

Значение показателя кажущейся константы ионизации метилоранжа как функция объемной доли органической фазы микроэмульсии при I = 0.2 моль/л, 25°C

φ, %	pK_a^a	pK_a^{ac}
0	3.31 ± 0.02	–
0.03	1.45 ± 0.03	0.15
0.07	1.05 ± 0.02	0.08
0.10	1.00 ± 0.03	0.17
0.15	0.86 ± 0.03	0.17
0.20	0.71 ± 0.03	0.12
0.25	0.69 ± 0.01	0.17
0.30	0.58 ± 0.01	0.11
0.44	0.51 ± 0.01	0.15
0.90	0.45 ± 0.04	0.24
1.30	0.28 ± 0.02	0.12
	Среднее	0.15 ± 0.02

по данным электронной просвечивающей микроскопии (в высушенном состоянии) и 74.0 ± 0.3 нм по данным динамического рассеяния света в растворах [26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предположении о применимости псевдофазной модели [10, 11, 27] равновесие распределения i-й молекулы (иона) с зарядом z_i между объемной (непрерывной), т.е. водной, фазой и псевдофазой (микрофазой), образованной каплями микроэмульсий, описывается константой распределения P_i:

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{n_i^m V_w f_i^m}{n_i^w V_m f_i^w} = \gamma_i^{-1} \exp\left(-\frac{z_i \Psi F}{RT}\right), \qquad (2)$$

где a_i^m и a_i^w – активности соответственно в псевдофазе и в водной фазе, n_i^m и n_i^w – число молей в обеих фазах, V_m и V_w – объемы дисперсной и непрерывной фаз, γ_i – коэффициент активности переноса соответствующего иона (молекулы) из воды в псевдофазу, Ψ – электростатический потенциал в области локализации распределяющихся ионов (в качестве которой в случае кислотно-основных индикаторов наиболее вероятной считается область Штерна), F – число Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. В случае микроэмульсий уравнение, связывающее кажущуюся константу ионизации со значением pK_a^w при данной ионной силе ($pK_a^{w\otimes}$) константами распределения сопряженных форм и объемами фаз, имеет следующий вид [25]:

$$pK_a^a = pK_a^{w\otimes} + \lg \frac{1 + P^{\otimes}_{{}^+HB^-} V_w^{-1} V_m}{1 + P^{\otimes}_{B^-} V_w^{-1} V_m}. \qquad (3)$$

Здесь $P^{\otimes}_{B^-}$ и $P^{\otimes}_{{}^+HB^-}$ – концентрационные константы, равные соответственно $P_{B^-} f^w_{B^-}/f^m_{B^-}$ и $P_{{}^+HB^-} f^w_{{}^+HB^-}/f^m_{{}^+HB^-}$. Для расчета констант распределения по методу наименьших квадратов уравнение (3) линеаризовали:

$$\frac{V_w}{V_m}(1-\theta) = P^{\otimes}_{B^-}\theta - P^{\otimes}_{{}^+HB^-}. \qquad (4)$$

Здесь $\theta = 10^{pK_a^a - pK_a^{w\otimes}}$, $pK_a^{w\otimes} = 3.31 \pm 0.02$. В результате получены следующие значения (в шкале концентраций моль/л):

$$P^{\otimes}_{B^-} = (2.53 \pm 0.08) \times 10^5,$$

$$P^{\otimes}_{{}^+HB^-} = (1.7 \pm 0.4) \times 10^2, \quad n = 10, \quad r = 0.996.$$

Сходные результаты получаются при использовании значения $pK_a^w = 3.46$ [3]: $P^{\otimes}_{B^-} = (4.0 \pm 0.3) \times \times 10^5$; $P^{\otimes}_{{}^+HB^-} = (2.2 \pm 0.6) \times 10^2$ (n = 10, r = 0.984) и $pK_a^w = 3.40$ [10, 23]: $P^{\otimes}_{B^-} = (3.1 \pm 0.1) \times 10^5$; $P^{\otimes}_{{}^+HB^-} = (1.7 \pm 0.4) \times 10^2$ (n = 10, r = 0.984).

Таким образом, модель межфазного распределения адекватно описывает зависимость pK_a^a от φ.

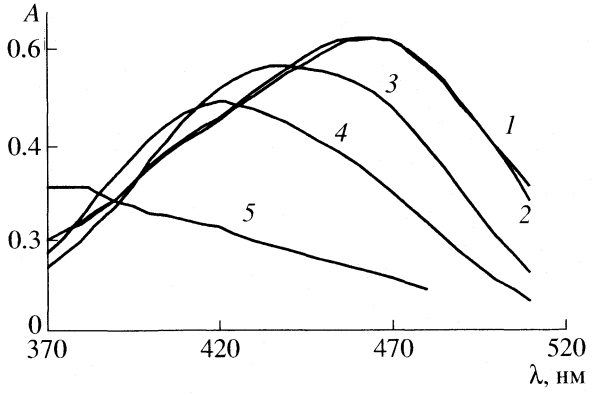


Рис. 2. Спектры поглощения метилового оранжевого (4.44×10^{-6} моль/л) в воде (*1*), в присутствии наночастиц SiO_2 (*2*), в 0.01 моль/л мицеллярном растворе ЦПХ (*3*), в системе, содержащей 0.35 г/л SiO_2 и $3 \times \times 10^{-4}$ моль/л ЦПХ (*4*), в 3×10^{-4} моль/л растворе ЦПХ (*5*); pH 6.5.

Менее удачными оказались попытки оценить значение $P^{\otimes}_{B^-}$ на основании только изменений спектров поглощения этой формы.

Различие констант связывания моноанионной формы B^- и цвиттер-иона $^+HB^-$ более чем на три порядка, безусловно, не может объясняться лишь электростатическим фактором. В самом деле, оценки Ψ для микроэмульсии данного типа, сделанные на основании сдвига положения кислотно-основных равновесий N,N'-ди-*н*-октадецилродамина [27], *н*-децилфлуоресцеина [25], а также других индикаторов, приводят к значению ≈100 мВ при 0.05 М концентрации Cl^-. Поскольку в исследуемом случае $[Cl^-] = 0.20$ моль/л, то экранирование поверхностного заряда должно, судя по характеру солевых эффектов в микроэмульсиях и мицеллярных растворах [10, 25, 27], снизить значение Ψ на 20–30 мВ. Отсюда нетрудно показать, что отношение $\gamma_{B^-}/\gamma_{^+HB^-}$ близко к 0.01. Такое значение коэффициентов активности переноса может быть обусловлено повышенной гидрофильностью полярной частицы $^+HB^-$, несущей два заряда. Этот вывод согласуется с тем фактом, что константа связывания цвиттер-иона $^+HB^-$ полостью β-циклодекстрина на порядок меньше соответствующей константы для аниона B^- [28].

Другое объяснение заключается в возможном специфическом взаимодействии аниона B^- с катионной группировкой ПАВ. При выбранном нами способе описания равновесий эти эффекты автоматически учитываются значением γ_{B^-}.

Располагая значениями P_i, можно оценить значение pK_a^a в условиях полного связывания, обозначаемое нами через pK_a^{ac} (верхний индекс "c" обозначает complete):

$$pK_a^{ac} = pK_a^{w\otimes} + \lg P^{\otimes}_{^+HB^-} - \lg P^{\otimes}_{B^-}. \qquad (5)$$

Оцененное таким образом с использованием концентрационных констант распределения значение pK_a^{ac} равно 0.14. Такой же результат получается при усреднении значений pK_a^{ac}, рассчитанных для каждого значения φ по уравнению [25] (табл. 1):

$$pK_a^{ac} = pK_a^a + \lg \frac{1 + (P^{\otimes}_{B^-})^{-1} V_m^{-1} V_w}{1 + (P^{\otimes}_{^+HB^-})^{-1} V_m^{-1} V_w}. \qquad (6)$$

Помимо использования капель микроэмульсии существуют и другие способы избежать образования упомянутых Н-агрегатов метилоранжа. Так, при наличии в растворе наночастиц кремнезема со средним диаметром 40 нм, покрытых слоем ЦПХ, полоса в области 370 нм не наблюдается, в отличие от водных растворов ЦПХ в области концентраций ниже ККМ (0.001 моль/л). При этом сравнение с данными [26] показывает, что возможное различие в структуре слоев, образованных на поверхности SiO_2 катионами цетилтриметиламмония и цетилпиридиния [29], не отражается на спектрах связанной формы B^-.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лайтинен Г.* Химический анализ. Пер. с англ. М.: Химия, 1966. 656 с.
2. *Бейтс Р.* Определение pH. Пер. с англ. Л.: Химия, 1972. 400 с.
3. *Бишоп Э. Индикаторы.* Т. 1. Пер. с англ. под ред. И.Н. Марова. М.: Мир, 1976. 496 с.
4. *Reeves R.L., Kaiser S., Maggio M.S. et al.* // Canad. J. Chem. 1973. V. 57. P. 628.
5. *Mitsuishi M., Furukawa M., Ishii N.* // J. Soc. Fiber Sci. Technol. Japan. 1976. V. 32. № 9. P. 44.
6. *Hiskey C.F., Downey T.A.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 10. P. 835.
7. *Quadrifoglio F., Crescenzi V.* // J. Colloid Int. Sci. 1971. V. 35. № 3. P. 447.
8. *Ривс Р.Л., Харкавей Ш.А.* // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. / Под ред. К. Миттел. Пер. с англ. под ред. В. Н. Измайловой. М.: Мир, 1980. 499 с.
9. *Lee H., Machida K., Kuwae A., Harada I.* // J. Raman Spectr. 1983. V. 14. № 2. P. 126.
10. *Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1989. V. 85. № 3. P. 561.
11. *Мчедлов-Петросян Н. О., Логинова Л. П., Клещевникова В. Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1649.
12. *Gehlen M.H., Fereira M., Neumann M.G.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1995. V. 87. P. 55.
13. *Dutta R. K., Bhat S. N.* // Colloids Surf. A. 1996. V. 106. P.127.
14. *Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т. Д.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1292.
15. *Куличенко С. А., Сухан В. В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 1. С. 23.
16. *Rottman C., Grader G., De Hazan Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 37. P. 8533.
17. *Buwalda R.T., Jonker J.M., Engberts J.B.F.N.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 4. P. 1083.
18. *Buwalda R.T., Engberts J.B.F.N.* // Ibid. 2001. V. 17. № 4. P. 1054.
19. *Пальчевский В. В., Захарьевский М. С., Кальварская Т. М.* // Вестн. ЛГУ. 1962. № 16. С. 125.

20. *Mitsuishi M., Yamaguchi Y., Isi N.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51 № 2. P. 453.

21. *Guss L.S., Kolthoff I.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 2. P. 249.

22. *Jannakoudaris D., Theodoridou E., Moumtzis L.* // Chimika Chronika. New Seroes. 1981. V. 10. P. 143.

23. *De Ligny C.L., Loriaux H., Ruiter A.* // Rec. Trav. Chim. 1961. V. 80. P. 725.

24. *Wang H., Callahan P. M.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 828. P. 121.

25. *Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Саламанова Н.В., Алексеева В.И., Саввина Л. П.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1140.

26. *Bryleva E.Yu., Vodolazkaya N.A., Mchedlov–Petrossyan N.O. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. № 2. P. 712.

27. *Mchedlov–Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Yakubovskaya A.G. et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2007. V. 20. P. 332.

28. *Broser W., Lautsch W.* // Z. Naturforschg. 1953. B. 8b. H. 12. S. 711.

29. *Goloub T. P., Koopal L. K., Bijsterbosch B. H., Sidorova M. P.* // Langmuir 1996. V. 12. № 13. P. 3188.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1619–1623

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 532.6

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2008 г. В. А. Тертых, К. В. Каток, В. В. Янишпольский

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев
E-mail: tertykh@public.ua.net

Кремнеземы с нанесенным слоем гидридполисилоксана использованы для получения in situ наночастиц золота восстановлением ионов металла из раствора золотохлористоводородной кислоты. Рентгенофазовый анализ, трансмиссионная электронная микроскопия, УФ-, ИК- и лазерная корреляционная спектроскопия применены для характеризации полученных металлосодержащих кремнеземов.

Наночастицы золота с успехом используются в наномасштабной оптоэлектронике, биологии, медицине, они проявляют также и повышенную каталитическую активность [1–3]. Однако использование металлических наноструктур усложняется вследствие метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Это связывают с увеличением удельной поверхности при уменьшении размеров частиц до нанометровых, что приводит к росту их химической активности и усилению процессов агрегации [4]. Для уменьшения агрегации наночастиц наиболее часто применяют подходы, связанные с получением нанокомпозитных материалов путем синтеза наночастиц металла непосредственно на поверхности носителя или осуществляют инкорпорацию таких частиц в объем химически инертной матрицы.

Значительный интерес для контролируемого синтеза нанокластеров металлов представляет использование химически модифицированных кремнеземов с иммобилизованными реагентами, которые обладают выраженными восстановительными свойствами. В частности, в работах [5–7] впервые были исследованы восстановительные свойства кремнийгидридних групп по отношению к металлам, которые стоят в ряду напряжений за водородом. При закреплении групп ≡SiH на поверхности кремнезема образование кластеров золота следует ожидать в непосредственной близости к центрам поверхности, которые обладают восстановительными свойствами. Однако практически не исследовано, какие именно частицы при этом образуются, их морфология и свойства. На современном этапе с использованием рентгенофазового анализа, лазерной корреляционной спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии и других методов можно исследовать строение, свойства и морфологию образующихся наночастиц металлов с более благоприятных позиций. В данной работе гидридсодержащие кремнеземы использованы для синтеза металлосодержащих композитов и исследовано влияние изменения концентрации исходной соли золота и времени восстановления на размеры частиц, которые при этом образуются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц золота в поверхностном слое кремнезема. Использовали кремнезем, несущий в привитом модифицирующем слое кремний-гидридные группы. С этой целью на поверхности пирогенного кремнезема (аэросил А-300) формировали слой гидридполисилоксана (образец А-300-Н). Модифицирование кремнезема проводили в безводных условиях по следующей методике: к 6.25 мл (108.34 ммоль) ледяной уксусной кислоты добавляли 10 мл (54.17 ммоль) триэтоксисилана $HSi(OC_2H_5)_3$ и перемешивали. Потом к 1 г кремнезема добавляли 10.8 мл смеси кислоты и триэтоксисилана и после 1 ч пропитки полученную суспензию нагревали в термостате в течение 2 ч при 90°С. Образцы модифицированных кремнеземов сушили на воздухе при 80°С на протяжении 1 ч, после чего прогревали 2 ч при 150°С в сушильном шкафу.

Процесс восстановления золота осуществляли следующим образом: к 1 г модифицированного кремнезема А-300-Н добавляли 10 мл раствора (11.25 ммоль/л) золотохлористоводородной кислоты $HAuCl_4$. Раствор оставляли на 24 ч при 17°С, пока все частицы кремнезема не приобретали розовый цвет. После этого образцы промывали 30 мл 0.1 н. HCl до полного удаления непрореагировавшей кислоты. Затем полученные образцы кремнеземов с восстановленными частицами золота (А-300-Au) сушили при 150°С в сушильном шкафу в течение 2 ч.

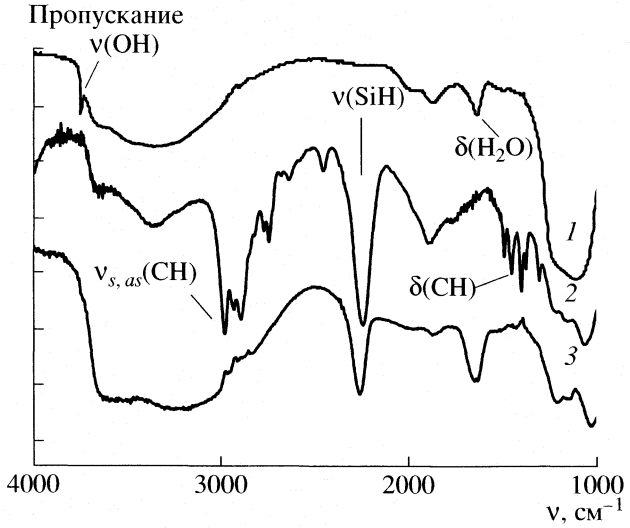


Рис. 1. ИК-спектры исходного аэросила А-300 (*1*), после модифицирования поверхности триэтоксисиланом – образец А-300-Н (*2*) и последующего контакта с раствором $HAuCl_4$ – образец А-300-Au (*3*).

Наличие на поверхности кремнезема закрепленных кремнийгидридных групп было подтверждено ИК-спектральными данными. ИК-спектры образцов кремнезема регистрировали на однолучевом ИК-спектрофотометре с фурье-преобразованием (Thermo Nicolet Nexus FTIR, Германия). Для этого исследуемые образцы смешивали со свежеприготовленным KBr с соотношением компонентов 1 : 20. Размер частиц восстановленного золота определяли с помощью дифрактограмм (ДРОН-4-07, Россия, CuK_α-излучение), трансмиссионного электронного микроскопа (JEM 100CXII, Япония) и оптических спектров (спектрофотометр Specord M-40, Carl Zeiss, Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектральные исследования. После модифицирования пирогенного кремнезема триэтоксисиланом (образец А-300-Н) в ИК-спектрах (рис. 1) обнаруживается интенсивная полоса с максимумом поглощения при 2240 $см^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям связей Si–H в поверхностных химических соединениях.

Широкая полоса поглощения в области 3300–3800 $см^{-1}$ указывает на наличие в поверхностном слое образца адсорбированной воды и возмущенных ≡SiOH-групп. В ИК-спектрах химически модифицированного аэросила А-300-Н полоса поглощения 3750 $см^{-1}$ валентных колебаний групп O–H в свободных силанольных группах поверхности практически не проявляется. Наблюдаются также интенсивные полосы поглощения 1390 и 2976 $см^{-1}$, относящиеся соответственно к деформационным и валентным колебаниям C–H в метильных и метиленовых группах поверхностных химических соединений. После контакта модифицированного кремнезема с раствором золотохлористоводородной кислоты и восстановления наночастиц золота в поверхностном слое кремнеземных матриц в ИК-спектрах наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения 2240 $см^{-1}$, относящейся к ≡SiH-группам, и появляется полоса поглощения силанольных групп.

Кремнийгидридные группы полисилоксана, закрепленного на поверхности кремнезема, обладают, как уже отмечалось, выраженными восстановительными свойствами. В частности, по данным [5] гидридполисилоксан восстанавливает соли ртути и золота. В работе [6] наблюдали восстановление солей серебра и палладия до соответствующих металлов и аниона MnO_4^- до MnO_2. Авторы [7] показали, что катионы металлов по их способности восстанавливаться на поверхности гидридполисилоксана в основном располагаются в порядке, сходном с рядом напряжений. Так, в случае солей K, Na, Zn, Co восстановления металлов не происходит, для солей Ni, Pb, Cu наблюдается выраженное восстановление металлов, которое прекращается при подкислении растворов. Для солей Pd, Pt, Ag, Hg восстановление до металлов было отмечено даже в сильнокислых растворах. Предполагается, что восстановление, например, соли серебра осуществляется в соответствии с общей схемой:

$$\equiv SiH + Ag^+ + H_2O \longrightarrow \equiv SiOH + Ag^0 + 2H^+.$$

В результате взаимодействия растворов золотохлористоводородной кислоты с модифицированными кремнеземами, содержащими ≡Si–H-группы в поверхностном слое, при комнатной температуре уже после одного часа контакта образцы окрашиваются в светло-розовый цвет. Впоследствии при взаимодействии в течение суток кремнеземные матрицы окрашиваются в кирпичный темно-красный цвет.

Восстановительные свойства модифицированных триэтоксисиланом кремнеземов, безусловно, связаны со свойствами связей Si–H в поверхностных химических соединениях. При рассмотрении возможного механизма восстановления ионов металлов следует учесть, что на атоме кремния в связи кремний–водород сосредоточен определенный положительный заряд (+δ), в то время как на связанном с ним атоме водорода – соответствующий отрицательный заряд (–δ). Наличие положительного заряда на атоме кремния групп ≡Si–H и предопределяет то обстоятельство, что такие атомы Si легче подвержены гидролизу и атаке другими нуклеофильными реагентами. При нуклеофильной атаке атома кремния групп ≡Si–H молекулой воды, особенно энергично протекаю-

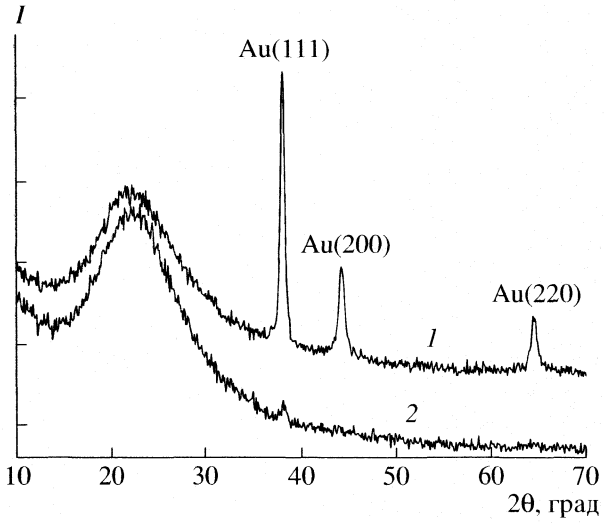


Рис. 2. Спектры дифракции рентгеновских лучей в дальнеугловой области модифицированного пирогенного кремнезема после контакта с раствором $HAuCl_4$ с концентрацией: *1* – 11.25, *2* – 0.41 ммоль/л.

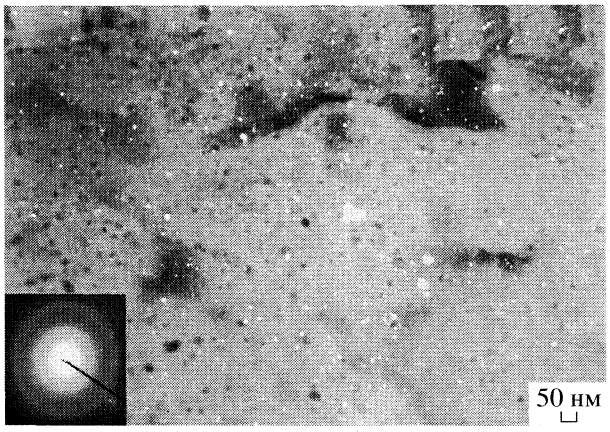


Рис. 3. ТЭМ-снимок наночастиц золота, образовавшихся в поверхностном слое химически модифицированного пирогенного кремнезема после контакта с $HAuCl_4$.

щей в щелочных растворах в присутствии ионов OH^-, происходит выделение водорода, возможно, образующегося в результате взаимодействия протона молекулы воды и атома водорода $H^{-\delta}$ групп ≡Si–H. Поскольку кремний обладает меньшим (0.6 эВ) сродством к электрону, чем водород (0.76 эВ), полагают, что водород в связи ≡Si–H способен отщепляться в виде гидрид-иона [8]. Восстановительные свойства водорода в момент выделения, по-видимому, и определяют осаждение на поверхности гидридкремнеземов металлов, стоящих в ряду напряжений после водорода.

Рентгенофазовый анализ нанесенных на кремнеземы наночастиц золота. Размеры образующихся частиц золота определяли с помощью рентгенофазового анализа. Были записаны спектры дифракции рентгеновских лучей в дальнеугловой области (10–80°) для образцов А-300-Au. На дифрактограммах полученных образцов (рис. 2) проявляются рефлексы (111), (200) и (220), типичные для кубической гранецентрованной решетки золота. Средний размер кристаллитов определяли по уширению наиболее интенсивной и отдельно размещенной линии (111) по методике для поликристалличных твердых тел [9] согласно уравнению Шеррера:

$$D = 0.9\lambda/B\cos\theta,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – брегговский угол, B – уширение пика.

Трансмиссионная электронная микроскопия. Данные электронно-микроскопических исследований (рис. 3) подтверждают образование наночастиц золота после контакта модифицированных кремнеземов с раствором $HAuCl_4$. Вставка на рис. 3 – выбранная область электронной дифракции, подтверждающая присутствие металлического золота.

УФ-спектральные исследования. Для измерения спектров поглощения коллоидного золота 30 мг образца А-300-Au растворяли в 5 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Спектры частиц золота, находящихся в растворе после растворения кремнезема (рис. 4), характеризуются интенсивным поглощением в области длин волн 540–560 нм, отвечающим плазмонному пику золота. Это свидетель-

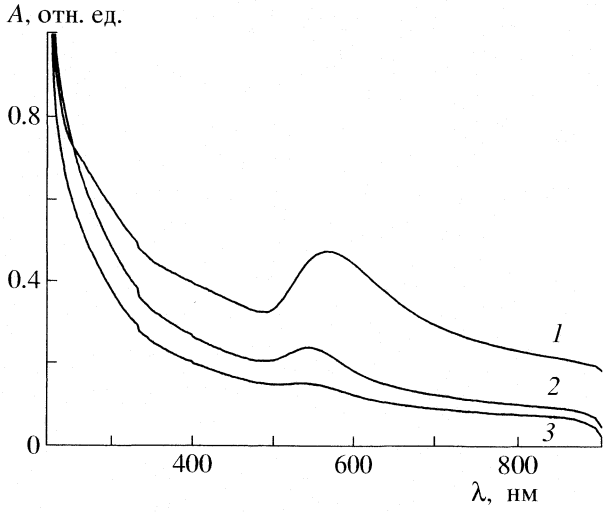


Рис. 4. Спектры поглощения коллоидного золота, полученного вследствие растворения образцов А-300-Н после контакта с раствором $HAuCl_4$ с концентрацией: *1* – 11.25, *2* – 0.41, *3* – 0.139 ммоль/л.

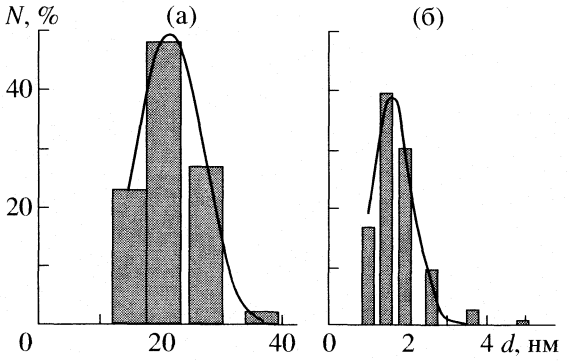


Рис. 5. Распределение по размерам частиц коллоидного золота, находящегося в растворе после растворения носителя, для образцов А-300-Н, которые контактировали с растворами $HAuCl_4$ с концентрацией 11.25 (а) и 0.41 ммоль/л (б); N и d – количество и диаметр частиц.

ствует о том, что ионы $AuCl_4^-$ полностью восстановились до наночастиц золота в поверхностном слое кремнеземных матриц с привитыми кремнийгидридными группами.

В зависимости от начальной концентрации $HAuCl_4$ в растворе удается регулировать размеры образующихся на поверхности модифицированных кремнеземов наночастиц восстановленного металла, что сопровождается изменениями в цвете образцов, четко регистрируемыми визуально. Действительно, при постепенном уменьшении концентрации исходного раствора $HAuCl_4$ от 11.25 до 1.25 ммоль/л размеры образовавшихся после растворения носителя наночастиц золота по данным лазерной корреляционной спектроскопии падают от 30 до 20 нм [10]. При уменьшении концентрации исходного раствора $HAuCl_4$ наблюдается изменение цвета матрицы с кирпичного темно-красного до приглушенного кирпично-красного, что, по-видимому, обусловлено формированием частиц золота меньших размеров.

При восстановлении золота в поверхностном слое модифицированного аэросила с кремнийгидридными группами было отмечено, что при постепенном уменьшении концентрации $HAuCl_4$ от 11.25 до 0.41 ммоль/л (в ~27 раз) наблюдается резкое уширение и уменьшение интенсивности поверхностного плазмонного поглощения при 545 нм (рис. 4). Методом рентгеноструктурного анализа размер образовавшихся наночастиц золота определить не удается ввиду низкой интенсивности рефлексов на дифрактограммах. По данным же метода лазерной корреляционной спектроскопии (рис. 5) после растворения носителя в растворе регистрируются наночастицы золота со средним диаметром ~2.5 нм. При дальнейшем уменьшении концентрации исходного раствора $HAuCl_4$ до 0.139 ммоль/л (в 81 раз) полоса плазмонного резонанса практически не проявляется, а определение размеров образовавшихся частиц использованными методами не представляется возможным, хотя интенсивность окраски золей изменяется.

При уменьшении времени контакта модифицированного кремнезема с $HAuCl_4$ наблюдается формирование наночастиц золота меньших размеров, что сопровождается изменением цвета золотосодержащей кремнеземной матрицы с кирпичного темно-красного до более приглушенного кирпично-красного и к розовому. Это сопровождается батохромным сдвигом полосы поверхностного плазмонного поглощения и опусканием длинноволнового крыла спектра. При уменьшении времени восстановления происходит формирование наночастиц золота, размер которых уменьшается от 37 до 25 нм [11].

Полученные золотосодержащие кремнеземы, которые содержат 2 мас. % Au, продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакции окисления водорода молекулярным кислородом [12].

Таким образом, показана возможность получения нанесенных частиц благородных металлов при контакте золотохлористоводородной кислоты с поверхностью химически модифицированных кремнеземов, содержащих кремнийгидридные группы. Процесс восстановления обусловлен свойствами связи ≡Si–H, сопровождается ее гидролизом и образованием на поверхности частиц высокодисперсного металла. В зависимости от концентрации $HAuCl_4$ в растворе можно в определенных пределах регулировать размеры образующихся наночастиц металла, что сопровождается изменениями в цвете образцов, наблюдаемыми визуально и регистрируемыми спектральным методом. По данным рентгеновской дифракции, трансмиссионной электронной микроскопии и лазерной корреляционной спектроскопии размеры образующихся частиц золота в поверхностном слое модифицированного пирогенного кремнезема составляют 25–2.5 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corma A., Concepción P., Domínguez I. et al.* // J. Catal. 2007. V. 251. № 1. P. 39.
2. *Yu J.-J., Lu S., Li J.-W. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2007. V. 11. № 9. P. 1211.
3. *Tsung C.-K., Hong W.B., Shi Q.H. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. № 17. P. 2225.
4. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
5. *Muller R.* // Chem. Technik. 1950. V. 2. № 1. P. 7.
6. *Wagner G.H, Pines A.N.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. № 2. P. 321.

7. *Будкевич Г.Б., Слинякова И.Б., Неймарк И.Е.* // Коллоидн. журн. 1966. Т. 28. № 1. С. 21.
8. *Воронков М.Г., Пухначевич В.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. №5. С. 1056.
9. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 604 с.
10. *Katok K.V., Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V.* // NATO Science. Series II. Mathematics, Physics and Chemistry "Metathesis Chemistry From Nanostructure Design to Synthesis of Advanced Materials" / Ed. by Y. Imamoglu, V. Dragutan. N.Y. etc.: Springer, 2007. V. 243. P. 471.
11. *Тертых В.А., Яншпольский В.В., Каток К.В., Березовская И.С.* // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур: Сб. тр. / Под. ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. К.: Наукова думка, 2007. Т. 1. С. 366.
12. *Katok K.V., Yanishpolskii V.V., Tertykh V.A.* // Intern. Conf. "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials". Kharkiv. Ukraine, 2007. P. 80.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1624–1628

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 532.6

МЕЗОПОРИСТЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ: КОНТРОЛЬ МОРФОЛОГИИ И ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ В ПОРАХ СИЛИКАГЕЛЯ

© 2008 г. И. С. Березовская, В. В. Янишпольский, В. А. Тертых

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев
E-mail: tertykh@public.ua.net

Изучено влияние pH среды, природы спирта и концентрации исходных компонентов мицеллярных растворов на структурно-адсорбционные характеристики упорядоченных мезопористых кремнеземов со сферической морфологией частиц. Исследованы также особенности протекания темплатного синтеза мезопористых кремнеземов в более крупных порах силикагеля. Синтезированные кремнеземы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Использование супрамолекулярных мицеллярных темплатов для получения однородно-мезопористых периодических материалов типа M41S не без оснований относят к одному из наиболее важных открытий в области синтеза адсорбентов и носителей катализаторов. Возможности такого подхода к контролируемому дизайну структуры материалов с разной химической природой и нанометровой шкалой периодичности исследуются с целью их потенциального использования в катализе, адсорбции, фотонике, сенсорных технологиях, акустике [1, 2]. На современном этапе основными направлениями в области темплатного синтеза является контроль пористой структуры, а также регулирование морфологии и размеров частиц на макроскопическом уровне [3–5].

В данной работе исследованы оптимальные условия синтеза упорядоченных мезопористых кремнеземов со сферической формой частиц, а также представлен подход к улучшению механических свойств нанопористых материалов посредством проведения темплатного синтеза мезопористых матриц в порах кремнеземов с более прочной структурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мезопористых кремнеземов со сферической морфологией частиц. Синтезы проводили в спиртово-аммиачной среде модифицированным методом Штобера [6] при использовании тетраэтоксисилана (ТЭОС) как прекурсора кремнезема и цетилтриметиламмоний бромида (CTAB) в качестве супрамолекулярного темплата при разных мольных соотношениях CTAB/ТЭОС в изопропаноле и этаноле. Состав компонентов смеси может быть выражен следующим мольным соотношением 1ТЭОС : xCTAB : $11NH_3$: $144H_2O$: 58ROH, где x = 0.1, 0.2 и 0.3. Синтез в кислой среде проводили при использовании ТЭОС, CTAB и раствора соляной кислоты при мольном соотношении реагентов 0.1ТЭОС : 0.1CTAB : 0.45HCl : $100H_2O$.

Синтез мезопористых кремнеземов в нанореакторах на основе крупных пор силикагеля. Синтез осуществляли поэтапным введением мицеллярных растворов CTAB и ТЭОС в объем пор исходной матрицы с удельной поверхностью 115 $м^2/г$ и средним диаметром пор 24 нм. Мицеллярные растворы с мольным соотношением компонентов 1ТЭОС : 0.18CTAB : $5NH_3$: $75H_2O$ готовили согласно методике [7].

После удаления органического темплата все синтезированные кремнеземы характеризовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 K (ASAP-2000). Из адсорбционных данных согласно уравнению БЭТ определяли удельную поверхность и объем пор, распределение пор по размерам рассчитывали BJH-методом. Структуру образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа в малоугловой области (автоматический дифрактометр ДРОН-4-07, CuK_α-излучение). Сканирующую электронную микроскопию (рентгеновский микроанализатор Superprobe-733, JEOL) использовали для определения формы и размера частиц синтезированного кремнезема.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез мезопористых кремнеземов со сферической морфологией частиц. Изотермы адсорбции азота кремнеземами, синтезированными в основной среде при использовании этанола при разных мольных соотношениях CTAB/ТЭОС, относятся к четвертому типу по классификации IUPAC [8]. В интервале относительных давлений p/p_0 = 0.15–0.27 наблюдается область с достаточно резким подъ-

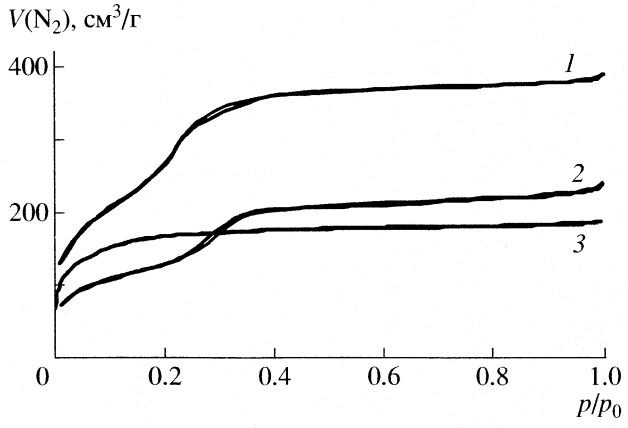


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота кремнеземами, синтезированными в основной среде при использовании этанола (*1*) и изопропанола (*2*) при мольном соотношении СТАВ/ТЭОС = 0.3, а также кремнеземом, синтезированным в кислой среде при мольном соотношении СТАВ/ТЭОС = 0.1 (*3*).

емом, обусловленным началом капиллярной конденсации внутри мезопор. Незначительная ширина этой зоны свидетельствует об однородности пор в структуре синтезированных кремнеземов. Удельная поверхность образцов, рассчитанная по методу БЭТ, составляет 700–1200 м^2/г. Размеры пор, рассчитанные методом BJH, составляли 2.5–3 нм. Изотермы адсорбции азота кремнеземами, синтезированными в основной среде при использовании изопропанола при мольном соотношении СТАВ/ТЭОС = 0.2 и 0.3, также относятся к IV типу, удельная поверхность синтезированных образцов составляет 400–500 м^2/г. Изотерма адсорбции азота кремнеземом, синтезированным в кислой среде, относится к первому типу по классификации IUPAC, а удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ, составляет 600 м^2/г. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота кремнеземами, синтезированными в основной среде при использовании этанола и изопропанола при мольном соотношении СТАВ/ТЭОС = 0.3, а также кремнеземом, синтезированным в кислой среде при мольном соотношении СТАВ/ТЭОС = 1.

Результаты рентгеноструктурного анализа кремнеземов, синтезированных в этаноле при мольном соотношении СТАВ/ТЭОС = 0.3 и 0.2, демонстрируют наличие трех брэгговских пиков в малоугловой области при значениях $2\theta = 2.5–7.0°$ с индексами (100), (110) и (200), характерных для периодических структур с гексагональным расположением пор. Дифрактограммы кремнеземов, синтезированных в изопропаноле при соотношении СТАВ/ТЭОС = 0.3 и 0.2, имеют лишь один слабый максимум. Параметр решетки a_0 (расстояние между центрами цилиндрических мезопор) определяли по формуле, которую используют для материалов с гексагональной симметрией, $a_0 = 2d_{100}/3^{0.5}$, где d_{100} – расстояние между гранями с индексами (100). Толщину стенок пор h рассчитывали по формуле $h = a_0 - d_p$, где d_p – диаметр пор, определенный BJH-методом. Значения h, рассчитанные для синтезированных в этаноле кремнеземов, составляют 1.4–2.0 нм, и они типичны для MCM-41 кремнеземов [9].

Кремнезем, синтезированный в кислой среде, имеет лишь один рефлекс на дифрактограмме, что характеризует слабоупорядоченную пористую структуру. На рис. 2 представлены результаты рентгеностуктурного анализа кремнеземов, синтезированных в основной среде при использовании этанола и изопропанола при мольном соотношении СТАВ/ТЭОС = 0.3, а также кремнеземов, синтезированных в кислой среде.

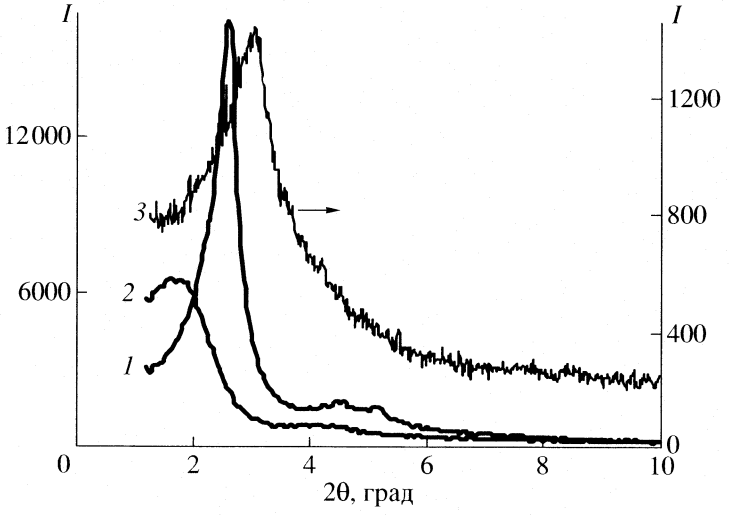


Рис. 2. Дифрактограммы кремнеземов, *1–3* – см. рис. 1.

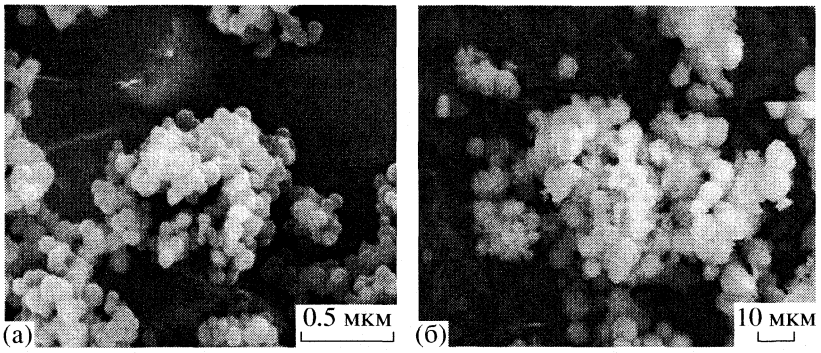


Рис. 3. СЭМ-изображения кремнеземов, синтезированных в основной среде при использовании этанола при мольном соотношении CTAB/ТЭОС = 0.3 (а) и в кислой среде при мольном соотношении CTAB/ТЭОС = 0.1 (б).

Известно, что структура MCM-41 кремнеземов состоит из системы гексагонально-расположенных мезопор цилиндрической либо гексагональной конфигурации. Высокая степень упорядоченности структуры определяется постоянством параметра решетки a_0 и наличием рефлексов строго в малоугловой области. Кроме того, постоянство диаметров всех мезопор по длине цилиндра свидетельствует о том, что, по крайней мере, в области размеров пор 4.5 нм и меньше отсутствует петля гистерезиса. При этом на однородность мезопор по размерам указывает то обстоятельство, что область изменения относительного давления, в пределах которого наблюдается капиллярная конденсация, является очень узкой [10].

Согласно рассмотренным критериям, кремнеземы, синтезированные в среде аммиака и этанола при мольных соотношениях CTAB/ТЭОС = 0.2 и 0.3, имеют упорядоченную структуру однородных гексагонально упакованных пор, что является типичным для MCM-41. Кремнеземы, синтезированные в изопропаноле, имеют менее упорядоченную структуру. Структурно-адсорбционные характеристики кремнеземов, синтезированных в спиртово-аммиачной среде, представлены в табл. 1.

Результаты сканирующей электронной микроскопии четко показывают, что кремнезем, синтезированный при мольном соотношении CTAB/ТЭОС = 0.3, состоит из однородных частиц диаметром 0.5 мкм (рис. 3а). В кислых растворах в отличие от основных сред возможно синтезировать кремнеземные сферы большего диаметра, и на СЭМ-фотографиях видны сферические частицы со средним размером ~10 мкм (рис. 3б).

Конечный размер частиц кремнеземов, синтезированных в кислой или основной среде, определяется скоростями процессов гидролиза и конденсации силикатных макроанионов. В основной среде скорости гидролиза и конденсации достаточно высоки, что обеспечивает образование однородных сферических частиц уже после двухчасового перемешивания. Напротив, низкая скорость конденсации в кислой среде позволяет получать крупные частицы во время роста при комнатной температуре на протяжении 10 дней без перемешивания.

Формирование мезофазы кремнеземов, синтезированных в кислой среде, происходит за счет влияния галоген-анионов, которые окружают положительно заряженные мицеллярные агрегаты и в результате электростатического взаимодействия координируют олигомеры кремневой кислоты. Можно предположить, что такое слабое взаимодействие обеспечивает образование менее упорядоченной структуры. В основной среде формирование пористой структуры обеспечивается непосредственными кулоновскими взаимодействиями между макроанионами кремневой кислоты, имеющими на поверхности отрицательный заряд, и положительно заряженными группами CTAB.

Таким образом, в спиртово-аммиачной среде синтезированы мезопористые кремнеземы с упорядоченной структурой пор, диаметром 2.5–3.5 нм и удельной поверхностью 450–1200 $м^2/г$. При использовании этанола и мольном соотношении CTAB/ТЭОС = 0.2 и 0.3 удается получить кремнеземы с монодисперсной сферической грануляцией частиц. В кислой среде осуществлен темплатный синтез кремнезема с размером однородных частиц ~10 мкм, характеризующегося меньшими значениями удельной поверхности и слабо упорядоченной пористой структурой.

Синтез мезопористых кремнеземов в нанореакторах на основе крупных пор силикагеля. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота для исходного силикагеля является изотермой III типа по классификации IUPAC. Петля гистерезиса в области высоких давлений свидетельствует о наличии в образце крупных пор. После проведения темплатных синтезов в пористом пространстве силикагеля изотерма адсорбции азота характеризуется появлением резкого подъема в области $0.3 < p/p_0 < 0.4$, вызванного капиллярной конденсацией в мезопорах. Интенсивность подъема возрастает после проведения каждого темплатного синтеза,

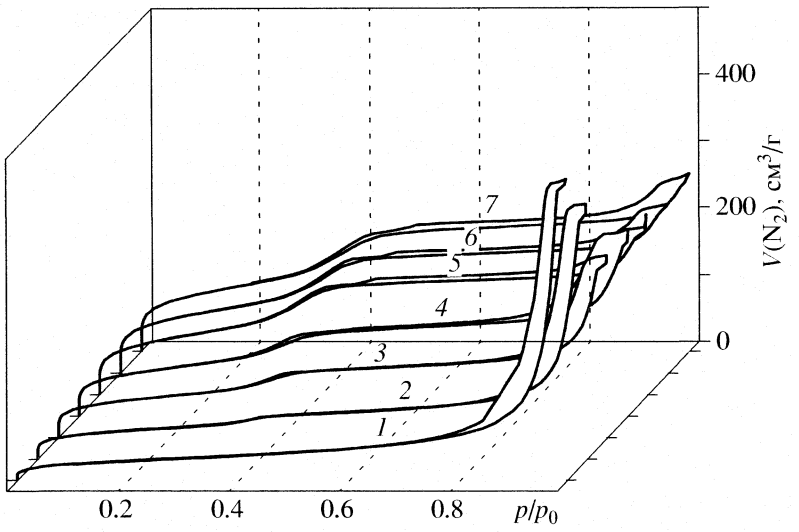


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для исходного силикагеля (*1*) и после проведения в его порах первого (*2*), второго (*3*), третьего (*4*), четвертого (*5*), пятого (*6*) и шестого (*7*) темплатных синтезов.

при этом отмечается уменьшение петли гистерезиса, что может быть объяснено заполнением крупных пор силикагеля мезопористым кремнеземом (рис. 4).

Удельная поверхность силикагеля по БЭТ составила 115 м^2/г, а на кривой распределения пор по размерам, рассчитанной методом BJH, присутствует широкий максимум, соответствующий диаметрам пор 20–50 нм с преимущественным размером 24 нм. После проведения серии из шести последовательных введений мицеллярного раствора в поры силикагеля и после выжигания органического темплата, отмечается увеличение удельной поверхности образцов от 115 до 377 м^2/г. В структуре синтезированных материалов отмечается появление пор диаметром 2.5–3 нм.

Структурно-адсорбционные характеристики оценивали также сравнительным методом анализа, основанным на использовании адсорбционных измерений, результаты которых сопоставляют с изотермами адсорбции азота на образце с точно определенными структурными параметрами (стандартные изотермы адсорбции). Одним из вариантов сравнительного метода анализа является предложенный Сингом α_s-метод, в котором для нормирования стандартных изотерм адсорбции используют соотношение $\alpha_s = V/V_{0.4}$, где V – объем поглощенного азота при любых значениях относительного давления, а $V_{0.4}$ – объем адсорбированного газа при $p/p_0 = 0.4$ [8].

На основании данных о стандартной изотерме адсорбции были построены α_s-кривые для синтезированных кремнеземов. Детальное описание расчетов структурно-адсорбционных характеристик при помощи α_s-графиков представлено в работах [8, 11, 12]. В табл. 2 представлены основные структурные параметры синтезированных материалов, при этом рассчитанные значения удельной поверхности хорошо согласуются с определенными методом БЭТ.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что осуществление темплатного синтеза в порах силикагеля приводит к появлению на дифрактограммах рефлексов в малоугловой области. При этом дифрактограммы исходного силикагеля таких рефлексов не обнаруживают.

Предложенная методика синтеза может быть рассмотрена как удобное сочетание темплатного

Таблица 1. Структурно-адсорбционные характеристики кремнеземов, синтезированных в спиртово-основной среде

α	Структура	d_p	$s_{уд}$, м^2/г	Структура	a_0	d_p	$s_{уд}$, м^2/г
	изопропанол			этанол			
0.1	разупорядоченная	3.4	166	слабо упорядоченная	5.2	3.0	701
0.2	разупорядоченная	3.0	505	гексагональная	4.0	2.7	1227
0.3	разупорядоченная	3.1	458	гексагональная	3.9	2.5	946

Обозначения: α = СТАВ/ТЭОС; $s_{уд}$ – удельная поверхность, м^2/г; a_0 и d_p – в нм.

Таблица 2. Изменение структурно-адсорбционных характеристик исходного силикагеля (I) и после осуществления ряда последовательных темплатных синтезов в порах

N	$s_{БЭТ}$, м^2/г	s_t, м^2/г	s_{ex}, м^2/г	s_m, м^2/г	V_p	V_m	r_p
I	115	116	–	–	0.62	–	–
1	170	173	–	–	0.54	0.02	1.5
2	233	237	–	–	0.34	0.03	1.3
3	283	289	11.56	277	0.32	0.06	1.3
4	349	347	5.78	341	0.34	0.08	1.3
5	362	364	5.78	358	0.35	0.10	1.4
6	377	376	5.78	370	0.36	0.11	1.4

Обозначения: $s_{БЭТ}$ – общая удельная поверхность по БЭТ, s_t – общая удельная поверхность согласно α_s-анализу, s_{ex} – внешняя удельная поверхность, s_m – поверхность мезопор, м^2/г; V_p и V_m – общий объем пор и объем мезопор соответственно, см^3/г; r_p – радиус пор, нм; N – номер темплатного синтеза.

синтеза и традиционного золь–гель-процесса, впервые осуществленного в нанореакторах крупнопористых матриц. Синтетический процесс проводили в две стадии. На первой стадии просушенный при 100°C силикагель пропитывали мицеллярным раствором СТАВ и ТЭОС, который за счет диффузии уже через 1 ч заполнял поры исходной кремнеземной матрицы. На второй стадии после удаления с поверхности силикагеля остаточных количеств мицеллярного раствора добавляли раствор аммиака, который выступал катализатором гидролиза ТЭОС и способствовал формированию мезопористого кремнезема в порах силикагеля. Основным требованием при выборе методики приготовления мицеллярного раствора было максимальное значение мольного соотношения СТАВ/ТЭОС, что позволяло синтезировать в порах достаточное для определения количество мезопористого кремнезема.

Таким образом, в нанореакторах на основе крупных пор силикагеля размером 24 нм осуществлен темплатный синтез мезопористых кремнеземов с диаметром пор 2.5 нм. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность исходного силикагеля составляла 115 м^2/г, а после проведения серии последовательных темплатных синтезов в порах его поверхность возросла до 377 м^2/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ciesla U., Schuth F.* // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 27. P. 131.
2. *Corma A.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2373.
3. *Grun M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K.* // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 27. P. 207.
4. *Sierra L., Lopez B., Guth J.-L.* // Ibid. 2000. V. 39. P. 519.
5. *Yang H., Vovk G., Coombs N. et al.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. N3. P. 743.
6. *Stober W., Fink A., Bohn E.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.
7. *Wang X., Li W., Zhu G. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2004. V. 71. P. 87.
8. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area, and Porosity. L.: Acad. Press, 1967. P. 303.
9. *Wang A., Kabe T.* // Chem. Commun. 1999. P. 2067.
10. *Коденев Е.Г., Шмаков А.Н., Деревянкин А.Ю. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 10. Р.1685.
11. *Hakuman M., Naono H.* // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 241. P. 127.
12. *Jaroniec M., Kruk M.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5410.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1629–1632

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.13

ELECTRO-OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF AN IONIC CONJUGATED POLYMER: POLY(2-ETHYNYLPYRIDINUM-N-BENZOYLSULFONATE)

© 2008 Yeong-Soon Gal[1], Sung-Ho Jin[2], Won-Chul Lee[3], Jong-Wook Park[4], Kwon Taek Lim[5], Won Seok Lyoo[6], Sang Youl Kim[7]

[1]*Polymer Chemistry Laboratory, College of Engineering, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea*
[2]*Department of Chemistry Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*
[3]*Department of Textile and Fashion Technology, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea*
[4]*Department of Chemistry, Center for Nanotech. Res., The Catholic University, Bucheon 420-743, Korea*
[5]*Division of Image and Information Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea*
[6]*School of Textiles, Yeungnam University, Gyungsan 712-749, Korea*
[7]*Department of Chemistry, KAIST, Taejon 305-701, Korea*
E-mail: ysgal@kiu.ac.kr

Abstract – The electro-optical and electrochemical properties of a self-dopable ionic conjugated polyacetylene, poly(2-ethynylpyridinium-N-benzoylsulfonate) were studied. The photoluminescence (PL) spectra of polymer showed that the photoluminescence peak is located at 545 nm corresponding to the photon energy of 2.27 eV. The cyclic voltamograms of the polymer exhibited the reversible electrochemical behaviors between the doped and undoped peaks. It was found that the kinetics of the redox process of the present polymer is controlled by the diffusion process from the experiment of the oxidation current density of polymer versus the scan rate. The electrical conductivity (σ) of undoped PEPBS was 5.7×10^{-9} S/cm.

INTRODUCTION

For more than 40 years, electric conduction in organic solids has been one of the most fascinating topics for synthetic chemists and solid-state physicists [1–3]. Various polyacetylene-based conjugated polymers have been prepared by the simple linear polymerization of the corresponding acetylene monomers by various catalyst systems [4–8]. Conjugated polyelectrolytes are charged conjugated macromolecules containing a large number of ionizable or ionic groups. The conjugated polyelectrolytes such as poly(propiolic salt)s, triethylammonium salt of poly(6-bromo-1-hexyne), and poly(ethynylpyridine)s were reported [9–15]. We have also reported the preparation of various ionic conjugated polymers having different functionalities [16–20]. Due to their extensive conjugation and ionic nature, these ionic polyacetylenes are potential materials as materials for mixed ionic and electronic conductivity, energy storage devices such as batteries, permselective membrane, and light-emitting devices [12].

The concept of self-doping in conjugated polymers was introduced by Wudl et al. [21]. In self-*n*-doped polymers, cationic sites acts as dopant and are incorporated into the polymer. The cyclopolymerization of dipropargyl monomers carrying an ionic nature is a facile synthesis method for self-doped conjugated ionic polymers. A number of dipropargyl quaternary ammonium salts were polymerized to yield the unusual conjugated polymeric materials [22–24]. The potential counterions are ionically bound to the polymer. Dihexyldipropargylammonium salts were first polymerized by $MoCl_5$–$EtAlCl_2$ catalyst systems to give the corresponding conjugated polymers in high yields [22–24]. A similar water-soluble conjugated polymer from the polymer reaction of poly(N-hexyldipropargylamine) and methyl trifluoromethanesulfonate was reported at the same time [21]. The precursor polymer, poly(dipropargylhexylamine), was obtained in a good yield via a ring-forming polymerization of the corresponding monomer using a Schrock catalyst. Treatment of this polymer with methyl trifluoromethanesulfonate in methylene chloride affords the poly(dipropargyl-N-hexyl-N-methylammonium triflate) in 92% yield. In recent years, we reported a facile synthetic method of new self-dopable ionic conjugated polymer, poly(2-ethynylpyridinium-N-benzoylsulfonate) [PEPBS], by the activation polymerization of 2-ethynylpyridine with the ring-opening of 2-sulfobenzoic acid cyclic anhydride [25].

In this paper, we report on the electro-optical and electrochemical properties of a new conjugated polyelectrolyte, PEPBS.

EXPERIMENTAL

PEPBS was prepared by the activated polymerization reaction of 2-ethynylpyridine with 2-sulfobenzoic acid cyclic anhydride without any additional initiator or catalyst in DMF solvent as follows. The 1 : 1 mixture

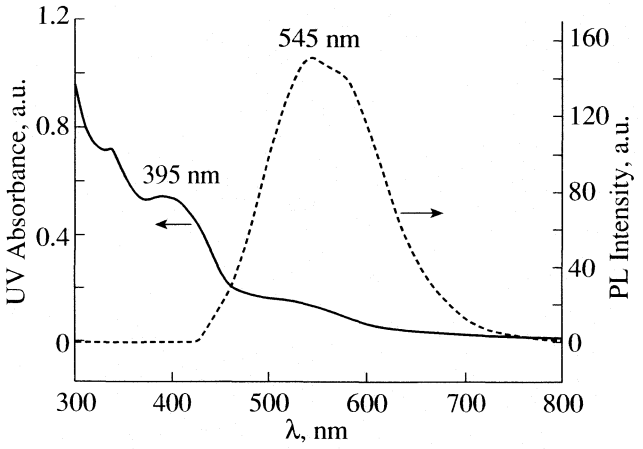


Fig. 1. Optical absorption and photoluminescence spectra of PEPBS polymer solution.

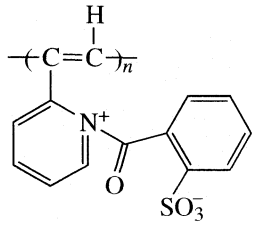
of 2-ethynylpyridine (1.0 g, 9.7 mmol) and 2-sulfobenzoic acid cyclic anhydride (1.78 g, 9.7 mmol) in DMF solvent was stirred for 24 hrs at 85°C under nitrogen atmosphere. As the reaction proceeded, the color of reaction mixture changed from the light brown of the initial mixture into dark red. After the polymerization time, the resulting polymer solution was precipitated into a large excess of ethyl ether. The precipitated polymer was filtered and dried under vacuum at 40°C for 24 hrs.

FT-IR spectra were obtained with a Bruker EQUINOX 55 Spectrometer using a KBr pellet. NMR (^{1}H- and ^{13}C-)spectra were recorded on a Varian 500 MHz FT-NMR spectrometer (Model: Unity INOVA) in DMSO-d_6 and the chemical shifts are reported in ppm units with tetramethylsilane as an internal standard.

The optical absorption spectra were measured by a HP 8453 UV-VIS Spectrophotometer. The photoluminescence spectra were obtained by Perkin Elmer luminescence Spectrometer LS55 (Xenon flash tube). Electrochemical measurements were carried out with a Potentionstat/Galvanostat Model 273A(Princeton Applied Research). To examine electrochemical properties, the polymer solution was prepared and the electrochemical measurements were performed under 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate solution containing acetonitrile. ITO, Ag/$AgNO_3$ and platinum wire were used as a working, reference and counter electrode, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

We prepared a self-dopable conjugated polyacetylene, PEPBS, by the activated polymerization of 2-ethynylpyridine by using 2-sulfobenzoic acid cyclic anhydride in DMF without any additional initiator or catalyst. It have been known that the activated acetylenic groups of N-substituted-2-ethynylpyridinium halides were found to be susceptible to the linear polymerization, yielding the ionic conjugated polymer systems [13, 25, 19, 20]. The chemical structure of PEPBS is given below:



As the polymerization reaction proceeded, the color of reaction mixture was changed from the light brown of the initial mixture into viscous dark red solution. After the precipitation and drying, the black polymer powder was obtained in 93% yield. This zwitterionic polymer was found to be very hygroscopic, and soluble in such polar protic solvents as water, methanol, DMF, DMSO, N,N-dimethylacetamide, or organic acids capable of hydrogen bonding with the benzoyl sulfonate anion. The inherent viscosity of the PEPBS was 0.21 dl/g at 25°C in DMF. The electrical conductivity (σ) of undoped PEPBS was 5.7×10^{-9} S/cm. This value is somewhat higher than those of similar pyridine-based conjugated polymers [17].

The molecular structure of polymer was characterized by NMR, infrared, and UV-visible spectroscopies to have the conjugated polymer backbone with N-benzoylsulfonate functional groups. This polymer were completely soluble in such organic solvents as water, methanol, DMF, DMSO, NMP, etc, but insoluble in ethyl ether and hexanes.

The electro-optical and electrochemical properties of PEPBS were studied by UV-visible absorption and photoluminescence (PL) spectroscopies and cyclic voltammograms (CV). Figure 1 shows the UV-visible and PL spectroscopies of PEPBS solution (0.1 wt. %, DMF). PEPBS showed broad UV-visible absorption band at around 395 nm and 533 nm and yellowish green PL spectrum. This PL spectrum was excited by light of 395 nm wavelength and cut it off below 430 nm by light filter on purpose for removing residue of excitation light.

PL spectrum showed two distinguished maximum values of 545 nm and 585 nm corresponding to a photon energy of 2.27 and 2.11 eV. This might be explained by that there are several factors of molecular weight, conjugation length of conjugated polyene and side chain size. In our previous paper [26], we had reported the PL spectrum of poly(2-ethynylpyridinium bromide) with simple N-hexyl side chain, it showed 603 nm PL maximum value at excitation wavelength of 598 nm. And we believe that bulkiness of hexyl group causes some effect to electro-optical property of conjugated polyene.

The energy band gap of PEPBS was estimated to be 2.09 eV from the analysis of the absorption edge with a plot of $(h\nu)$ *vs* $(\alpha h\nu)^2$, where α, h, and ν are absorbance, Plank's constant, and the frequency of light, respectively [27, 28].

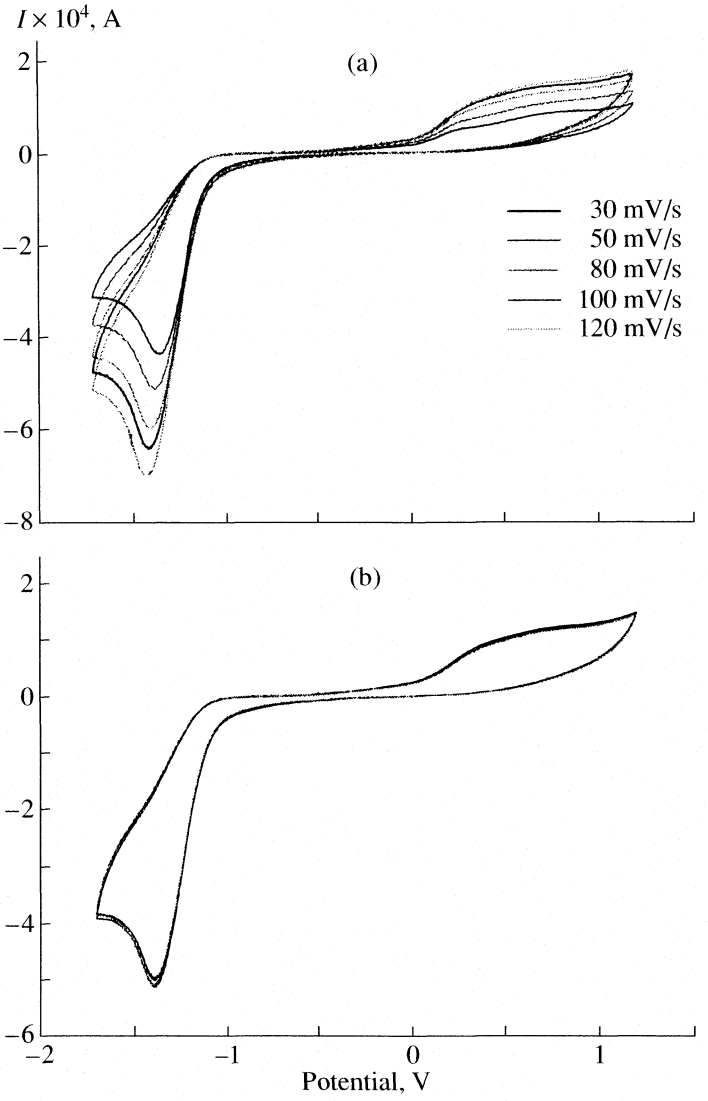


Fig. 2. Cyclic voltammograms of PEPBS obtained at various scan rates (a) 30–120 mV/s, and in 30 consecutive scans (b) at 100 mV/s; working: ITO, counter: Pt wire, reference: $Ag/AgNO_3$, electrolyte: $0.1M(n\text{-}Bu)_4NBF_4$ in DMF; I is the current.

As shown in Fig. 2, we investigated the electrochemical kinetic behavior by the cyclic voltammograms of PEPBS solution with various scan rates (30–120 mV/s). The peak potentials are slightly shifted to higher potentials as the scan rate was increased. In addition, we have observed very stable cyclic voltammograms of PEPBS from the consecutive scan (up to 30 cycles), which means that this material has a stable redox process. In Fig. 2, the oxidation of PEPBS occurred at 0.26 V (*vs* $Ag/AgNO_3$), where the vinylene unit of the conjugated polymer backbone could be oxidized in the scan. PEPBS also shows irreversible reduction at –1.34 V. The redox current value gradually increased as the scan rate was increased. This result suggests that the electrochemical process of PEPBS is reproducible in the potential range of –1.7–1.2 V *vs* $Ag/AgNO_3$.

The relationship between the redox peak current and the scan rate can be expressed as a power law type as follows [29, 30].

$$i_{p,a} = kv^x, \quad (1)$$

$$\lg i_{p,a} = \lg k + x \lg v, \quad (2)$$

where $i_{p,a}$ is the oxidation peak current density, v is the scan rate, k is the proportional constant, and x is the exponent of scan rate.

The oxidation current density of PEPBS *versus* the scan rate is an approximately linear relationship in the range of 30 mV/s ~ 120 mV/s (Fig. 3). On assuming that electrode kinetics satisfies Eq. (1), the exponent of the scan rate, the x value of PEPBS, is found to be 0.44. This value means that the kinetics of the redox process is close to be controlled by diffusion process [31].

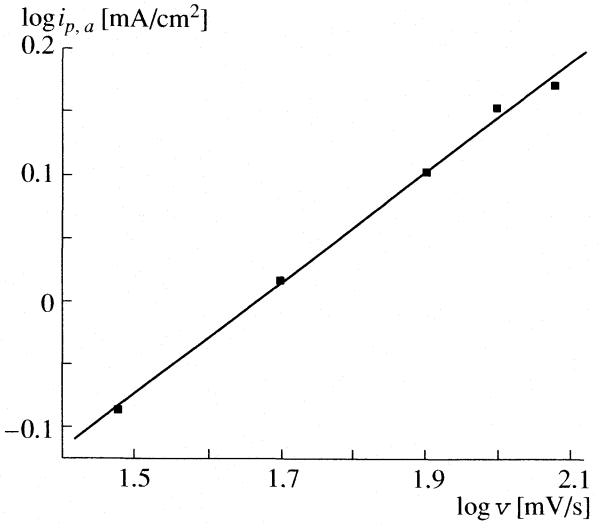


Fig. 3. Plot of $\log i_{p,a}$ *vs* $\log v$ for PEPBS, slope is equal 0.4399.

CONCLUSIONS

In this work we studied the electro-optical and electrochemical properties of an ionic conjugated polyacetylene with benzoyl sulfonate functional groups. PL spectrum showed two distinguished maximum values of 545 and 585 nm corresponding to a photon energy of 2.27 and 2.11 eV. The cyclic voltamograms of PEPBS exhibited reversible electrochemical behaviors between the doped and undoped peaks. The kinetics of the redox process of polymer was controlled by the diffusion process from the experiment plotting the oxidation current density of PEPBS *versus* the scan rate.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by grant No. RTI04-01-04 from the Regional Technology Innovation Program of the Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE).

REFERENCES

1. J.E. Katon, *Organic Semiconducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1968.
2. M.G. Chauser, Yu.M. Rodionov, V.M. Misin, and M.I. Cherkashin, Russ. Chem. Rev., **45**, 348 (1976).
3. A.R. Murphy and J.M.J. Frechet, Chem. Rev., **107**, 1066 (2007).
4. T. Masuda and T. Higashimura, Acc. Chem. Res., **17**, 51 (1981).
5. S.K. Choi, Y.S. Gal, S.H. Jin, and H.K. Kim, Chem. Rev., **100**, 1645 (2000).
6. C. Czekelius, J. Hafer, Z.J. Tonzetich, R.R. Schrock, R.L. Christensen, and P. Muller, J. Am. Chem. Soc., **128**, 16664 (2006).
7. J.W.Y. Lam and B.Z. Tang, J. Polym, Sci.: Part A: Polym. Chem., **41**, 2607 (2003).
8. T. Masuda, J. Polym, Sci.: Part A: Polym. Chem., **45**, 165 (2007).
9. B.E. Davidov, B.A. Krentsel, and G.V. Khutareva, J. Polym. Sci.: Part C, **16**, 1365 (1967).
10. G.V. Khutareva, O.V. Orlova, B.E. Davydov, and L.I. Boguslavskii, Vysokomol Soed., **A9**, 772 (1967).
11. C.I. Simionescu, S. Dumitrescu, V. Percec, and I. Diaconu, Materiale Plastice, **15**, 69 (2978).
12. A. Blumstein and S. Subramanyam, U. S. Patent 5,037,916 (1991).
13. S. Subramanyam and A. Blumstein. Macromol. Chem. Rapid Commun., **12**, 23 (1991).
13. S. Subramanyam and A. Blumstein. Macromolecules, **24**, 2668 (1991).
14. S. Subramanyam, K.P. Li, and A. Blumstein. Macromolecules, **25**, 2065 (1992).
15. S. Subramanyam and A. Blumstein. Macromolecules, **25**, 4058 (1992).
16. Y.S. Gal, Chem. Commun., 327 (1994).
17. Y.S. Gal, W.C. Lee, S.Y. Kim, J.W. Park, S.H. Jin, K.N. Koh, S.H. Kim, J. Polym, Sci.: Part A: Polym. Chem., **39**, 3151 (2001).
18. Y.S. Gal, S.H. Jin, S.Y. Kim, H.J. Lee, K.T. Lim, S.K. Lee, Y. W. Kwak, Curr. Appl. Phys., **6**, 680 (2006).
19. Y.S. Gal, S.H. Jin, and S.H. Kim, J. Ind. Eng. Chem., **12,** 235 (2006).
20. S.H. Kim, S.J. Lee, S.Y. Park, H.J. Suh, S.H. Jin, Y.S. Gal, Dyes and Pigments, **68**, 61 (2006).
21. N. Zhang, R. Wu, Q. Li, K. Pakbaz, C.O. Yoon, and F. Wudl, Chem. Mater., **5**, 1598 (1993).
22. K.L. Kang, S.H. Kim, H.N. Cho, K.Y. Choi, and S.K. Choi, Macromolecules, **26**, 4539 (1993).
23. S.H. Kim, S.J. Choi, J.W. Park, H.N. Cho, and S.K. Choi, Macromolecules, **27**, 2339 (1994).
24. Y.S. Gal and S.K. Choi, Eur. Polym. J., **31**, 941 (1995).
25. Y.S. Gal and S.H. Jin, Bull. Korean Chem. Soc., **25**, 777 (2004).
26. T.L. Gui, S.H. Jin, W.C. Lee, J.W. Park, K. Koh, S.H. Kim, S.S. Lee, J.S. Bae, S.Y. Kim, and Y.S. Gal, Curr. Appl. Phys., **5**, 23 (2005).
27. J.W. Park, S.E. Lee, H.C. Park, T.G. Chung, and H.J. Seo, Mat. Sci. & Eng. C., **24**, 103 (2004).
28. T.L. Gui, S.H. Jin, J.W. Park, K. Koh, S.H. Kim, K.T. Lim, and Y.S. Gal, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **425**, 237 (2004).
29. J.W. Park, J.H. Lee, J.M. Ko, H. N. Cho, and S.K. Choi, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **32**, 2789 (1994).
30. A.J. Bard and L.R. Faulker, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980, Ch. 3, 6 and 10.
31. J.M. Ko, H.W. Rhee, S.M. Park, and C.Y. Kim, J. Electrochem. Soc., **137**, 905 (1990).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1633–1637

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.8+546.137

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ ПЕРХЛОРАТА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПРОПАН-2-ОЛ

© 2008 г. С. Т. Гога, Е. Н. Глазкова, Н. О. Мчедлов-Петросян

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина
E-mail: mchedlov@univer.kharkov.ua

Методом изотермического насыщения определена растворимость перхлората цетилтриметиламмония (ЦТАП) в пропан-2-оле и его смесях с водой во всем диапазоне составов в интервале температур 278.15–308.15 K. Рассчитаны значения произведения растворимости и суммарных стандартных энергий Гиббса переноса ионов *н*-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$, ClO_4^- в изученных системах. Показано, что на растворимость ЦТАП в указанном смешанном растворителе существенно влияют сольвофильные эффекты и обусловленная ими гетеросольватация ионов.

При изучении ионной сольватации проявление специфических эффектов можно ожидать в случае растворов ионных ПАВ, отличительная особенность которых – дифильная природа их молекул и ионов, специфика локализации заряда и, во многих случаях, пространственная асимметрия частиц. Имеющиеся в литературе данные об энергетике сольватации солей с органическими ионами относятся, главным образом, к веществам, содержащим симметричные частицы. Таковы, например, соли тетраалкиламмония, алкильные радикалы которых содержат обычно не более шести атомов углерода. Исследования сольватации несимметричных катионных ПАВ, включающих алкильные радикалы с числом атомов углерода более 10, как правило, осложнены мицеллообразованием [1–3].

Данная работа посвящена изучению термодинамики растворения и сольватации перхлората цетилтриметиламмония (ЦТАП) в системе вода – пропан-2-ол в интервале температур 278.15–308.15 K. Выбор в качестве объекта исследования ЦТАП, содержащего большой и несимметричный дифильный катион *н*-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ с учетом изложенного не случаен. Как из наших опытов, так и из литературных данных [4, 5] следует, что в водных растворах солей первичных аминов $R–NH_3^+An^-$, тетраалкиламмония $R–N(CH_3)_3^+An^-$, алкилпиридиния $R–NC_5H_5^+An^-$ (R – углеводородный радикал, содержащий от 10 до 16 атомов углерода), в составе которых имеется крупный симметричный противоион ClO_4^-, мицеллообразования не происходит, а образующиеся ассоциаты отделяются от раствора в виде твердой фазы.

При исследовании сольватации электролитов наиболее плодотворен сравнительный анализ термодинамических характеристик реакций, протекающих с участием исследуемых веществ в двух разных растворителях, один из которых (обычно – вода) принимается в качестве стандартного. При этом количественной мерой отличия сольватирующей способности растворителя (M) относительно стандарта (H_2O) служат термодинамические функции переноса пары ионов (катиона и аниона) из воды в соответствующий растворитель

$$\sum \Delta_{tr} Y^\circ(Cat^+, An^-) = \sum \Delta_r Y^\circ_M - \sum \Delta_r Y^\circ_{H_2O}, \quad (1)$$

где Y° – суммарные стандартные энергия Гиббса G°, энтальпия H° и энтропия S° изучаемого процесса, индекс "r" относится к изучаемой реакции.

Политермические исследования растворимости электролитов позволяют экспериментально определить термодинамические характеристики переноса, поскольку константа равновесия образования насыщенного раствора

$$Cat^+An^-(solid) + nM \rightleftharpoons Cat^+(solv.) + An^-(solv.)$$

непосредственно связана с энергией Гиббса процесса растворения $\Delta_s G^\circ$ и соответственно с энергией Гиббса переноса, как это следует из уравнения (1). Значение $\Delta_s G^\circ$ можно выразить через произведение растворимости K_{sp}

$$\Delta_s G^\circ = -RT \ln K_{sp}, \quad (2)$$

Параметры равновесия перхлората цетилтриметиламмония в системе вода – пропан-2-ол как функция мольной доли спирта (x_2) и температуры

x_2	Параметр	278.15 K	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K
0	s	1.52×10^{-5}	2.27×10^{-5}	2.43×10^{-5}	3.15×10^{-5}	3.32×10^{-5}	4.11×10^{-5}	4.72×10^{-5}
	pK_{sp}	9.64 ± 0.04	9.27 ± 0.04	9.23 ± 0.04	9.00 ± 0.07	8.97 ± 0.03	8.77 ± 0.03	8.65 ± 0.04
0.1	s	6.00×10^{-4}	8.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.90×10^{-3}	3.00×10^{-3}	4.40×10^{-3}	7.00×10^{-3}
	pK_{sp}	6.48 ± 0.26	6.23 ± 0.16	6.04 ± 0.04	5.50 ± 0.03	5.12 ± 0.03	4.81 ± 0.01	4.42 ± 0.02
0.3	s	7.70×10^{-3}	1.07×10^{-2}	1.30×10^{-2}	2.27×10^{-2}	2.83×10^{-2}	3.99×10^{-2}	5.90×10^{-2}
	$\lg K_A$	2.47	2.45	2.53	2.66	2.84	3.06	3.28
	pK_{sp}	4.50 ± 0.02	4.26 ± 0.02	4.13 ± 0.02	3.74 ± 0.01	3.63 ± 0.01	3.46 ± 0.01	3.28 ± 0.01
0.5	s	7.80×10^{-3}	1.11×10^{-2}	1.51×10^{-2}	2.17×10^{-2}	3.15×10^{-2}	4.10×10^{-2}	6.60×10^{-2}
	$\lg K_A$	2.20	2.22	2.22	2.22	2.24	2.29	2.39
	pK_{sp}	4.59 ± 0.02	4.34 ± 0.01	4.13 ± 0.03	3.89 ± 0.01	3.65 ± 0.01	3.49 ± 0.04	3.20 ± 0.03
0.7	s	5.00×10^{-3}	7.70×10^{-3}	8.50×10^{-3}	1.38×10^{-2}	1.77×10^{-2}	2.82×10^{-2}	4.30×10^{-2}
	$\lg K_A$	2.99	3.01	3.06	3.12	3.18	3.25	3.29
	pK_{sp}	5.03 ± 0.02	4.74 ± 0.10	4.68 ± 0.01	4.37 ± 0.02	4.23 ± 0.01	3.95 ± 0.02	3.69 ± 0.02
1.0	s	7.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.60×10^{-3}	2.15×10^{-3}	3.10×10^{-3}	4.60×10^{-3}	6.80×10^{-3}
	$\lg K_A$	4.11	4.23	4.29	4.35	4.38	4.40	4.36
	pK_{sp}	6.79 ± 0.02	6.61 ± 0.02	6.34 ± 0.01	6.20 ± 0.01	6.01 ± 0.01	5.79 ± 0.01	5.53 ± 0.05

Примечание. Все параметры даны в моляльной шкале, относительная погрешность определения растворимости s составляет в среднем 4%, и лишь в трех случаях из 42 значений растворимости превышает 10%; значения $\lg K_A$ взяты из [9].
При $x_2 = 0$ и 298.15 K значение s по данным работы [8] составляет 2.2×10^{-5} моль/кг.
Величины $\lg K_A$ при $T = 283.15$, 293.15 и 303.15 K найдены интерполяцией данных [9].

тогда значение суммарной стандартной энергии Гиббса переноса $\sum \Delta_{tr} G_i^\circ$ ионов определяется соотношением

$$\sum \Delta_{tr} G_i^\circ = RT \ln(K_{sp}^{H_2O}/K_{sp}^{M}). \quad (3)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦТАП синтезировали по обменной реакции из бромида (хлорида) цетилтриметиламмония, квалификации "ч.", и хлорной кислоты, квалификации "х.ч." с последующей трехкратной перекристаллизацией образовавшегося продукта из ацетона. ЦТАП сушили до постоянной массы при температуре 340 K. Для приготовления смешанных растворителей применяли пропан-2-ол, очищенный по известной методике [6], и бидистиллированную деаэрированную воду.

Растворимость ЦТАП определяли методом изотермического насыщения в условиях термостатирования (в воздушном термостате) по методике, подробно описанной ранее [7]. Термогравиметрическое исследование донной фазы показало, что кристаллосольваты в данной системе не образуются. Концентрацию насыщенных растворов ЦТАП в пропан-2-оле и его смесях с водой определяли гравиметрическим методом. Концентрацию насыщенного водного раствора определяли потенциометрическим методом путем измерения ЭДС цепей с переносом. В качестве индикаторного электрода использовали обратимый к иону ClO_4^- ионоселективный электрод марки ЭСМ-01-ClO_4^-. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3, заполненный водным раствором KCl с концентрацией 1 моль/кг. Во избежание попадания KCl в анализируемый раствор на электрод сравнения надевали тефлоновый колпачок, заполненный исследуемым раствором. Градуировку электродов производили по водным растворам $KClO_4$ в указанном выше интервале температур при $10^{-5} < m_{KClO_4} < 10^{-3}$ моль/кг. Измерения ЭДС проводили по компенсационной схеме в закрытых ячейках, помещенных в термостат.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные о растворимости ЦТАП приведены в таблице; состав растворителя выражен в мольных долях спирта (x_2). Там же приведены значения растворимости ЦТАП в воде при 298.15 K, определенные турбидиметрическим титрованием [8]. Низкая растворимость ЦТАП в системе вода–пропан-2-ол указывает на то, что при всех составах растворителя образования мицелл, по всей видимости, не происходит. В противном случае должна была бы наблюдаться зна-

чительно бóльшая растворимость соли при увеличении содержания спирта в смешанном растворителе. На отсутствие мицеллообразования в изученной системе указывают и результаты кондуктометрического исследования: в смесях воды с пропан-2-олом экспериментальная фореограмма удачно описывается моделью межионного взаимодействия 1:1 [9].

Из данных о растворимости были рассчитаны величины произведения растворимости K_{sp}:

$$K_{sp} = (s\alpha\gamma_{\pm}^{s})^2, \qquad (4)$$

где s – концентрация насыщенного раствора или растворимость, моль/кг, α – степень диссоциации ЦТАП в насыщенном растворе, $\gamma_{\pm}^{s}$ – среднеионный концентрационный коэффициент активности при ионной силе насыщенного раствора. Значения α рассчитывали из данных о константах ассоциации ионов ($н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ + ClO_4^-, K_A) в системе вода–пропан-2-ол, ранее определенных нами кондуктометрическим методом для всего интервала температур [9] (таблица). Величины $\gamma_{\pm}^{s}$ ЦТАП в насыщенных растворах рассчитывали по уравнению Дебая–Хюккеля (второе приближение). Параметр наибольшего сближения ионов, входящий в это уравнение, принимали равным 0.7 нм. Эта величина соответствует сумме радиусов катиона (0.46 нм) и аниона (0.24 нм) изученной соли. Условный радиус катиона $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ рассчитывали из мольного объема иона по методике, описанной в работе [10], а значение радиуса аниона ClO_4^- заимствовано из [11]. Следует указать, что вариации параметра наибольшего сближения в интервале 0.4–0.9 нм практически не влияли на конечный результат. Это подтверждается предварительными расчетами. Необходимые для вычислений значения плотности и диэлектрической проницаемости системы вода–пропан-2-ол взяты из работы [12]. Значения pK_{sp} и $\lg K_A$ приведены в таблице.

Из величин K_{sp} ЦТАП в воде и соответствующих растворителях были рассчитаны по уравнению (3) значения $\sum\Delta_{tr}G_i^\circ$ для $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$, ClO_4^-. Из известных термодинамических соотношений

$$\sum\Delta_{tr}S_i^\circ = -(\partial\sum\Delta_{tr}G_i^\circ/\partial T)_p, \qquad (5)$$

$$\sum\Delta_{tr}H_i^\circ = \sum\Delta_{tr}G_i^\circ + T\sum\Delta_{tr}S_i^\circ \qquad (6)$$

были определены соответствующие функции переноса.

При увеличении содержания пропан-2-ола изменения растворимости носят экстремальный характер, достигая максимального значения при $x_2 = 0.5$. Этому же составу отвечают экстремумы на изотермах $\lg s = f(1/\varepsilon)$ и $\sum\Delta_{tr}G_i^\circ = f(x_2)$ (рис. 1, 2), а также на зависимости $\lg K_A - x_2$, что характерно для растворов солей, содержащих в своем составе дифильные ионы. Как известно, в растворах таких веществ в водно-органических растворителях имеет место гетеросольватация, при которой органический ион сольватирован преимущественно неводным компонентом растворителя, а неорганический ион – водой [13, с. 188–194].

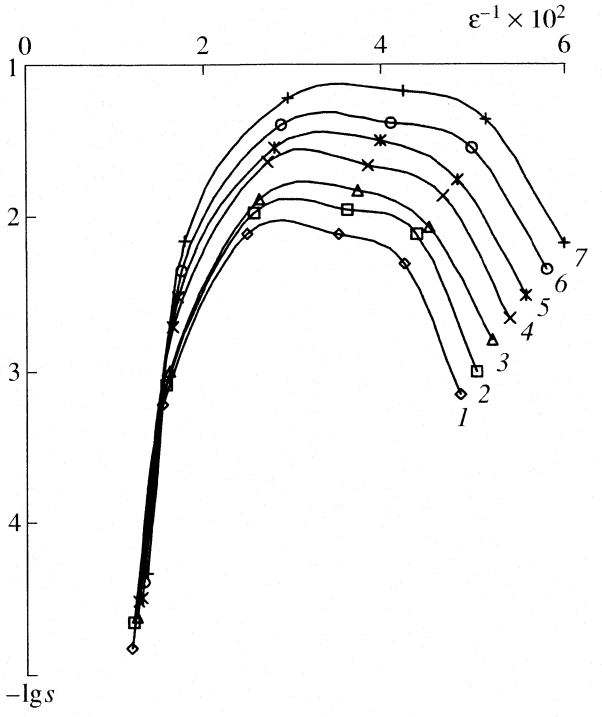


Рис. 1. Изотермы растворимости перхлората цетилтриметиламмония в системе вода – пропан-2-ол при T = 278.15 (*1*), 283.15 (*2*), 288.15 (*3*), 293.15 (*4*), 298.15 (*5*), 303.15 (*6*) и 308.15 K (*7*).

Это дает основание предположить, что присутствие спирта способствует сольватации иона цетилтриметиламмония, а следовательно, и растворимости соли. Вывод подтверждается отрицательными значениями суммарных энергий Гиббса переноса $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$, ClO_4^-: $\sum\Delta_{tr}G_i^\circ < 0$ во всем интервале составов смешанного растворителя, тогда как под влиянием уже первых добавок спирта $\Delta_{tr}G^\circ(ClO_4^-)$ возрастает и в чистом пропан-2-оле достигает значения 17.4 кДж/моль [14, 15].

С повышением температуры растворимость ЦТАП нелинейно увеличивается, значения $\sum\Delta_{tr}G_i^\circ$ возрастают по абсолютной величине. Сопоставление значений $\sum\Delta_{tr}H_i^\circ$ и $T\sum\Delta_{tr}S_i^\circ$

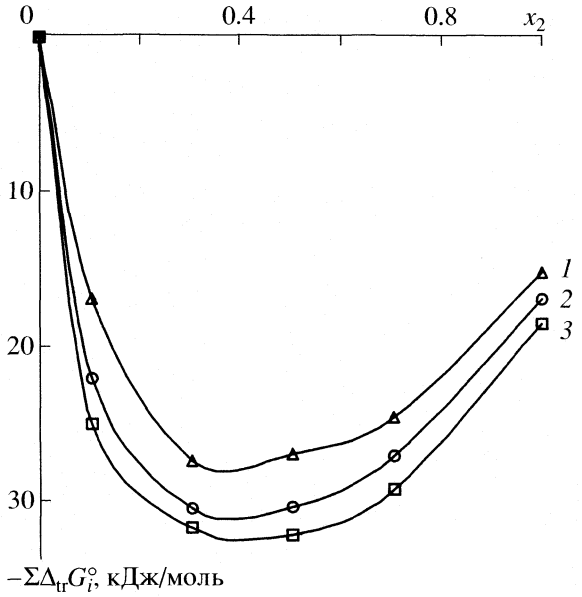


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса переноса стехиометрической смеси ионов $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ и ClO_4^- из воды в смешанный растворитель от мольной доли пропан-2-ола при 278.15 (*1*), 298.15 (*2*) и 308.15 K (*3*).

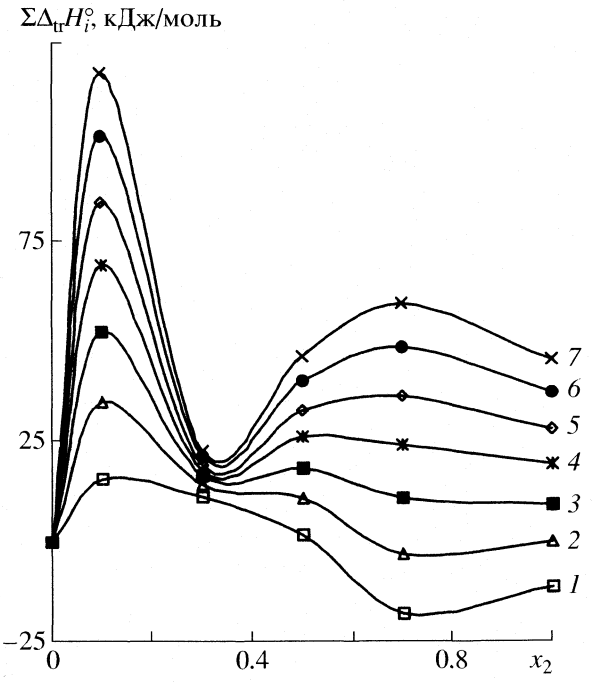


Рис. 3. Зависимости энтальпии переноса стехиометрической смеси ионов $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ и ClO_4^- из воды в смешанный растворитель от мольной доли пропан-2-ола; *1*–*7* см. рис. 1.

указывает на то, что при всех составах растворителя наибольший вклад в изменение $\sum\Delta_{tr}G_i^\circ$ вносит энтропийная составляющая. Таким образом, изменение растворимости под влиянием температуры обусловлено значительным влиянием структурных эффектов, сопровождающих образование раствора. Зависимости $\lg s = f(1/\varepsilon)$ или $\ln K_{sp} = f(1/T)$ в случае смешанного растворителя постоянного состава с изменением температуры близки к линейным (коэффициенты корреляции 0.98–0.99).

Обращает на себя внимание достаточно сложный вид зависимости $\sum\Delta_{tr}H_i^\circ$ от состава смешанного растворителя (рис. 3); зависимость $T\sum\Delta_{tr}S_i^\circ = f(x_2)$ симбатна ей. Форма кривых в обоих случаях изменяется с повышением температуры. Вероятно, максимумы на соответствующих зависимостях в области малых добавок спирта ($x_2 = 0.1$) отражают особенности структурных перестроек в воде, являющихся следствием гидрофобных эффектов под влиянием как органического растворителя, так и иона $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ [16]. Повышение содержания спирта в растворителе ($0.2 < x_2 < 0.4$) сопровождается разрушением его структуры, способствующим преимущественной сольватации ионов $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$, на что указывает снижение энтальпийной и энтропийной составляющих $\sum\Delta_{tr}G_i^\circ$.

В пользу этого свидетельствует и тот факт, что температура мало влияет на изменения величин в указанном интервале составов растворителя, так как вследствие взаимодействия органического иона с молекулами спирта происходит упорядочение молекул растворителя в сольватной оболочке. В области высокого содержания спирта ($x_2 > 0.7$) практически завершается сольватация $н$-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$, но продолжается пересольватация перхлорат-иона: эндотермичность несколько возрастает, а поскольку структура растворителя в этой области состава разрушена, то и значение $T\sum\Delta_{tr}S_i^\circ$ несколько увеличивается. При переходе к чистому спирту значения как $\sum\Delta_{tr}H_i^\circ$, так и $T\sum\Delta_{tr}S_i^\circ$ снижаются под влиянием структурообразования в спирте.

Корреляция между величинами $\sum\Delta_{tr}H_i^{\circ,x}$ и $\sum\Delta_{tr}S_i^{\circ,x}$ с изменением состава растворителя полностью отсутствует, т.е. компенсационный эффект не соблюдается, что в соответствии с традиционной трактовкой этого эффекта указывает на изменение механизма сольватации, а следовательно, и растворения с изменением состава растворителя [17]. В то же время при изменении температуры в растворителях постоянного состава выпол-

няется компенсационный эффект, описываемый уравнением

$$\sum \Delta_{tr} H_i^{\circ,T} = a \sum \Delta_{tr} S_i^{\circ,T} + b$$

с коэффициентом корреляции 0.99. Однако каждому составу растворителя отвечает отдельная прямая со своим значением коэффициента b, что также может быть объяснено различиями в природе процессов, обусловленными как изменением структуры растворителя, так и особенностями селективной сольватации ионов.

Таким образом, закономерности изменения растворимости ЦТАП с изменением состава растворителя и температуры в значительной мере определяются особенностями природы и строения ионов $н\text{-}C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$, ClO_4^-, а также характером их сольватации компонентами смешанного растворителя в разных областях состава.

Авторы выражают благодарность Ю.В. Ермолаевой за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aguiar J., Molina-Bolivar J.A., Peula-Garcia J.M., Carnero Ruiz C.* // J. Colloid Int. Sci. 2002. V. 255. № 2. P. 382.
2. *Rodriguez A., Muñoz M., del Mar Graciani M., Moyá M.L.* // Ibid. 2006. V. 298. № 2. P. 942.
3. *Misra P.K., Misra B.K., Behera G.B.* // Colloids Surf. 1991. V. 57. № 1–2. P. 1.
4. *Bottari E., De Felice P., Festa M.R.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 361. № 2. P. 129.
5. *Балакина Т.Д.* // Коллоидн. журн. 1985, Т. 67. № 2. С. 388.
6. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
7. *Гога С.Т., Мчедлов-Петросян Н.О., Киреев А.А. и др.* // Вестн. ХНУ. Химия. 2003. № 596. Вып. 10 (33) С. 125.
8. *Gamboa I., Rios H., Barraza R., Sanhueza P.J.* // J. Colloid Int. Sci. 1992. V. 152. № 1. P. 230.
9. *Гога С.Т., Панченко В.Г., Глазкова Е.Н., Мчедлов-Петросян Н.О.* // Вестн. ХНУ. Химия. 2007. № 770. Вып. 15 (38) С. 281.
10. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 279 с.
11. *Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2201.
12. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново: Институт химии неводных растворов АН СССР, 1988. 412 с.
13. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 575 с.
14. Современные проблемы химии растворов / Сост. Г.А. Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М. Кесслер и др. М.: Наука, 1986. 264 с.
15. *Marcus Y.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 9. P. 3880.
16. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
17. *Фиалков Ю.Я.* // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 1. С. 17.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1638–1641

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.128.13

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДЕНОВЫХ И ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ H_2, CO И CH_4

© 2008 г. В. В. Лесняк, В. К. Яцимирский, И. Н. Гут, О. Ю. Болдырева

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
E-mail: lisnyak@chem.univ.kiev.ua

Влияние водородсодержащих молибденовых и вольфрамовых бронз на каталитическую активность палладиевых композитных катализаторов изучено в реакциях окисления H_2, CO и CH_4. Показано, что композитные катализаторы, сформированные при восстановлении водородом оксидов WO_3 и MoO_3 в присутствии нанесенного Pd и содержащие фазы H_xMO_3 (M = W и Mo), характеризуются более высокой каталитической активностью в реакции окисления малых молекул (H_2, CO и CH_4) в избытке кислорода по сравнению с традиционным нанесенным катализатором Pd/Al_2O_3 с таким же содержанием нанесенного металла. Установлено, что термическая стабильность фаз H_xMO_3 является лимитирующим фактором, влияющим на активность этих композитных катализаторов.

Металлы платиновой группы, нанесенные на инертные носители (Al_2O_3, SiO_2), широко используются как высокоактивные катализаторы ряда процессов, таких как реакции окисления, гидрирования и др. Небольшие добавки Pd (0.01–0.1 мас. %) применяют для получения катализаторов на основе MoO_3 для процессов изомеризации и полимеризации углеводородов [1–3]. Частично восстановленный водородом в присутствии Pd композитный катализатор обладает развитой поверхностью и высокой каталитической активностью, что объясняется образованием водородсодержащих оксидных бронз H_xMoO_3 путем спилловера адсорбированного водорода с Pd на оксид.

Ранее нами было показано [4, 5], что введение Pt в MoO_3 и WO_3 приводит к значительному увеличению удельной поверхности и каталитической активности оксидов в реакции окисления H_2 и CO в результате изменения химического состава катализатора. Цель настоящей работы – исследование влияния условий формирования активной поверхности катализаторов, полученных восстановлением MoO_3 и WO_3 в присутствии Pd, и их состава на каталитическую активность в реакциях окисления малых молекул (H_2, CO и CH_4) в избытке кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы готовили методом пропитки MoO_3 и WO_3 раствором $PdCl_2$ из расчета 0.5 мас. % Pd в составе образца, сушили при 293 K и восстанавливали водородом (10 % H_2 в Ar) при температуре 438 K (1 ч) и 673 K (1 и 5 ч). Для сравнения синтезированных катализаторов с традиционным приготавливали образец $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ с малой удельной поверхностью ($s_{уд}$ = 3.6 $м^2/г$) и содержанием Pd 0.5 мас. %. Обработку водородом этого катализатора проводили в том же режиме, что и образцов Pd/MoO_3 и Pd/WO_3. Удельную поверхность образцов ($s_{уд}$) определяли методом тепловой десорбции аргона.

Каталитическую активность образцов исследовали на установке проточного типа при атмосферном давлении в реакционных смесях с избытком кислорода (1 об. % H_2 + 20 об. % O_2 + 79 об. % Ar), (1 об. % CO + 20 об. % O_2 + 79 об. % He) и (1 об. % CH_4 + 20 об. % O_2 + 79 об. % He). Скорость потока реакционной смеси составляла 0.1 л/мин, навеска катализатора – 0.5 г. Анализ компонентов реакции (H_2, CO, CH_4, O_2 и CO_2) проводили хроматографическим методом (хроматограф "ЛХМ-8МД" с детектором по теплопроводности). Мерой каталитической активности служили температуры достижения определенной степени превращения H_2, CO и CH_4.

Фазовый состав образцов до и после проведения реакции определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (дифрактометр "STOE STAPIDI", MoK_α-излучение). Поверхность катализаторов изучали посредством рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (микрозонды "Shimadzu EPMA 8705" и "Cameca SX50" на базе сканирующего электронного микроскопа Jeol 35CF). Регистрацию морфологии фаз, находящихся на поверхности катализаторов, проводили путем рентгеноспектрального сканирования поверхности (серии WM_β/M_α, MoL_α, OK_α и PdL_α) [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены данные, полученные при изучении влияния температуры и времени восстановления оксидов WO_3 и MoO_3, содержащих 0.5 мас. % Pd, на удельную поверхность образцов. Видно, что повышение температуры восстановления от 433 до 673 K при времени восстановления 1 ч не оказывает существенного влияния на $s_{уд}$ образцов. При исследовании восстановления, проведенного при постоянной температуре (673 K), установлено, что увеличение времени восстановления от 1 до 5 ч также не влияет на $s_{уд}$.

Согласно данным табл. 1, Pd, нанесенный на γ-Al_2O_3 (химически стабильный оксид в приведенных условиях восстановления), не изменяет величину удельной поверхности носителя (образец № 3), а значения $s_{уд}$ оксидов WO_3 и MoO_3 при введении Pd возрастает в 5–10 раз (образцы №№ 1, 2 и 4, 5).

Согласно данным РФА, катализатор 0.5 мас. % Pd/WO_3 (образец № 1), помимо основной фазы WO_3, содержит фазы: $H_{0.3}WO_3$ (Пр. гр. $Pm\bar{3}m$, a = = 3.755(2) Å) и $WO_{2.9}$ (Пр. гр. $P2_1/m$, a = 12.101(2), b = 3.767(1), c = 23.582(2) Å, β = 85.28°), интенсивные спектральные линии которых регистрируются в рентгеновском спектре. Катализатор 0.5 мас. % Pd/MoO_3 (образец № 2) содержит фазы: α_1- и α_2-MoO_3 (Пр. гр. *Pbmn* с параметрами: a = 3.961, b = 13.858, c = 3.695 Å и a = 3.963, b = 13.882, c = = 3.707 Å соответственно) и соединения, полученные в процессе восстановления водородом: $H_{0.34}MoO_3$ (Пр. гр. *Cmcm*, a = 3.893, b = 14.068, c = = 3.742 Å) и Mo_4O_{11} (Пр. гр. $Pna2_1$, a = 24.481, b = = 6.739, c = 5.457 Å). Таким образом, при восстановлении MoO_3 и WO_3 водородом в присутствии Pd происходит образование оксидных и водородсодержащих вольфрамовых и молибденовых бронз.

На рис. 1 представлены результаты исследования методом РСМА поверхности образца 0.5 мас. % Pd/WO_3 после восстановления водородом. Стрелками показаны области, занимаемые поверхностными соединениями: H_xWO_3, WO_{3-x} и Pd. Анализируя данные, полученные ранее методом РФА, и результаты изучения поверхности методом локального РСМА, можно сделать вывод о том, что восстановление H_2 образцов № 1 и 2 приводит к формированию композитов, содержащих, помимо триоксидов MO_3 (M = Mo и W), частично восстановленные фазы H_xMO_3 и MO_{3-x}. Установлено, что степень восстановления для фаз WO_{3-x} в объеме и на поверхности различна.

Так, в поверхностном слое образцов 0.5 мас. % Pd/WO_3 методом РСМА обнаружено формирование более восстановленных фаз. Содержание фаз α-, β-WO_{3-x} (x = 0.02 и 0.1–0.17) и α-, β-MoO_{3-x} (x = 0.05 и 0.25–0.35) в составе образцов № 1 и 2 не превышает 15–20 мас. %, тогда как содержание

Таблица 1. Удельная поверхность образцов (T – температура восстановления)

№	Состав	T, K	$s_{уд}$, м^2/г
1	0.5 % Pd/WO_3	433	7.0
		673	7.3
2	0.5 % Pd/MoO_3	433	4.2
		673	4.5
3	0.5 % Pd/Al_2O_3	673	3.6
4	WO_3	–	1.4
5	MoO_3	–	0.4

фаз $H_{0.24-0.33}WO_3$ и $H_{0.11-0.34}MoO_3$ в композите составляет ~30–35 мас. %. Ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что Pd в образцах композитных катализаторов находится в степени окисления, близкой к нулю [4].

Результаты измерения каталитической активности в реакциях окисления H_2, CO и CH_4 на исследованных образцах представлены на рис. 2 и в табл. 2. В табл. 2 приведены температуры достижения определенной степени превращения H_2, CO и CH_4 для образцов № 1–5. Триоксиды вольфрама и молибдена проявляют малую активность в реакциях окисления CO и H_2 и неактивны в реакции глубокого окисления метана. Однако после восстановления в водороде каталитическая ак-

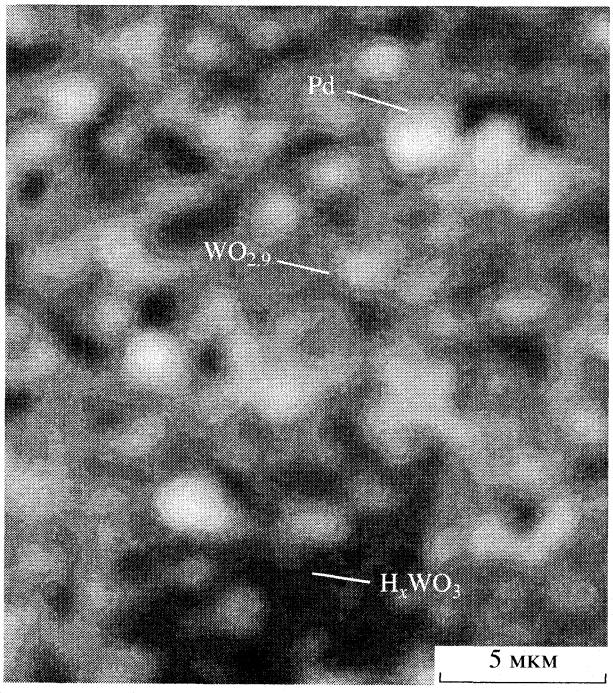


Рис. 1. Микрофотография поверхности 0.5 мас. % Pd/WO_3 (образец № 1). Стрелками показаны области, занимаемые поверхностными фазами.

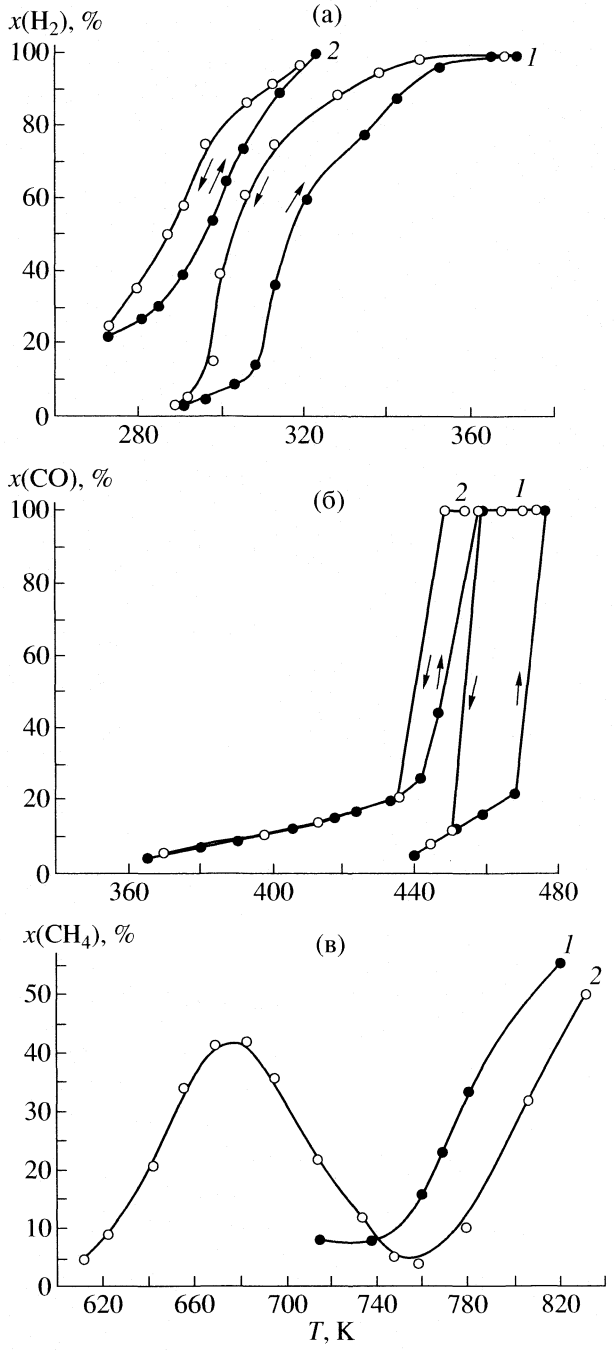


Рис. 2. Зависимости степени превращения H_2 (а), CO (б) и CH_4 (в) от температуры на образцах № 3 (*1*) и № 2 (*2*).

тивность образцов с нанесенным Pd увеличивается и превышает активность нанесенного традиционного катализатора 0.5 мас. % Pd/Al_2O_3. Так, для образцов 0.5 мас. % Pd/WO_3 и Pd/MoO_3 температура полного превращения H_2 снижается на ~50 K, CO на ~30 K, а $T_{40\%}$ метана – на 100–120 K. На зависимостях степени превращения H_2 и CO от температуры наблюдается гистерезис, причем ширина петли гистерезиса для образцов на основе триоксидов меньше, чем для образца 0.5 мас. % Pd/Al_2O_3 (рис. 2а, б).

Для реакции окисления CO область низкой активности катализаторов (степень превращения менее 30 %) для оксидов MoO_3 и WO_3 с добавками Pd расширяется по сравнению с образцом Pd/γ-Al_2O_3. Интервал температур для этой области на образце Pd/γ-Al_2O_3 находится при 440–474 K, а для образцов 0.5 мас. % Pd/WO_3 и 0.5 мас. % Pd/MoO_3 – при 360–440 K.

Согласно табл. 2 и рис. 2в, в реакции глубокого окисления метана образцы на основе WO_3 и MoO_3 с добавкой Pd проявляют каталитическую активность в области температур на ~100–120 K ниже, чем традиционный образец 0.5 мас. % Pd/Al_2O_3, при этом WO_3 и MoO_3 без добавок неактивны. При ~680 K степень превращения метана на этих образцах достигает 40%, в то время как на образце 0.5 мас. % Pd/Al_2O_3 значение $T_{40\%}$ составляет 785 K. Из рис. 2в видно, что при дальнейшем возрастании температуры выше 700 K активность образца Pd/MoO_3 уменьшается. При этом степень превращения метана достигает минимального значения (3–10%) при температурах ~760 K. При >760 K активность этих образцов снова возрастает и в интервале температур ~760–840 K становится соизмеримой с активностью образца 0.5 мас. % Pd/Al_2O_3. Наблюдаемая в интервале температур ~620–690 K значительная степень превращения метана на образцах, полученных восстановлением MoO_3 и WO_3 с добавками Pd, вероятно, определяется влиянием фаз H_xMO_3, стабильных при $T < 700$ K. Уменьшение активности при $T > 700$ K, по-видимому, связано с термическим разложением водородсодержащих оксидных бронз H_xMO_3 в условиях каталитической реакции, что подтверждено данными РФА.

Согласно анализу РФА-спектров, записанных для образцов, выдержанных в реакционной смеси (метан в избытке кислорода) при ~760 K, регистрируются дифракционые отражения, соответствующие триоксидам металлов MO_3 и фазам MO_{3-x}, а пики, характерные для соединений H_xMO_3, отсутствуют. Анализ фазового состава катализаторов после реакции окисления CO показал, что образцы содержат смесь кристаллических фаз: Mo_4O_{11}, α_1- и α_2-MoO_3 и $WO_{2.9}$, WO_3, при этом фазы H_xMO_3 и MoO_2 отсутствуют. В работах [5, 7–11] методами РФА, вибрационной спектроскопии (инфракрасной и комбинационного рассеивания), а также спектроскопии диффузного отражения показано, что соединения MoO_{3-x} ($2.875 \le x \le 2.888$) и WO_{3-x} ($2.95 \le x \le 2.99$), относящиеся к гомологическому ряду слоистых соединений M_mO_{3m-1} и M_mO_{3m-2}, формируются в ходе каталитической реакции при восстановлении α-фаз MoO_3 монооксидом углерода, окислении MoO_2 кислородом, а также при разложении H_xMO_3

Таблица 2. Температуры достижения определенной степени превращения H_2, CO и CH_4 в реакциях окисления на образцах № 1–5

Образец	H_2		CO			CH_4		
	$T_{20\%}$, K	$T_{100\%}$, K	$T_{10\%}$, K	$T_{30\%}$, K	$T_{100\%}$, K	$T_{10\%}$, K	$T_{20\%}$, K	$T_{40\%}$, K
1	273	322	383	425	442	623	642	670
2	273	324	400	442	455	634	645	680
3	313	375	448	470	478	750	770	785
4	475	–	660	768	–	–	–	–
5	526	–	715	805	–	–	–	–

и $WO_3 \cdot 0.33H_2O$. Таким образом, фазы, содержащие металлы в степени окисления <+6 (имеющие вакансии по кислороду), активируют кислород, в то время как Pd активирует CO.

Исследование катализаторов (образцы № 1 и 2) методом РФА после проведения реакции окисления водорода показало, что фазовый состав композитных катализаторов не меняется. Активными центрами поверхности полученных в результате восстановления H_2 образцов в реакциях окисления H_2 являются оксидные бронзы H_xMO_3 (M = Mo, W), а также оксиды $WO_{2.9}$ и γ-Mo_4O_{11}, содержащие вакансии по кислороду, способные активировать O_2 [4]. Pd в данных катализаторах активирует водород, слабоадсорбированный на их поверхности. Реакция окисления H_2 протекает, вероятно, на границе раздела нанесенного Pd и указанных соединений.

Таким образом, фазы H_xMO_3, образующиеся при восстановлении водородом оксидов WO_3 и MoO_3 в присутствии нанесенного Pd, способствуют появлению высокой каталитической активности полученных композитных катализаторов в реакции окисления малых молекул H_2, CO и CH_4 в избытке кислорода по сравнению с традиционным нанесенным катализатором Pd/Al_2O_3 с таким же содержанием нанесенного металла. Установлено, что термическая стабильность фаз H_xMO_3 является лимитирующим фактором, влияющим на активность этих композитных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsuda T., Uozumi S., Takahashi N.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. № 6. P. 665.
2. *Uchijima F., Takagi T., Itoh H., Matsuda T. et al.* // Ibid. 2000. № 2. P. 1077.
3. *Matsuda T., Watanabe K., Sakagami H., Takahashi N.* // Appl. Catal. A. 2003. V. 242. № 2. P. 267.
4. *Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю.* // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. № 2. С. 126.
5. *Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю.* // Там же. 2005. Т. 41. № 4. С. 257.
6. *Katoh M., Takeda Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. № 10. P. 7292.
7. *Dieterle M., Weinberg G., Mestl G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 5. P. 812.
8. *Dieterle M., Weinberg G., Mestl G.* // Ibid. 2002. V. 4. № 5. P. 822.
9. *Eda K.* // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. P. 533.
10. *Murugan R., Ghule A., Bhongale C., Chang H.* // Ibid. 2000. V. 10. P. 2157.
11. *Mohammad A. Al, Gillet M.* // Thin Solid Films. 2002. V. 408. № 1–2. P. 302.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1642–1646

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.127

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ Ag–Co-СИСТЕМ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2008 г. **В. К. Яцимирский, Л. П. Олексенко, Л. В. Луценко, Юе Чень**

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: olexludmil@ukr.net

Исследована активность нанесенных цеолитных Ag–Co-катализаторов в реакции окисления CO. Изучены особенности формирования систем Ag–Co–NaX с разным соотношением активных металлов. Показано, что температуры максимумов поглощения водорода в спектрах температурно-программируемого восстановления H_2 для Ag–Co–NaX-систем с разным соотношением Ag/Co коррелируют с их каталитической активностью в окислении CO. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружены различные валентные состояния серебра (Ag^+, Ag^0) и кобальта (Co^{3+}, Co^{2+}) и установлено их взаимное влияние в поверхностном слое цеолитных Ag–Co-катализаторов на активность.

В последнее время повышенное внимание уделяется изучению катализаторов на основе серебра в реакциях окисления углеводородов, парциального окисления олефинов и спиртов, окисления сажи, восстановления NO углеводородами и др. [1–3]. В реакции окисления CO нанесеннные Ag-содержащие катализаторы изучены мало. Катализаторы Ag–Co с учетом высокой активности Co-содержащих катализаторов в реакции окисления CO [4, 5] и стабильной активности Ag-систем в окислительных процессах [6–8] интересны для изучения. В процессах каталитического окисления важна роль ионных состояний серебра [9, 10], в частности Ag^+, поэтому представляет интерес изучение влияния катионов другого активного компонента на состояние Ag. Влияние введенных ионов металла, природы носителя и его физико-химических свойств на активность металлсодержащих нанесенных катализаторов в окислении CO широко изучено для таких носителей, как Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2 [11–13]. Синтетические цеолиты являются классом соединений, структура и свойства которых обусловливают широкие возможности их применения в качестве адсорбентов, носителей для катализаторов и катализаторов различных процессов.

В данной работе исследовано влияние условий формирования Ag–Co-систем на основе цеолитов NaA, NaX, NaM, NaZSM-5 и Na,K-ERI на их активность в реакции окисления CO. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H_2) изучено состояние серебра и кобальта в поверхностном слое Ag–Co-катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ag- и Ag–Co-содержащие катализаторы на основе цеолитов A (SiO_2/Al_2O_3 = 2.2), X (SiO_2/Al_2O_3 = = 2.9), морденита (M) (SiO_2/Al_2O_3 = 8.3), пентасила (ZSM-5) (SiO_2/Al_2O_3 = 37 и 69) и эрионита (ERI) (SiO_2/Al_2O_3 = 7.3) (Россия, "Нижегородские сорбенты") получали методом пропитки предварительно гранулированных (0.5–1 мм) Na-форм цеолитов при использовании растворов $AgNO_3$ и $Co(NO_3)_2$ соответствующей концентрации. Катализаторы формировали на воздухе или в смеси 10%H_2 + 90%Ar в интервале температур 20–350°C ($T_{форм}$ = 20–350°C).

Каталитическую активность металлсодержащих систем в окислении CO изучали в проточном реакторе с хроматографическим контролем состава реакционной смеси при использовании детектора по теплопроводности. Исследование активности осуществляли при атмосферном давлении в интервале температур 20–300°C в реакционной газовой смеси 1%CO + 20%O_2 + 79%He. Расход смеси составлял 0.1 л/мин; навеска катализатора 0.25 г. Мерой активности катализаторов служила температура достижения 100%-ной степени превращения CO (T_{100}).

Термопрограммированное восстановление водородом нанесенных катализаторов осуществляли хроматографическим методом в проточной установке при атмосферном давлении при использовании газовой смеси состава 10%H_2 + 90%Ar при линейной скорости нагрева 10 K/мин. Исследование образцов методом РФЭС проводили на спектрометре "Series 800 XPS" фирмы "Kratos Analytical" с использованием излучения Al$K_{\alpha 1,2}$ ($h\nu$ = 1486.6 эВ).

Таблица 1. Активность Ag–Co-содержащих цеолитных систем ($T_{форм}$ = 20–350°C) в реакции окисления CO

Ag–Co–NaX	T_{100}, °C		7%Ag–3%Co цеолит	T_{100}, °C	
	I цикл	II цикл		I цикл	II цикл
	формирование на воздухе			формирование в 10%H_2 + 90%Ar	
7%Ag–3%Co–NaX	291	281	Ag–Co–Na,K-ERI	167	148
5%Ag–5%Co–NaX	252	244	Ag–Co–NaZSM (69)	192	163
3%Ag–7%Co–NaX	257	226	Ag–Co–NaM	189	177
	формирование в 10%H_2 + 90%Ar		Ag–Co–NaZSM (37)	193	167
7%Ag–3%Co–NaX	218	213	Ag-Co–NaX	218	213
5%Ag–5%Co–NaX	261	265	Ag–Co–NaA	233	235
3%Ag–7%Co–NaX	253	252			

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное нами ранее исследование активности в реакции окисления CO нанесенных 10%Ag-катализаторов на основе цеолитов NaA, NaX, NaM, NaZSM-5, Na,K-ERI показало [14], что они имеют высокую и устойчивую активность – на всех образцах достигается полное превращение CO. Наибольшая активность среди изученных Ag-систем ($T_{форм}$ = 20–700°C) зафиксирована для образца Ag–NaX.

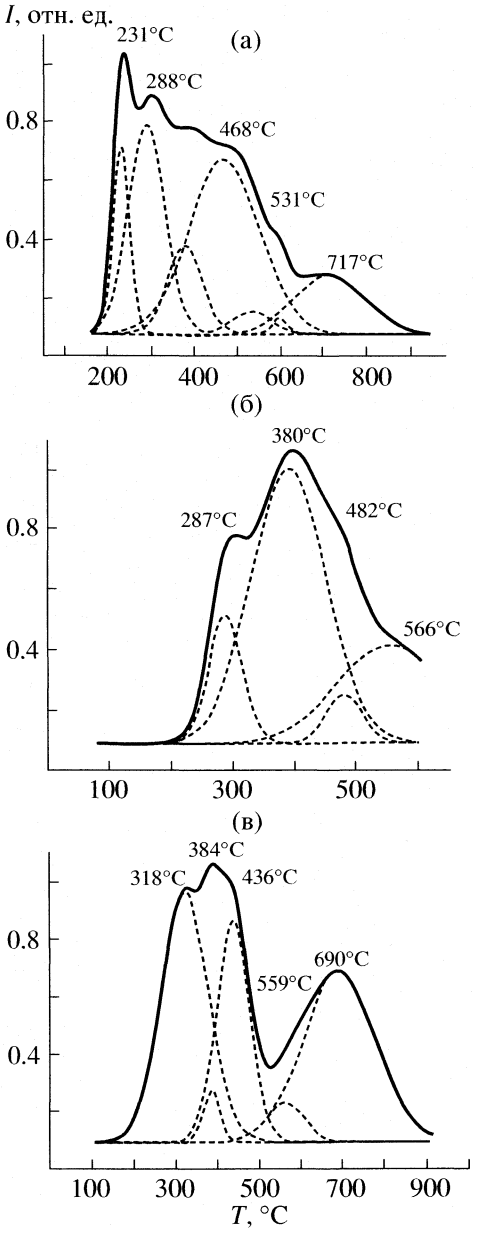
При изучении активности образцов Ag–NaX с содержанием 1–10 мас.%Ag ($T_{форм}$ = 20–350°C) установлено, что зависимость T_{100} от содержания серебра имеет полиэкстремальный характер. Наибольшая активность зафиксирована для образца 3%Ag–NaX (T_{100} = 286 и 279°C в I и II циклах катализа соответственно), что может быть обусловлено оптимальным количеством активных центров в поверхностном слое катализатора. При этом активность 3%Ag–NaX выше, чем 10%Ag–NaX, значение T_{100} для которого равно 320°C в I цикле катализа и 300°C – во втором.

Установлено, что совместное нанесение кобальта и серебра приводит к проявлению более высокой активности образцов Ag–Co–NaX в реакции окисления CO по сравнению с 10%Ag–NaX. Разность температур полного превращения (ΔT_{100}) для этих систем составляет 29–68°C в первом цикле катализа и 19–74°C – во втором (табл. 1). Высокая активность Ag–Co-катализаторов сохраняется и во втором цикле катализа. При этом увеличение содержания кобальта от 3 до 7 мас. % приводит к существенному увеличению активности во II цикле катализа (табл. 1). Ряд активности для Ag–Co-систем на основе NaX с разным соотношением активных компонентов после двухциклового исследования в катализе записывается так: 3%Ag–7%Co > 5%Ag–5%Co > 7%Ag–3%Co.

Взаимное влияние Ag и Co на редокс-свойства катализаторов Ag–Co–NaX исследовано методом ТПВ-H_2. В нанесенных системах, как и в объемных [15–17], катионы серебра Ag^+ восстанавливаются при более низких температурах по сравнению с Co^{n+} [14, 18]. Установлено, что восстановление оксида кобальта, нанесенного на NaX (10%Co–NaX), происходит в широком интервале температур (T_{max} = 305–614°C) и включает восстановление катионов Co^{3+} и Co^{2+} в октаэдрической и тетраэдрической координациях, имеющих разную способность к восстановлению вследствие разной степени взаимодействия с носителем (α-форма – T_α < < 400°C), β-форма – 400°C < T_β < 650°C, γ-форма – T_γ > 650°C).

В случае 10%Ag–NaX температуры максимумов поглощения H_2 зафиксированы при 150, 206 и 330°C. При этом основная часть нанесенного Ag_2O, которая восстанавливается при относительно низких температурах, практически не связана (α_1-форма, T^{max} < 200°C) с поверхностью цеолитов или связана с ней в незначительной степени (α_2-форма, 200°C < T^{max} < 300°C). При температурах выше 300°C проходит восстановление незначительной части катионов Ag^+, которые могут быть частично окружены кислородом оксида нанесенной фазы, а частично – кислородом цеолитной матрицы (β-форма).

В ТПВ-H_2-спектрах биметаллсодержащих Ag–Co-катализаторов содержится несколько неразделенных максимумов в интервале температур 200–800°C (рисунок), что свидетельствует о наличии нескольких типов катионов активных компонентов с разной способностью к восстановлению и в разной степени связанных с носителем. Сравнение температур максимумов поглощения водорода в ТПВ-H_2-спектрах Ag–Co-цеолитных систем и образца 10%Ag–NaX показало, что в поверхностном слое Ag–Co-катализаторов катионов Ag^+ в α_1-форме практически нет. По-видимому, в биметаллсодержащих образцах с разным соотношением Ag/Co катионы серебра могут находится в α_2-форме, β-форме и в составе бикатионных Ag^+–Co^{n+}-кластеров. В исследованных Ag–Co-образцах при 230–290°C может происходить восстановле-



ТПВ-H_2-спектры биметаллсодержащих цеолитных катализаторов: 3%Ag–7%Co–NaX (а), 5%Ag–5%Co–NaX (б) и 7%Ag–3%Co–NaX (в).

ние катионов серебра Ag^+ в составе Ag_2O, катионных кластеров Ag^+–Ag^+ и/или Ag^+–Co^{n+}-ассоциатов, слабо связанных с поверхностью носителей.

Восстановление катионов Co^{3+} и Co^{2+} в октаэдрической координации, которые практически не связаны с носителем и, возможно, Ag^+–Co^{n+}-ассоциатов, которые имеют достаточно высокую способность к восстановлению, происходит при температурах выше 300°C. Максимумы поглощения водорода при температурах 400°C < T_{max} < 600°C обусловлены присутствием в образцах катионов Co^{2+} в октаэдрической координации, которые достаточно прочно связаны с носителем. При температурах выше 600°C восстанавливаются катионы Co^{2+}_{Td} в тетраэдрической координации с низкой способностью к восстановлению [18].

Сопоставление температур максимумов восстановления катионов металлов в Co- и Ag–Co-катализаторах показало, что сравнительно небольшое количество серебра промотирует восстановление катионов кобальта – к значительному облегчению процесса восстановления Co^{n+} приводит наличие 3 мас. %Ag. При увеличении содержания серебра от 3 до 5 мас. % смещение T_{max} в область низких температур значительно меньше; высокое содержание серебра (7 мас. %) ингибирует процесс восстановления, что согласуется с данными для Ag–Mn-оксидов [17]. Незначительное повышение температуры первого максимума поглощения водорода (318°C) в случае катализатора 7%Ag–3%Co–NaX по сравнению с 10%Co–NaX, по-видимому, может быть обусловлено взаимодействием катионов металлов с носителем и/или возможной локализацией изолированных катионов Ag^+ и Co^{2+} в катионообменных позициях матрицы цеолита. Первый максимум поглощения H_2 для наиболее активного катализатора 3%Ag–7%Co–NaX зафиксирован при самой низкой температуре (рисунок, а). Установлено, что чем ниже температура максимумов восстановления в спектре, тем выше активность катализаторов в окислении CO (рисунок, табл. 1). Корреляция между температурами максимумов поглощения водорода в ТПВ-H_2-спектрах и температурами полного превращения CO свидетельствует об определяющей роли реакционноспособного кислорода в биметаллсодержащих системах Ag–Co–NaX при каталитическом окислении CO.

Для изучения влияния условий формирования на природу активных центров и активность катализаторов исследованы образцы Ag–Co–NaX, сформированные в газовой смеси 10%H_2 + 90%Ar в интервале температур $T_{форм}$ = 20–350°C. Установлено, что для образца Ag–Co–NaX с содержанием 3 мас. %Co восстановительная обработка приводит к значительному увеличению активности по сравнению с окислительной обработкой (табл. 1) – в I и II циклах катализа ΔT_{100} составляет 73 и 68°C соответственно. Такой рост активности, по-видимому, обусловлен увеличением количества активных центров за счет частичного взаимодействия между катионами активных металлов и изменения их валентного состояния. В случае образцов 5%Ag–5%Co–NaX и 3%Ag–7%Co–NaX наблюдается снижение активности. Таким образом, соотношение Ag/Co в биметаллсодержащем катализаторе определяет характер предварительной обработки (окислительной или восстановительной), необходимой для проявления высокой активности.

Таблица 2. Результаты РФЭС исследования цеолитных 7%Ag–3%Co-катализаторов

Цеолит	Энергия связи электронов, эВ			Содержание, ат. %		
	Co $2p_{3/2}$	Ag $3d_{5/2}$	O $1s_{1/2}$	Co	Ag	O
Na,K–ERI	782.3	367.9	532.3	1.0	1.5	66.5
NaZSM (69)	782.2	367.9	532.9	3.0	1.1	67.1
NaZSM (37)	782.2	368.2	532.9	5.6	1.6	64.2
NaM	782.0	368.3	532.5	0.3	1.4	66.4
NaX	781.5	367.9	531.8	0.5	0.3	81.8
NaA	781.9	368.1	532.1	3.8	0.5	78.2

После предварительной восстановительной обработки (10%H_2 + 90%Ar) высокая и устойчивая активность в реакции окислении CO зафиксирована также для биметаллсодержащих катализаторов с оптимальным составом 7%Ag–3%Co на основе цеолитов NaM, NaZSM-5 и Na,K-ERI (табл. 1). Ряд активности 7%Ag–3%Co-цеолитных систем, сформированных в газовой смеси 10%H_2 + 90%Ar, после двухциклового испытания в катализе записывается так:

Ag–Co–Na,K-ERI > Ag–Co–NaZSM-5 (69) >
> Ag–Co–NaZSM-5 (37) > Ag–Co–NaM >
> Ag–Co–NaX > Ag–Co–NaA.

Исследование Ag–Co-катализаторов методом РФЭС показало, что в случае наиболее активных образцов энергия связи электронов Co$2p_{3/2}$ составляет $E_{св}$ = 782.2–782.3 эВ. Анализ сателлитной структуры в РФЭ-спектрах кобальта Co$2p_{3/2}$ показал, что в поверхностном слое Ag–Co-цеолитных катализаторов катионы кобальта содержатся в разных валентных состояниях (Co^{3+} и Co^{2+}), о чем свидетельствует форма пиков Co$2p_{3/2}$ и Co$2p_{1/2}$ и их сателлитов. Наличие катионов кобальта с более низкой энергией связи ($E_{св}$ = 781.5–781.9 эВ) в Ag–Co-системах на основе цеолитов NaX и NaA, по-видимому, приводит к ухудшению активности этих образцов.

Сопоставление значений энергии связи электронов Ag$3d_{5/2}$ в исследованных биметаллсодержащих Ag–Co-катализаторах с энергией связи электронов Ag$3d_{5/2}$ для оксида серебра Ag_2O ($E_{св}$ = = 367.6 эВ) и металлического серебра Ag^0 ($E_{св}$ = = 368.2 эВ) [19] показало, что для наиболее активных систем энергия связи электронов Ag$3d_{5/2}$ составляет 367.9 эВ (табл. 2). Это свидетельствует о наличии как Ag^0, так и Ag^+. Уширение пиков Ag$3d_{5/2}$ в РФЭ-спектрах образцов также подтверждает существование разных валентных состояний серебра в поверхностном слое катализаторов. По данным РФЭС, на каталитическую активность образцов может оказывать влияние как содержание серебра, так и его валентное состояние. Для наиболее активных катализаторов содержание серебра (1.1–1.6 ат. %) в поверхностном слое образцов значительно превышает его количество (0.3–0.5 ат. %Ag) в случае менее активных систем Ag–Co–NaX и Ag–Co–NaA. По сравнению с наиболее активным Ag–Co–Na,K-ERI, в катализаторах Ag–Co–NaM и Ag–Co–NaZSM-5 (37) при достаточно высоком содержании Ag (1.4 и 1.6 ат. % соответственно) частичное снижение активности может быть вызвано наличием серебра преимущественно в нуль-валентном состоянии – энергия связи их электронов Ag$3d_{5/2}$ составляет 368.3 и 368.2 эВ.

Следует отметить, что закономерной зависимости каталитической активности от содержания катионов кобальта для всех исследованных образцов не наблюдается. По-видимому, важным фактором для проявления высокой активности биметаллсодержащих Ag–Co-катализаторов является как валентное состояние катионов серебра и кобальта, так и соотношение Ag/Co в поверхностном слое образцов. Методом РФЭС установлено, что соотношение Co/Ag в поверхностном слое самого активного образца Ag–Co–Na,K-ERI равно 2 : 3.

Кроме этого, для наиболее активных образцов энергия связи кислорода O$1s_{1/2}$ имеет более высокие значения (532.3–532.9 эВ), что свидетельствует об относительно большем содержании кислорода в хемосорбированном состоянии в отличие от систем Ag–Co–NaX и Ag–Co–NaA, для которых характерно большее содержание решеточного кислорода.

Таким образом, совместное нанесение кобальта и серебра приводит к проявлению более высокой активности Ag–Co–NaX в окислении CO по сравнению с 10%Ag–NaX. Показано, что чем ниже температура максимумов поглощения водорода в ТПВ-H_2-спектрах в интервале 20–400°C, тем выше активность Ag–Co–NaX-катализаторов в окислении CO. Установлено, что положительное влияние предварительного формирования образцов при 350°C в окислительной или восстановительной среде на активность Ag–Co–NaX-систем определяется соотношением активных компо-

нентов (Ag/Co) в катализаторе. Катализаторы с большим содержанием кобальта проявляют более высокую активность после их предварительной обработки на воздухе. Восстановительная обработка более благоприятна для катализаторов с большим содержанием серебра в катализаторе. Исследование катализаторов с оптимальным содержанием активных компонентов (7%Ag–3%Co) на цеолитах после восстановительной обработки ($T_{форм}$ = 20–350°C в 10%H_2 + 90%Ar) показало, что Ag–Co–Na,K-ERI имеет наибольшую активность. Взаимное влияние катионов Co^{n+} и Ag^{n+} на каталитическую активность было установлено методом РФЭС. В случае наиболее активных Ag–Co-цеолитных образцов зафиксированы катионы серебра в большей степени окисления (с меньшей энергией связи электронов Ag3$d_{5/2}$) и с большей энергией связи электронов кобальта Co2$p_{3/2}$. Согласно данным ТПВ-H_2 и РФЭС, не исключена возможность образования катионных Ag^+–Co^{n+}-кластеров в поверхностном слое биметаллсодержащих образцов вследствие взаимодействия катионов серебра и кобальта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *She X., Flytzani-Stephanopoulos M.* // J. Catal. 2006. V. 237. P. 79.
2. *Villani K., Brosius R., Martens J.A.* // Ibid. 2005. V. 236. P. 172.
3. *Parthasarathi B., Patil K.C., Hegde M.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys.2000. V. 2. P. 3715.
4. *Jansson J., Palmqvist A.E.C., Fridell E. et al.* // J. Catal. 2002. V. 211. P. 387.
5. *Tang C.W., Kuo C.-C., Kuo M.-C. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 309. P. 37.
6. *Zhenping Q., Mojie C., Chuan I. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 239. P. 22.
7. *Imamura S., Yamada H., Utani K.* // Appl. Catal. A. 2000. V. 192. P. 221.
8. *Song K., Kang S., Kim S.D.* // Catal. Lett. 1997. V. 49. P. 65.
9. *Пестряков А.Н., Давыдов А.А., Курина Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2381.
10. *Тимофеева Л.П., Курина Л.Н.* // Там же.1984. Т. 58. № 10. С. 2620.
11. *Яцимирский В.К., Болдырева Н.А., Ищенко Е.В. и др.* // Теор. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 2. С. 118.
12. *Кахниашвили Г.Н., Маршакова Е.Н., Мищенко Ю.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 831.
13. *Воронцов А.В., Касаткина Л.А.* // Там же. 1980. Т. 21. № 5. С. 1282.
14. *Oleksenko L.P, Lutsenko L.V., Chen Y.*//4-th Intern. Chem. Conf. Toulouse–Kiev. Toulouse (France). 6–8 Juin 2007. P. 20.
15. *Simionato M., Morreira Assaf E.* // Mater. Res. 2003. V. 6. № 4. P. 535.
16. *Arnoudy P., Moulijn J.A.* // J. Catal. 1995. V. 93. № 38. P. 576.
17. *Lin R.* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 220. P. 165.
18. *Олексенко Л.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. № 5. С. 316.
19. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1647–1653

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 547.972.3+544.526:542.952.1

СВОЙСТВА 4'-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЛАВОНОЛА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

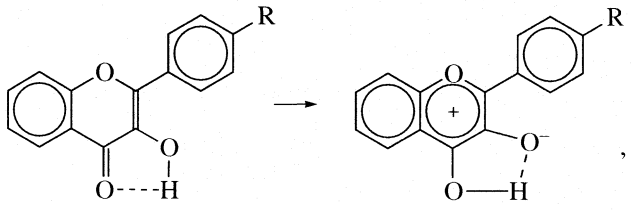
© 2008 г. В. В. Мороз, А. Г. Чалый, А. Д. Рошаль

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, НИИ химии

E-mail: Alexandre.D.Rochal@univer.kharkov.ua

Методами электронной абсорбционной и флуоресцентной (стационарной и времяразрешенной) спектроскопии с использованием квантово-химического метода RM1 проведены анализ механизма протонирования 4-N,N-диметиламинофлавонола и изучение строения его протолитических форм в основном и возбужденном состояниях. В результате сравнения констант равновесия и теоретических величин энтальпий образования предположено, что при возбуждении должна наблюдаться инверсия основности электронно-акцепторных групп данного соединения и, вследствие этого, изменение строения его монокатионной формы. Однако на основе анализа спектральных параметров протолитических форм 4-N,N-диметиламинофлавонола сделан вывод, что их строение и порядок протонирования в основном и возбужденном состояниях являются одинаковыми. Установлено, что изменение строения монокатиона в возбужденном состоянии не наблюдается из-за быстрой безызлучательной дезактивации этой формы, а также вследствие протекания процесса переноса протона в возбужденном состоянии в апротонных растворителях.

Производные флавонола **1а** (3-гидрокси-2-фенилхромона)



(*N*) (*T*)

1а – R = H,

1б – R = $N(CH_3)_2$

являются моделями для исследования переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT) [1–6]. Образование фототаутомера обусловливает наличие у флавонолов двухполосной флуоресценции, чувствительной к полярности, протонодонорной способности, вязкости растворителя, к присутствию ионов металлов в растворах. Все эти свойства позволяют использовать флавонолы в качестве флуоресцентных зондов [7–10], ионохромофоров и ионофлуорофоров [11–13], индикаторов кислотности [14].

Наиболее интересные спектральные свойства имеет 4'-N,N-диметиламинофлавонол (**1б**) и его производные. Присутствие электронодонорной группы в боковом фенильном кольце обусловливает не только большую полярность молекулы в основном и возбужденном состояниях, но и внутримолекулярный межфрагментный перенос заряда (ICT) при возбуждении. Исследование этого процесса и его влияние на внутримолекулярный перенос протона обсуждено в работах [15–17].

Перемещение электронной плотности в возбужденном состоянии в **1б** протекает с бокового фенильного цикла в направлении хромонового фрагмента, что приводит к понижению основности атома азота диметиламиногруппы, понижению кислотности гидроксигруппы, повышению основности карбонильного фрагмента. Указанные эффекты проявляются в увеличении устойчивости в S_1-состоянии "карбонильных" комплексов флавонолов с ионами металлов, в уменьшении скорости ESIPT, а также в протекании фотодиссоциации металло-комплексов 4'-азакраунфлавонолов [12].

Нами предпринята попытка прямого экспериментального и теоретического исследования основных свойств протоноакцепторных групп флавонола **1б** путем его фотометрического и флуориметрического титрования в кислой области, определения времени жизни некоторых кислотно-основных форм в S_1-состоянии, оценки констант протонирования **1б** и расчета энтальпий образования кислотно-основных форм последнего в основном и возбужденном состояниях.

Изучение спектральных свойств **1б** проводили в двух растворителях: апротонном ацетонитриле, где наблюдается ESIPT, и в системе метанол–вода, где внутримолекулярный перенос протона

Таблица 1. Спектральные характеристики протолитических форм и **1а** и **1б***

Вещество	Форма	Метанол–вода				Ацетонитрил			
		λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	φ	λ_{abs}	λ_{fl}	$\Delta\nu_{St}$	φ
1а	I	343	(410)	4760	0.48	339	(404)	4740	0.09
			536	10520	1.58		526	10480	4.17 [11]
	II	372	435	3900	2.36	369	530	8232	–
1б	I	404	–	–	–	397	(526)	6190	6.48
			541	6260	14.2		578	7900	2.34
	II	343	406	4490	0.02	342	525	11120	3.12
	III	373	439	4040	13.00	371	434	3910	–

Обозначения: λ_{abs}, λ_{fl} – положения полос поглощения и флуоресценции , нм; $\Delta\nu_{St}$ – стоксов сдвиг флуоресценции, $см^{-1}$, φ – квантовый выход флуоресценции, %; I – нейтральная форма, II – катион, III – дикатион; в скобках приведены спектральные характеристики формы *N**.

практически полностью блокирован. В качестве модельного соединения был использован незамещенный флавонол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Флавонолы **1а–1б** синтезированы методом Альгара–Флинна–Оямады с использованием методик [18, 19]. Структура веществ подтверждена исследованиями с использованием ЯМР и масс-спектрометрии.

Спектральный анализ проводили на спектрофотометре Hitachi U3210 и флуориметре Hitachi F4010. Времена жизни флуоресцирующих форм измерены на спектрофотометрической установке, описанной в [20], в режиме счета одиночных фотонов. Концентрация исследуемых веществ в рабочих растворах находилась в пределах 1×10^{-5}–$5 \times \times 10^{-5}$ М.

Определение смешанных констант протонирования в интервале pH от 6.5 до 1.0 в метаноле проводили путем кислотно-основного титрования метанольными растворами H_2SO_4. Константы протонирования в сильнокислых областях (в интервале функций кислотности Гаммета H_0 от 1.0 до –9) определяли в смесях серная кислота–вода.

Величины констант протонирования и диссоциации в возбужденном состоянии оценивали по методу Ферстера [21]. Значения pK_b^* рассчитывали на основе положения максимумов полос поглощения [22].

Математическая обработка спектров, в частности их деконволюция на отдельные полосы поглощения и испускания, расчет констант равновесий между протолитическими формами проводили при помощи пакета программ Spectra Data Lab [23], квантово-химические расчеты – методом RM1 [24] с использованием программы MOPAC 2002 [25]. Влияние растворителей оценивали по методу COSMO [26]. Энтальпии образования протолитических форм в водной среде рассчитывали для комплекса **1б** с двумя молекулами воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Незамещенный флавонол и многие его производные с акцепторными, нейтральными и слабыми электронодонорными заместителями поглощают в области 340–360 нм [1, 2]. В спектрах флуоресценции этих соединений в апротонных растворителях обычно наблюдается одна интенсивная длинноволновая полоса фототаутомера (*T**), образованного в результате фотопереноса протона. Кроме того, в средах высокой полярности иногда наблюдается коротковолновая полоса исходной "нормальной" формы (*N**) [27]. В протонодонорных средах – воде, спиртах и их смесях перенос протона во флавонолах подавляется за счет разрыва внутримолекулярной связи между карбонильной и гидроксильной группами и образования межмолекулярных водородных связей с растворителем [2]. В этом случае в спектрах флуоресценции наблюдается полоса испускания водородосвязанной формы N_H^*, на 5–10 нм смещенная в красную область спектра относительно полосы несвязанной формы *N**.

Титрование флавонола **1а** в сильнокислых водно-спиртовых растворах ($H_0 < 0$) показало, что он образует монокатион бензопирилиевого строения (*C*), поглощающий при ~370 нм (табл. 1). Поскольку переход $S_1 \longrightarrow S_0$ катиона флавонола (*C**) имеет более низкую энергию, чем переход "нормальной" формы (*N**), но более высокую, чем переход фототаутомера (*T**), образование катиона в протонодонорных средах сопровождалось батохромным сдвигом интенсивной полосы

испускания формы N_H^*, а в ацетонитриле, напротив, – гипсохромным сдвигом интенсивной полосы T^*. Вследствие невозможности получить в ацетонитриле среду достаточной кислотности, катионная форма всегда наблюдалась в смеси с нейтральной формой.

Протонирование N,N-диметиламинофлавонола **1б** в системе метанол–вода протекало в две стадии, причем образование монокатиона (*C*) сопровождалось гипсохромным, а дикатиона (*D*) – батохромным сдвигом полос поглощения (рис. 1). Как следует из данных, приведенных в табл. 1, длина волны максимума полосы поглощения (λ_{max}) монокатиона **1б** совпадает по величине с таковой для нейтральной формы **1а**, а λ_{max} дикатиона **1б** соответствует λ_{max} монокатиона **1а**. Аналогичное изменение спектральных свойств наблюдалось и в ацетонитриле – монокатион **1б**, образующийся при добавлении кислоты, имел те же спектральные характеристики, что и нейтральная форма **1а**.

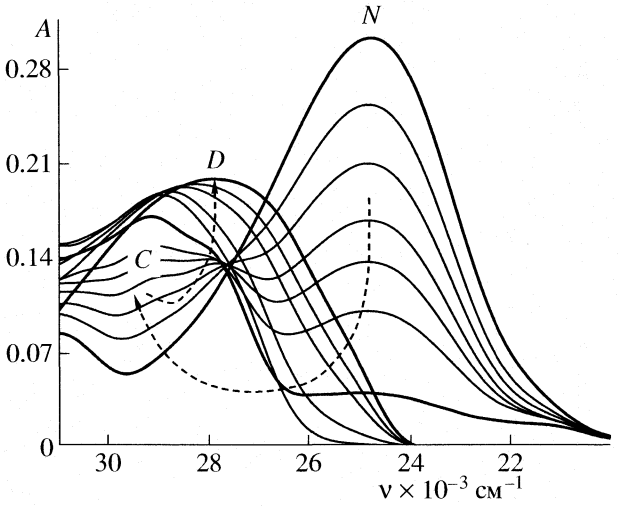
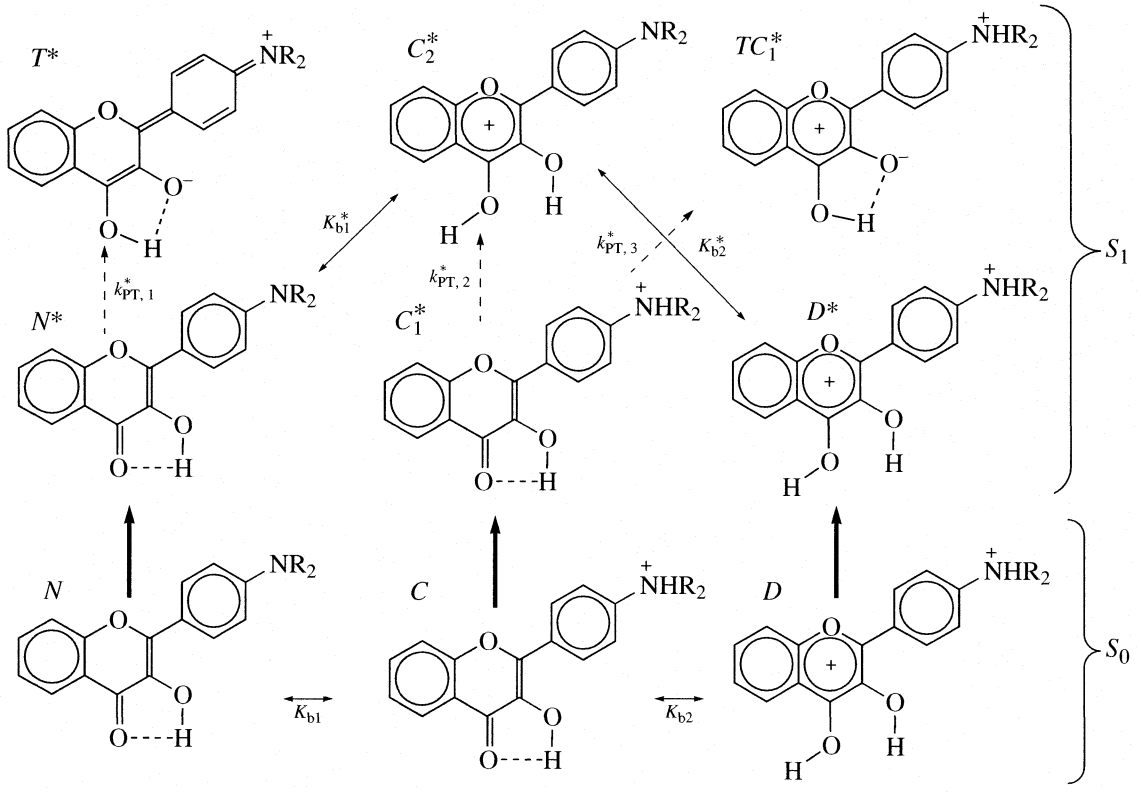


Рис. 1. Изменения в спектрах поглощения **1б** в водно-метанольных растворах при увеличении кислотности среды от pH 5.0 до $H_0 = -9.0$.

Сравнение спектральных характеристик протолитических форм **1а** и **1б** позволило сделать заключение, что протонирование последнего в основном состоянии протекает по цепочке $N \longleftrightarrow C \longleftrightarrow D$: первый протон присоединяется к атому азота аминогруппы, второй – к атому кислорода карбонильного фрагмента:



Такой же вывод следует из сравнения констант протонирования **1а** и **1б**, приведенных в табл. 2. Величина pK_{b1} флавонола **1б** (2.67) находится в интервале $pK = 2.5–5.1$, характерном для протонирования аминов [28], а pK_{b2} для **1б** имеет тот же порядок величины, что и pK_{b1} флавонола **1а**.

Как отмечено выше, протекание процесса ICT в возбужденном состоянии [12] приводит к пони-

Таблица 2. Константы основности протолитических форм **1а** и **1б**

Вещество	pK_{b1}		ΔpK_{b1}	pK_{b2}		ΔpK_{b2}
	S_0	S_1		S_0	S_1	
1а	–2.82 ± 0.03	1.95	+4.77	–	–	–
1б	2.67 ± 0.02	–6.58	–9.25	–3.52 ± 0.04	1.40	+4.92

Примечание. Величины pK_{b1} и pK_{b2} являются смешанными, константа pK_{b1} – концентрационная.

жению основности аминогруппы и повышению основности карбонильного фрагмента. Оценка констант основности **1б** в возбужденном состоянии по методу Ферстера (табл. 2) показала, что K_b диметиламиногруппы понижается примерно на 9.5 порядков, а K_b карбонильной группы возрастает на 5 порядков. В результате, pK^*_{b1} становится меньше pK^*_{b2}, что свидетельствует о наличии в широком интервале кислотности (от pH ~ 2 до $H_0 \approx -7$) зоны инверсной основности диметиламино- и карбонильной групп, в которой должен существовать катион C^*_2 бензопирилиевого типа с непротонированной диметиламиногруппой (см. выше). Таким образом, можно сделать вывод, что в возбужденном состоянии взаимодействие между протолитическими формами должно выражаться схемой $N^* \longleftrightarrow C^*_2 \longleftrightarrow D^*$.

Учитывая, что в основном состоянии присутствует только катионная форма C_1, следует допустить, что эта форма первоначально существует и в возбужденном состоянии. Образование катиона C^*_2 будет в этом случае происходить благодаря таутомерной перегруппировке $C^*_1 \longrightarrow C^*_2$, сопровождающейся переносом протона по цепочке молекул растворителя.

Таблица 3. Энтальпии образования протолитических форм монокатиона **1б** в основном и возбужденном состояниях (ккал/моль), вычисленные методом RM1

Состояние	C_1/C^*_1	C_2/C^*_2	CT/CT^*
	Ацетонитрил		
S_0	35.49	53.33	57.42
S_1	106.88	94.92	104.15
	Вода		
S_0	–92.42	–80.64	–
S_1	–26.74	–46.27	–

Примечание. Обозначения протолитических форм см. в тексте.

Аналогичные выводы сделаны в результате анализа энтальпий образования протолитических форм **1б** в основном и возбужденном состояниях. Как следует из данных табл. 3, в основном состоянии может существовать только монокатион C_1 с протонированным атомом азота диметиламиногруппы. В возбужденном состоянии и "свободные" (в ацетонитриле), и водородосвязанные (в воде) катионы бензопирилиевого типа C^*_2 более устойчивы, чем катионы C^*_1. Кроме того, форма TC^*_1 в ацетонитрильных растворах также более устойчива, чем форма C^*_1. Следовательно, в случае существования частиц C^*_1 в возбужденном состоянии, они могут фототаутомеризоваться с образованием катион-фототаутомера TC^*_1 (см. выше).

Флуоресцентное титрование **1б** в водно-спиртовых средах растворами серной кислоты приводит к исчезновению полосы испускания формы N^* и появлению малоинтенсивной полосы монокатиона (рис. 2а). Положение максимума испускания и интенсивность флуоресценции этого катиона соответствовали таковым для нейтральной формы **1а**.

При дальнейшем повышении кислотности появляется интенсивная полоса испускания дикатиона **1б** при 439 нм, что близко к λ_{max} флуоресценции катиона **1а**, имеющего бензопирилиевое строение.

Таким образом, сравнение спектральных характеристик **1б** и **1а** позволило сделать заключение, что вопреки результатам анализа констант протонирования и энтальпий образования, в протонодонорных средах строение протолитических форм **1б** и механизм их взаимопревращения в возбужденном состоянии не отличается от такового в основном состоянии.

Титрование **1б** в ацетонитриле (рис. 2б) сопровождалось исчезновением длинноволновой полосы испускания фототаутомера T^*, небольшим гипсохромным смещением полосы формы N^* и понижением ее интенсивности. Новая полоса испускания катиона по спектральным характеристикам соответствовала полосе фототаутомера

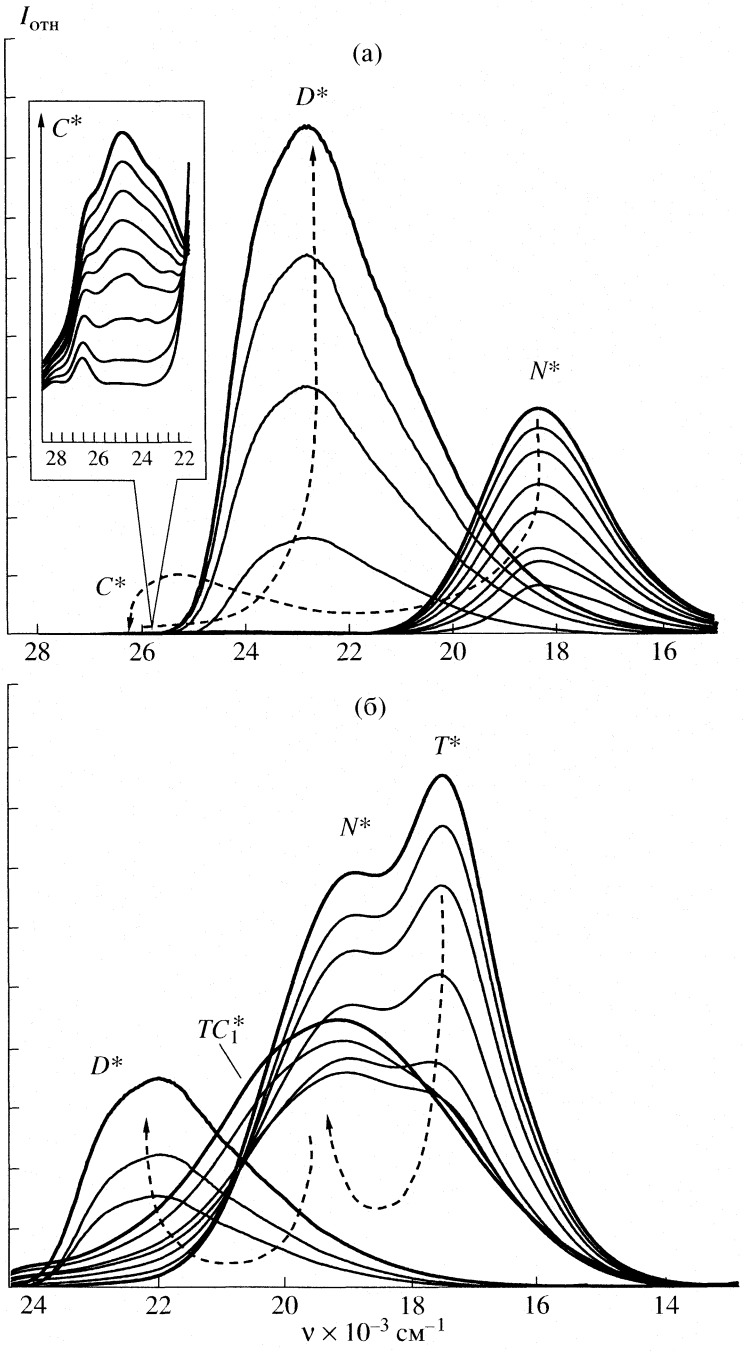


Рис. 2. Изменения в спектрах флуоресценции **1б** при титровании в водно-спиртовых растворах (а) и в ацетонитриле (б).

флавонола **1а**. Дальнейшее увеличение кислотности приводило к появлению полосы дикатиона *D**, идентичной по спектральным характеристикам полосе катиона **1а**.

На основании изменений в спектрах флуоресценции можно сделать вывод, что наблюдаемая в ацетонироиле моно-катионная форма **1б** является фототаутомером с диметиламиногруппой, выключенной из сопряжения в результате протонирования. Такая форма, обозначенная как TC_1^* (см. выше), образуется в возбужденном состоянии из катиона C_1^*. В пользу образования катион-таутомера TC_1^* свидетельствует также аномально высокое значение стоксова смещения флуоресценции соответствующей полосы, достигающее 11000 см$^{-1}$ и близкое к соответствующему показателю для полосы фототаутомера **1а**.

Таким образом, титрование **1б** в апротонном растворителе также указывает на наличие в возбужденном состоянии исходной формы C_1^* и не дает никаких свидетельств в пользу образования монокатиона C_2^*.

Противоречия между механизмами протонирования, полученными в результате анализа pK_b, энтальпий образования и спектральных характеристик полос испускания протолитических форм **1б** могут быть объяснены более низкой скоростью процесса $C_1^* \longrightarrow C_2^*$ по сравнению с конкурирующими процессами – фототаутомеризацией $C_1^* \longrightarrow TC_1^*$, а также излучательной и безызлучательной дезактивацией C_1^*.

Известно, что в ацетонитриле ESIPT в молекуле **1б** является обратимым процессом, константа равновесия которого близка к 0.5. Скорость образования фототаутомера T^* ($k_{PT,1}$) равна 1.2×10^{10} $с^{-1}$ [6]. В отсутствие электронодонорного заместителя в боковом фенильном цикле (**1а**) процесс ESIPT является практически безбарьерным, необратимым, и его константа скорости достигает ~4×10^{12} $с^{-1}$ [1, 26, 29].

Протонирование диметиламиногруппы в катионе C_1^* выключает ее из сопряжения, что фактически превращает данный катион в электронный аналог соединения **1а**. Однако, учитывая наличие у C_1^* положительного заряда, дополнительно повышающего кислотность гидроксигруппы в возбужденном состоянии, скорость фототаутомеризации этого катиона ($k_{PT,3}$) должна превышать величину 4×10^{12} $с^{-1}$. Косвенно это заключение подтверждается полным отсутствием какой бы то ни было флуоресценции формы C_1^* и присутствием в спектрах только полосы испускания фототаутомера TC_1^*.

В метанольно-водных растворах, где ESIPT затруднен, важным каналом дезактивации формы C_1^* является ее безызлучательная составляющая. Измеренное нами время жизни этого катиона составило 210 пс, что соответствует скорости его безызлучательной дезактивации в возбужденном состоянии (k_d) – 4.76×10^9 $с^{-1}$.

Как следует из данных, приведенных в обзоре [22], реакции фототаутомеризации с переносом протона через растворитель имеют скорость в пределах 1.7×10^9–1×10^{10} $с^{-1}$. Величина константы скорости безызлучательной дезактивации C_1^* находится в этих же пределах. Следовательно, предположение об отсутствии катиона C_2^* вследствие меньшей скорости фотопереноса протона по сравнению со скоростями процессов дезактивации молекул можно считать правомерным

Таким образом, несмотря на внутримолекулярный перенос заряда и инверсию pK_b основных центров молекул **1б** в возбужденном состоянии, строение и порядок протонирования протолитических форм флавонола **1б** не отличается от такового в основном состоянии. Изменение строения монокатионной формы в соответствии с основностью протоноакцепторных групп в возбужденном состоянии вероятнее всего не наблюдается из-за быстрой безызлучательной дезактивации этой формы, а также вследствие протекания быстрого ESIPT процесса в апротонных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McMorrow D., Kasha M.* // Chem. Phys. Let. 1979. V. 68. P. 382.
2. *McMorrow D., Kasha M.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2235.
3. *Strandjord A.J.G., Smith D.E., Barbara P.F.* // Ibid. 1985. V. 89. P. 2362.
4. *Strandjord A.J.G., Barbara P.F.* // Ibid. 1985. V. 89. P. 2355.
5. *Douhal A., Sanz M., Carranza M.A. et al.* // Chem. Phys. Let. 2004. V. 394. P. 54.
6. *Roshal A.D., Organero J.A., Douhal A.* // Ibid. 2003. V. 379. P. 53.
7. *Пивоваренко В.Г.* // Ukr. Bioorg. Acta. 2005. V. 3. № 1. P. 3.
8. *Demchenko A.P.* // FEBS Letters. 2006. V. 580. P. 2951.
9. *Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 461.
10. *Demchenko A.P., Klymchenko A.S., Pivovarenko V.G. et al.* // J. Fluoresc. 2003. V. 13. P. 291.
11. *Roshal A.D., Grigorovich A.V., Dorochenko A.O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 5907.
12. *Roshal A.D., Grigorovich A.V., Dorochenko A.O. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1999. V. 127. P. 89.
13. *Невская Е.Н., Назаренко В.А.* // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 9. С. 1699.
14. *Valuk V.F., Duportail G., Pivovarenko V.G.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2005. V. 175. P. 226.
15. *Ormson S.M., Brown R.G., Volmer F., Rettig W.* // Ibid. 1994. V. 81. P. 65.
16. *Ameer-Beg S., Ormson S.M., Poteau X. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 6938.
17. *Douhal A., Sanz M., Carranza M.A. et al.* // Chem. Phys. Let. 2004. V. 394. P. 2004.
18. *Algar J., Hurley D.E.* // Proc. R. Irish Acad. Sect. B. 1936. V. 43. P. 83.

19. *Smith M.A., Neumann R.M., Webb R.A.* // J. Heterocycl. Chem. 1968. V. 5. P. 425.
20. *Пономарев О.А., Дорошенко А.О., Митина В.Г.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. С. 1369.
21. *Förster Th.* // Chem. Phys. Let. 1971. V. 12. P. 422.
22. *Мартынов И.И., Демяшкевич А.Б., Ужинов Б.М, Кузьмин М.Г.* // Успехи химии. 1977. Вып. 46. С. 3.
23. *Дорошенко А.О.* // Spectra Data Lab, Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 1999.
24. *Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. , Stewart J.J.P.* // J. Comp. Chem. 2006. V. 27. P. 1101.
25. *Stewart J.P.P.* MOPAC 2002. Tokyo: Fujitsu, 2002.
26. *Klamt A., Schuurmann G.Z.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993, P. 799.
27. *Swinney T.C., Kelley D.F.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 99. P. 211.
28. *Линдсей Р.Дж.* Ароматические амины. Общая органическая химия. М.: Химия, 1982. Т. 4. С. 168.
29. *Formosinho S.J., Arnaut L.G.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1993. V. 75. P. 21.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1654–1659

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 543.544.08

МОДИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ УДЕРЖИВАНИЯ МУРАКАМИ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ РАЗДЕЛЕНИЙ

© 2008 г. Л. П. Логинова, А. П. Бойченко, А. Ю. Куликов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
ГП "Научно-экспертный фармакопейный центр", Харьков
E-mail: loginova@univer.kharkov.ua

Модель удерживания в мицеллярной жидкостной хроматографии, полученная при рассмотрении изменения микроокружения сорбата при переходе из подвижной фазы в стационарную фазу, протестирована на данных по разделению трех бензодиазепинов и шести β-блокаторов. Показано, что модель подходит для описания удерживания как нейтральных в условиях разделения бензодиазепинов, так и положительно заряженных β-блокаторов. Установлено, что рассчитанные значения коэффициентов модели указывают на увеличение количества молекул 1-пентанола и мономеров додецилсульфата натрия в микроокружении сорбатов при переходе из подвижной фазы на стационарную. При этом сольватация положительно заряженных β-блокаторов мономерами анионного ПАВ выше, чем нейтральных бензодиазепинов.

Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ), в которой в качестве сорбентов применяются алкилпривитые силикагели, а в качестве подвижных фаз – смеси органических растворителей и воды, стала наиболее востребованным видом хроматографии в последние годы. Такое бурное развитие связано с высокой селективностью разделений в ОФ-ВЭЖХ и возможностью эффективно управлять разделением, изменяя состав подвижной фазы. Изучение механизма удерживания веществ в ОФ-ВЭЖХ и разработка физико-химических моделей удерживания значительно способствовала быстрому распространению метода в практике химического анализа. Однако окончательного согласия по поводу механизма удерживания в ОФ-ВЭЖХ не достигнуто [1, 2]. До сих пор параллельно широко используются модели, основанные на предположениях о том, что: (*i*) разделяемые вещества распределяются между стационарной и подвижной фазой по аналогии с системой жидкость–жидкость, при этом слой привитых алкильных радикалов рассматривается как жидкая фаза; (*ii*) вещества адсорбируются на стационарной фазе, вытесняя молекулы компонентов подвижной фазы с поверхности алкилпривитого силикагеля. Еще один физико-химический подход, который, как указывается в монографии [3], был незаслуженно забыт, предложен Мураками [4]. Мураками получил модель удерживания, рассматривая микроокружение сорбата в объеме подвижной фазы и на поверхности стационарной фазы [4].

Мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ) является вариантом ОФ-ВЭЖХ [5], в котором в качестве подвижной фазы используют водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования (СМС), модифицированные небольшими добавками органических растворителей (алифатические спирты [6], карбоновые кислоты [7], ацетонитрил и др.). Таким образом, подвижная фаза в МЖХ представляет собой микрогетерогенную среду, содержащую мицеллы ПАВ, а стационарная фаза динамически модифицирована за счет адсорбции мономеров ПАВ и молекул органического растворителя. Присутствие динамических микроагрегатов в хроматографической системе увеличивает возможности контроля селективности разделения, так как сорбат, находящийся в объеме подвижной фазы, может взаимодействовать не только со стационарной фазой, как в ОФ-ВЭЖХ, но и с псевдофазой мицелл ПАВ в подвижной фазе. При этом, однако, значительно усложняется теоретическое описание хроматографического процесса [8].

Более 20 лет модели удерживания в МЖХ [9–12] строили на основании подхода, предложенного Армстронгом и Номом [13], в котором мицеллы ПАВ рассматривают как отдельную фазу. Вывод уравнения в работе [13] базируется на теории теоретических тарелок, предложенной Мартином и Синжем [14], и близок к построению теории гель-фильтрационной хроматографии с мицеллярными элюентами [15].

Мы перенесли в МЖХ подход Мураками для ОФ-ВЭЖХ, рассматривая изменение микроокружения сорбата при переходе из мицеллярной подвижной фазы на динамически модифицированную стационарную фазу и используя квазихимическую концепцию мицеллообразования. На этой основе недавно была получена новая модель удерживания в МЖХ [16].

В этой работе модель изменения микроокружения сорбата в МЖХ протестирована на данных по разделению шести положительно заряженных в условиях эксперимента β-блокаторов и трех нейтральных бензодиазепинов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исчерпывающий вывод зависимости логарифма фактора удерживания (k) от состава подвижной фазы в МЖХ (концентрация ПАВ и содержание органического модификатора) представлен в [16], кроме того, достаточно полный обзор существующих моделей удерживания можно найти в работе [17]. Поэтому здесь мы остановимся лишь на основных положениях предложенного подхода и допущениях, использованных при выводе новой модели удерживания.

Пусть символ A обозначает сорбат, символ S – мономер ПАВ, а R – молекулу органического растворителя, тогда переход сорбата из подвижной фазы на стационарную можно представить уравнением:

$$\langle \mathrm{AR}_l\mathrm{S}_n\rangle_m \rightleftharpoons \langle \mathrm{AR}_p\mathrm{S}_q\rangle_s + x\mathrm{R} + y\mathrm{S}, \qquad (1)$$

где индексы m и s указывают на подвижную и стационарную фазы соответственно; тогда $\langle \mathrm{AR}_l\mathrm{S}_n\rangle_m$ – сорбат, сольватированный l молекулами органического модификатора и n мономерами ПАВ в подвижной фазе; $\langle \mathrm{AR}_p\mathrm{S}_q\rangle_s$ – сорбат, сольватированный p молекулами органического модификатора и q мономерами ПАВ на стационарной фазе; коэффициенты x и y соответствуют изменению микроокружения сорбата при переходе из подвижной на стационарную фазу.

Для реакции (1) можно записать уравнение закона действующих масс:

$$K = \frac{[\mathrm{AR}_p\mathrm{S}_q]_s[\mathrm{R}]^x[\mathrm{S}]^y}{[\mathrm{AR}_l\mathrm{S}_n]_m}, \qquad (2)$$

где [R] и [S] – равновесные концентрации свободного органического модификатора и мономеров ПАВ; $[\mathrm{AR}_p\mathrm{S}_q]_s$ и $[\mathrm{AR}_l\mathrm{S}_n]_m$ – равновесные концентрации сольватированного/солюбилизированного сорбата на поверхности стационарной фазы и в подвижной фазе соответственно; K – константа закона действующих масс.

При таком рассмотрении хроматографического процесса в МЖХ предполагается, что число молекул органического модификатора и мономеров ПАВ в ближайшем окружении сорбата в подвижной фазе и на поверхности стационарной фазы является некоторой усредненной величиной для каждой фазы.

На основании уравнения (2) и выражения (3) для фактора удерживания можно легко получить зависимость логарифма фактора удерживания от логарифмов равновесных концентраций свободного органического модификатора и ПАВ (4)

$$k = \frac{n(A)_s}{n(A)_m} = \frac{[\mathrm{AR}_p\mathrm{S}_q]_s}{[\mathrm{AR}_l\mathrm{S}_n]_m}\phi, \qquad (3)$$

$$\lg k = \lg K + \lg\phi - x\lg[\mathrm{R}] - y\lg[\mathrm{S}], \qquad (4)$$

где $n(A)_s$ и $n(A)_m$ – количество сорбата на стационарной фазе и в подвижной фазе соответственно; ϕ – отношение объема стационарной фазы к объему подвижной.

Для практического использования уравнения (4) необходимо выразить равновесные концентрации свободного органического модификатора и ПАВ через их общие концентрации в подвижной фазе. При этом следует учесть, что мономеры ПАВ, вместе с противоионами в случае ионных ПАВ, участвуют в реакции мицеллообразования, а молекулы органического модификатора распределяются между объемом водной фазы и мицеллярной псевдофазой. В последнем случае распределение приходится описывать одними и теми же характеристиками как для мицелл в подвижной фазе, так и для динамически модифицированной поверхности стационарной фазы, так как данные о распределении веществ между объемом водной фазы и поверхностными микроагрегатами отсутствуют.

Согласно квазихимической концепции мицеллообразования, формирование мицелл наиболее распространенного ПАВ в практике МЖХ – додецилсульфата натрия (SDS) описывается уравнением:

$$\beta\mathrm{Na}^+ + \mathrm{DS}^- \rightleftharpoons \{\mathrm{Na}_\beta\mathrm{DS}\}^{-(1-\beta)}, \qquad (5)$$

где β – степень связывания противоионов; DS^- – мономеры SDS; $\{\mathrm{Na}_\beta\mathrm{DS}\}^{-(1-\beta)}$ – мицелла SDS.

Применяя закон действующих масс к уравнению (5), можно получить выражение для равновесной концентрации свободных мономеров SDS в подвижной фазе:

$$[\mathrm{S}] = K'/\{c_\mathrm{S}(1-\beta)\}^\beta, \qquad (6)$$

где K' – константа закона действующих масс для реакции (5); c_S – общая концентрация SDS в подвижной фазе.

Предполагая, что объемная доля мицеллярной псевдофазы равна $v_\mathrm{S}(c_\mathrm{S} - \mathrm{CMC})$, где v_S – молярный объем ПАВ, CMC – критическая концентра-

ция мицеллообразования, распределение органического модификатора (P) между мицеллярной псевдофазой и объемом водной фазы описывается уравнением:

$$P = \left[\frac{n(\mathrm{R})}{n(\mathrm{R})_b} - 1\right]\frac{1 - v_S(c_S - \mathrm{CMC})}{v_S(c_S - \mathrm{CMC})}, \qquad (7)$$

где $n(\mathrm{R})$ и $n(\mathrm{R})_b$ – количество органического модификатора в мицеллярной псевдофазе и объеме водной фазы.

Преобразованием уравнения (7) получаем связь между равновесной концентрацией органического модификатора и его общей концентрацией в подвижной фазе:

$$[\mathrm{R}] = c_\mathrm{R}/[1 + (P-1)v_S(c_S - \mathrm{CMC})]. \qquad (8)$$

После логарифмирования уравнений (6) и (8), подстановки их в выражение (4) и замены суммы постоянных величин на const = $y\lg K' + \lg K + \lg\phi$ можно получить основное уравнение модели изменения микроокружения сорбата в МЖХ:

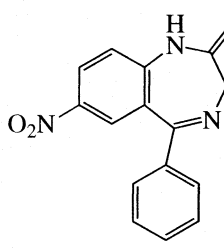
$$\lg k = \mathrm{const} - x\lg c_\mathrm{R} + y\beta\lg c_S + \\ + x\lg(1 + (P-1)v_S(c_S - \mathrm{CMC})) + y\beta\lg(1-\beta). \qquad (9)$$

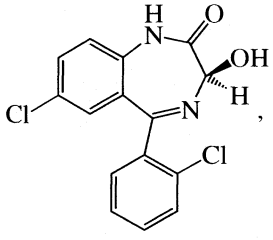
Таким образом, параметрами модели удерживания являются общие концентрации органического модификатора и ПАВ в подвижной фазе, характеристики мицеллообразования и распределения органического модификатора между мицеллярной псевдофазой и водной фазой, а коэффициентами – величины const, x и y, последние могут принимать как положительные, так и отрицательные значения и отражают изменение микроокружения сорбата при переходе с подвижной на стационарную фазу. Соответственно точность описания удерживания предложенной моделью непосредственно зависит от точности значений параметров, используемых в модели.

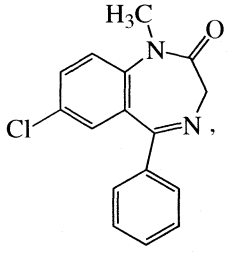
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

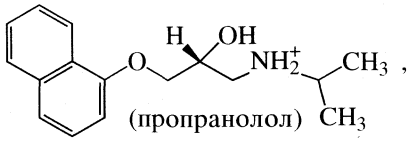
Реагенты и приготовление стандартных растворов

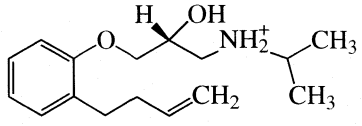
В качестве тестовых веществ использовались фармакопейные стандарты бензодиазепинов: нитразепама, лоразепама, диазепама; β-блокаторов: пропранолола, окспренолола гидрохлорида, ацебутолола гидрохлорида, тимолола малеата, надолола, атенолола, структурные формулы которых приведены ниже:

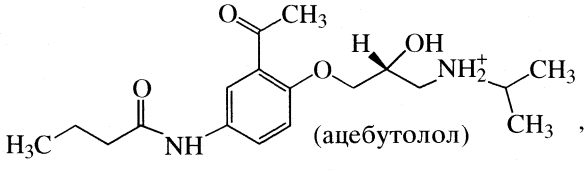

(нитразепам)

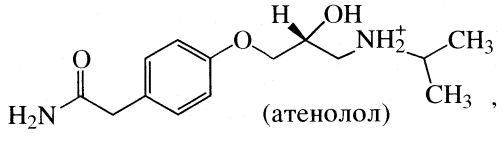

(лоразепам)

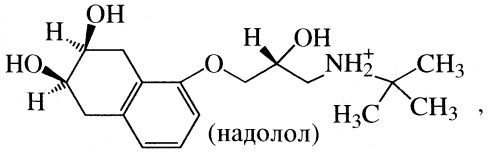

(диазепам)

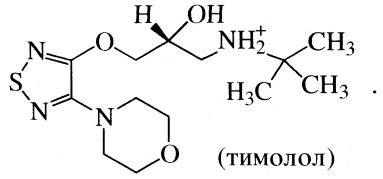

(пропранолол)


(окспренолол)


(ацебутолол)

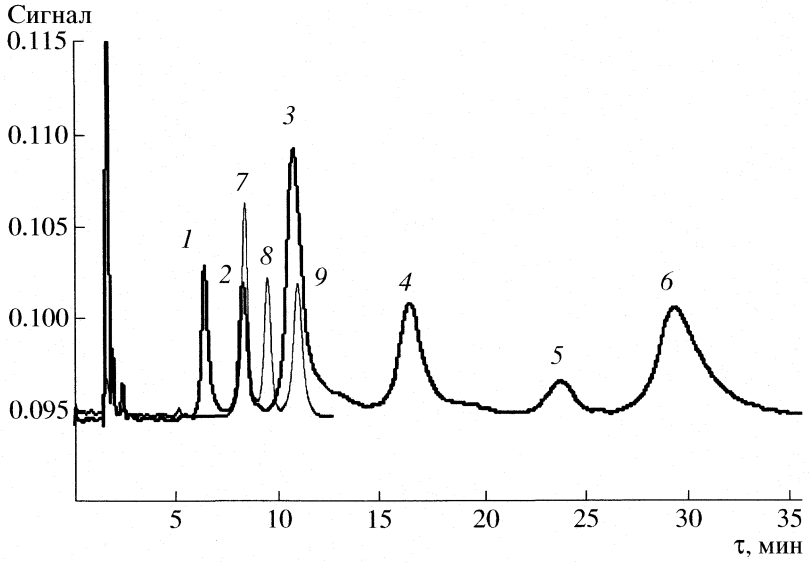

(атенолол)


(надолол)


(тимолол)

Подвижные фазы готовили с использованием додецилсульфата натрия (SDS, 98%, Fluka, Швейцария) и 1-пентанола (квалификации "для анализа", Fluka, Швейцария). Значение pH подвижных фаз составляло ~6. Все подвижные фазы фильтровались через нейлоновый мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм (Millipore, Бедфорд, США).

Стандартные растворы β-блокаторов и бензодиазепинов с концентрацией 1×10^{-3} М готовились



Хроматограмма, полученная наложением хроматограмм смесей трех бензодиазепинов и шести β-блокаторов. Подвижная фаза: 0.10 M SDS, 1.5% 1-пентанола; *1* – атенолол, *2* – надолол, *3* – ацебутолол, *4* – тимолол, *5* – окспренолол, *6* – пропранолол, *7* – нитразепам, *8* – лоразепам, *9* – диазепам.

растворением навесок веществ в 0.10 M SDS. Рабочие растворы готовились разбавлением стандартных растворов 0.10 M раствором SDS.

Для приготовления всех растворов и подвижных фаз использовалась бидистиллированная вода.

Аппаратура и условия хроматографирования

Хроматографические эксперименты выполнены на хроматографе Hewlett Packard (Agilent, Вальбронн, Германия), состоящем из насоса серии 1050, спектрофотометрического детектора серии 1050 с возможностью регулировать длину волны, интегратора серии 3395, колонки Hypersil ODS (200 × 4.6 мм, 5 мкм). Скорость подвижной фазы составляла 1 мл/мин, объем пробы 20 мкл, температура колонки 40°C. Детектирование проводилось при 254 нм.

Всего были получены данные по удерживанию тестовых веществ для 20 различных подвижных фаз. При этом концентрацию SDS изменяли от 0.025 M до 0.250 M, а содержание органического модификатора, 1-пентанола, выраженное в единицах объемной доли, от 0.50 до 3.00%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке представлена хроматограмма разделения тестовых веществ, полученная наложением типичных хроматограмм для трех бензодиазепинов и шести β-блокаторов. Так как пики надолола и ацебутолола перекрываются с пиками нитразепама и диазепама, данные об удерживании бензодиазепинов и β-блокаторов получали отдельно из хроматограмм для каждой смеси. Факторы удерживания сорбатов рассчитывали по уравнению:

$$k = (t_R - t_0)/t_0, \qquad (10)$$

где t_R – время удерживания сорбата, t_0 – "мертвое" время (2.33 мин).

Предложенная модель изменения микроокружения сорбата при переходе из подвижной фазы на стационарную ранее была протестирована на ряде нейтральных в условиях разделения веществ: антибиотиках ряда рубомицина и пищевых консервантах – эфирах 4-гидроксибензойной кислоты [16]. В этой работе в качестве тестовых веществ были выбраны как нейтральные при pH 6 бензодиазепины, так и положительно заряженные β-блокаторы. Значения их показателей констант ионизации и логарифмов распределения в системе 1-октанол–вода представлены в табл. 1.

Удерживание в МЖХ регулируется двумя основными типами взаимодействий сорбата с мицеллярной псевдофазой: электростатическими и гидрофобными. Очевидно, удерживание положительно заряженных β-блокаторов в условиях применения анионного ПАВ в качестве мицеллообразующего агента в значительной степени определяется электростатическим притяжением к отрицательно заряженным мицеллам в подвижной фазе и к поверхности стационарной фазы, динамически модифицированной мономерами SDS. Исследование применимости модели к ионным сорбатам позволит проверить универсальность нового подхода к моделированию удерживания в МЖХ.

Таблица 1. Значения показателей констант ионизации в воде и логарифмов констант распределения в системе 1-октанол–вода бензодиазепинов и β-блокаторов

Сорбат	pK_a	$\lg P_{ow}$
Атенолол	9.32 ± 0.05 [20]	(0.1 ± 0.3)
Надолол	9.51 ± 0.05 [20]	(1.3 ± 0.3)
Ацебутолол	9.24 [21]	(2.6 ± 0.3)
Тимолол	5.95 ± 0.06 [22]	(–0.2 ± 0.5)
	9.38 ± 0.13 [23]	
Окспренолол	9.45 ± 0.01 [23]	2.06 [26]
Пропранолол	9.42 ± 0.05 [22]	3.18 [26]
Нитразепам	2.98 ± 0.01 [20]	(2.8 ± 0.6)
	(12.2 ± 0.4)	
Лоразепам	1.3 [24]	(2.9 ± 0.6)
	11.5 [24]	
Диазепам	3.58 ± 0.06 [25]	2.86 [26]

Примечание. Значения в скобках рассчитаны по программе ACD Labs 4.0.

Таблица 2. Рассчитанные значения коэффициентов уравнения (9), их средние относительные стандартные отклонения (%, значения в скобках) и коэффициенты корреляции (R) для β-блокаторов и бензодиазепинов

Сорбат	$-x$	$-y$	const	R
Атенолол	0.76	0.96	0.88	0.978
Надолол	0.70	0.94	0.97	0.975
Ацебутолол	0.75	0.83	1.27	0.960
Тимолол	0.47	0.86	1.09	0.967
Окспренолол	0.55	0.85	1.38	0.970
Пропранолол	0.60	0.94	1.50	0.977
	(6)	(8)	(6)	
Нитразепам	0.53	0.53	0.71	0.991
Лоразепам	0.56	0.56	0.80	0.990
Диазепам	0.57	0.57	0.94	0.985
	(4)	(6)	(5)	

Порядок выхода β-блокаторов коррелирует с последовательностью оценок их гидрофобности, полученных для нейтральных форм расчетным и экспериментальным путем. Некоторое нарушение порядка выхода в случае окспренолола может объясняться недостаточной согласованностью расчетных и экспериментальных значений $\lg P_{ow}$ для молекул сложной структуры. Резкое нарушение порядка выхода для тимолола, расчетное значение $\lg P_{ow}$ которого является наименьшим среди всех исследованных β-блокаторов, может быть связано с тем, что в условиях разделения сосуществуют монокатионная и дикатионная формы тимолола с протонированной алифатической аминогруппой и протонированным атомом азота в тиодиазольном цикле (табл. 1). Более высокий положительный заряд иона приводит к увеличению удерживания при использовании анионного ПАВ в МЖХ.

Для описания удерживания по уравнению (9) использовали литературные данные о значении коэффициента распределения 1-пентанола между водной фазой и мицеллярной псевдофазой P = = 85 [18] и значении молярного объема SDS v_S = = 0.246 л/моль [19]. Значения критической концентрации мицеллообразования и степени связывания противоионов в присутствии 1-пентанола определены нами ранее [16].

В табл. 2 представлены коэффициенты уравнения (9) для бензодиазепинов и β-блокаторов, полученные с использованием метода наименьших квадратов. Как видно из табл. 2, модель обеспечивает высокое качество описания эксперимента, и найденные коэффициенты являются статистически значимыми.

Коэффициенты x и y уравнения (9) для всех тестовых веществ имеют отрицательное значение, что, в соответствии с реакцией (1), указывает на увеличение количества молекул 1-пентанола и мономеров SDS в микроокружении сорбатов при переходе из подвижной фазы на стационарную. Это кажется вполне закономерным с учетом того, что при выводе уравнения (9) для сорбата в подвижной фазе не делалось различий между частицами, солюбилизированными мицеллами подвижной фазы, и частицами, находящимися в объеме водной фазы, где они в гораздо меньшей степени сольватированы молекулами 1-пентанола и мономерами SDS по сравнению с динамически модифицированной стационарной фазой или мицеллами SDS.

Интересно, что для всех β-блокаторов коэффициенты y по абсолютной величине значительно больше, чем для бензодиазепинов. Это свидетельствует о том, что β-блокаторы при переходе из подвижной на стационарную фазу гораздо больше сольватируются/солюбилизируются мономерами SDS, чем бензодиазепины. Такой эффект хорошо согласуется с представлениями об усилении связывания заряженных сорбатов противоположно заряженной поверхностью микроагрегатов по сравнению с нейтральными формами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaroniec M.* // J. Chromatogr. A. 1993. V. 656. P. 37.
2. *Vailaya A., Horvath Cs.* // Ibid. 1993. V. 829. P. 1.
3. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988.
4. *Murakami F.* // J. Chromatogr. 1979. V. 178. P. 393.

5. *Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque M.C.* Micellar Liquid Chromatography. N. Y.: Marcel Dekker, 2000.
6. *Dorsey J.G., DeEtchegaray M.T., Landy J.S.* // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 924.
7. *Boichenko A.P., Kulikov A.U., Loginova L.P., Iwashchenko A.L.* // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1157. P. 252.
8. *Boichenko A.P., Iwashchenko A.L., Loginova L.P., Kulikov A.U.* // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 576. P. 229.
9. *Arunyanart M., Cline-Love L.J.* // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 1557.
10. *Foley J.P.* // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 231. P. 237.
11. *Jimenez O., Garcia M.A., Marina M.L.* // J. Chromatogr. A. 1996. V. 719. P. 15.
12. *Garcia-Alvarez-Coque M.C., Torres-Lapasio J.R., Baeza-Baeza J.J.* // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 324. P. 163.
13. *Armstrong D.W., Nome F.* // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1662.
14. *Martin A.J.P., Synge R.L.M.* // Biochem. J. 1941. V. 35. P. 1358.
15. *Herries D.G., Bishop W., Richards F.M.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 1842.
16. *Loginova L.P., Samokhina L.V., Boichenko A.P., Kulikov A.U.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1104. P. 190.
17. *Boichenko A.P., Loginova L.P., Kulikov A.U.* // Methods Objects Chemical Analysis. 2007. V. 2. P. 92.
18. *Berthod A.* // J. Chromatogr. A. 1997. V. 780. P. 207.
19. *Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1733.
20. *Castro B., Gameiro P., Guimaraes C. et al.* // J. Pharm. Sci. 1998. V. 87. P. 356.
21. *Ruiz-Angel M.J., Carda-Broch S., Garcia-Alvarez-Coque M.C., Berthod A.* // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1063. P. 25.
22. *Laxer M., Capomacchia A.C., Hardee G.E.* // Talanta. 2000. V. 28. P. 973.
23. *Martinez V., Maguregui M.I., Jimenez R.M., Alonso R.M.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2000. V. 23. P. 459.
24. *Clifford J.M., Smyth W.F.* // Analyst. 1974. V. 99. P. 241.
25. *Castro B., Dominguez V., Gameiro P. et al.* // Int. J. Pharmaceutics. 1999. V. 187. P. 67.
26. *Hansch C., Leo A.J.* Substituent Constants for Corellation Analysis in Chemistry and Biology. N. Y.: Wiley, 1979.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1660–1664

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 539.196:536.758

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В МОДЕЛИ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

© 2008 г. Г. Б. Литинский

Национальный технический университет "Харьковский Политехнический Институт"
E-mail: litinskii@yandex.ru

Модель заторможенного вращения молекул использована для вычисления внутренней энергии смесей дипольных твердых сфер. В результате сравнения полученных аналитических выражений с данными метода Монте-Карло и расчетами по гиперцепной теории сделан вывод о существенном вкладе различного рода корреляционных эффектов, обусловленных как электростатическими, так и стерическими силами.

Строгий статистический подход к вычислению термодинамических функций реальных жидкостей и растворов связан со значительными трудностями [1, 2]. Они обусловлены, в основном, *анизотропным* характером межмолекулярных взаимодействий – несферичностью формы молекул, анизотропными химическими или электростатическими силами. Именно эта зависимость парного потенциала межмолекулярного взаимодействия от взаимной ориентации частиц существенно усложняет расчет соответствующих интегралов теории жидкостей и приводит к тому, что за исключением среднесферического приближения (MSA) большинство результатов здесь доступны лишь в численном виде.

В то же время, в приближенных теориях, основанных на модели ассоциативных равновесий (АР), анизотропный характер межмолекулярных сил, напротив, позволяет значительно упростить вычисления [3, 4]. Дело в том, что для таких взаимодействий имеется наиболее выгодная взаимная ориентация двух (и более) частиц, отвечающая минимуму энергии системы. Соответствующие этим ориентациям структуры являются наиболее вероятными кластерами ("ассоциатами"), что и позволяет, в первом приближении, пренебречь всеми остальными конфигурациями частиц.

Следует сказать, что для *ассоциированных* жидкостей и растворов, между молекулами которых действуют силы химического типа (водородная связь, донорно-акцепторные силы), такой подход оказывается во многих случаях оправданным, поскольку эти взаимодействия, на порядок превышающие энергию теплового движения, определяют как энергию, так и *структуру* жидкости. Это, в частности, выражается в том, что ассоциаты в таких системах являются вполне реальными объектами.

Что касается *нормальных* полярных жидкостей, то *позиционный* ближний порядок – структуру жидкости – в них определяют короткодействующие обменные ("стерические") силы, которые в принципе не учитываются в модели АР, а потому ее применение к таким жидкостям оказывается неправомерным [5].

МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДЛЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Для описания таких жидкостей в работах [6–8] предложена модель заторможенного вращения молекул (МЗВМ), в которой основным структурным элементом полярной жидкости является полимерный клубок – *статистическая цепочка* связанных друг с другом дипольными силами частиц. Таким образом, полярную жидкость можно представить как смесь переплетающихся дипольных цепочек. На рис. 1 частицы, образующие одну из таких цепочек, изображены темными кружками: их дипольные моменты ориентированы приблизительно параллельно друг другу, что отвечает минимуму энергии диполь-дипольного взаимодействия, и могут совершать заторможенные вращения (либрации) вблизи этого минимума.

Такой подход, являясь близким по духу к модели АР, не накладывает, однако, жестких ограничений на структуру ассоциатов. Напротив, благодаря вращениям частиц конфигурация ("траектория") такой дипольной цепочки будет постоянно меняться, проходя всякий раз по совершенно другим частицам и имитируя, тем самым, конформационную динамику макромолекулы.

Представление трехмерной жидкости квазодномерной цепочкой позволяет существенно упростить вычисление различных средних значений. Так, вместо интегрирования по координатам всех частиц, входящих в корреляционную сферу цен-

тральной молекулы (на рис. 1 она изображена черным цветом), достаточно провести усреднение по *одномерной* цепочке частиц, содержащей эту молекулу. Такая возможность как раз и обусловлена анизотропным характером дипольных сил: взаимодействия частиц в цепочке, где соседние диполи ориентированы параллельно, значительно сильнее, чем между частицами, принадлежащими различным цепочкам – рис. 1.

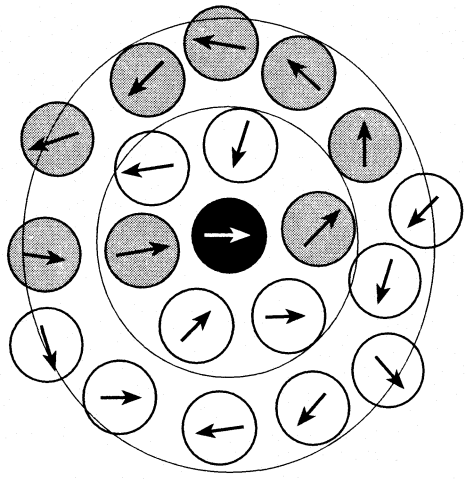


Рис. 1. "Моментальнй снимок" полярной жидкости: дипольная цепочка изображена серыми кружками.

Жидкость дипольных твердых сфер

Простейшей моделью нормальной полярной жидкости является жидкость дипольных твердых сфер (ДТС) – твердых шариков диаметром σ с точечным диполем d в центре. В приближении взаимодействия ближайших соседей статистическая сумма цепочки, представляющей жидкость ДТС, получена в [6, 7] и выражается через статсумму (конфигурационный интеграл) пары соседних частиц жидкости:

$$q_d^{(1)}(a) = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \exp(-\beta u_{dd}(\theta))\sin\theta d\theta = \left(\frac{\mathrm{sh}a}{a}\right), \quad (1)$$

где

$$u_{dd}(r, \theta_i) = -\frac{2d^2}{r^3}\cos\theta_i \quad (2)$$

– потенциал диполь-дипольного взаимодействия частицы, вращающейся в поле ближайшего соседа, расположенного на (среднем) расстоянии

$$r = r_1 \sim \rho^{1/3}. \quad (3)$$

В этих выражениях $\rho = N/V$ – плотность жидкости; $\beta = 1/kT$ – обратная температура, a – параметр диполь-дипольного взаимодействия, который получается из формулы (2) с учетом равенства (3):

$$a = 2\beta\rho d^2. \quad (4)$$

Вклад дипольных взаимодействий в энергию Гельмгольца и внутреннюю энергию жидкости ДТС непосредственно выражается через статсумму (1) и равен:

$$\beta F_d/N = \beta(F - F_{HS})/N = -\ln(\mathrm{sh}a/a), \quad (5)$$

$$\beta U_d/N = -aL(a) = 1 - a\,\mathrm{ch}a, \quad (6)$$

где F_{HS} – энергия Гельмгольца жидкости твердых сфер; $L(a)$ – функция Ланжевена.

Эти простые формулы значительно лучше согласуются с имеющимися данными метода Монте-Карло для жидкости ДТС, чем, например, среднесферическое приближение (MSA) [2].

Дальнейшее уточнение модели возможно путем учета взаимодействия с более удаленными по цепи – следующими за ближайшими соседями. Для этого случая аналитические выражения для статсумм одномерных систем, как правило, отсутствуют, однако в [8] получена достаточно точная приближенная формула, которая хорошо описывает различные одномерные цепочки, когда взаимодействие со вторыми соседями не слишком велико.

В частности, для дипольной цепочки статсумма пары частиц имеет вид:

$$q_d^{(2)}(a) = \left(\frac{\mathrm{sh}a}{a}\right)[\exp(\alpha a L^2) I_0(x)], \quad (7)$$

где $L \equiv L(a)$ – функция Ланжевена, $x = -\alpha a(1 - L^2)/2$, $I_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Первый сомножитель в (7) представляет собой конфигурационный интеграл (1), который описывает взаимодействие *ближайших* соседей, находящихся на (среднем) расстоянии r_1 (3), а второй – поправку на взаимодействие со *вторым* соседом, расположенным на расстоянии r_2.

В плотной жидкости это расстояние определяется вторым пиком парной корреляционной функции твердых сфер, расположенным при $r_2 \sim 1.8r_1$, так что параметр взаимодействия со вторым соседом невелик:

$$a_2 = 2\beta d^2/r_2^3 = \alpha a,$$

где

$$\alpha = (r_1/r_2)^3 = 1.8^{-3} = 0.1715 \quad (8)$$

– параметр, характеризующий вклад вторых соседей в ТФ системы.

При $\alpha = 0$ (взаимодействие ближайших соседей) выражение (7) сводится к (1), а в сильно полярной жидкости ($a \longrightarrow \infty$) имеет вид:

$$q_d^{(2)}(a) = q_d^{(1)}(a)\exp(\alpha a). \quad (9)$$

Энергия Гельмгольца и внутренняя энергия жидкости ДТС в приближении взаимодействия вторых соседей следуют из (7) и равны:

$$\beta F_d/N = -\ln\left(\frac{\mathrm{sh}a}{a}\right) - \alpha a L^2 - \ln[I_0(x)], \quad (10)$$

$$\beta U_d/N = -aL - \alpha[aL^2 + 2LK - \{a(1-L^2) - 2LK\}I(x)/2], \quad (11)$$

где $I(x) \equiv I_1(x)/I_0(x)$ – отношение модифицированных функций Бесселя первого и нулевого порядков, а $K = 1 - [\mathrm{sh}a/a]^{-2}$.

Расчеты по этим формулам приводят к существенному улучшению согласия термодинамических функций жидкости ДТС с экспериментом [8]. Достаточно точными (и значительно более простыми) оказываются и асимптотические формулы, которые получаются из выражения (9):

$$\beta F_d/N = -\ln\left(\frac{\mathrm{sh}a}{a}\right) - \alpha a, \quad (12)$$

$$\beta U_d/N = -a(L + \alpha). \quad (13)$$

СМЕСИ ДИПОЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ СФЕР

Полученные простые аналитические выражения для термодинамических функций жидкости ДТС можно использовать для описания их смесей.

Рассмотрим простейшую ("примитивную") смесь ДТС, компоненты которой имеют одинаковые размеры ($\sigma_1 = \sigma_2$), но отличаются величиной дипольных моментов ($d_1 \neq d_2$).

Конфигурационная часть энергии Гельмгольца раствора состоит из двух слагаемых и имеет вид:

$$F^m(x) = F^m_{\mathrm{HS}}(x) + F^m_{\mathrm{el}}(x), \quad (14)$$

где x – мольная доля первого компонента, $F^m_{\mathrm{HS}}(x)$ описывает вклад отталкивательных взаимодействий, в качестве которого можно использовать известное выражение Карнагана–Старлинга, а

$$F^m_{\mathrm{el}} = x^2F_{11}(x) + (1-x)^2F_{22}(x) + 2x(1-x)F_{12}(x) \quad (15)$$

– вклад электростатических (дипольных) сил в энергию Гельмгольца смеси.

В этом выражении $F_{ii}(x)$ представляет собой вклад частиц одного сорта, а $F_{12}(x)$ – вклад от взаимодействия различных компонентов смеси.

Что касается внутренней энергии смеси ДТС, то она определяется только электростатическими (дипольными) силами и имеет вид:

$$U^m_{\mathrm{el}}(x) = x^2U_{11}(x) + (1-x)^2U_{22}(x) + 2x(1-x)U_{12}(x). \quad (16)$$

Концентрационная зависимость вкладов $U_{ij}(x)$ обусловлена зависимостью парных корреляционных функций $g_{ij}(x)$, входящих в соответствующие интегральные выражения [9], и для рассматриваемой смеси одинаковых по размеру частиц пренебрежимо мала.

С точки зрения модели заторможенного вращения молекул, равенство размеров частиц означает, что при фиксированной приведенной плотности

$$\rho^* = \rho\sigma^3(x) = \rho(x\sigma_1^3 + (1-x)\sigma_2^3) = \rho\sigma^3 \quad (17)$$

изменение состава смеси не меняет среднего расстояния между частицами (3), так что смесь характеризуется двумя параметрами диполь-дипольного взаимодействия компонентов

$$a_{11} = 2\rho^* m_1^2 \text{ и } a_{22} = 2\rho^* m_2^2, \quad (18)$$

а параметр межкомпонентного взаимодействия равен

$$a_{12} = (a_{11}a_{22})^{1/2}, \quad (19)$$

где

$$m_i^2 = \beta d_i^2/\sigma^3 \quad (20)$$

– приведенный квадрат дипольного момента молекулы i-го компонента.

Подставляя эти параметры в формулы для внутренней энергии (6) и (13), получим выражения для вкладов компонентов U_{ii} и U_{12} и внутреннюю энергию (16) смеси ДТС в приближении взаимодействия ближайших и следующих за ближайшими соседей соответственно.

На рис. 2 полученные таким образом зависимости $U^m_{\mathrm{el}}(x)$ (кривые *1* и *2*) сравниваются с данными гиперцепной теории (RHNC) [10] для смеси ДТС с плотностью $\rho^* = 0.8$ и значениями $m_1^2 = 2.24$ и $m_2^2 = 1.34$ квадратов приведенных дипольных моментов компонентов. Из рис. 2 видно, что учет взаимодействий со вторыми соседями (кривая 2) существенно улучшает согласие модели с гиперцепной теорией.

Более тонким инструментом для проверки качества различных приближений являются избыточные термодинамические функции растворов. В частности, избыточная внутренняя энергия смеси имеет вид:

$$U^{\mathrm{E}}(x) = U^m_{\mathrm{el}}(x) - xU^m_{\mathrm{el}}(x=1) - (1-x)U^m_{\mathrm{el}}(x=0). \quad (21)$$

На рис. 3 представлены зависимости избыточной внутренней энергии рассматриваемой примитивной смеси ДТС в приближении взаимодействия ближайших (кривая *1*) и вторых соседей (кривая *2*), рассчитанные по формулам (6) и (13). Как видно из рис. 3, наша модель существенно занижает величину $U^E(x)$ по сравнению с данными гиперцепной теории (RHNC) – точки на рис. 3.

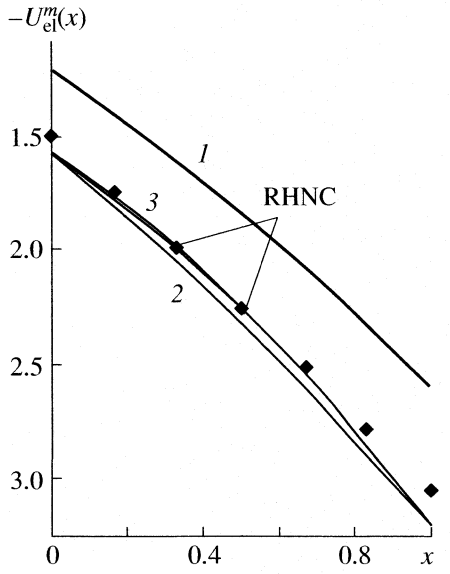


Рис. 2. Внутренняя энергия "примитивной" смеси ДТС ($\delta = 1$, $\rho^* = 0.8$, $m_1^2 = 2.24$, $m_2^2 = 1.34$): *1* – приближение взаимодействия ближайших соседей – (6); *2* – приближение взаимодействия следующих за ближайшими соседей – (13); *3* – приближение взаимодействия следующих за ближайшими соседей с модифицированным правилом комбинирования (22); точки (RHNC) – расчет по гиперцепной теории [10].

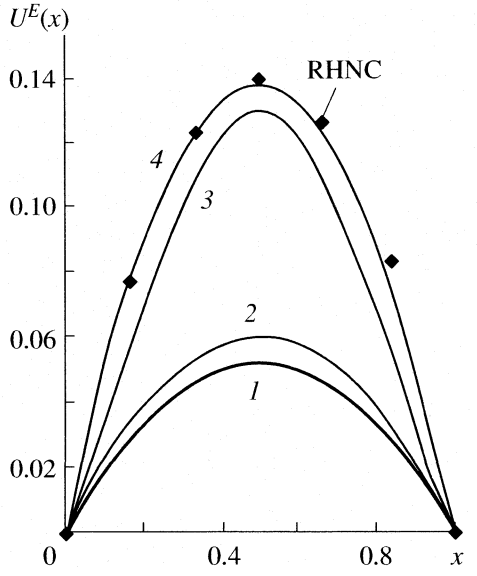


Рис. 3. Избыточная внутренняя энергия "примитивной" смеси ДТС. Параметры и *1–3* см. на рис. 2; *4* – приближение взаимодействия следующих за ближайшими соседей с квазихимическим правилом комбинирования (23).

Это связано с тем, что наши расчеты основаны на *приближении среднего поля* (или *случайной смеси*), которое не учитывает корреляцию между молекулами различных компонентов. Аналогичная ситуация имеет место и в смесях простых жидкостей [9], и эмпирическим выходом из ситуации является модификация правила комбинирования параметра межкомпонентного взаимодействия (19):

$$a_{12}^* = (1 - k_{12})(a_{11}a_{22})^{1/2}, \qquad (22)$$

где $k_{12} \sim 0.005$–0.07 – малый поправочный коэффициент.

Применительно к рассматриваемой смеси ДТС при выборе $k_{12} = 0.05$, такой подход дает зависимости, изображенные на рис. 2 и 3 кривыми *3*, значительно лучше согласующимися с данными ГПЦ-теории.

Теоретическое обоснование этого подхода можно получить, воспользовавшись приближенными формулами квазихимического приближения [11], согласно которым

$$k_{12} \approx 2\beta w x(1 - x), \qquad (23)$$

где

$$\beta w = a_{12} - (a_{11} + a_{22})/2 = 0.18$$

– безразмерная энергия взаимообмена.

На рис. 2 эта кривая практически совпадает с кривой *3*, а на рис. 3 представлена кривой *4*.

Рассмотрим теперь смесь ДТС, отличающихся как по величине приведенных дипольных моментов $m_1 \neq m_2$, так и по размеру:

$$\delta = \sigma_2/\sigma_1 \neq 1. \qquad (24)$$

Расчет внутренней энергии такой системы проводится точно так же, как и в случае примитивной смеси с тем лишь отличием, что теперь приведенные дипольные моменты частиц (20) и параметры взаимодействия (18), (19) становятся функциями концентрации, поскольку вместо куба диаметра ТС σ^3 в них входит средняя по составу величина:

$$\sigma^3(x) = x\sigma_1^3 + (1 - x)\sigma_2^3. \qquad (25)$$

На рис. 4 и 5 приведены расчеты полной и избыточной внутренней энергии смеси ДТС с теми же, что и прежде, значениями плотности $\rho^* = 0.8$, $m_1^2 = 2.24$ и $m_2^2 = 1.34$ и $\delta = 1.26$. Для этой системы имеются данные как метода Монте-Карло [12] (квадраты), так и расчеты по уравнениям ГПЦ-теории (RHNC) [10] (кружки). Кривые *1* на рис. 4, 5 – расчеты по простейшей формуле (6); кривые *2* – приближение взаимодействия вторых соседей (13) с эмпирическим учетом корреляции между частицами различных компонентов ($k_{12} = 0.05$) – формула (22).

Как видно из рис. 4, 5, оба приближения достаточно плохо согласуются с данными метода МК и гиперцепной теории. По-видимому, это связано с неправильным выбором величины α – параметра (8), характеризующего вклад вторых соседей в энергию взаимодействия частиц. В приведенных

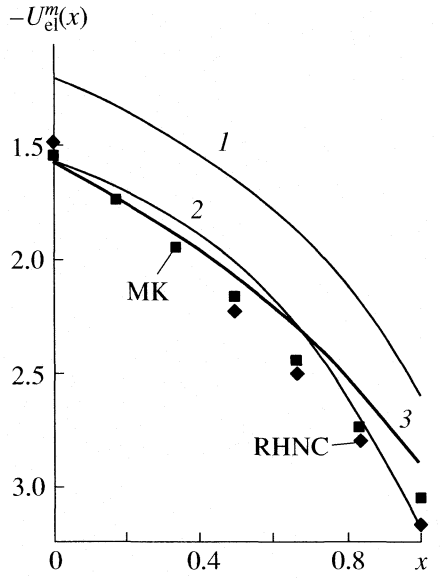


Рис. 4. Внутренняя энергия смеси ДТС (параметры см. на рис. 2); *1* – приближение взаимодействия ближайших соседей – формула (6), *2* – приближение взаимодействия следующих за ближайшими соседей (13) с модифицированным правилом комбинирования (22) и $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{12} = \alpha$, *3* – приближение взаимодействия следующих за ближайшими соседей (13) с модифицированным правилом комбинирования (22) и $\alpha_{11} = 0.5\alpha$, $\alpha_{22} = \alpha$, $\alpha_{12} = 1.5\alpha$; квадраты (MK) – расчет по методу Монте-Карло [12]; точки (RHNC) – расчет по гиперцепной теории [10].

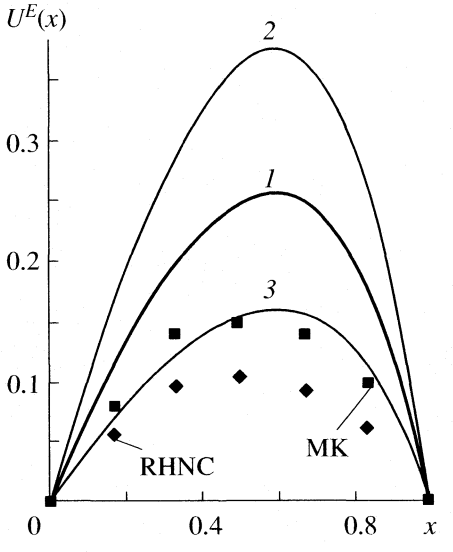


Рис. 5. Избыточная внутренняя энергия смеси ДТС (параметры см. на рис. 2). Обозначения см. на рис. 4.

выше расчетах мы считали его одинаковым для всех пар взаимодействующих молекул: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{12} = \alpha = 0.1715$. На самом же деле, ввиду того, что этот параметр очень чувствителен к расстоянию между вторыми соседями, в растворе он может значительно отличаться от своего значения в чистой жидкости. На это, в частности, указывает MK-расчет корреляционных функций смеси $g_{ij}(r)$, сильно отличающихся по размерам ТС ($\delta = 20$), выполненный в [13].

Качественные соображения, основанные на данных этой работы, позволяют предположить, что параметр α_{11}, характеризующий взаимодействия вторых соседей меньшего по размеру (первого) компонента в смеси, будет существенно меньше его величины в чистой жидкости (8), α_{22} почти не поменяется, а α_{12} – увеличится. Точное вычисление этих параметров в растворе – сложная задача, а потому мы подобрали их величину, пользуясь приведенными выше качественными соображениями. На рис. 4 и 5 соответствующие зависимости с $\alpha_{11} = 0.5\alpha$, $\alpha_{22} = \alpha$ и $\alpha_{12} = 1.5\alpha$ представлены кривыми 3. Как видно из рис. 4, 5, такой выбор обеспечивает неплохое согласие вычисленных значений с данными метода MK.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левек Д., Вейс Ж.-Ж., Ансен Ж.-П.* Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982. С. 58.
2. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372 с.
3. *Brot P.L.* // Ann. Phys. 1957. V. 2. P. 714.
4. *Dannhauser W., Bahe L.W.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
5. *Литинский Г.Б.* // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 2. С. 55.
6. *Литинский Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 843.
7. *Литинский Г.Б.* // Вестн. Харьк. Ун-та. Химия. 1999. № 3. С. 59.
8. *Литинский Г.Б.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 1. С. 86.
9. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
10. *Lee P.H., Ladanyi B.M.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 11. P. 7063.
11. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
12. *Cummings P.T., Blum L.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 11. P. 6658.
13. *Jacson G., Roulinson J.S., van Swol F.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 19. P. 4907.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1665–1669

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.135

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ ПЕРХЛОРАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

© 2008 г. О. Н. Калугин, В. Г. Панченко, А. П. Долгарева, А. Г. Николайчук, И. Н. Вьюнник

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua

Из данных о концентрационной зависимости электрической проводимости растворов перхлоратов лития и натрия в тетрагидрофуране при 278.15–318.15 K с использованием специально разработанного ранее метода определены суммарные предельные молярные электрические проводимости ионов и ионных тройников, а также константы ассоциации ионов с образованием ионных пар и ионных тройников. Полученные экспериментальные величины суммарной предельной электрической проводимости использованы для расчета предельной молярной электрической проводимости отдельных ионов и аттракционного коэффициента трения отдельных ионов (Li^+, Na^+, ClO_4^-, $Li_2ClO_4^+$, $Na_2ClO_4^+$, $Li(ClO_4)_2^-$, $Na(ClO_4)_2^-$). По данным о константах ассоциации ионов до ионных пар рассчитаны изменения энергии Гиббса некулоновского межионного взаимодействия (ΔG^*_{+-}), а по данным о константах ассоциации ионов до ионных тройников – параметр расстояния a_3 между центрами иона и диполя ионной пары. Установлено, что положительные значения ΔG^*_{+-} и отклонение экспериментального (a_3) и теоретически рассчитанного (a_3^0) параметров расстояния в ионном тройнике ($\Delta a_3 = a_3 - a_3^0$) связаны с некулоновским отталкиванием в области перекрывания сольватных оболочек ионов и с влиянием на последнее температуры и плотности заряда иона.

Широкое применение растворов электролитов в тетрагидрофуране в промышленности (сырье для получения искусственных смол, как растворитель при синтезе магнийорганических соединений, а также в химических источниках тока) диктует необходимость прогнозирования поведения таких систем при изменении факторов, влияющих на ассоциацию электролитов. Особенность растворов электролитов в тетрагидрофуране состоит в том, что, с одной стороны, они имеют достаточно высокую проводимость, а, с другой стороны, благодаря низкой диэлектрической проницаемости (ДП) растворителя в системе происходят сложные процессы ассоциации (даже при низкой ионной концентрации) с образованием не только ионных пар, но и ионных тройников, а при повышенных концентрациях – и квадруполей [1–4]. Поэтому особый интерес представляет исследование свойств электролитных растворов в тетрагидрофуране. Цель работы – получение из экспериментальных данных об электрической проводимости $LiClO_4$ и $NaClO_4$ в тетрагидрофуране количественных характеристик ассоциации ионов до ионных пар и ионных тройников и исследование влияния на них ион-молекулярных взаимодействий.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Из данных по концентрационной зависимости электрической проводимости перхлоратов лития и натрия в тетрагидрофуране при 278.15–318.15 K [5] и данных по физико-химическим свойствам тетрагидрофурана [6] с использованием ранее специально разработанного метода для математической обработки кондуктометрических данных для растворов 1–1-электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью [7, 8] и расширенного уравнения концентрационной зависимости электрической проводимости Ли–Уитона для сложноассоциированных электролитов [9] рассчитаны значения предельной молярной электрической проводимости ионов Λ^0 и ионных тройников Λ_T^0, а также констант ассоциации ионов в ионные пары K_A

$$[K^+]_s + [A^-]_s = [K^+A^-]_s, \quad K_A, \qquad (1)$$

и ионные тройники K_T

$$[K^+A^-]_s + [K^+]_s = [K^+A^-K^+]_s, \quad K_T^+, \qquad (2)$$

$$[A^-]_s + [K^+A^-]_s = [A^-K^+A^-]_s, \quad K_T^-. \qquad (3)$$

Равновесный состав рассчитывали по методу Бринкли [10, 11], с учетом коэффициентов актив-

Предельная молярная электрическая проводимость $\Lambda°$, Λ_T° и дисперсия аппроксимации σ_λ (даны в См м^2/моль), константы ассоциации ионов в ионные пары $\lg K_A$ и ионные тройники $\lg K_T$ (K_A и K_T, дм^3/моль) и параметр расстояния в ионных тройниках a_3 (м) для $LiClO_4$ и $NaClO_4$ в тетрагидрофуране

T, K	$\Lambda° \times 10^4$	$\Lambda_T^\circ \times 10^4$	$\lg K_A$	$\lg K_T$	$\sigma_\lambda \times 10^2$	$a_3 \times 10^{10}$	$\Delta a_3 \times 10^{10}$
			$LiClO_4$ ($t^+ = 0.34$; $t_T^+ = 0.33$)				
278.15	108.1 ± 3.1	72.3 ± 2.2	7.19 ± 0.03	2.9 ± 0.1	3.2	4.2	0.6
288.15	121.3 ± 3.7	80.8 ± 5.5	7.34 ± 0.04	2.2 ± 0.2	5.5	4.2	0.6
298.15	134.7 ± 3.0	86.8 ± 3.7	7.48 ± 0.03	2.8 ± 0.2	4.1	4.3	0.5
298.15 [1]	156.1*	(1/3) $\Lambda°$	7.68 ± 6.28	2.2 ± 0.5	–	5.27; 3.63; 4.62	–
298.15 [4]	128.5**	–	7.34	8.99	–	–	–
308.15	148.6 ± 1.0	99.1 ± 2.7	7.60 ± 0.01	2.8 ± 0.1	1.3	4.3	0.5
318.15	162.9 ± 2.2	108.8 ± 1.7	7.74 ± 0.01	2.8 ± 0.1	1.5	4.3	0.5
			$NaClO_4$ ($t^+ = 0.38$; $t_T^+ = 0.32$)				
278.15	115.8 ± 1.7	77.2 ± 2.0	7.48 ± 0.01	1.9 ± 0.13	1.6	5.1	0.0
288.15	129.7 ± 3.9	86.4 ± 1.9	7.60 ± 0.02	2.0 ± 0.16	1.3	5.1	0.0
298.15	143.9 ± 2.0	96.1 ± 0.9	7.72 ± 0.01	1.8 ± 0.07	0.8	5.3	0.2
308.15	159.0 ± 0.3	105.8 ± 0.6	7.83 ± 0.01	1.7 ± 0.02	0.4	5.4	0.3
318.15	174.4 ± 5.3	116.1 ± 1.8	7.97 ± 0.03	2.0 ± 0.14	1.4	5.1	0.0

* Получено из литературных данных по ионным предельным электрическим проводимостям в тетрагидрофуране.
** Получено по правилу Писаржевского–Вальдена из данных по предельной молярной электрической проводимости $LiClO_4$ в ацетонитриле.

ности [12]. При обработке экспериментальных данных константы образования катионных и анионных тройников (равновесия (2) и (3)), как показано в [8, 9], можно принять равными друг другу, $K_T = K_T^+ = K_T^-$.

Систему нелинейных уравнений для электрической проводимости, закона действующих масс, материального баланса и коэффициентов активности решали относительно вектора искомых параметров:

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}(\Lambda^0, \Lambda_T^0; t^+, t_T^+; \lg K_A, \lg K_T; R), \qquad (4)$$

где $\Lambda^0 = \lambda^0([K^+]_s) + \lambda^0([A^-]_s)$ и $\Lambda_T^0 = \lambda^0([K^+A^-K^+]_s) + \lambda^0([A^-K^+A^-]_s)$ – суммарная предельная молярная проводимость простых ионов и ионных тройников соответственно, $t^+ = \lambda^0([K^+]_s)/\Lambda^0$ и $t_T^+ = \lambda^0([K^+A^-K^+]_s)/\Lambda_T^0$ – условные числа переноса простых катионов и катионных тройников, R – параметр наибольшего сближения ионов.

При оптимизации начальные приближения для значений чисел переноса и предельной молярной электрической проводимости задавали с использованием правила Писаржевского–Вальдена и литературных данных о предельной молярной электрической проводимости ионов в апротонных растворителях [13]. Величины условных чисел переноса фиксировали после нескольких пробных шагов оптимизации, исходя из критерия минимума дисперсии аппроксимации (σ_Λ). Фиксировали также значение параметра наибольшего сближения ионов, которое задавалось по модели Бартела для простых ионов [14],

$$R = r^+ + r^- + d_s, \qquad (5)$$

где r^+, r^- – собственные структурные радиусы ионов [14], d_s – диаметр молекулы растворителя, вычисленный из молярного объема.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных представлены в таблице. Предельные молярные электрические проводимости простых ионов Λ^0 и ионных тройников Λ_T^0 увеличиваются с ростом температуры (таблица). Значения суммарной предельной молярной электрической проводимости ионов выше, чем значения предельной молярной электрической проводимости ионных тройников. Для растворов перхлората натрия соответствующие значения больше, чем для растворов перхлората лития. Для сравнения в таблице приведены литературные данные по предельной молярной электрической проводимости, константам ассоциации ионов с образованием ионных пар и тройников и рассчитанный параметр расстояния в ионном тройнике для перхлората лития в тетрагидрофуране при 298.15 K.

Для получения величин предельной электрической проводимости отдельных ионов (λ_0^i, λ_{0T}^i) использовали значения условных чисел переноса. Предельная молярная электрическая проводимость ионов увеличивается с ростом температуры и радиуса иона.

Анализ закономерностей изменения величин λ_0^i и λ_{0T}^i под влиянием температуры на молекулярном уровне проводили с использованием молекулярной теории Волинеса [15, 16]. Согласно представлениям молекулярной теории ионной подвижности, общий коэффициент трения иона состоит из двух вкладов: вклада, обусловленного жестким столкновением частиц, как твердых шариков $\zeta_0 = 4\pi\eta_0 r_i$, и ион-молекулярным (аттракционным) взаимодействием ζ^*. Из данных об ионных проводимостях λ_0^i и λ_{0T}^i, аттракционный коэффициент трения (ζ^*) рассчитывали по уравнению

$$\zeta^* = z_i eF/\lambda_0^i - 4\pi r_i \eta_0, \qquad (6)$$

где z_i – заряд иона, F – число Фарадея, r_i – радиус иона.

Политермы аттракционного коэффициента трения для изученных ионов и ионных тройников представлены на рис. 1. Большие значения ζ^* свидетельствуют о более сильной сольватации ионов [17]. Уменьшение ζ^* с ростом радиуса иона обусловлено ослаблением ориентирующего влияния иона на молекулы растворителя. Уменьшение аттракционного коэффициента трения с ростом температуры связано с ослаблением ион-молекулярного взаимодействия. Из рис. 1 видно, что катионы и катионные тройники сольватированы в значительно большей мере, чем перхлорат-ионы и анионные тройники. Следует также отметить, что для тройников величины ζ^* больше, чем для простых ионов, что связано, по-видимому, с частичным сохранением ионами своих сольватных оболочек при образовании ионных агрегатов, что особенно характерно для катионов. Причем чем интенсивнее ион-молекулярные взаимодействия (выше значение величины ζ^*), тем больше температурный градиент аттракционного коэффициента.

Константы ассоциации ионов в ионные пары увеличиваются с ростом температуры (таблица). Из экспериментальных данных о константах ассоциации ионов в ионные пары K_A с использованием модели парного межионного потенциала Расая–Фридмана [18, 19]

$$U_{+-}(r) = \begin{cases} \infty, & a < r \\ U_{+-}^{\mathrm{Coul}}(r) + d_{+-}, & a \le r \le R \\ U_{+-}^{\mathrm{Coul}}(r), & r > R \end{cases} \qquad (7)$$

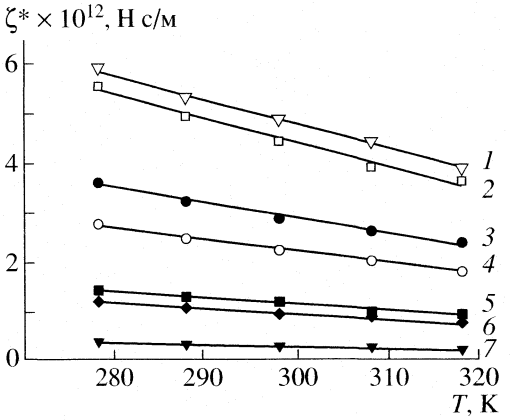


Рис. 1. Политермы аттракционного коэффициента трения (ζ^*) для ионов и ионных тройников: *1* – $Li_2ClO_4^+$, *2* – $Na_2ClO_4^+$, *3* – Li^+, *4* – Na^+, *5* – $Li(ClO_4)_2^-$, *6* – $Na(ClO_4)_2^-$, *7* – ClO_4^- в тетрагидрофуране.

по уравнению

$$\exp\left(-\frac{d_{+-}}{k_B T}\right) = \\ = [K_A - K_A^{\mathrm{Coul}}(R)]/[K_A^{\mathrm{Coul}}(a) - K_A^{\mathrm{Coul}}(R)] \qquad (8)$$

рассчитаны значения некулоновского межионного потенциала d_{+-} и изменения энергии Гиббса некулоновского межионного взаимодействия $\Delta G_{+-}^* = d_{+-} N_A$.

Значения кулоновских констант ассоциации $K_A^{\mathrm{Coul}}(x)$ рассчитывали по модели Эбелинга [20]

$$K_A^{\mathrm{Coul}}(x) = 8\pi a^3 \frac{N_A}{1000} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)}, \qquad (9)$$

где $b = \dfrac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 k_B T x}$, $x \equiv a$ или R.

При расчетах d_{+-} параметр R определяли по (5).

Значения изменения энергии Гиббса некулоновского межионного взаимодействия представлены на рис. 2. Положительные значения ΔG_{+-}^* свидетельствуют о наличии некулоновского отталкивания дополнительно к кулоновскому притяжению между ионами, обусловленного перекрыванием сольватных оболочек ионов. Более высокие значения ΔG_{+-}^* для перхлората лития, по-видимому, связаны с более высокой зарядовой плотностью на ионе лития и с усилением вследствие этого его сольватации. Уменьшение энергии Гиббса некулоновского межионного взаимодействия с повышением температуры определяется процессом десольватации ионов при образовании ионной пары и

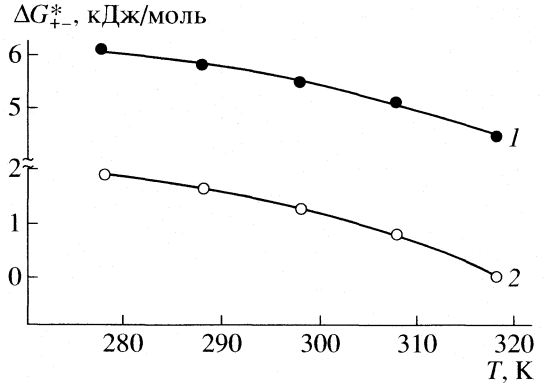


Рис. 2. Политермы изменения энергии Гиббса некулоновского межионного взаимодействия (ΔG^*_{+-}) для $LiClO_4$ (*1*) и $NaClO_4$ (*2*) в тетрагидрофуране.

связано с ослаблением ион-молекулярного взаимодействия в системе. Примечательно, что заключение о сольватации, сделанные на основании анализа ΔG^*_{+-}, согласуются с выводами, полученными из данных об аттракционном коэффициенте трения.

Константы ассоциации ионов в ионные тройники незначительно изменяются в изученном температурном интервале (таблица).

Образование ионных тройников из свободных сольватированных ионов и ионных пар в средах с низкой ДП может привести по аналогии с ионными парами к равновесному существованию ионных тройников различной структуры: контактных и сольваторазделенных. Для определения структурных характеристик ионных тройников мы воспользовались модельными представлениями Дельсиньоре с соавторами [21]

$$K_T = 2\times 10^{-3}\pi N_A a_3^3 Q b^{3/2}, \qquad (10)$$

где

$$Q = \sum_n Y^{(n-5/2)}/(n-5/2)n!\Big|_2^b;$$

$$b = \mu e/a_3^2 \varepsilon k_B T; \quad Y = \mu e/\varepsilon k_B r^2 T,$$

a_3 – расстояние между центром иона и диполя ионной пары; Q – интеграл, представленный в форме разложения в ряд для нечетных n (до $n = 15$).

Уравнение (10) дает возможность рассчитать параметр a_3 в ионном тройнике из экспериментальных констант ассоциации до ионных тройников. Полученные значения параметра a_3 представлены в таблице.

Исходя из электростатической модели, наиболее энергетически выгодной является линейная конфигурация ионных тройников. Согласно модели контактных ионных тройников [22, 23] параметр расстояния может быть рассчитан по уравнению

$$a_3^0 = \frac{1}{2}(r^+ + r^- + r^+) + \frac{1}{2}(r^- + r^+ + r^-) = \\ = 1.5(r^+ + r^-). \qquad (11)$$

Разность структурных параметров тройников, $\Delta a_3 = a_3 - a_3^0$, найденная с использованием уравнений (10) и (11), также представлена в таблице.

Незначительные положительные отличия в значениях a_3 для ионных тройников, образованных ионами Li^+ и ClO_4^-, Na^+ и ClO_4^-, согласуются по знаку и по влиянию плотности заряда катиона и температуры с данными об энергии Гиббса некулоновского межионного взаимодействия ΔG^*_{+-}, что свидетельствует о существовании в тетрагидрофуране как сольваторазделенных, так и контактных ионных тройных ассоциатов. При этом литийсодержащие тройники более сольватированы по сравнению с натрийсодержащими. В пределах погрешности определения параметр a_3 (как и Δa_3) мало изменяется с температурой.

Положительное значение ΔG^*_{+-} и Δa_3 является результатом некулоновского отталкивания в области перекрывания сольватных оболочек ионов в ионных парах и ионных тройниках и показывает, что ионные тройники наследуют свойства ионных пар.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jagodzinski P., Petrucci S.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 917.
2. *Werblan L., Suzdorf A., Lesinsky J.* // Ann. Soc. Chim. Polonorum. 1977. V. 51. P. 2233.
3. *Ashby E.S., Dobbls F.R., Hopkins H.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2823.
4. *Chen Z., Hojo M.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 9. P. 10 896.
5. *Николайчук А.Г., Шкодин А.М., Подолянко В.А.* Влияние состава смешанного растворителя диметилформамид–тетрагидрофуран и температуры на электропроводность и диссоциацию перхлоратов лития и натрия. Деп. ОНИИТЭхим (Черкассы)185 хп-Д82.
6. *Николайчук А.Г., Подолянко В.А., Суров Ю.Н.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2764.
7. *Калугин О.Н., Панченко В.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1461.
8. *Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н.* // Там же. 2005. Т. 79. № 4. С. 734.
9. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 8. P. 1456.
10. *Круглов О.В., Бугаевский А.А.* // Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 36.

11. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. Вып. 2. С. 205.
12. *Калугин О.Н., Вьюнник И.Н.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 7. С. 1633.
13. *Krumgalz B.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. № 3. P. 571.
14. *Barthel J., Wachter R., Gores H.-J.* // Modern. Aspects. Electrochem. N.Y.; L.: Plenum Press, 1979. V. 13. Ch. 1. P. 1.
15. *Wolynes P.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 345.
16. *Калугин О.Н.* // Вест. Харьковского ун-та. 2002. № 573. Вып. 9(32). С. 13.
17. *Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.Г.* // Там же. 1998. № 2. С. 149.
18. *Justice J.-C., Justice M.-C.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1978. V. 64. P. 265.
19. *Rasajah J., Friedman H.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 3352.
20. *Ebeling W.* // Z. phys. Chem. (DDR). 1968. B 238. H. 5/6. S. 400.
21. *Delsignore M., Farber H., Petrucci S.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 1. P. 66.
22. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 576 с.
23. *Fuoss R.M., Accascina F.* N. Y.: Interscience, 1959. 279 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1670–1675

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.164:541.12.036

ВЛИЯНИЕ НАБУХАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО КОМПЛЕКСИТА НА ЕГО ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

© 2008 г. Л. В. Мирошник, Н. И. Коровникова, А. В. Александров, А. М. Дубына

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: coast7@yandex.ru

Методами pH-метрии, рефрактометрии, атомно-абсорбционного анализа исследована набухаемость целлюлозного комплексита с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима, а также его матрицы – привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила в смесях вода–метанол, вода–диметилсульфоксид переменного состава в области pH 5.30–12.87, соответствующей диссоциации функциональных групп волокна. Экспериментально определены сольватационные характеристики волокон – удельный объем, степень сорбции, коэффициенты межфазного распределения компонентов смесей и рассчитаны значения энергий Гиббса набухания образцов, а также константы диссоциации групп комплексита с учетом вклада сольватационного параметра. Сделано предположение о том, что кислотные свойства полимера определяются преимущественным влиянием специфической сольватации его матрицы, обусловленной формированием водородных связей в системе комплексит–растворитель.

Влияние растворителя на кислотные свойства волокнистых полиэлектролитов – комплекситов с варьированием состава среды проявляется в изменении значений термодинамических характеристик диссоциации (констант равновесия, энергии Гиббса, энтальпии, энтропии), обусловленных различной долей вкладов сольватации реагентов [1]. С учетом специфики полиэлектролитов – принадлежности их групп (заряженных и незаряженных) единой полимерной цепи можно полагать, что вклад сольватации этих веществ в общее изменение энергии Гиббса сольватации процесса может быть значимым, возможно одним из преобладающих, определяющим кислотные свойства комплекситов. Косвенно степень сольватации сшитых полиэлектролитов характеризуют величиной набухания, непосредственно связанной с жесткостью – растяжением полимерной цепи и с изменением объемной плотности зарядов в ней. В состоянии предельного набухания в системе комплексит–растворитель устанавливается равновесие, описываемое соответствующими законами термодинамики [1, 2]. Термодинамические характеристики набухания существенно дополняют картину генезиса протолитических равновесий и способствуют выявлению параметров, управляющих свойствами полиэлектролитов в различных реакционных средах [3, 4]. Данная работа посвящена исследованию набухания комплексита ЦГ, представляющего собой целлюлозное волокно с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима, в смесях воды с диметилсульфоксидом (x = 0.06, 0.13, 0.26, 0.48 мол. доли), воды с метанолом (x = = 0.19, 0.36, 0.83, 1.0 мол. доли) в широком диапазоне значений pH и установлению его влияния на константы диссоциации групп полимера. Для этого применяли методы потенциометрического титрования, атомно-абсорбционного анализа, сушки и рефрактометрии. Ионообменные и кислотно-основные свойства ЦГ в водно-органических смесях описаны в работах [5–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты повторно проведенного в настоящем исследовании (в соответствии с методиками [5–7]) потенциометрического титрования комплексита ЦГ в смесях вода–диметилсульфоксид, вода–метанол с точностью эксперимента совпали с данными этих работ. Сольватационные характеристики – набухание (m – содержание поглощенного растворителя в г на 1 г воздушно-сухого образца полимера) и удельный объем набухшего волокна ($V_{уд}$, мл/г) в условиях равновесия определяли по приращению массы и объема воздушно-сухих образцов за счет сорбции диметилсульфоксида или метанола (m_1) и воды (m_2) в диапазоне pH 4.5–13.0, соответствующего области диссоциации групп [5–7]. Суммарное содержание компонентов смесей, поглощенных комплекситом, находили высушиванием образцов до постоянной массы при температуре 140–150°C. Выбор режима сушки основывался на данных о термостабильности ЦГ и его солевых форм [9].

Концентрацию диметилсульфоксида или метанола в исходных смесях и равновесных растворах определяли рефрактометрически по калибро-

вочной кривой зависимости показателя преломления раствора n_D от концентрации органического компонента. Значения n_D сверяли с табличными [10] и затем по [3] устанавливали содержание компонентов смеси в полимере. Величину $V_{уд}$ рассчитывали с учетом плотности образцов, измеренной пикнометрическим методом [3, 11]. Аналогично исследовали сольватационные характеристики матрицы комплексита – волокна ЦПАН, представляющего собой привитой сополимер целлюлозы и полиакрилонитрила [5, 7]. Воспроизводимость измерений сорбции смесей волокнами не превышала ±10 отн. %. Эти данные использовали для расчета коэффициентов распределения K_λ растворителя между фазой полимера и раствора. Из соотношения $\Delta G_н = -2.3RT\lg K_\lambda$ рассчитывали значение энергии Гиббса набухания образцов [2]. Погрешность определения величин $\Delta G_н$ не превышала 0.3 кДж/моль. По условиям кондиционирования [12] исходная форма ЦГ была смешанной (H/OH, Cl) [11]: водородной (H) по гидроксамовой кислоте и оксииминным группам амидоксима и водородно-гидратно-солевой (H/OH, Cl) – по амидоксимным. Константы кислотной диссоциации групп в фазе комплексита ($\overline{pK_0}$; $\overline{pK_0'} = -\overline{\lg K_0}$; $-\overline{\lg K_0'}$) рассчитывали по уравнению Качальского с учетом распределения противоионов $\lg(\overline{a_{Na^+}}/a_{Na^+})$ между фазами раствора (a_{Na^+}) и полимера ($\overline{a_{Na^+}}$) [13], содержание которых в полимере определяли атомно-абсорбционным методом [14]. Пробоподготовку образцов проводили по методике [15]. Воспроизводимость измерений не превышала 0.2 отн. %. Величина $\lg(\overline{a_{Na^+}}/a_{Na^+}) \cong \lg(\overline{c_{Na^+}}/c_{Na^+})$ зависит от степени набухания солевой (I) и недиссоциированной (II) форм комплексита [13]. Ее значение находили по [13, 16], используя величины $V_{уд}$, а затем рассчитывали константы диссоциации групп с учетом I ($\overline{pK_0}$) и II факторов ($\overline{pK_0'}$) (табл. 1). Погрешность их определения составляет ±0.1 ед. pK.

Таблица 1. Значения показателей констант кислотной диссоциации амидоксимной и гидроксамовой групп комплексита в водно-органических смесях

x	$10^2/\varepsilon$	Амидоксимная			Гидроксамовая		
		pK_0	$\overline{pK_0}$	$\overline{pK_0'}$	pK_0	$\overline{pK_0}$	$\overline{pK_0'}$
вода–диметилсульфоксид							
0.00	1.25	5.5	5.6	5.2	9.8	10.3	9.6
0.06	1.29	7.2	6.7	6.4	9.8	10.3	9.5
0.13	1.31	7.5	7.1	6.7	9.9	10.4	9.6
0.26	1.37	7.9	7.3	7.1	10.0	10.5	9.9
0.48	1.55	8.6	8.2	8.0	12.0	11.8	11.1
вода–метанол							
0.19	1.52	6.4	7.4	6.0	10.3	10.8	9.9
0.36	1.70	6.6	6.7	6.0	10.3	10.4	10.0
0.83	2.63	6.7	6.8	6.2	10.8	11.3	10.5
1.00	3.0	9.4	9.2	8.6	14.1	13.8	12.6

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные ранее [5–7] исследования протолитических равновесий комплексита ЦГ в вышеуказанных смесях показали недостаточность электростатической модели для интерпретации влияния растворителя на кислотно-основные свойства полимера. Модель предполагает линейность связи величин pK равновесия разнообразных процессов с величиной $1/\varepsilon$ водно-органических растворителей и объясняет влияние растворителя только изменением диэлектрической проницаемости среды – ε [17]. Согласно общей теории сольватации [1], изменение pK при переходе от одного растворителя к другому определяется разностью энергий сольватации ионов и молекул. При доминирующей роли этого фактора линейность зависимости pK от $1/\varepsilon$ нарушается, свидетельствуя о наличии специфических взаимодействий, что и наблюдается в исследованных нами смесях (табл. 1). По-видимому, сольватационный фактор является причиной различий констант диссоциации обеих групп в изодиэлектрических смесях вода–метанол ($x = 0.19$) и вода–диметилсульфоксид ($x = 0.48$), значения ε которых практически одинаковы (табл. 1). Расхождения констант на 1–2 порядка нельзя объяснить действием фактора разбавления [17, 18], хотя его влияние проявляется в смесях вода–диметилсульфоксид (x = 0.0–0.13) только для гидроксамовых групп комплексита. Здесь учет параметра $\lg[H_2O]$ приводит к постоянству значений pK_0, полученных ранее [5–7], и $\overline{pK_0}$, $\overline{pK_0'}$, рассчитанных в данной работе.

В низкомолекулярных системах для установления природы сольватационных взаимодействий реагент–растворитель, кроме электростатической модели сольватации, используют принцип линейных соотношений энергий Гиббса [17, 19], исследуя зависимость констант равновесий от эмпирических параметров растворителя, характеризующих его акцепторную (параметр Димрота–Райхардта E_T^N), донорную способность (B), поляризуемость и другие показатели, применяя одно-, двух- и многопараметрический подход, учитывающий неспецифические и специфические эффекты среды. Для наших систем линейная зависимость pK_0, $\overline{pK_0}$, $\overline{pK_0'}$ от E_T^N или B не выполняется, исключая амидок-

Таблица 2. Сольватационные параметры (m_1, m_2, г/г, $V_{уд}$, мл/г), величины энергии Гиббса набухания ($\Delta G_н$, кДж/моль) комплексита ЦГ и волокна ЦПАН в водно-органических смесях

x	pH	Комплексит ЦГ				Волокна ЦПАН			
		m_1	m_2	$V_{уд}$	$-\Delta G_н$	m_1	m_2	$V_{уд}$	$-\Delta G_н$
вода–диметилсульфоксид									
0.00	5.30–8.12	–	1.75	20.9	3.6	–	0.61	3.1	5.5
	8.75–11.55	–	2.55	26.5	3.8	–	0.75	3.8	5.9
0.06	5.65–7.68	0.27	1.15	13.0	4.0	0.14	0.47	5.1	5.1
	9.05–11.65	0.34	1.65	22.5	3.7	0.10	0.75	4.3	6.3
0.13	6.00–8.65	0.28	0.72	12.5	4.5	0.11	0.66	4.6	4.8
	9.50–12.00	0.44	1.12	16.1	3.4	0.10	0.78	2.9	6.3
0.26	6.52–8.75	0.54	0.45	11.5	2.5	0.16	0.56	5.3	4.0
	9.55–12.44	0.50	0.50	13.4	2.8	0.15	0.65	5.1	4.6
0.48	6.55–8.85	0.61	0.54	9.2	2.0	0.25	0.47	3.9	3.2
	9.65–12.48	0.45	0.38	15.9	2.2	0.20	0.54	3.6	2.5
вода–метанол									
0.19	4.78–7.72	0.38	0.58	7.2	3.5	0.10	0.42	2.3	4.4
	9.20–11.55	0.52	1.13	13.5	3.3	0.10	0.50	0.9	4.5
0.36	5.52–8.33	0.26	0.42	8.7	3.2	0.30	0.42	3.7	3.7
	9.54–11.65	0.46	0.80	14.8	3.0	0.27	0.45	3.6	4.0
0.83	6.00–9.22	0.17	0.21	4.4	1.8	0.16	0.25	1.9	1.3
	9.88–12.62	0.11	0.025	6.6	1.2	0.10	0.22	0.8	0.5
1.0	8.05–10.11	0.16	–	3.7	1.5	0.45	–	1.8	–0.5
	10.85–12.87	0.18	–	3.4	1.4	0.50	–	1.5	–4.9

симные группы в смесях вода–диметилсульфоксид, где коэффициенты линейной корреляции (r) достигают значений $r = 0.905$ и 0.937 для E_T^N и B параметров соответственно. Численные значения последних взяты из [20, 21].

Двухпараметрическая корреляция ($-\lg K_0 = a + bE_T^N + cB$) улучшает результат ($r = 0.963$): коэффициенты b и c равны –74.1 и – 63.5. По-видимому, кислотность амидоксимных групп чувствительнее к электроноакцепторным свойствам водно-диметилсульфоксидных смесей. В остальных случаях положительный эффект отсутствует ($0.68 < r < 0.84$). Поиск корреляций для полиэлектролитов усложняется из-за отсутствия данных о сольватационных характеристиках макромолекул [22] и малых ионов (противоионов), свойства которых изменяются вследствие воздействия полиэлектролитов на структуру растворителя [23]. Анализ подобных систем предлагают проводить на качественном уровне, рассматривая совокупность свойств полимера и растворителя с учетом взаимодействий между ними [22] и сведений о распределении компонентов смеси между фазой раствора и полимера [1–3].

В частности, для целлюлозных комплекситов важно иметь в виду, что специфическая сорбция целлюлозой метанола или диметилсульфоксида, осуществляемая активными центрами ее поверхности, происходит за счет образования водородных связей [22, 24]. При этом теплоты сольватации целлюлозы этими растворителями близки, меньше, чем в воде, и уменьшаются с ростом x неводных компонентов в смесях с водой в соответствии с изменением функций кислотности E_T^N (основности B) смесей [25]. Авторы объясняют это доминирующим влиянием кислотно-основных свойств растворителя.

В табл. 2 для таких же смесей приведены усредненные значения m_1, m_2, $V_{уд}$, $\Delta G_н$ волокон ЦПАН и ЦГ, соответствующие областям pH, в которых по [5–7] при x = const происходит диссоциация протонированных форм аминогрупп амидоксима (верхняя строка колонки) и Н-форм гидроксамовых групп комплексита (вторая строка колонки). Во всех случаях, кроме метанола (ЦПАН), $\Delta G_н < 0$, т.е. вклад эффекта сольватации в величину $\Delta G_н$ преобладает [1, 3, 22]. В метаноле его доля снижается, вероятно, из-за сопоставимой или большей прочности водородных связей между

структурными фрагментами полимера и связями в самом растворителе [22, 26]. При этом степень сорбции метанола волокнами и их набухаемость резко снижаются [5], а величина $\Delta G_н$ становится больше нуля.

Тенденции в изменении величин $\Delta G_н$ волокон от параметров E_T^N и B аналогичны рассмотренным в [25] для теплот сольватации целлюлозы, однако линейная зависимость функций $\Delta G_н = f(E_T^N, B)$, как и в [25], выполняется не всегда. Удовлетворительная двухпараметрическая корреляция у ЦПАН в обеих смесях (вода–метанол: $r = 0.973$, $b = 4.31$, $c = 18.3$; вода–диметилсульфоксид: $r = 0.994$, $b = -69.5$, $c = -54.3$) наблюдается только в слабокислой-слабощелочной среде, в щелочной – $r < 0.870$. У ЦГ линейность соблюдается для амидоксимных ($r = 0.997$, $b = 15.5$, $c = 12.8$), гидроксамовых групп ($r = 0.976$, $b = 16.1$, $c = 14.3$) в водно-метанольных средах и только у гидроксамовых групп волокна ($r = 0.963$, $b = -44.2$, $c = -37.5$) в смесях вода–диметилсульфоксид (для амидоксимных $r = 0.668$).

Таким образом, снижение $\Delta G_н$ ЦПАН с ростом x, по-видимому, обусловлено возрастанием электронодонорных свойств (вода–метанол) и уменьшением электроноакцепторной способности (вода–диметилсульфоксид) растворителей. У ЦГ предпочтительнее влияние второго параметра.

Нарушение линейности вышеуказанных зависимостей у ЦПАН в щелочной области может быть связано с перестройкой внутри- и межмолекулярных водородных связей, связей между группами ОН-матрицы и CN-группами привитых цепей, полимером и компонентами растворителя, а также появлением в волокне диссоциированных ОН-групп [24, 25, 27]. Влияние водородных связей на сольватацию ЦГ ощутимо при переходе из протолитического (вода) в апротонный растворитель (диметилсульфоксид) в силу различий их электроноакцепторных свойств [26, 28]. Эти различия обеспечивают (x = 0.0–0.26) преимущественное образование водородных связей между участниками реакции и молекулами воды, тогда как при $x > 0.26$ из-за недостаточной для образования водородных связей концентрации "свободной" воды в смеси [26, 28] роль специфической сольватации должна ослабевать.

Вместе с тем структурные изменения растворителя ($x \geq 0.26$) приводят к пересольватации протона молекулами диметилсульфоксида, который, как известно [26], обладает высокой сольватирующей способностью к катионам. При этом одновременное присутствие в ЦГ (область диссоциации амидоксимных групп – pH 6.52–8.85) еще непродиссоциировавших протонированных форм амидоксима, Н-форм гидроксамовых групп [6] усиливает избирательную сольватацию полимера молекулами диметилсульфоксида, приводит к резкому изменению значений $\Delta G_н$ (табл. 2, $x = 0.26$) и нарушению двухпараметрической корреляции. Полученный результат интересен с точки зрения дифференцирующего действия растворителя [1]. В водоподобных системах вода–метанол [26] признаки дифференцирования не очевидны, вероятно, из-за близких характеристик компонентов смесей (амфотерность, электроноакцепторность, полярность, способность к образованию водородных связей), заметное изменение которых (структура растворителя, пересольватация) происходит при $x > 0.83$ [1, 5, 7, 26].

Из вышеизложенного можно заключить, что для выяснения природы эффектов среды целесообразно изучить возможность применения многопараметрической модели, включающей величины полярности, составляющую параметра растворимости, соответствующую вкладу энергии водородных связей, и взаимосвязанную с ними величину $V_{уд}$ [29]. Однако даже при положительном результате из-за отсутствия критериев адекватного описания влияния сольватации на константы диссоциации полиэлектролитов [18, 19, 22] и значений параметров растворителя (их взаимной согласованности) в фазе волокна полученные данные будут также достаточно формальны.

Физико-химические характеристики растворителя в полимере отличаются от аналогичных показателей в растворе и зависят от степени сорбции им компонентов смесей, определяемой соотношением энергий сольватации матрицы, групп, противоионов и специфических взаимодействий между группами, группами и противоионами [2, 3, 13, 16, 22]. Мы провели качественное сравнение данных о составе смесей в волокнах и растворе, используя величины m_1, m_2, полной обменной емкости волокон (ПОЕ, мг-экв/г) [5–7], обменной емкости каждого типа групп (a, мг-экв/г) с учетом их заряженных форм (a^*, мг-экв/г), найденных способом, описанным в [13]. По значениям m_1, m_2 рассчитали содержание неводного растворителя (l_s) и воды (l_w), поглощенных 1 г полимеров (ммоль/г) и эквивалентные коэффициенты сольватации, характеризующие количество миллимолей органического компонента (n_s) и воды (n_w), приходящихся на эквивалент групп [2, 3].

Значения l_s и l_w не зависят от ПОЕ, a, или a^*. По-видимому, электростатическая и специфическая сольватация проявляется совместно. Соотношения $l_s : l_w$, как и $n_s : n_w$, определяются природой неводного компонента, составом растворителя и свидетельствуют о преимущественной сорбции волокнами молекул воды. Причем максимальная степень оводненности характерна для ЦПАН. Соотношения $n_s : n_w$ близки у ЦПАН и ЦГ в смесях вода–метанол, но существенно различны в водно-диметилсульфоксидных системах. Заметное изменение их у обоих волокон происхо-

Таблица 3. Значения энергии Гиббса (кДж/моль) собственно диссоциации амидоксимной и гидроксамовой групп ЦГ, рассчитанные без учета набухания (ΔG_0), с учетом $V_{уд}$ ($\Delta\overline{G_0'}$) и $\Delta G_н$ ($\Delta\overline{G_0''}$) полимера в водно-органических смесях

x	Амидоксимная			Гидроксамовая		
	ΔG_0	$\Delta\overline{G_0'}$	$\Delta\overline{G_0''}$	ΔG_0	$\Delta\overline{G_0'}$	$\Delta\overline{G_0''}$
вода–диметилсульфоксид						
0.00	31.4	29.7	29.0	55.9	54.7	53.0
0.06	41.0	36.5	35.8	55.9	54.2	53.2
0.13	42.8	38.2	38.3	56.4	54.7	53.4
0.26	45.0	40.5	38.4	57.0	56.4	54.2
0.48	49.0	45.6	44.7	68.4	63.2	63.4
вода–метанол						
0.19	36.5	34.2	33.5	58.7	56.4	55.4
0.36	37.6	34.2	34.6	58.7	57.0	55.6
0.83	38.2	35.3	36.4	61.6	59.9	60.4
1.00	53.6	49.0	52.1	80.4	71.8	74.8

дит при $x \geq 0.83$ в первых и $x = 0.26$ во вторых смесях, что соответствует составам, для которых в растворе наблюдается перестройка структуры растворителя [26]. Вероятно, такая же тенденция выполняется в фазе волокна. В целом, значения $\Delta G_н$ ЦПАН больше, чем $\Delta G_н$ ЦГ, что свидетельствует о доминирующем влиянии сольватации матрицы на кислотные свойства комплексита. Аналогичная закономерность установлена микрокалориметрическими исследованиями в [30–32].

Оценку влияния сольватационного фактора в реакциях диссоциации полиэлектролитов проводят, используя величины $V_{уд}$ или по аддитивной схеме [13, 16]. Согласно этой схеме общее изменение энергии Гиббса всего процесса ($\Delta G_{общ}$) описывается суммой энергетических вкладов реакции собственно диссоциации ($\Delta G_0 = -2.3RT\lg K_0$) и сопутствующих ей электростатических ($\Delta G_{эл}$), конформационных ($\Delta G_{конф}$), сольватационных ($\Delta G_{сольв}$) и прочих взаимодействий в системе, суммарное действие которых отражается (по уравнению Качальского) в изменении величины $\Delta pK(\alpha)$ [5–8, 12, 13]. В табл. 3 приведены значения ΔG_0, $\Delta\overline{G_0'}$, найденные из pK_0 (без учета набухания [5–7]), $\overline{pK_0'}$ (с учетом $V_{уд}$, табл. 1) и $\Delta\overline{G_0''}$, рассчитанные по схеме, используя величины $\Delta G_н$ комплексита. В обеих смесях значения $\Delta\overline{G_0'}$ и $\Delta\overline{G_0''}$ достаточно близки у амидоксимных и несколько больше различаются для гидроксамовых групп, особенно в составах растворителя, где происходят изменения его структуры. По-видимому, применение обоих способов оценки сольватационного фактора при расчете констант диссоциации равновероятно, поскольку и $V_{уд}$, и $\Delta G_н$ косвенно учитывают все взаимодействия в комплексите, определяющие степень его набухания [25, 29]. Исходя из этого, разность значений величин pK_0 и $\overline{pK_0'}$ должна быть близкой значениям $\Delta G_н$ соответствующих групп комплексита. Это положение выполняется для амидоксимных групп в смесях с преобладающей водоподобной структурой растворителя (вода–диметилсульфоксид x = 0.0–0.13; вода–метанол x = 0.0–0.36) и полностью не соответствует ему для гидроксамовых групп волокна. Возможной причиной может быть неучет влияния водородных связей, формирующихся между функциональными группами полимера.

В заключение отметим, что выявление факторов, управляющих свойствами таких сложных, как изучаемая нами, систем, затруднительно прежде всего из-за взаимного влияния различных эффектов, которые выделить невозможно [8], и вследствие полифункциональности исследованных объектов. Частично эту задачу можно решить проведением аналогичных исследований модельных фрагментов матрицы и комплексита, расширяя ассортимент водно-органических растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.
2. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 492 с.
3. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.И.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
4. *Самсонов Г.В., Пасечник В.А.* // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 7. С. 1257.
5. *Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. № 1. С. 107.
6. *Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н.* // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 11. С. 1148.
7. *Мирошник Л.В., Александров А.В., Толмачев В.Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. № 1. С. 120.
8. *Мирошник Л.В., Коровникова Н.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1613.
9. *Толмачев В.Н., Дубына А.М., Мирошник Л.В., Банник В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. № 4. С. 777.
10. *Афанасьев В.Н., Ефремова Т.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново: ИХР, 1988. 413 с.
11. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
12. *Мирошник Л.В., Коровникова Н.И.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 42.

13. *Мирошник Л.В., Коровникова Н.И.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1378.

14. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского. Л.: Химия, 1988. 373 с.

15. *Бек Р.* Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 288 с.

16. *Либинсон Г.С.* Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. 112 с.

17. Комплексообразование в неводных растворах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 256 с.

18. *Белеванцев В.И., Асеева В.Н.* // Журн. Рос. хим. общества им Д.И. Менделеева. 2000. Т. 44. № 3. С. 58.

19. *Бондарев Н.В., Кабакова Н.Е., Ельцов С.В., Зайцева И.С.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1783.

20. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.

21. *Krygovski T., Wrona P., Zeilkowska V., Reichardt C.* // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 20. P. 4519.

22. *Мясоедова В.В., Марченко Т.Н., Крестов Г.А.* Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука, 1991. 225 с.

23. *Ueberreiter K.* // Colloid and Polym. Sci. 1982. V. 25. № 1. P. 37.

24. *Кленкова Н.И.* Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 367 с.

25. *Быканов М.В., Улитин М.В., Красухин В.И., Прусов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 107.

26. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.

27. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 519 с.

28. *Леденков С.Ф., Чистякова Г.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 600.

29. *Чиркова Е.А., Крейтус А.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. № 10. С. 2079.

30. *Мирошник Л.В., Коровникова Н.И.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 706.

31. *Мирошник Л.В., Коровникова Н.И.* // Вісник Харк. ун-ту. 1997. Хім. науки. № 1. С. 141.

32. *Коровникова Н.И.* Протолитические и комплексообразующие свойства волокнистых комплекситов в смесях вода–диоксан: Дис. … канд. хим. наук. Харьков: Харьк. нац. ун-т, 2002.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1676–1680

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 621.794.42:546.56

ХИМИЧЕСКОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ МЕДИ В АММИАЧНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, В. В. Даценко, М. А. Добриян

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: kholin@univer.kharkov.ua

Показано отличие между слоями CuCl, осажденными на меди химически и электрохимически из медно-аммиачных растворов. Установлено, что химически образованный слой CuCl является более рыхлым, а анодно сформированный – плотным. Сделан вывод, что при многослойном пассивировании меди химически осажденный слой CuCl мешает формированию электрохимических слоев CuCl и Cu_2O.

Литературные данные, посвященные ионизации и пассивации меди в растворах, содержащих одновременно ионы Cu^{2+}, Cl^- и аммиак, практически отсутствуют. Авторами [1, 2] показано, что на цикловольтамперограмме, снятой на меди в аммиачных растворах, наблюдаются 3–4 периода пассивации AI, AII, AIII, AIV, свидетельствующие о последовательном образовании на меди соединений CuCl, Cu_2O и $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Причем последнему соединению отвечают два периода пассивации AIII и AIV в результате модифицирования его структуры. Параллельно с электрохимическим механизмом пассивации меди действует химический. Химически осажденные слои на меди изучены гораздо меньше, чем образующиеся по электрохимическому механизму.

Цель работы – изучение химической пассивации меди в растворах переменного состава с основными компонентами $CuCl_2 + NH_4Cl + NH_3$. Методами исследования выбраны рентгенография и цикловольтамперометрия с медным электродом.

В работах [1, 2] нами показано, что основным продуктом химической пассивации меди является соединение CuCl. Рентгенографический анализ показал присутствие CuCl в осадках при столь высоких положительных потенциалах, когда электрохимическая реакция образования CuCl уже невозможна (таблица, № 6, 7, 10, 14), однако протекает химическая реакция меди с раствором $CuCl_2$, что обеспечивается наблюдаемыми разрывами в поверхностных слоях и плохой адгезией к основе.

Существует определенная вероятность и для образования Cu_2O по химическому механизму. В образцах № 1, 4, 8 (таблица) обнаружены линии закиси меди, хотя они были получены при анодных потенциалах, недостаточных для электрохимической реакции получения Cu_2O. Кроме того, химически образованный Cu_2O (в образце № 8, таблица) прореагировал до образования $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.

В литературе существует несколько точек зрения относительно химического механизма образования Cu_2O. В аммиачной среде вряд ли приемлема реакция осаждения растворимых частиц $Cu_2O_2H^-$ или $Cu_2O_2^{2-}$ [3]

$$Cu_2O_2^{2-} + H_2O \longleftrightarrow Cu_2O(\text{тв.}) + 2OH^- \qquad (1)$$

Сами по себе эти частицы будут неустойчивы в присутствии аммиака.

Гораздо вероятнее образование Cu_2O в результате гидролиза растворимых комплексов $CuCl_j^{j-1}$, идущего по схеме [4–6]

$$Cu \xrightarrow{OH^-} Cu_2O(\text{пов.}) \xrightarrow{Cl^-} CuCl_j^{j-1}(\text{пов.}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CuCl_j^{j-1}(\text{объем}) \xrightarrow{OH^-} \qquad (2)$$
$$\longrightarrow Cu_2O(\text{объем}) + mCl^-.$$

Оксиду меди (I) сопутствует металлическая медь, вероятно, образующаяся по реакции его восстановления. При еще более низких потенциалах, выходящих за область образования CuCl, возможно полное восстановление того малого количества Cu_2O, которое там может образоваться (образец № 11, таблица).

Анодное растворение меди в медноаммиачных растворах всегда осложнено предшествующим химическим процессом. На поверхности меди как бы конкурируют два основных процесса химического и электрохимического растворения, приводящих к пассивированию одними и теми же соединениями, но по-разному проявляющимися в зависимости от условий. Формирование химически осажденного CuCl в первую очередь определяет-

Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях

Образец	E, В	Соединение							
		Cu	Cu_2O	CuO	Неидентифицированные фазы	Кубическая фаза $\alpha = 6.03$ Å	CuCl	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$
Раствор 0.15 M $CuCl_2$ + 5.0 M NH_3 + 2.7 M NaCl									
1	+0.6	+	+	–	+	–	–	–	–
2	+1.2	–	–	–	+	–	–	+	–
Раствор 0.6 M $CuCl_2$ + 5.0 M NH_3 + 1.8 M NaCl									
3	+0.2	–	–	–	–	+	–	–	–
4	+0.25	+	+	–	–	+	–	–	–
5	+0.35	–	+	–	–	–	+	–	–
6	+0.70	–	–	–	–	+	+	–	–
7	+1.2	–	–	–	–	+	+	+	–
Раствор 1.1 M $CuCl_2$ + 5.0 M NH_3 + 0.8 M NaCl									
8	+0.12	+	+	–	–	–	+	+	–
9	+0.30	+	+	–	+	+	–	+	–
10	+0.75	+	–	+	–	+	+	+	+
Раствор 1.25 M $CuCl_2$ + 8.0 M NH_3 + 0.5 M NaCl									
11	+0.20	+	–	–	–	–	–	–	–
12	+0.40	+	–	–	–	–	–	–	–
13	+0.60	–	–	–	–	+	–	+	–
14	+1.05	–	–	–	–	+	+	+	–
15	+1.20	–	–	–	–	–	–	+	–
Раствор 0.58 M $CuCl_2$ + 2.73 M NH_3 + 2.43 M NH_4Cl									
16	+1.72	–	–	+	–	+	–	+	–
Раствор 1.5 M NH_3 + 1.5 M NaCl									
17	–0.07	–	–	–	+	–	–	–	–
18	+0.30	–	–	+	+	–	+	–	–
19	+0.44	–	–	–	+	+	+	–	–
20	+0.83	+	–	+	–	+	+	+	+

ся концентрациями компонентов. При уменьшении концентрации $CuCl_2$ (рис. 1) на j–E-кривых отмечается общее увеличение тока. В отсутствие $CuCl_2$ (кривая *6*) пассивационные минимумы после AI и AII гораздо глубже, чем при наличии ионов Cu(II). В этом случае не происходит предварительного химического пассивирования поверхности металла хлоридом меди (I), и анодное растворение протекает с чистой металлической поверхности, отсюда более высокие значения j. Однако формирующиеся осадки CuCl и Cu_2O приводят к более выраженной пассивации.

Аммиак является компонентом раствора, который в избытке растворяет CuCl и Cu_2O за счет образования катионных комплексов Cu (I): $[CuNH_3]^+$ и $[Cu(NH_3)_2]^+$. Он может растворить и химически, и электрохимически образованные слои CuCl и Cu_2O. Но растворение электрохимически образованных слоев затруднено, и устойчивая пассивация сохраняется в растворе с c_{NH_3} = 5.0 моль/л, а в отсутствие $CuCl_2$ даже в 8.0 моль/л NH_3 (рис. 2, кривые *4*, *5*). По данным работы [7] при увеличении c_{NH_3} в 16 раз (в отсутствие Cu (II)), E_{AI} а E_{AII} практически не смещаются в анодную область, т.е. характерно наступление ранней пассивации CuCl.

На рис. 3 представлены j–E-кривые, снятые в растворах с различной концентрацией аммиака на фоне $CuCl_2$, т.е. при возможности химического осаждения CuCl. С увеличением c_{NH_3} происходит рост общего тока и возникновение более длительной пассивации соединениями CuCl и Cu_2O. Формирование CuCl при этом сопровождается характерными осцилляциями тока.

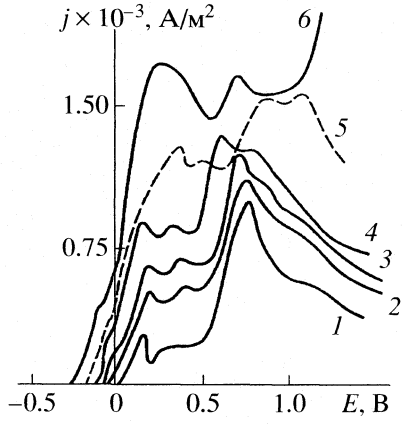


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах (моль/л) 2.73 NH_3 с добавками: *1* – 0.58$CuCl_2$ + 1.84NaCl (0.38), *2* – 0.50$CuCl_2$ + 2.00NaCl (0.67), *3* – 0.40$CuCl_2$ + 2.20NaCl (1.05), *4* – 0.30$CuCl_2$ + + 2.40NaCl (1.45), *5* – 0.15$CuCl_2$ + 2.70NaCl (2.08), *6* – 3.0NaCl (2.73), ω = 0 (в скобках указано содержание свободного NH_3 в системе).

Полученные результаты можно объяснить тем, что аммиак препятствует химическому образованию слоя CuCl, поэтому при увеличении его концентрации наблюдается утоньшение слоя CuCl, частичное очищение поверхности меди и рост *j*. Анодная пассивация CuCl и Cu_2O также более длительная по этой же причине.

Химический слой CuCl гораздо легче растворяется в аммиаке, однако полностью не исчезает, так как наклоны *j*–*E*-кривых в области активного растворения практически не увеличиваются с ростом c_{NH_3}. Поэтому анодное растворение меди всегда протекает через слой CuCl различной толщины.

Менее длительная выдержка в аммиачных растворах (рис. 4) при увеличении скорости развертки потенциала также приводит к тому, что осажденный слой CuCl не успевает нарастить толщину, поэтому он легко растворяется в имеющемся несвязанном в комплексы аммиаке в ходе самого процесса. При этом нет препятствий для электрохимической поляризации. Пик AI проявляется очень четко с последующим глубоким пассивационным минимумом.

Аналогичные результаты получены при анализе *j*–*E*-кривых, снятых на меди в аммиачных растворах с увеличивающейся концентрацией ионов хлора [1, 2]. В этом случае первоначальный слой CuCl растворяется за счет формирования анионных комплексов Cu (I): $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^{2-}$. Первый пассивационный минимум *j* при этом углубляется без существенного изменения общей величины тока.

Разная растворимость слоев CuCl, образованных в ходе химической и анодной реакции, может свидетельствовать об их различной химической активности, вызванной отличающимися значениями плотности. В работах [8–10] показано, что пассивные слои CuCl имеют две структуры: рыхлую и плотную, причем с ростом анодного потенциала и увеличением скорости его сканирования доля плотного осадка CuCl увеличивается. Настоящие результаты позволяют провести параллель

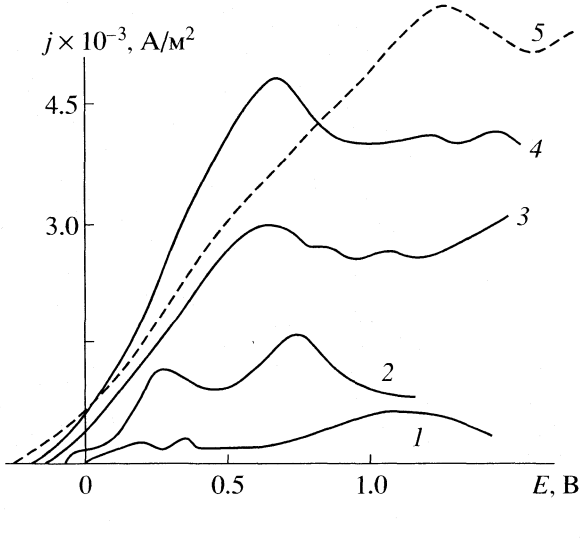


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах (моль/л) 1.5 NaCl с добавками аммиака концентрации: *1* – 0.5, *2* – 1.5, *3* – 3.5, *4* – 5.0, *5* – 8.0, ω = 0.

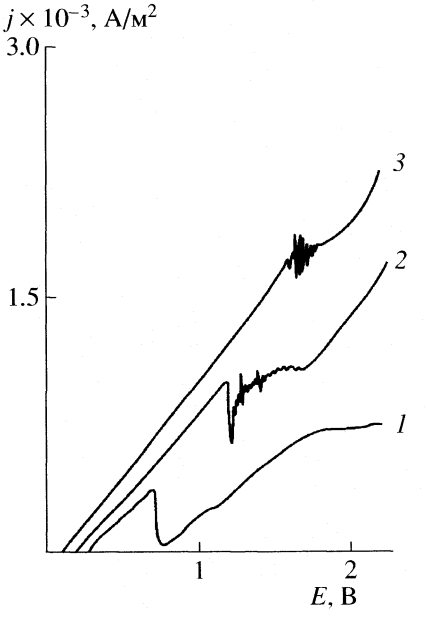


Рис. 3. Анодные вольтамперограммы для меди в растворах, моль/л : 0.58$CuCl_2$ + 2.44NH_4Cl с различной концентрацией NH_3, моль/л: *1* – 3.0, *2* – 4.0, *3* – 5.0 при $S = 1.66 \times 10^{-2}$ В/с.

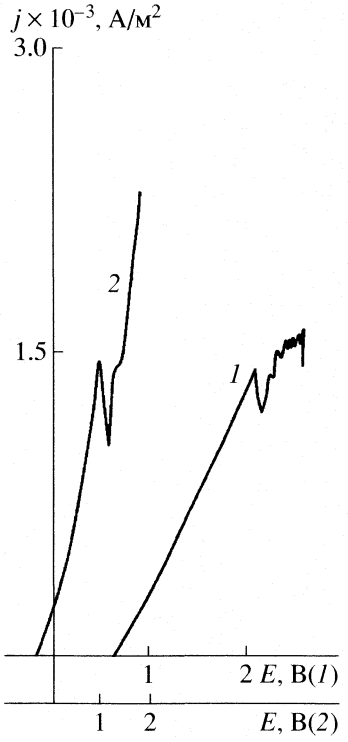


Рис. 4. Анодные вольтамперограммы для меди в растворе, моль/л: $0.58CuCl_2 + 2.44NH_4Cl + 5.0\ NH_3$ при различных S, В/с: *1* – 3.33×10^{-2}, *2* – 6.66×10^{-2}.

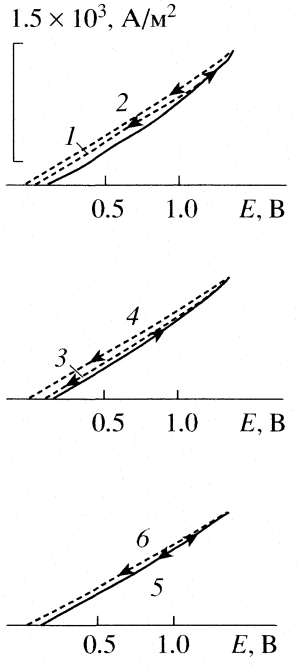


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, моль/л: $CuCl_2$ – 0.5, NH_4Cl – 1.0, NH_3 – 5.0 при $S = 3.33 \times 10^{-3}$ В/с; E_C = –0.25 В и различных ω, об./с: *1*, *2* – 47, *3*, *4* – 60, *5*, *6* – 74 и различных E_A, В: *1*, *3*, *5* – +1.1, *2*, *4*, *6* – +1.4.

и предположить, что рыхлую структуру имеет химически осажденный слой CuCl, а плотными осадками являются CuCl и Cu_2O, полученные при анодных потенциалах. Это предположение подтверждается данными работы [5], авторы которой наблюдали "стекание" объемного оксида меди(I) с поверхности, после чего медный электрод остается покрытым тонкой пленкой Cu_2O. Данному процессу может способствовать вращение электрода.

Кроме того, снижение скорости растворения меди с увеличением скорости вращения электрода (ω) в исследованном диапазоне (рис. 5), вероятно, связано с выравниванием pH в приэлектродном слое. Отсутствие смещения pH в кислую область препятствует протеканию процесса разрушения оксидной пленки с образованием комплексов $CuCl_j^{1-j}$

$$Cu_2O + 2jCl^- + H_2O \longleftrightarrow 2CuCl_j^{1-j} + 2OH^-. \quad (3)$$

Подтверждением также являются j–τ-кривые (рис. 6 и 7), полученные при потенциалах анодного образования (E_{AI}, E_{AII}) и катодного восстановления (E_{CI}, E_{CII}) соединений CuCl и Cu_2O. Причем E_C равны по величине, но противоположны по знаку E_A.

На рис. 6 представлены j_a–τ-кривые, снятые в растворах с различным содержанием аммиака. Если c_{NH_3} мала, то j_a незначительно увеличивается и стабилизируется (кривая *1*). Электрохимическое осаждение CuCl идет при малых j_a. С ростом c_{NH_3} увеличивается значение соответствующих потенциалов E_{AI} и E_{AII} и, следовательно, величины j_a. Кроме того, в этих условиях для j_a–τ-кривых

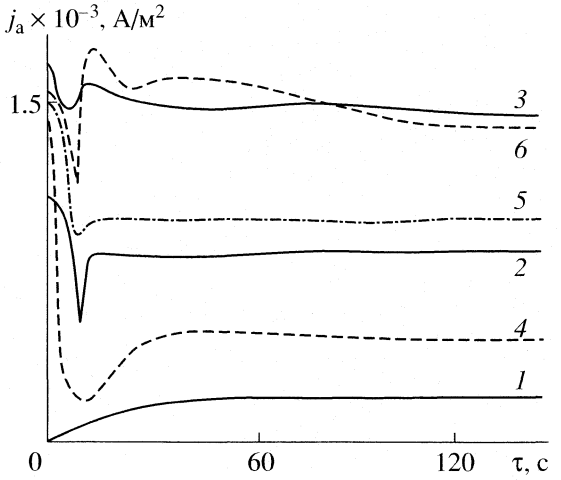


Рис. 6. Анодные хроноамперограммы, полученные при различных потенциалах образования CuCl E_{AI} и Cu_2O E_{AII}. Раствор, моль/л: $0.58CuCl_2 + 2.44NH_4Cl$ с добавками NH_3, моль/л: *1*, *4* – 3.0, *2*, *5* – 4.0, *3*, *6* – 5.0; E_{AI}, В: *1* – 0.3, *2* – 1.0, *3* – 1.48; E_{AII}, В: *4* – 1.0, *5* – 1.4, *6* – 1.74.

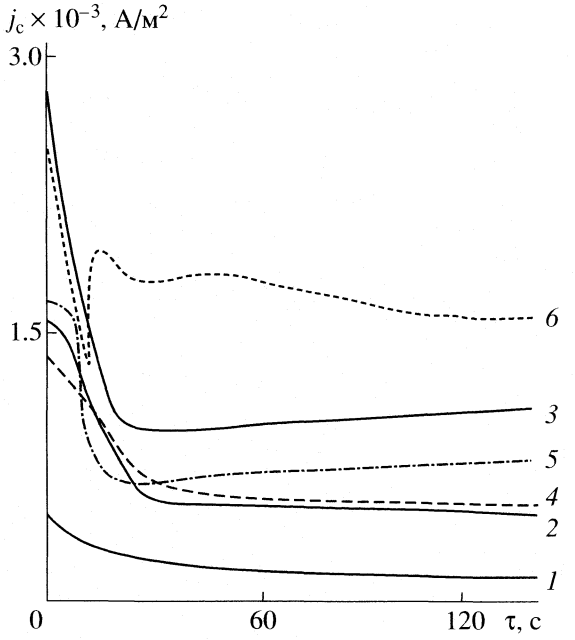


Рис. 7. Катодные хроноамперограммы, полученные при различных потенциалах восстановления CuCl E_{CI} и Cu_2O E_{CII}. Раствор, моль/л: 0.58$CuCl_2$ + 2.44NH_4Cl с добавками NH_3, моль/л: *1*, *4* – 3.0, *2*, *5* – 4.0, *3*, *6* – 5.0; E_{CI}, В: *1* – (–0.3), *2* – (–1.0), *3* – (–1.48); E_{CII}, В: *4* – (–1.0), *5* – (–1.4), *6* – (–1.74).

характерно первоначальное падение анодного тока. Это можно объяснить пассивированием поверхности электрода химически осажденным CuCl и, таким образом, затруднением анодного процесса. Слой CuCl постепенно снимается в избытке NH_3. Чем выше c_{NH_3}, тем легче растворяется химический слой CuCl и тем меньше падение j_a (сравните кривые *2* и *3*, рис. 6). Затем j_a возрастает при формировании хлорида меди(I) по электрохимическому механизму. Дельнейший его рост идет с постоянной скоростью.

Для анодного формирования слоя Cu_2O характерно первоначальное падение j_a при любых значениях c_{NH_3}. Однако область снижения j_a уже и менее глубокая в растворах с более высокой c_{NH_3} (кривые *5*, *6*, рис. 6).

Электрохимическому восстановлению слоев CuCl и Cu_2O соответствуют j_c–τ-кривые, представленные на рис. 7. Восстановление слоев начинается от поверхности электрода. Падению j_c отвечает восстановление остатков нерастворившегося в аммиаке рыхлого CuCl, лежащего ближе к поверхности электрода. Восстановление же более плотного электрохимического слоя CuCl идет при постоянном j_c. При увеличивающейся концентрации NH_3 восстановлению химического слоя CuCl отвечает еще большее падение j_c в силу его большего растворения. Катодная реакция с участием электрохимического слоя CuCl затруднена и протекает при возрастающем токе (кривая *3*, рис. 7). В этих условиях он сформировался на более тонкой прослойке химического слоя CuCl, лучше сцеплен с поверхностью и толщина его больше (шире соответствующая область пассивации на *j*–*E*-кривых). Аналогично протекает восстановление слоя Cu_2O (кривые *4*–*6*, рис. 7).

Таким образом, слои CuCl, осажденные химически и электрохимически, отличаются друг от друга плотностью. Химически образованный слой CuCl является более рыхлым, а анодно сформированный – плотным, причем его плотность и адгезия к металлической меди увеличивается с ростом анодного потенциала, скоростью его сканирования и увеличением концентрации аммиака и хлоридных ионов.

Многослойное пассивирование меди отличается тем, что химически осажденный слой CuCl мешает формированию электрохимических слоев CuCl и Cu_2O. Чем тоньше первоначальный слой CuCl на поверхности анода, тем сильнее проявляется пассивация его анодно образующимися осадками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хоботова Э.Б.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 5. С. 641.
2. *Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 11. С. 1843.
3. *Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L., Arvia A.J.* // J. Appl. Electrochem. 1986. V. 16. № 4. P. 517.
4. *Смирнова Е.Н., Смирнов Б.Н., Ермакова Л.Л., Пузаков В.В.* // Цвет. металлы. 1988. № 9. С. 35.
5. *Ермакова Л.Л., Смирнова Е.Н., Набойченко С.С. и др.* // Там же. 1990. № 1. С. 36.
6. *Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I.* // J. Appl. Electrochem. 2000. V. 30. № 5. P. 617.
7. *Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др.* // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 2. С. 165.
8. *Brossard R.-L.* // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 8. P. 1847.
9. *Brossard R.-L.* // Can. J. Chem. 1984. V. 62. № 6. P. 1112.
10. *Хоботова Э.Б., Ларин В.И.* // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 10. С. 107.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1681–1684

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 541.13; 541.8

МЕЖИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

© 2008 г. В. И. Булавин, И. Н. Вьюнник

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

E-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua

Из экспериментальных значений констант ионизации рассчитан и проанализирован эффективный короткодействующий потенциал d_{ij} для HCl, HBr и HI в *н*-спиртах от метанола до октанола при 5–55°C. Установленные закономерности в изменении величин d_{ij} (а также значений $\Delta_{ij}G^* = N_A d_{ij}$) в зависимости от температуры, растворителя, аниона объяснены на основе представлений Самойлова о ближней сольватации. Показано, что характер изменения величин $\Delta_{ij}G^*$ обусловлен соотношением вкладов от ион-молекулярного и межмолекулярного некулоновских взаимодействий, которые, в свою очередь, определяются структурным состоянием растворителя и сольватацией электролитных частиц в растворе галогеноводорода.

Межионные взаимодействия в электролитных растворах не могут быть сведены только к электростатическим [1]. Между частицами раствора действуют как кулоновские, так и некулоновские взаимодействия. Трудности учета последних обусловлены дискретной структурой растворителя и сильными ион-молекулярными взаимодействиями на коротких расстояниях. В связи с этим для получения информации об энергетике ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий на коротких расстояниях используются модельные методы изучения, основанные на привлечении экспериментальных данных о константах ассоциации. В рамках статистической физики ион-молекулярные взаимодействия можно учесть в короткодействующей некулоновской части потенциала средней силы в выражении для константы ассоциации.

Нами рассчитан [2] эффективный короткодействующий потенциал d_{ij} для HBr и HI в *н*-спиртах от метанола до октанола при 5–55°C на основании полученных ранее экспериментальных констант ионизации вышеуказанных ионогенов [3, 4]. Методика расчета d_{ij} описана в [2]. Физико-химические характеристики *н*-спиртов взяты из [5]. На основании модельных представлений установлено, что знак и величина d_{ij} описываются моделью, учитывающей короткодействующие некулоновские составляющие от межмолекулярного и ион-молекулярного взаимодействий.

Короткодействующий межионный потенциал связан с энергией перекрывания сольватных оболочек ионов (косфер Гарнея) и по существу отражает разность энергий Гиббса взаимодействия ионных пар и ионов с окружающими их молекулами растворителя ($\Delta_{ij}G^*$) [6]

$$\Delta_{ij}G^* = N_A d_{ij}. \qquad (1)$$

В табл. 1 представлены величины $\Delta_{ij}G^*$ для HCl, HBr, HI при 5–55°C в ряду первичных спиртов от метанола до октанола.

На основании анализа полученных нами данных по $\Delta_{ij}G^*$ для галогеноводородов в *н*-спиртах установлены следующие закономерности.

1. Значения $\Delta_{ij}G^*$ для HCl, HBr, HI в изученных растворителях при 5–55°C отрицательны, что по определению свидетельствует об энергетической выгодности существования ионных пар по сравнению со свободными ионами, т.е. отрицательное значение $\Delta_{ij}G^*$ связано с дополнительным кулоновским притяжением между противоположно заряженными ионами в области перекрывания их сольватных оболочек.

2. Политермы $\Delta_{ij}G^*$ для исследованных ионогенов имеют вид кривых, выпуклых от оси температур (рис. 1). С ростом температуры значения $\Delta_{ij}G^*$ уменьшаются в *н*-спиртах от пропанола до октанола. Исключение составляют политермы $\Delta_{ij}G^*$ в метаноле и этаноле. Температурный коэффициент $\partial\Delta_{ij}G/\partial T$ для HCl, HBr, HI в метаноле положителен, в то время как в этаноле он отрицателен для HCl, HBr и положителен для HI. При этом политермы HCl, HBr, HI – T претерпевают обращение в зависимости от радиуса аниона в метаноле в области температур ~10°C (рис. 2).

3. С ростом радиуса аниона галогеноводорода величины $\Delta_{ij}G^*$ увеличиваются в спиртах от пропанола до октанола при изученных температурах. Исключения составляют метанол и этанол. В метаноле величины $\Delta_{ij}G^*$ уменьшаются с ростом радиуса аниона при 5–35°C, а в этаноле – при 5°C. При остальных температурах значения $\Delta_{ij}G^*$ увеличиваются с ростом радиуса галогенид-иона. По-

Таблица 1. Энергия Гиббса некулоновского межионного взаимодействия ($-G_{ij}^*$, кДж/моль) для галогеноводородов в *н*-спиртах

T, K	HCl	HBr	HI	HCl	HBr	HI	HCl	HBr	HI	HCl	HBr	HI
	CH_3OH			C_2H_5OH			C_3H_7OH			C_4H_9OH		
278.15	7.75	10.38	14.06	7.89	8.26	8.81	8.88	8.12	8.35	14.13	11.59	10.11
288.15	7.74	8.72	9.44	8.51	7.86	7.26	9.75	8.82	8.675	15.26	12.15	10.76
298.15	7.56	8.03	8.11	8.97	7.98	6.97	10.88	10.11	9.025	16.26	12.62	11.25
308.15	6.25	6.35	6.38	9.56	8.20	6.84	11.76	10.79	9.51	17.86	14.19	11.97
318.15	6.16	6.24	6.11	10.32	8.44	6.98	12.64	11.35	10.24	19.50	16.24	13.57
328.15	5.81	5.43	5.32	10.86	8.54	7.01	13.89	11.79	11.10	21.23	16.81	14.71
	$C_5H_{11}OH$			$C_6H_{13}OH$			$C_7H_{15}OH$			$C_8H_{17}OH$		
278.15	17.62	14.85	12.23	22.18	17.92	15.13	25.65	21.69	18.50	32.75	27.73	24.38
288.15	18.69	15.55	12.99	23.72	19.21	17.06	28.29	23.48	20.20	36.42	30.59	26.67
298.15	19.91	16.58	13.58	25.86	21.12	18.20	31.23	25.93	22.48	40.78	34.18	29.62
308.15	21.91	18.19	15.09	28.44	23.06	20.14	35.02	28.67	25.34	44.61	38.18	33.05
318.15	24.02	20.05	16.29	31.24	24.94	21.19	39.84	33.22	28.94	51.34	43.25	36.93
328.15	27.26	23.14	19.24	35.74	30.37	26.06	45.86	38.52	32.99	57.98	48.62	41.53

следнее свидетельствует об уменьшении некулоновского вклада в ассоциацию ионов.

4. С ростом числа атомов углерода в молекуле растворителя величины $\Delta_{ij}G^*$ для HCl, HBr, HI при 5–55°C уменьшаются. При этом величины $\Delta_{ij}G^*$ наиболее отрицательны для HCl в *н*-спиртах пропанол – октанол.

Для объяснения установленных закономерностей воспользуемся предложенной в [7] моделью короткодействующего некулоновского межионного потенциала, которая основана на представлениях Самойлова [8] о ближней сольватации. Согласно этой модели d_{ij} представляется как сумма двух вкладов:

$$d_{ij}N_A = \Delta_{ij}G^* = -\Delta_{im}G^* + \delta\Delta_{mm}G^*, \qquad (2)$$

где $\Delta_{im}G^*$ – составляющая энергии Гиббса короткодействующего взаимодействия, связанная с отрывом молекул растворителя, расположенных вблизи ионов; $\Delta_{mm}G^*$ – вклад, связанный с изменением энергии Гиббса короткодействующего взаимодействия молекул растворителя, которые находились вблизи иона, со своими соседями при удалении первых на некоторое расстояние от иона; δ – указывает на то, что межмолекулярные взаимодействия изменяются под влиянием изме-

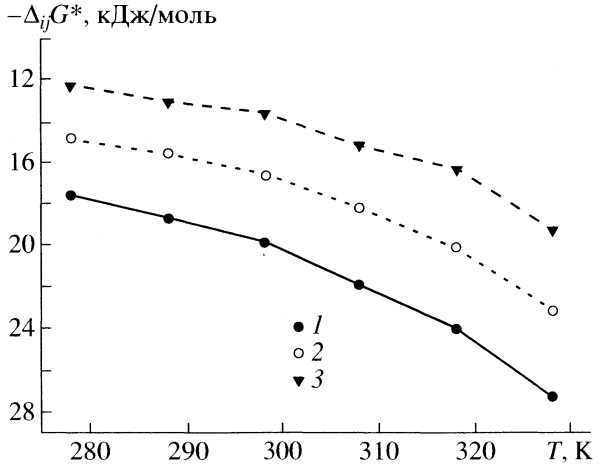


Рис. 1. Политермы энергии Гиббса некулоновского межионного взаимодействия для галогеноводородов: HCl (*1*), HBr (*2*) и HI (*3*) в *н*-пентаноле.

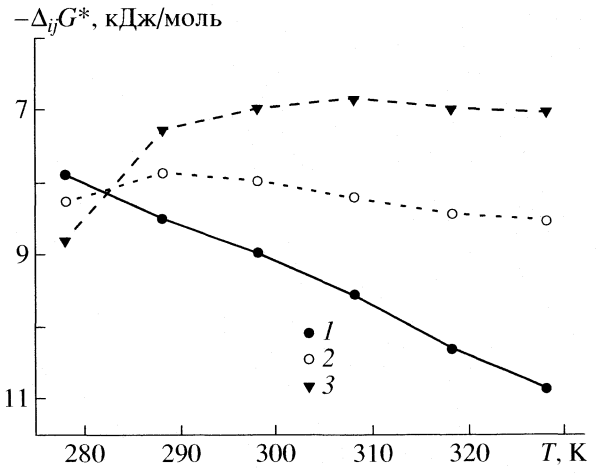


Рис. 2. Политермы $\Delta_{ij}G^*$ для галогеноводородов в этаноле. Обозначения: см. рис. 1.

Таблица 2. Величина короткодействующего некулоновского вклада $\Delta_{mm}G^*$ в $\Delta_{ij}G^*$ для галогеноводородов в *н*-спиртах ($-\delta\Delta_{mm}G^*$, кДж/моль)

T, K	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH	$C_5H_{11}OH$	$C_6H_{13}OH$	$C_7H_{15}OH$	$C_8H_{17}OH$
278.15	12.67	9.41	7.54	6.85	5.50	4.53	4.00	3.33
288.15	12.34	9.13	7.09	6.40	5.20	4.24	3.69	3.02
298.15	10.73	8.95	6.74	6.22	4.88	3.87	3.37	2.70
308.15	11.58	8.61	6.38	5.79	4.51	3.56	3.02	2.41
318.15	11.11	8.33	6.30	5.37	4.13	3.20	2.70	2.12
328.15	10.77	7.92	6.22	4.91	3.77	2.86	2.34	1.86

Таблица 3. Величина короткодействующего некулоновского вклада $\Delta_{im}G^*$ (кДж/моль) в $\Delta_{ij}G^*$

T, K	HCl	HBr	HI	HCl	HBr	HI	HCl	HBr	HI	HCl	HBr	HI
	CH_3OH			C_2H_5OH			C_3H_7OH			C_4H_9OH		
278.15	−4.93	−2.29	1.39	−1.53	−1.16	−0.60	1.34	0.58	0.81	7.28	4.74	3.26
288.15	−4.60	−3.62	−2.90	−0.62	−1.27	−1.87	2.66	1.72	1.58	8.86	5.75	4.36
298.15	−3.17	−2.70	−2.63	0.02	−0.97	−1.98	4.14	3.37	2.28	10.04	6.40	5.03
308.15	−5.33	−5.23	−5.20	0.95	−0.41	−1.77	5.38	4.41	3.13	12.07	8.40	6.17
318.15	−4.95	−4.87	−5.00	1.98	0.11	−1.35	6.35	5.05	3.94	14.13	10.87	8.20
328.15	−4.96	−5.34	−5.45	2.94	0.62	−0.91	7.67	5.57	4.88	16.32	11.90	9.79
	$C_5H_{11}OH$			$C_6H_{13}OH$			$C_7H_{15}OH$			$C_8H_{17}OH$		
278.15	12.12	9.34	6.73	17.65	13.39	10.59	21.65	17.69	14.50	29.42	24.40	21.05
288.15	13.49	10.35	7.79	19.48	14.97	12.82	24.61	19.79	16.51	33.40	27.58	23.65
298.15	15.02	11.70	8.70	21.99	17.25	14.33	27.86	22.56	19.11	38.08	31.482	26.92
308.15	17.40	13.68	10.58	24.88	19.50	16.58	32.00	25.65	22.32	42.20	35.77	30.64
318.15	19.89	15.92	12.17	28.04	21.74	17.99	37.14	30.53	26.24	49.23	41.13	34.81
328.15	23.49	19.31	15.47	32.88	27.50	23.19	43.52	36.18	30.64	56.12	46.76	39.67

няющегося при ассоциации электрического поля ионов. Знак "минус" перед первым членом правой части уравнения (2) означает, что процесс межионного взаимодействия приводит к разрушению сольватных оболочек ионов.

При исследовании ионофоров в *н*-спиртах и ряде апротонных растворителей для оценки второй составляющей уравнения (2) $\Delta_{mm}G^*$ нами использована теория диэлектриков Кирквуда–Онзагера–Фрелиха [9], развитая с использованием современной статистической теории полярных жидкостей Винкельманом [10]. Использование теории Винкельмана для количественной оценки изменения энергии межмолекулярного взаимодействия растворителя в поле частиц электролита правомочно при допущении монотонного либо незначительного эффекта их действия в изученном интервале температур и различия электрического поля частиц (диполей и ионов) лишь в интенсивности.

Таким образом, используя величину короткодействующей составляющей энергии диполь-дипольного взаимодействия ΔdF^*, вычисленную по Винкельману [10, 11], и учитывая малую сжимаемость жидкостей, можно, следуя [11], принять $p\Delta_d V \approx 0$, а следовательно, значение ΔdF^* может служить в первом приближении количественной оценкой $\delta\Delta_{mm}G^*$ (уравнение (2)). Найденные величины $\Delta dF^* \approx \Delta dG^*$ приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что $\Delta_{mm}G^* < 0$ во всех спиртах при 5–55°C и увеличиваются с ростом температуры и числа атомов углерода в *н*-спирте. Такой характер изменения $\Delta_{mm}G^*$ можно связать с понижением степени ассоциации спиртов по типу Н-связи, что подтверждается исследованиями [12, 13].

С использованием величин $\Delta_{ij}G^*$ и $\Delta_{mm}G^*$ по уравнению (2) вычислены значения $\Delta_{im}G^*$ для HCl, HBr, HI в *н*-спиртах от метанола до октанола при 5–55°C. Результаты вычислений приведены в табл. 3. Как следует из табл. 3, в отличие от отрицательных значений $\Delta_{ij}G^*$ и $\Delta_{mm}G^*$ величины $\Delta_{im}G^*$ знакопеременны. Они отрицательны: в метаноле для HCl, HBr, HI при 5–55°C (кроме 5°C для HI); в этаноле для HCl при 5 и 15°C; для HBr при 5, 15, 25, 35°C; для HI – при 5–55°C. Во всех остальных случаях $\Delta_{im}G^* > 0$.

С ростом температуры вклад $\Delta_{im}G^*$ в $\Delta_{ij}G^*$ увеличивается для галогеноводородов в изученных спиртах (кроме метанола). За исключением низших спиртов (метанол – пропанол) величина $\Delta_{im}G^*$ увеличивается с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта и уменьшается с ростом радиуса аниона галогеноводорода. Согласно уравнению (2) величина и знак $\Delta_{im}G^*$ определяются влиянием ее составляющих (разностью $\Delta_{mm}G^* - \Delta_{ij}G^*$). Так как в метаноле и этаноле $\Delta_{im}G^* < 0$, а $\Delta_{mm}G^*$ всегда отрицательны, то, учитывая минус в уравнении (2), знак $\Delta_{ij}G^*$ определяется $\Delta_{mm}G^*$. Для случая же $\Delta_{im}G^* > 0$ как величина, так и знак $\Delta_{ij}G^*$ определяется суммой отрицательных ее составляющих.

Интересно отметить тот факт, что температурные коэффициенты $\Delta_{ij}G^*$ и ее составляющих $\Delta_{im}G^*$ и $\Delta_{mm}G^*$ для HCl, HBr, HI в *н*-спиртах различны. Значения $\partial\Delta_{ij}G^*/\partial T < 0$ для HCl, HBr, HI в *н*-спиртах пропанол – октанол и $\partial\Delta_{ij}G^*/\partial T > 0$ для HCl, HBr, HI в метаноле и для HI в этаноле. Температурный коэффициент $\partial\Delta_{mm}G^*/\partial T > 0$ во всех спиртах. Величины $\partial\Delta_{im}G^*/\partial T$ положительны для HCl, HBr, HI в *н*-спиртах пропанол – октанол и отрицательны в метаноле и этаноле. Таким образом, знаки $\partial\Delta_{ij}G^*/\partial T$ и $\partial\Delta_{im}G^*/\partial T$ противоположны. При всегда отрицательном значении $\Delta_{ij}G^*$ для галогеноводородов в *н*-спиртах такое соотношение знаков температурных коэффициентов означает в соответствии с уравнением (2), что в метаноле и этаноле вклад $(-\Delta_{im}G^* > 0)$ как бы препятствует образованию ионных пар и, наоборот, при $(-\Delta_{im}G^* < 0)$ – способствует их образованию. Как известно [1], некулоновские взаимодействия имеют квантово-механическую природу. Их характерной особенностью является то, что на "больших" расстояниях они соответствуют межчастичному притяжению, а на очень коротких – отталкиванию.

Такое различие в поведении ионогенов в низших (метанол – этанол) и высших (начиная с пропанола) спиртах можно объяснить рядом особенностей низших спиртов: наивысшая диэлектрическая проницаемость среди *н*-спиртов, наименьшая длина углеводородного радикала, обусловливающая пренебрежимо малый вклад в общую энергию межмолекулярных взаимодействий от дисперсионного взаимодействия. Указанные особенности низших спиртов обеспечивают наибольшую подвижность как самих молекул, так и их углеводородных фрагментов в ассоциатах за счет Н-связи, что способствует ионизации ионогена за счет сольватации молекул галогеноводорода, превращая последние в ионные пары. Однако энергии кулоновского притяжения, которая контролирует ассоциацию ионов и зависит от диэлектрической проницаемости растворителя, недостаточно для полного выталкивания молекул растворителя [14].

Увеличение значений $\Delta_{ij}G^*$ в ряду HCl – HBr – HI в метаноле (при 5–35°C), этаноле (при 10°C), в пропаноле (при 15–55 °C) является результатом ослабления притяжения между ионами за счет некулоновского взаимодействия в результате вклада от $\Delta_{im}G^*$ в $\Delta_{ij}G^*$ (уравнение (2)) и, как следствие, уменьшения энергетических затрат на вытеснение молекул растворителя из сольватной оболочки иона при образовании ионной пары.

Повышение экзотермичности $\Delta_{ij}G^*$ с ростом числа атомов углерода в молекуле *н*-спирта обусловлено ростом электронно-донорных свойств спиртов, т.е. повышением электронной плотности на атоме кислорода. Алкильная группа молекулы спирта стабилизирует структуру катионов ROH_2^+, а также ионных пар $ROH_2^+\Gamma^-$ и $ROH_2^+(RHO)\Gamma^-$.

Таким образом, характер влияния короткодействующих составляющих на $\Delta_{ij}G^*$ обусловлен изменением в ряду спиртов с изменением температуры и размера аниона соотношения вкладов от ионмолекулярного и межмолекулярного некулоновских взаимодействий, которые, в свою очередь, определяются структурным состоянием растворителя и сольватацией электролитных частиц в растворе галогеноводорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юхновский И.Р., Курыляк И.И.* Электролиты. К.: Наукова думка, 1988. 168 с.
2. *Булавін В.І., В'юник І.М.* // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2006 . Вип. 47. С. 221 .
3. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В.* // Вісн. Харк. ун-ту. Серія хім. 2006 . Вип. 47. С. 221.
4. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В.* // Вопр. химии и хим. технологии. 2007. № 3. С. 22.
5. *Булавин В.И.* // Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та. 1999. Вып. 26. С. 37.
6. *Feng-Chun H., Gilkerson W.S.* // J. Solut. Chem. 1983. V. 12 . P. 161.
7. *Kalugin O.N., Gubsky S.M., Vyunnik I.N. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 63.
8. *Самойлов О.Я.* // Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Мир, 1967. С. 31.
9. *Фрёлих Г.* Теория диэлектриков. М.: Наука, 1960. 252 с.
10. *Winkelmann J., Quitzsch K.* // Z. phys. chem. (DDR). 1976. B № 257. H. 4. S. 746.
11. *Winkelmann J., Quitzsch K.* // Z. phys. chem (DDR). 1976. № 257. H. 4. S. 678.
12. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 52. № 3. С. 648.
13. *Усачева Т.М., Шахпаронов М.И.* Диэлектрическая радиоспектроскопия жидких алканов // Соврем. пробл. физ. химии. 1980. Т. 12. С. 2595.
14. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н.* // Укр. хим. журн. 2005. Т. 71. № 2. С. 84.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1685–1691

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 544.353.3:543.422.3 + 544.3

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ КРАСИТЕЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. С. А. Шаповалов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

E-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

Показана применимость принципов аддитивной тетрафениларсоний-тетрафенилборатной модели взаимодействий в решении проблемы "доэкспериментальной" оценки устойчивости ассоциатов, образованных в водных растворах катионами (Ct^+) и анионами (An^-) красителей. Проанализирована возможность прогнозирования значений равновесных констант ассоциации, K_{as}, по предварительно рассчитанным $\Delta G(Ct^+)$ и $\Delta G(An^-)$, а также решение обратной задачи. Обсуждено постоянство величин $\Delta G(Ct^+)$, $\Delta G(An^-)$ и взаимное согласование расчетных и экспериментальных значений K_{as}.

Ассоциация между ионами различных классов красителей (гетероассоциация, или разнородная ассоциация) в растворах вызывает существенное изменение светопоглощения и представляет как теоретический, так и практический интерес [1, 2]. Вода является средой, в которой взаимодействующие протолитические и агрегативные формы красителей проявляют уникальные свойства [3]. При определенных условиях гетероассоциаты красителей могут выполнять функции аналитического реагента, цветового маркера, биозонда. Это находит применение в решении актуальных проблем количественного химического анализа, биохимии, биомедицины, в новых разработках современных технологий [1].

Исследование [4–12] в водных растворах ассоциатов $(Ct^{n+})_m \cdot (An^{m-})_n$, где Ct^{n+} и An^{m-} – протолитические формы соответственно катионного и анионного красителя, приводит к заключению о значимом различии их устойчивости даже среди структур гомологов. В рамках равновесного подхода, описывающего ассоциацию красителей $mCt^{n+} + nAn^{m-} \rightleftharpoons (Ct^{n+})_m \cdot (An^{m-})_n$ с энергией Гиббса ΔG_{as}, мерой устойчивости служит термодинамическая константа ассоциации K_{as}. Для решения ряда актуальных задач возникает необходимость в поиске ассоциата $(Ct^{n+})_m \cdot (An^{m-})_n$ определенной устойчивости [1, 6, 10, 11], что, в свою очередь, связано с прогнозированием значений K_{as}, исходя из имеющихся данных о противоионах. К сожалению, ранее такая физико-химическая проблема не решалась. Очевидно, что возможность предварительно оценивать устойчивость ассоциата позволит избежать громоздкого экспериментального перебора взаимодействий между различными Ct^{n+} и An^{m-} с целью отыскания необходимой K_{as}.

Представленные в данном сообщении результаты имеют целью изложить суть осуществления "доэкспериментальной" оценки величины K_{as} на основе известных свойств красителей, образующих ассоциат. В основу оценки положена "тетрафениларсоний-тетрафенилборатная" модель взаимодействия ионов в растворах, предполагающая аддитивность вкладов противоионов в результирующее значение ΔG_{as}, а значит, и K_{as}, поскольку $\Delta G_{as} = -RT\ln K_{as}$. При этом допускается, что вклады в ассоциацию примерно равных по размеру сферических ионов $(C_6H_5)_4As^+$ и $(C_6H_5)_4B^-$ одинаковы.

На сходство свойств $(C_6H_5)_4As^+$ и $(C_6H_5)_4B^-$ указывают данные о переносе этих ионов из воды в органический растворитель и адсорбции их на межфазной границе [13–22], а также данные об образовании ионных пар [23–31], полученные с использованием разных инструментальных методов (спектроскопия [15, 17, 19, 25], электрофлуоресценция [18, 22], потенциометрическая [23] и фотометрическая [27] титриметрия, кондуктометрия [26], вискозиметрия [31]). Следует, однако, заметить, что различия в свойствах $(C_6H_5)_4As^+$ и $(C_6H_5)_4B^-$ все же экспериментально наблюдаются (данные ближней ИК-спектроскопии водных растворов [28], химических сдвигов ЯМР протона воды [29], термодинамических исследований [29–32]). Эти различия связаны не только с разным специфическим взаимодействием между молекулами воды и π-электронными системами фенильных радикалов [32], но и с тенденцией к образованию димеров, в большей мере свойственной катиону $(C_6H_5)_4As^+$, чем $(C_6H_5)_4B^-$ [33]. Тем не менее, указанные отличия начинают проявляться при концентрациях $\approx 1 \times 10^{-3}$ моль/л и более, в то время как процессы гетероассоциации с участием красителей и ионов $(C_6H_5)_4As^+$, $(C_6H_5)_4B^-$ исследуются в основном при $\leq 1 \times 10^{-4}$ моль/л [1, 2, 4–12]. По этой причине допущение равенства вкладов

$(C_6H_5)_4As^+$ и $(C_6H_5)_4B^-$ в процесс ассоциации с ионами красителей An^{m-} и Ct^{n+}, соответственно, можно считать приемлемым. Важно также отметить, что неорганические катионы и анионы при изучаемых концентрациях практически не влияют на гетероассоциацию многоатомных ионов красителей.

Недостаточная растворимость в воде солей тетрафениларсония и тетрафенилбората не позволяет надежно установить величину K_{as} для ассоциации неокрашенных $(C_6H_5)_4As^+$ и $(C_6H_5)_4B^-$. Однако для равновесия

$$(C_6H_5)_4As^+ + (C_6H_5)_4B^- \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons (C_6H_5)_4As^+ \cdot (C_6H_5)_4B^-$$

при 293 K косвенно определено $\lg K_{as} \approx 4.8...4.9$ и $\Delta G_{as} = -27.2$ (энергия Гиббса здесь и далее выражена в кДж/моль). Следовательно, в предположении равенства ΔG каждого из ионов имеем: $\Delta G((C_6H_5)_4As^+) = \Delta G((C_6H_5)_4B^-) = -13.6$. В свою очередь, эти значения позволяют оценить ΔG как катионного красителя Ct^{n+} ($\Delta G(Ct^{n+})$), так и анионного An^{m-} ($\Delta G(An^{m-})$), если известна величина константы ассоциации, получаемая экспериментальным путем, K_{as}^{exp}, для взаимодействий: $Ct^+ + (C_6H_5)_4B^- \rightleftharpoons Ct^+ \cdot (C_6H_5)_4B^-$ и $(C_6H_5)_4As^+ + An^- \rightleftharpoons (C_6H_5)_4As^+ \cdot An^-$ (упрощая изложение, здесь и далее полагаем $m = n = 1$). Используя принцип аддитивности для $Ct^+ + An^- \rightleftharpoons Ct^+ \cdot An^-$, имеем:

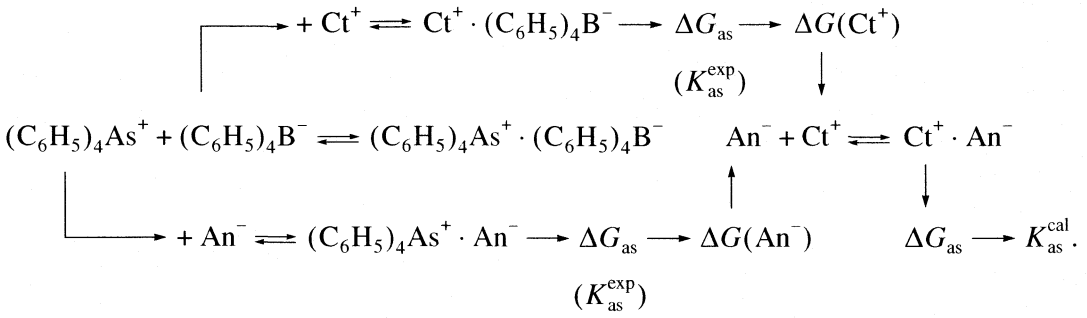
$$\Delta G_{as} = \Delta G(Ct^+) + \Delta G(An^-) \quad (1)$$

и, следовательно:

$$\ln K_{as} = -(\Delta G(Ct^+) + \Delta G(An^-))R^{-1}T^{-1}. \quad (2)$$

Таким образом, определив ΔG каждого иона красителя по взаимодействию с соответствующим "стандартным" ионом, можно рассчитать константу ассоциации Ct^+ с An^- (K_{as}^{cal}).

Ниже показан маршрут оценки величины K_{as}^{cal}, исходя из значений K_{as}^{exp} и рассчитанных $\Delta G(Ct^+)$ и $\Delta G(An^-)$

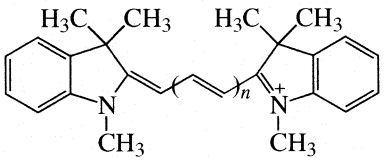
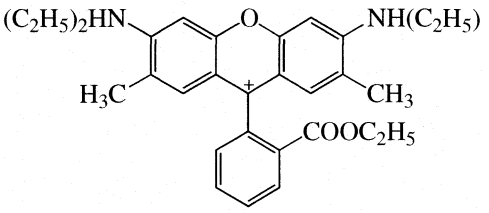
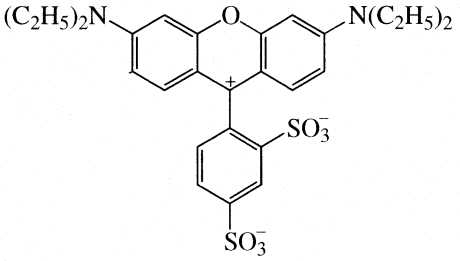
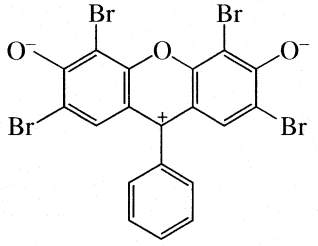
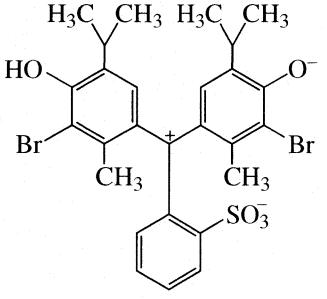
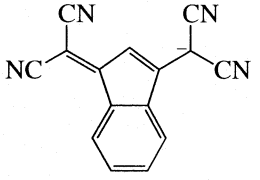


К настоящему времени накоплены данные о нескольких десятках значений K_{as}^{exp} [4, 5, 8, 9, 12, 34, 35]. Однако, к сожалению, не все они пригодны для анализа численных значений и формального сопоставления между собой. Часть K_{as}^{exp} относятся к взаимодействию не только ионных, но и молекулярных форм красителей (особенно с участием родаминов и оксиксантенов, имеющих близкие значения ступенчатых констант диссоциации). В ряде случаев при рассмотрении гетероассоциации не учтена вероятная возможность образования димеров (например, для отдельных карбоцианинов димеризация экспериментально наблюдается уже при концентрациях 10^{-5} моль/л). Немаловажен также учет температурного фактора, поскольку нами установлено [35–37], что для ассоциатов красителей величина K_{as}^{exp} может уже значимо различаться при изменении температуры всего на 3–4 K. Учет этих обстоятельств приводит к необходимости тщательного отбора корректных значений K_{as}^{exp} из имеющегося массива данных. Нами отдано предпочтение величинам K_{as}^{exp} ассоциатов (значения K_{as}^{exp} приводятся в ходе обсуждения), образованных ионными формами следующих красителей (табл. 1).

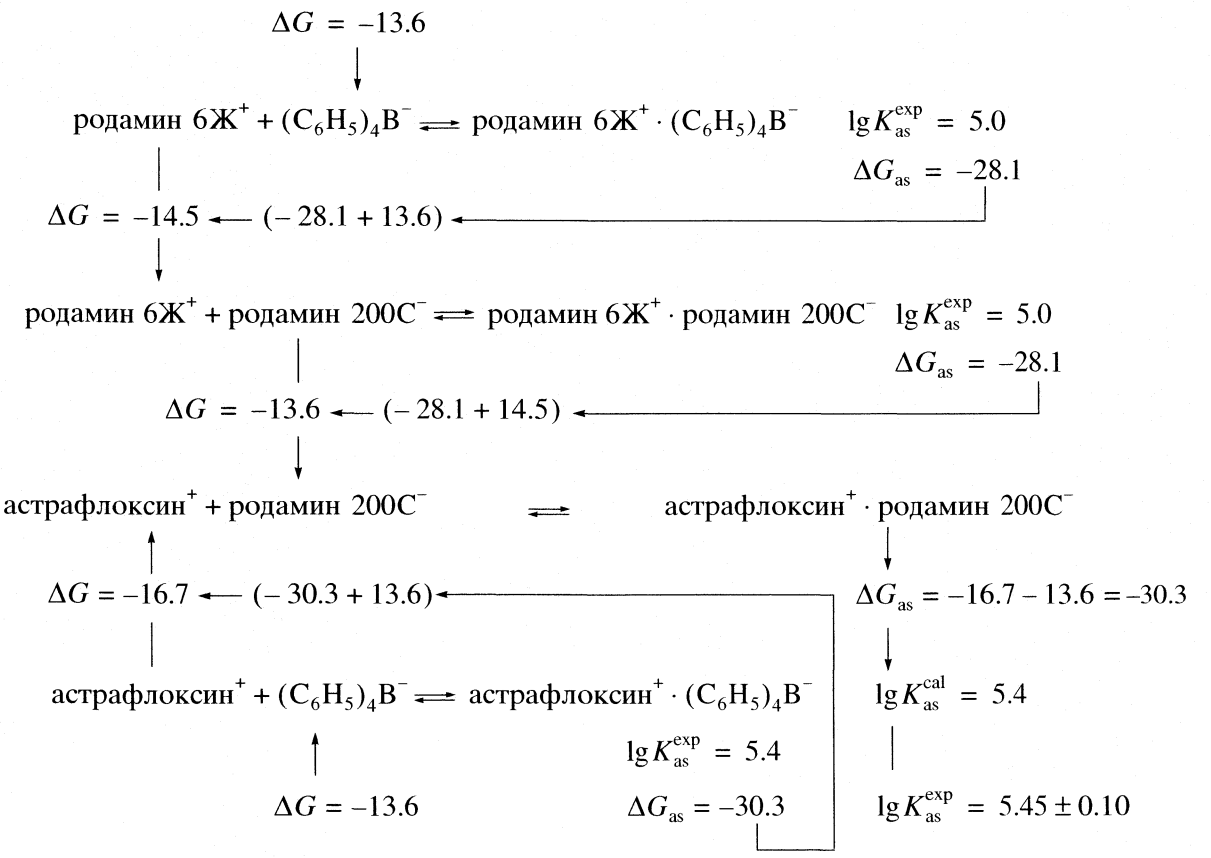
Далее на конкретных примерах показано, каким образом возможно определение K_{as}^{cal}, и проведено сопоставление значений K_{as}^{cal} с K_{as}^{exp}.

Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что величины K_{as}^{exp} практически совпадают для ассоциатов Р6Ж$^+ \cdot (C_6H_5)_4B^-$ [34] и Р6Ж$^+ \cdot$ Р200С$^-$ [4] ($\lg K_{as}^{exp} = 5.0$). Это обстоятельство позволяет считать, что ΔG(Р200С$^-$) $\approx \Delta G((C_6H_5)_4B^-) =$

Таблица 1. Протолитические формы красителей, образующих разнородные ассоциаты

Ион красителя	Формула
Астрафлоксин, $n = 1$ ($А\Phi^+$) Индодикарбоцианин, $n = 2$ (ИДКЦ$^+$) Индотрикарбоцианин, $n = 3$ (ИТКЦ$^+$),	
Родамин 6 Ж$^+$ (Р6Ж$^+$)	
Родамин 200С$^-$ (Р200С$^-$)	
Тетрабромфенилфлуорон (ТБФФ$^-$)	
Бромтимоловый синий (БТС$^-$)	
[1-(дицианометилен)-1Н-инден-3-ил]малононитрилат-анион (анионный цианин, АЦ$^-$)	

= –13.6, принимая во внимание также постоянство ΔG(Р6Ж$^+$) в ассоциатах и одинаковую стехиометрию состава ассоциатов ($Ct^+ : An^- = 1 : 1$). Тогда, в силу аддитивности схемы, для ассоциатов $Ct^+ \cdot (C_6H_5)_4B^-$ и $Ct^+ \cdot$ Р200С$^-$ должны совпадать и значения K_{as}. Такое соответствие между K_{as}^{exp} и K_{as}^{cal} проверено нами для Ct^+ на примере ассоциата катиона астрафлоксина ($А\Phi^+$) с анионом родамина 200С (Р200С$^-$)



Взаимодействие между Р6Ж$^+$ и $(C_6H_5)_4B^-$ дает возможность определить аддитивный вклад аниона Р200С$^-$ (верхняя часть схемы), а ассоциация катиона астрофлоксина с $(C_6H_5)_4B^-$ – вклад катиона АФ$^+$ (нижняя часть схемы; значение $\lg K_{as}^{exp}$ взято из работы [36]). Исходя из ΔG(Р200С$^-$) = –13.6 и ΔG(АФ$^+$) = –16.7, по формуле (1) имеем ΔG_{as} = –30.3. Следовательно, для ассоциата АФ$^+$ с Р200С$^-$ $\lg K_{as}^{cal}$ = 5.4 (в соответствии с формулой (2)) и удовлетворительно согласуется со значением $\lg K_{as}^{exp}$ = = 5.45 ± 0.10 [35]. Таким образом, согласие экспериментальных и расчетных значений K_{as} показы-

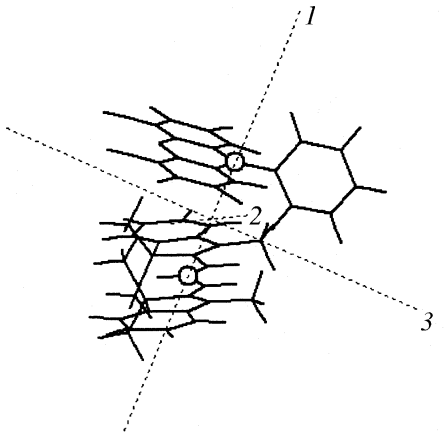


Рис. 1. Взаимное расположение красителей в ассоциате АФ$^+$ · ТБФФ$^-$ (АФ$^+$ внизу, расстояние между обозначенными атомами 4.3 Å, молекулы воды не изображены).

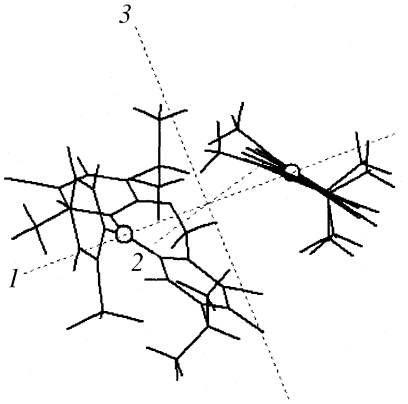
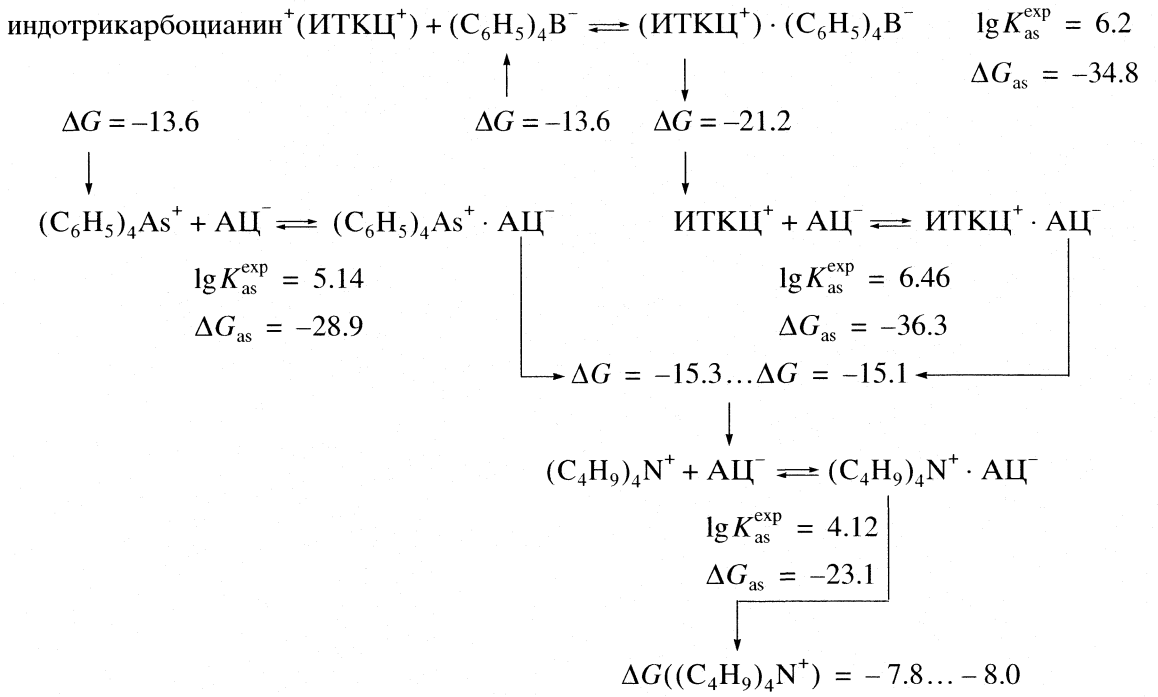


Рис. 2. Взаимное расположение красителей в ассоциате АФ$^+$ · БТС$^-$ (АФ$^+$ справа, расстояние между обозначенными атомами 6.2 Å, молекулы воды не изображены).

вает правомочность рассмотрения взаимодействия противоположно заряженных ионов родаминовых красителей с позиций аддитивной схемы.

Применение аддитивной схемы для прогноза значений K_{as} подразумевает анализ двух принципиальных моментов.

1. Важно знать, в какой мере вклады $\Delta G(Ct^+)$ и/или $\Delta G(An^-)$ в ассоциацию неизменны. Очевидно, что чем больше имеется экспериментальных данных об ассоциации интересующего нас иона, тем легче дать оценку "коридору" возможных значений ΔG. Поэтому последующее накопление сведений об ассоциации позволит уточнить этот момент. В качестве примера такой оценки приведена схема, позволяющая выяснить, каким образом может меняться значение ΔG анионного цианина (АЦ$^-$)



Для этого рассмотрим два независимых маршрута: взаимодействие катиона индотрикарбоцианина с $(C_6H_5)_4B^-$ (двухзвенный маршрут) и непосредственная ассоциация АЦ с $(C_6H_5)_4As^+$ (однозвенный маршрут). В первом случае на основе значения $\lg K_{as}^{exp} = 6.2$ [36] рассчитывается ΔG(ИТКЦ$^+$), а затем, исходя из взаимодействия ИТКЦ$^+$ с АЦ$^-$, – величина $\Delta G(АЦ^-) = -15.0$. Во втором случае $\Delta G(АЦ^-)$ оказывается равной –15.2, судя по $\lg K_{as}^{exp} = 5.14$ [36]. Таким образом, на основе независимых значений K_{as}^{exp} имеем практически совпадающие $\Delta G(АЦ^-)$, даже несмотря на здесь не обсуждаемые, но возможные статистические различия величины ΔG. Добавим, что значение $\Delta G(АЦ^-)$ дало возможность установить $\Delta G((C_4H_9)_4N^+)$ (см. рис. 3). Следовательно, при постоянстве вкладов ионов возможно решение обратной задачи: расчет $\Delta G(Ct^+)$ и/или $\Delta G(An^-)$ по значениям K_{as}^{exp}.

2. Важно знать, в каких случаях для прогноза K_{as} можно полагаться на правомочность самого принципа аддитивности применительно к взаимодействию противоположно заряженных ионов красителей. Очевидно, что проследить за соблюдением принципа аддитивности наиболее целесообразно, рассмотрев ассоциацию одного и того же иона с рядом родственных противоионов, напри-

Таблица 2. Значения $\lg K_{as}^{cal}$, $\lg K_{as}^{exp}$ и $\Delta\lg K_{as}$ для ассоциатов ТБФФ$^-$ и БТС$^-$

Ассоциат	$\lg K_{as}^{exp}$	$\lg K_{as}^{cal}$	$\Delta\lg K_{as}$
АФ$^+$ · ТБФФ$^-$	6.52	6.42	≈0.10
ИДКЦ$^+$ · ТБФФ$^-$	6.78	6.61	≈0.17
ИТКЦ$^+$ · ТБФФ$^-$	7.85	7.22	≈0.63
АФ$^+$ · БТС$^-$	4.18	4.10	≈0.08
ИДКЦ$^+$ · БТС$^-$	4.43	4.21	≈0.12
ИТКЦ$^+$ · БТС$^-$	6.0	5.82	≈0.18

Примечание. Значения $\lg K_{as}^{exp}$ приведены по данным [12, 35, 36].

Таблица 3. Значения $\Delta H(Ct^+)$, $\Delta H(An^-)$, $\Delta H(Ct^+ \cdot An^-)$ и ΔE ассоциатов $АФ^+$ и $ИТКЦ^+$

Ассоциат	$\Delta H(Ct^+) + \Delta H(An^-)$	$\Delta H(Ct^+ \cdot An^-)$	ΔE
$АФ^+ \cdot БТС^-$	534	372	162
$АФ^+ \cdot ТБФФ^-$	902	735	167
$ИТКЦ^+ \cdot БТС^-$	598	442	156
$ИТКЦ^+ \cdot ТБФФ^-$	966	778	188

Примечание. $\Delta H(АФ^+) = 1024$, $\Delta H(ИТКЦ^+) = 1088$, $\Delta H(БТС^-) = -490$, $\Delta H(ТБФФ^-) = -122$, размах варьирования величин ΔH и ΔE составляет не более 3–4 кДж/моль.

мер, относящихся к гомологическому ряду. Опубликованные экспериментальные данные позволяют проанализировать расхождение K_{as}^{exp} и K_{as}^{cal} в ряду ассоциатов катионов индополикарбоцианинов: $АФ^+$, $ИДКЦ^+$ и $ИТКЦ^+$ – с анионом оксиксантенового красителя $ТБФФ^-$ (см. табл. 1). Исходя из $\lg K_{as}^{exp} = 4.87$ [7] ассоциации $(C_4H_9)_4N^+$ с $ТБФФ^-$ и приняв $\Delta G((C_4H_9)_4N^+) = -8.0$ (рис. 3), по соотношению (2) получим $\Delta G(ТБФФ^-) = -19.3$. Значения ΔG катионов составляют = –16.7 ($АФ^+$, см. рис. 2), –21.2 ($ИТКЦ^+$, см. рис. 3) и –17.8 ($ИДКЦ^+$; определено из взаимодействия между $ИДКЦ^+$ и $(C_6H_5)_4B^-$ с $\lg K_{as}^{exp} = 5.6$ [35] (по аналогии с $ИТКЦ^+$). В табл. 2 приведены значения K_{as}^{exp} и K_{as}^{cal}, полученные из соотношения (2), а также их разность $\Delta\lg K_{as} = \lg K_{as}^{exp} - \lg K_{as}^{cal}$, свидетельствующая о нарушении аддитивной схемы.

К сожалению, надежная оценка $\Delta\lg K_{as}$ для цианинов с $n > 3$ не представляется возможной из-за неудовлетворительной растворимости препаратов в воде [12] и недостаточно точных значений K_{as}^{exp}. Тем не менее, данные табл. 2 констатируют примерное соответствие K_{as}^{cal} и K_{as}^{exp} ассоциатов $АФ^+$ и $ИДКЦ^+$ (в пределах экспериментальной погрешности определения) и некоторый рост $\Delta\lg K_{as}$ при $n = 3$. Это может быть объяснено усилением доли π-электронных взаимодействий с возрастанием n [36], которое не в состоянии учесть аддитивная схема ассоциации. Кроме того, для ассоциатов, образованных красителями с плоским строением π-электронных систем (как у полиметинов, так и у $ТБФФ^-$), важную роль приобретает гидрофобное взаимодействие. Так, расчет показывает (стартовые условия: противоионы отдалены друг от друга и каждый окружен восемью молекулами воды, базис 3-21G, функционал B3LYP), что молекулы воды выталкиваются из области взаимодействующих плоских хромофорных систем (рис. 1). Благодаря этому расстояние между взаимодействующими ионами ($АФ^+$, $ИДКЦ^+$ или $ИТКЦ^+$ с $ТБФФ^-$) составляет менее 5 Å.

Ранее [36] для индополикарбоцианинов отмечено усиление подобных взаимодействий с удлинением полиеновой цепи сопряжения, результатом чего является резкое увеличение значений K_{as}^{exp} в винилогическом ряду. По этой причине логично допустить, что для ассоциатов $ТБФФ^-$ с индополикарбоцианинами при $n > 3$ величина $\Delta\lg K_{as}$ может быть еще больше.

В отличие от $ТБФФ^-$, у ассоциатов $БТС^-$ (рис. 2) подобные специфические взаимодействия проявляются в меньшей мере вследствие неплоского (пропеллерообразного) строения сульфофталеина, что выражается в меньших значениях $\Delta\lg K_{as}$ для ассоциатов $БТС^-$ (табл. 2). В меньшей мере выражены гидрофобные взаимодействия. Результатом является более отдаленное расположение противоионов в ассоциате (>6 Å) и систематически более низкие значения K_{as}^{exp}.

Полезную информацию о специфике взаимодействий противоионов дают значения энтальпии образования катиона $\Delta H(Ct^+)$, аниона $\Delta H(An^-)$ и ассоциата $\Delta H(Ct^+ \cdot An^-)$, полученные расчетным полуэмпирическим методом AM1 (табл. 3, все данные выражены в кДж/моль).

Данные табл. 3 констатируют примерно одинаковый выигрыш энергии ($\Delta E = \Delta H(Ct^+) + \Delta H(An^-) - \Delta H(Ct^+ \cdot An^-)$) образования ассоциатов $АФ^+ \cdot БТС^-$ и $АФ^+ \cdot ТБФФ^-$, что свидетельствует о постоянстве вкладов противоионов в ассоциацию. Однако для ассоциатов катиона $ИТКЦ^+$ этого сказать нельзя, поскольку значения ΔE для $ИТКЦ^+ \cdot БТС^-$ и $ИТКЦ^+ \cdot ТБФФ^-$ существенно различаются. Таким образом, энергетика взаимодействий противоионов (ΔE) находится в соответствии со значениями $\Delta\lg K_{as}$ табл. 2.

Таким образом, чем меньше доля специфических взаимодействий, тем лучше аддитивная схема описывает ассоциацию ионов красителей. Отметим, что для дальнейшего развития высказанных представлений необходимы данные о K_{as}^{exp} взаимодействия ионов красителей с $(C_6H_5)_4As^+$ (или с $(C_6H_5)_4B^-$)), так как они являются основой расчета $\Delta G(Ct^+)$ и $\Delta G(An^-)$ и, следовательно, прогноза значений K_{as}^{cal}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ищенко А.А., Шаповалов С.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 5. С. 557.

2. *Ларин В.И., Шаповалов С.А.* // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 5. С. 3.
3. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003. 404 с.
4. *Owen E.D., Sultana Q.* // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1972. V. 22. P. 1043.
5. *Löber G., Schütz H., Klarner R.* // Z. Chem. 1974. B. 14. S. 272.
6. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 3. С. 463.
7. *Шаповалов С.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 2. С. 100.
8. *Шаповалов С.А.* // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 3. С. 25.
9. *Шаповалов С.А., Ларин В.И., Гладков Е.С., Черная Т.А.* // Там же. 2004. Т. 70. № 4. С. 84.
10. *Шаповалов С.А., Гладков Е.С., Черная Т.А.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 6. С. 981.
11. *Шаповалов С.А., Самойлов Е.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 5. С. 92.
12. *Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мчедлов-Петросян Н.О. и др.* // Докл. НАН Украины. 1999. № 2. С. 156.
13. *Friedman H.L., Krishnan C.V.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 11. P. 3934.
14. Water, a comprehensive treatise. V. 3. Aqueous solutions of simple electrolytes / Ed. by F. Franks. N. Y.: Plenum Press, 1973. 456 p.
15. *Wang E., Sun Z.* // Anal. Chem. 1987. V. 59. № 10. P. 1414.
16. *Samec Z.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 4. P. 617.
17. *Chatterjee S., Davis P.D., Gottschalk P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 17. P. 6329.
18. *Kakiuchi T., Takasu Y., Mitsugi S.* // Anal. Chem. 1992. V. 64. № 24. P. 3096.
19. *Zou C., Miers J.B., Ballew R.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 20. P. 7823.
20. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
21. *Goto T., Maeda K., Yoshida Y.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 25. P. 11 788.
22. *Osakai T., Yamada H., Nagatani H., Sagara T.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 26. P. 9480.
23. *Baczuk R.J., Dubois R.* // J. Anal. Chem. 1968. V. 40. № 4. P. 685.
24. *Murphy S.T., Zou C., Miers J.B. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 50. P. 13 152.
25. *Armitage B., Retterer J., O'Brien D.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 23. P. 10 786.
26. *Gilkerson W.R., Kendrick K.L.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 22. P. 5352.
27. *Mohammad H.Y., Cantwell F.F.* // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 7. P. 1006.
28. *Jolicoeur C., The N.D., Cabana A.* // Can. J. Chem. 1971. V. 49. № 12. P. 2008.
29. *Coetzee J.F., Sharpe W.R.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 20. P. 3141.
30. *Jolicoeur C., Philip P.R., Perron G. et al.* // Can. J. Chem. 1972. V. 50. № 19. P. 3167.
31. *Takaizumi K., Wakabayashi T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. № 8. P. 2194.
32. *Kalfoglou G., Bowen L.H.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 8. P. 2728.
33. *Masuda Y., Yokoyama H.* // Chem. Lett. (Jpn.) 1988. P. 1769.
34. *Hirano K., Tokuhara M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. № 7. P. 2031.
35. *Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A. et al.* // J. Braz. Chem. Soc. 2005. V. 16. № 2. P. 232.
36. *Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 950.
37. *Шаповалов С.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 565.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1692–1698

МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
"Modern Physical Chemistry for Advanced Materials"

УДК 536.722

ТЕПЛОТЫ ИОННОГО ОБМЕНА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА Na-ФОРМЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА

© 2008 г. Ю. И. Тарасевич, Д. А. Крысенко, В. Е. Поляков, Е. В. Аксененко

Национальная академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев

E-mail: ditok@voliacable.com

Прямым калориметрическим методом определены теплоты ионного обмена катионов Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} и Ni^{2+} на Na-форме клиноптилолита во всей области заполнения твердой фазы сорбируемым катионом. Параллельно сорбционно-аналитическим методом измерены изотермы ионного обмена для этих же систем. Рассчитаны изменения интегральных энергий Гиббса и энтропий ионного обмена. Показана важная роль растворной части двухфазной системы клиноптилолит – раствор электролита в суммарном изменении термодинамических характеристик ионного обмена. Дифференцированием зависимости интегральной энтальпии от степени заполнения доказано наличие по крайней мере двух энергетически различных обменных центров в структуре клиноптилолита по отношению к ионам переходных металлов.

Природные цеолиты и, в частности, клиноптилолит находят всевозрастающее применение в промышленности в качестве ионообменников. В связи с этим уделяется большое внимание изучению ионообменных равновесий с участием различных ионов на клиноптилолите. Обмен с участием ионов щелочных и щелочно-земельных металлов на этом цеолите изучен достаточно подробно [1, 2]. В то же время исследования ионообменных равновесий на клиноптилолите с участием ионов переходных металлов ограничиваются в основном работами прикладного характера. В работе [1] для этого ионообменника приведены изотермы обмена с участием Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и других катионов и соответствующие термодинамические константы ионного обмена K_T. В [3] приведены изотермы обмена Cu^{2+} и Zn^{2+} ионов на Na-форме клиноптилолита. Авторы этой работы также ограничились только расчетом констант равновесия и стандартных энергий $\Delta G°$. В указанных работах установлено, что величина K_T меньше 1 и, следовательно, $\Delta G°$ обмена имеет положительное значение.

Даже для синтетических цеолитов X и У, которые широко используются в исследовательской практике, количество работ по ионному обмену с участием катионов переходных металлов также явно недостаточно. Можно лишь отметить работу [4], где по изотермам при двух–трех температурах были сделаны попытки рассчитать стандартные энтальпии $\Delta H°$ и энтропии $\Delta S°$ ионного обмена. Анализ полученных этими авторами результатов показывает, что точность, приводимая в их работах по определению $\Delta H°$ и $\Delta S°$, находится в пределах ошибки измерения. Поэтому возникает необходимость в проведении одновременно с сорбционно-аналитическим определением изотерм обмена выполнить и прямые калориметрические измерения теплот ионного обмена с участием ионов переходных металлов, что дает возможность более точно рассчитать термодинамические характеристики обмена. Это и является целью нашего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали низкокремниевый клиноптилолитовый туф Сокирницкого месторождения (Украина) с содержанием клиноптилолита ~70%. Исследование ионообменных равновесий и теплот реакций ионного обмена с участием ионов переходных металлов Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} и Ni^{2+} проводили на Na-форме минерала. Перед получением натриевого образца клиноптилолитовый туф фракции 0.25 мм обрабатывали для удаления карбонатов 0.1 н. соляной кислотой в течение 4 ч, отмывали деионизированной водой до удаления следов кислоты и переводили в Na-форму семи- восьмикратной обработкой 1 н. раствором хлорида натрия с последующей отмывкой деионизированной водой от избытка электролита по Cl^--иону (реакция с $AgNO_3$). Состав обменного комплекса и общей обменной емкости исследуемого цеолита определяли по методике [5].

Ионообменные равновесия и теплоты обмена исследовали на примере одних и тех же систем, включающих 9.8 $см^3$ исходного раствора, 0.2 $см^3$ дистиллированной воды для предварительного смачивания клиноптилолита и 0.098 г воздушно-сухого образца Na-цеолита. Обмен проводили из

растворов хлоридов солей при поддержании постоянной ионной силы раствора ($\mu = 0.1$) и различном соотношении обменивающихся катионов (10 вариантов). Постоянство ионной силы поддерживали раствором хлористого натрия. Исследования проводили в статических условиях при 26.3°C и соотношении т : ж = 1 : 100; pH исходных растворов электролитов, содержащих ионы Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, составлял 5.5–5.7 и после установления равновесия практически не менялся. Для исходных никельсодержащих растворов величина pH составила 5.2 и после установления равновесия повышалась до 5.3–5.5.

Анализ равновесных растворов на содержание катионов – вытеснителей Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} и Ni^{2+} выполняли атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра AAS-1N (Германия). Концентрацию катионов Na^+ определяли на пламенном фотометре ФПЛ-1. При приготовлении растворов катионов переходных металлов использовали соли марки "х. ч.". Растворы NaCl готовили из фиксаналов.

Теплоты ионного обмена изучали с помощью микрокалориметра Кальве MS-70 (фирма Сетерам, Франция) в сконструированной нами измерительной ячейке, эскиз которой приведен на рис. 1. Ячейка состоит из калориметрического коррозионностойкого цилиндра *1* с раствором исследуемого электролита и специального танталового тигля *2*, в который помещается смоченный образец Na-клиноптилолита (NaCli). Предлагаемая конструкция ячейки исключает появление "паразитных" тепловых эффектов за счет трения отдельных ее элементов и позволяет с помощью нейлонового привода *3* производить поднятие и опускание тигля с ионообменником, т.е. осуществлять эпизодическое перемешивание системы электролит–ионообменник, что важно при длительном времени установления ионообменного равновесия, характерного для природных цеолитов (как правило 12–18 ч).

Расчет всех термодинамических параметров обмена основывался на принципах, изложенных в [6–8]. Для описания ионообменного равновесия использовали уравнение химической реакции с дробными стехиометрическими коэффициентами

$$\frac{1}{z_A}A^{z_A} + \frac{1}{z_B}\overline{B}^{z_B} \rightleftharpoons \frac{1}{z_A}\overline{A}^{z_A} + \frac{1}{z_B}B^{z_B},$$

где A и B – ионы в водном растворе; $\overline{A}$ и $\overline{B}$ – ионы в фазе ионообменника; z_A, z_B – заряды катионов.

Таким образом, все термодинамические величины рассчитывали для эквивалентных соотношений обменивающихся катионов. Изменение концентрации воды в фазе ненабухающего ионообменника (каким является клиноптилолит) в процессе ионно-

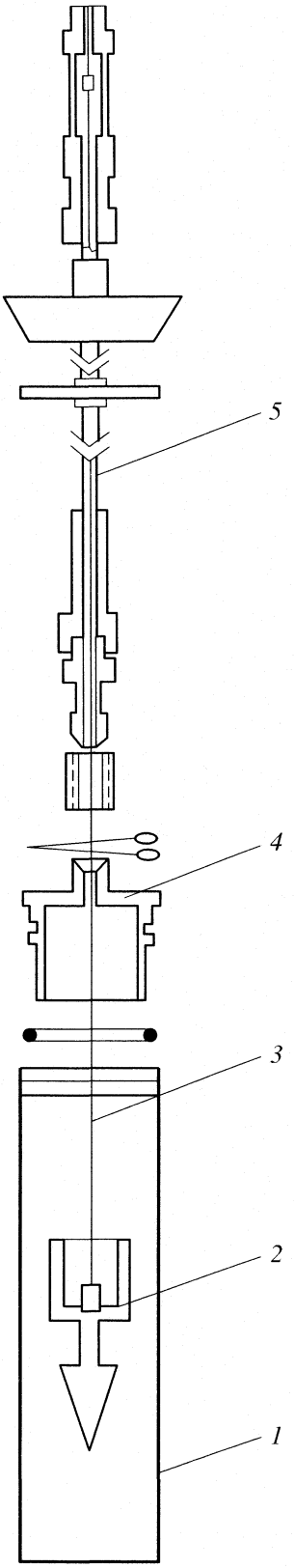


Рис. 1. Схема калориметрической ячейки к микрокалориметру Кальве для изучения теплот ионного обмена: *1* – цилиндр, *2* – тигель, *3* – нейлоновый привод, *4* – юбка, *5* – устройство для ввода ячейки и манипуляций в калориметре.

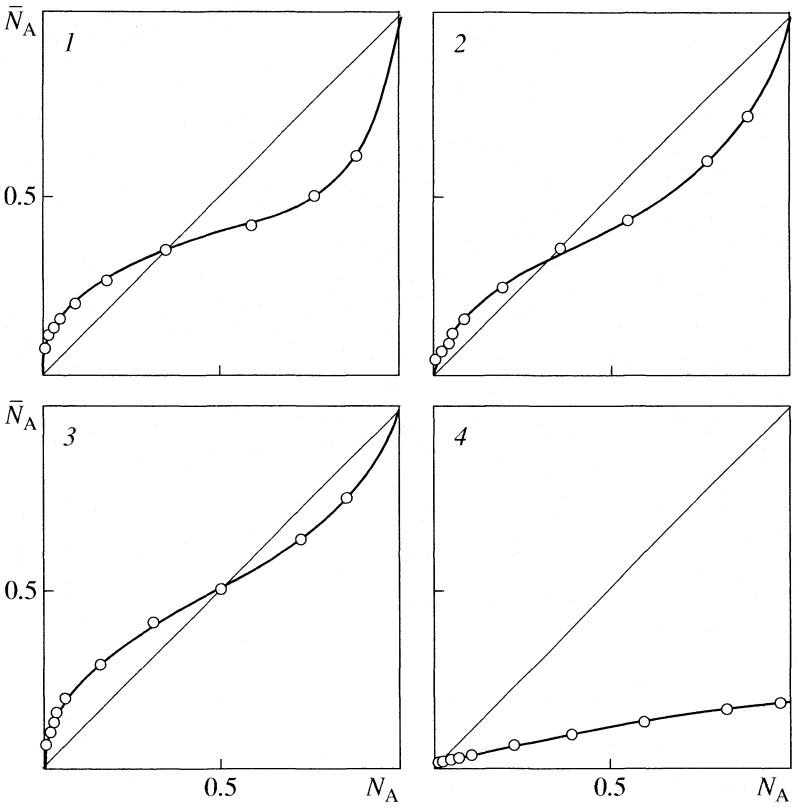


Рис. 2. Изотермы обмена ионов: *1* – Co^{2+}; *2* – Cu^{2+}; *3* – Mn^{2+}; *4* – Ni^{2+} на Na-форме клиноптилолита.

го обмена мало. Поэтому водой, как третьим компонентом системы, в термодинамических расчетах пренебрегали.

По разности концентраций в исходных и равновесных растворах строили изотермы ионного обмена традиционным способом в "квадратной диаграмме" со шкалой эквивалентных долей для фазы раствора N_A и ионообменника $\bar{N}_A$.

При расчете изменения моляльного изобарно-изотермического потенциала ΔG_m ионного обмена изотермы предварительно нормировали по наименее сорбируемому катиону. Затем строили зависимость логарифма исправленного коэффициента равновесия $\tilde{K}_m$ от степени заполнения обменного комплекса θ. Для расчета $\tilde{K}_m$ использовали уравнение

$$\tilde{K}_m = \bar{m}_A^{1/z_A} m_B^{1/z_B} f_B^{1/z_B} / \bar{m}_B^{1/z_B} m_A^{1/z_A} f_A^{1/z_A},$$

где $\bar{m}_A$, $\bar{m}_B$ – моляльные концентрации обменивающихся катионов в фазе обменника (моль/кг); m_A, m_B – моляльные концентрации обменивающихся катионов в растворе (моль/кг); f_A, f_B – коэффициенты активностей катионов в жидкой фазе. Значение коэффициентов активности в растворе при ионной силе μ = 0.1 брали из справочных данных [9].

Интегральную энергию обмена Гиббса при различных степенях заполнения (от 0 до 1.0) рассчитывали графическим интегрированием по уравнению:

$$\Delta G_m = -RT \int_0^{\theta} \ln \tilde{K}_m d\theta_A.$$

Интегральное изменение энтальпии ΔH находили, относя экспериментальные значения теплот ионного обмена с обратным знаком к 1 г-экв нормированной емкости клиноптилолита, для получения одинаковых с ΔG_m размерностей (Дж/г-экв доступных ионообменных центров цеолита, далее о. ц.). Интегральное изменение энтропии рассчитывали по формуле:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G_m)/T.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы обмена с участием ионов Mn^{2+}, Co^{2+} и Cu^{2+} на Na-клиноптилолите (рис. 2) имеют S-образную форму, что свидетельствует о смене избирательности цеолита к указанным катионам в области заполнения 0.3–0.5. Максимальная степень

обмена θ составляет ~0.8–0.9, лишь для системы Ni^{2+}–Na-клиноптилолит при фиксированном времени обмена 24 ч величина θ составляет ~0.2. При увеличении времени достижения равновесия до 90 суток максимальная степень обмена ~0.7. Однако калориметрическое измерение теплот для этой системы (из-за чрезвычайно малой теплоты, растянутой во времени) проводилось в течение 24 ч. Сопоставление величин сорбции Ni^{2+} с емкостью внешней поверхности клиноптилолита ($S_{внеш}$ = = 40 м^2/г, $E_{внеш}$ = 0.18 мг-экв/г) показывает, что обмен Ni^{2+} за 24 ч вероятно происходит преимущественно на внешней поверхности этого цеолита. Следует заметить, что и для синтетических цеолитов в [4] сорбция Ni^{2+} также гораздо меньше, чем для ионов других переходных металлов. Скорее всего, такое поведение Ni^{2+} связано со способностью при обмене образовывать олигомерные основные катионы, однако в этой работе этот вопрос детально не исследовался.

Экспериментальная теплота обмена ΔQ для всех исследуемых систем в начальной области заполнения до θ ~ 0.15 положительна (энтальпия ΔH – отрицательна) и составляет 90–120 Дж/г-экв о. ц., что существенно превышает экспериментальную ошибку ~3 Дж/г-экв о. ц. Возможно, это связано с обменной сорбцией катионов переходных металлов на внешней поверхности минерала; при θ > 0.15 энтальпии обмена положительны. При обсуждении этих результатов необходимо учитывать, что исследуется двухфазная система, включающая твердую фазу (цеолит) и водный раствор электролита. Замена в растворе сильно гидратированных комплексообразующих ионов Mn^{2+}, Co^{2+} и Cu^{2+} на слабо гидратированные ионы Na^+ имеет эндотермический характер. Из справочных данных следует, например, что замена в растворе 1 г-экв Co^{2+} на 1 г-экв Na^+ приводит к эндоэффекту ΔQ = –596.9 кДж/г-экв. Таким образом, энтальпийное поведение обмена в целом определяется растворной частью исследуемой системы.

Рассмотрение структуры клиноптилолита показывает, что максимальный размер входного окна составляет 0.705 × 0.425 нм [10]. Сопоставление этого размера с размерами гидратов ионов Co^{2+} позволяет заключить, что ионы Co^{2+} могут входить во внутренние каналы клиноптилолита только в виде дигидратов, эффективный размер которых равен 0.70 × 0.28 нм. Уже размеры тригидратов (0.62 × 0.53 нм) таковы, что они по стерическим причинам не могут проникать во внутренние каналы клиноптилолита.

Ранее [11] мы отмечали, что поведение ионов Co^{2+} и их локализация на обменных центрах клиноптилолита близки к таковым для ионов Mg^{2+}. В связи с этим, методом *ab initio* в базисе 6-31G(*d*) [12, 13] рассчитаны энтальпии последовательной гидратации ионов Mg^{2+} молекулами воды от $Mg^{2+}H_2O$ до

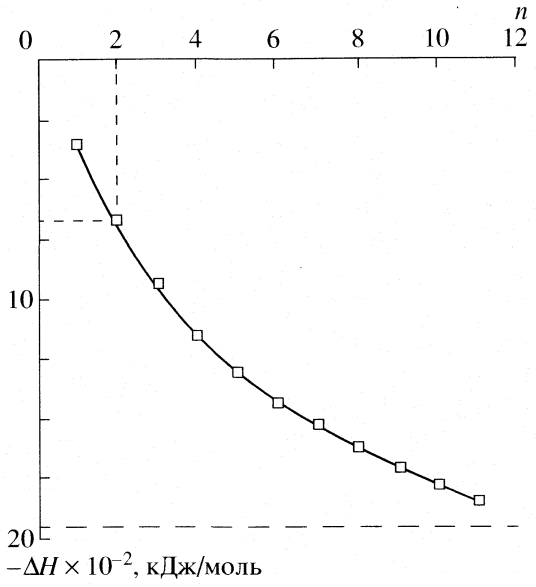


Рис. 3. Энтальпии взаимодействия ионов Mg^{2+} с различным количеством молекул гидратной воды *n*. Штриховой линией показана энтальпия полной гидратации ионов Mg^{2+} в растворе.

$Mg^{2+}(H_2O)_{11}$. Полученные результаты представлены на рис. 3. Видно, что энтальпия гидратации $Mg^{2+}(H_2O)_{11}$ близка к значению энтальпии полной гидратации ионов Mg^{2+} ΔH = –1954 кДж/моль (–977 кДж/г-экв) [9]. Это совпадение дает основание считать эффективным использование квантово-химического метода. Из рис. 3 следует, что энтальпия гидратации иона Mg^{2+} двумя молекулами воды составляет ~30% энтальпии полной гидратации.

Принимая (по аналогии с Mg^{2+}), что теплоты гидратации $Co^{2+}(H_2O)_2$ также составляют 30% от теплоты полной гидратации Co^{2+} (ΔH = –1019 кДж/г-экв), получим величину $\Delta H_{Co^{2+}(H_2O)_2}$ = –305 кДж/г-экв.

Энтальпия полной гидратации ионов Na^+ равна ΔH = –422 кДж/моль [9]. Тепловой эффект гидратации ионов Na^+ двумя молекулами воды, исходя из изложенного выше подхода, может быть оценен как ΔH = –127 кДж/г-экв. Таким образом, при замене дигидратов ионов Na^+ на ионы Co^{2+} в клиноптилолите выделяется ΔQ = 179 кДж/г-экв тепла. Конечно, реальное тепловыделение будет существенно превышать эту величину за счет дополнительной гидратации в структуре клиноптилолита $Co^{2+}(H_2O)_2$ ионов вплоть до $[Co^{2+}(H_2O)_{12}]^{2+}$, взаимодействия гидратов кобальта с матрицей ионообменника и т.д. Однако все указанные экзоэффекты не могут скомпенсировать отрицательную теплоту за счет замены сильно гидратированного катиона Co^{2+} на слабо гидратированный катион Na^+ в растворе. Поэтому суммарная энтальпия ионного обмена положительна и, как видно из рис. 4, со-

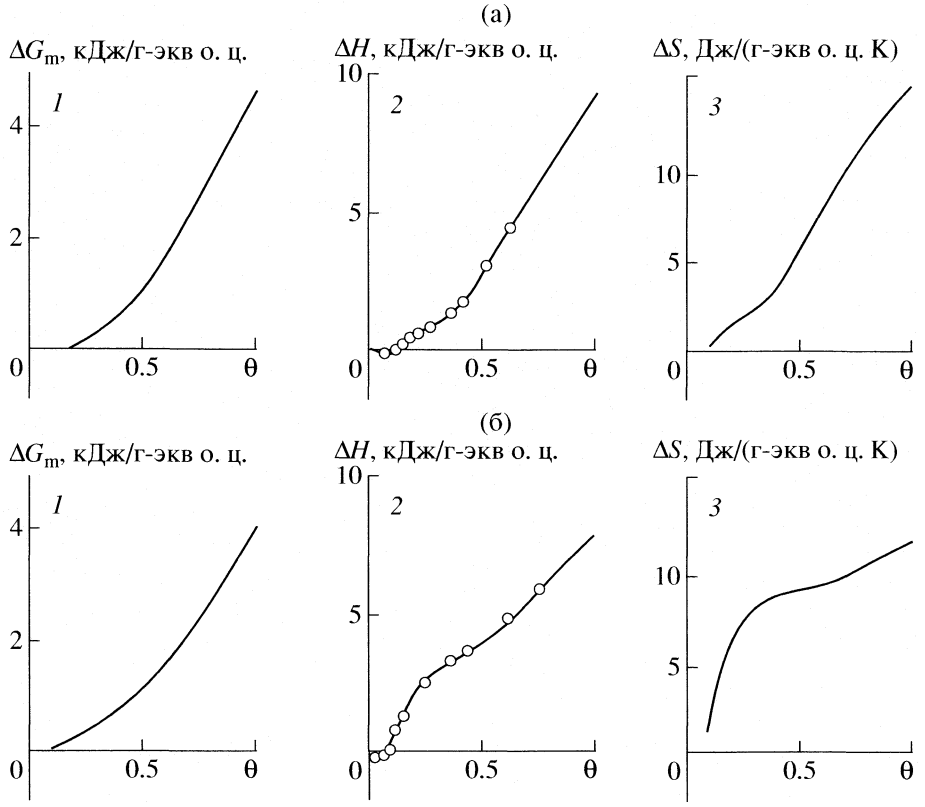


Рис. 4. Энергии Гиббса (*1*), энтальпии (*2*) и энтропии (3) обмена ионов Co^{2+} (а) и Cu^{2+} (б) на Na-форме клиноптилолита.

ставляет ΔH° = 9.3 кДж/г-экв о. ц. Данные рис. 4 показывают, что примерно такие же величины энтальпий получены и для систем Cu^{2+}–NaCli, Mn^{2+}–NaCli.

Энтропии ионного обмена положительны, что объясняется заменой сильно гидратированных ионов переходных металлов в растворе на слабо гидратированные ионы Na^+. Однако, если рассматривать отдельно фазу клиноптилолита, энтропии должны быть отрицательны исходя из положения о параллелизме значений энтальпии и энтропии для модели локализованной сорбции [14].

Интегральные энергии Гиббса для всех систем также положительны, что свидетельствует о более высоком сродстве клиноптилолита к катионам Na^+. Такое изменение изобарно-изотермического потенциала ионного обмена на клиноптилолите и других природных цеолитах характерно для гетеровалентного (Me^{2+}–MeCli) обмена, включая и некоторые щелочно-земельные катионы типа Ca^{2+} [2]. Термодинамическое обоснование подобного поведения равновесных систем можно найти в [15].

Традиционно, в теории ионного обмена на цеолитах о наличии различных типов обменных центров судят по перегибам на зависимостях Килланда ($\tilde{K}_m(\theta)$) [16]. На рис. 5 приведена такая зависимость для системы Co^{2+}–NaCli. Видно, что отклонение точек от прямой линии находится в области погрешности эксперимента и, не зная особенностей структуры клиноптилолита, можно предположить об однородности обменных центров. Следует также упомянуть о том, что при подобной математической обработке в потенциометрическом методе определения ионогенных групп четко различимыми считаются центры с разностью значений констант равновесия более чем 10^3 раз [17]. В нашем же примере значения $\tilde{K}_m$ даже в начальной и конечной областях заполнения отличаются лишь на порядок. Поэтому для выяснения энергетической неоднородности мест локализации внекаркасных катионов Co^{2+} нами была продифференцирована зависимость интегральной энтальпии обмена от степени заполнения твердой фазы. По изломам на дифференциальной кривой рис. 5 видно наличие, по крайней мере, двух энергетически различных обменных центров в структуре клиноптилолита.

Методом оптической электронной спектроскопии *d*–*d*-переходов было установлено [18, 19], что в структуре клиноптилолита обменные катионы Co^{2+} окружены правильным октаэдром из молекул

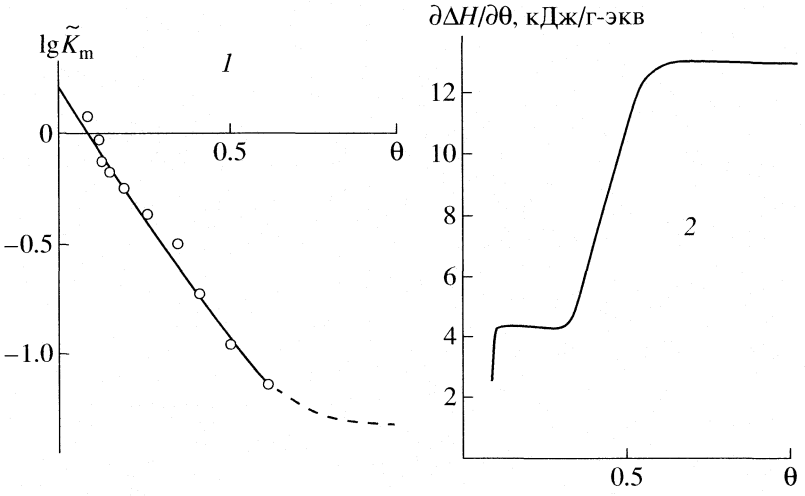


Рис. 5. Зависимости логарифма моляльного коэффициента равновесия (*1*) и дифференциальной энтальпии обмена (*2*) от степени заполнения клиноптилолита ионами Co^{2+}.

воды, а ионы Cu^{2+} тетрагонально искаженным октаэдром. Адсорбционно-калориметрические данные [11] показывают, что во второй координационной сфере ионы Co^{2+} могут еще присоединять шесть молекул воды. Прямые рентгеноструктурные исследования позволили уточнить эти данные. В работах [20–22] получено, что в больших десятичленных кольцах (каналы А) находится свыше 60% ионов Mg^{2+} и изоструктурных ионов Co^{2+}, окруженных октаэдрами молекул воды. В восьмичленных кольцах (каналы В) расположены тетрагидраты ионов кобальта, которые октаэдрически дополняются двумя поверхностными атомами кислорода. Примерно такая же структура характерна и для Mn-формы клиноптилолита примерно с той лишь разницей, что в каналах А и В находится по 50% Mn^{2+}. Ионы меди находятся в окружении искаженного октаэдра из молекул воды в каналах А. В каналах В структуры локализованы квадратные комплексы $Cu^{2+}[H_2O]_4$.

Наличие двух структурных положений катионов переходных металлов в матрице клиноптилолита фиксируется на дифференциальной кривой энтальпии ионного обмена для системы Co^{2+}–Na-Cli (см. рис. 5).

Таким образом, изучен ионный обмен катионов Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} и Ni^{2+} на Na-форме клиноптилолита. Впервые прямым калориметрическим способом с использованием ячейки оригинальной конструкции определены теплоты ионного обмена для указанных выше систем во всей области заполнения твердой фазы сорбируемым катионом. Рассчитаны интегральные свободные энергии и энтропии ионного обмена. Показано, что изменение термодинамических характеристик ионного обмена определяется растворной частью двухфазной системы клиноптилолит–раствор электролита. Проведена приблизительная оценка вклада каждой фазы в суммарный тепловой эффект реакции ионного обмена. Дифференцированием зависимости интегральной энтальпии обмена от степени заполнения доказано наличие двух энергетически различных обменных центров в структуре клиноптилолита по отношению к ионам переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 129 с.
2. *Pabalan R.T.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. V. 58. № 21. P. 4573.
3. *Langela A., Pansini M., Cappelletti P. et al.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 37. № 3. P. 337.
4. *Maes A., Cremers A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71. № 2. P. 265.
5. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е.* // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 6. С. 603.
6. *Толмачев А.М., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 8. С. 1924.
7. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 224 с.
8. *Харьюла Р., Леето Ю.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1723.
9. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. С. 128.
10. *Armbruster T., Gunter M.* // Amer. Miner. 1991. V. 76. № 11–12. P. 1872.
11. *Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г., Поляков В.Е.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 535.
12. *Granovsky A.A.* // www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.

13. *Shmidt M.W., Baldridge K.K., Boats J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
14. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorbtion of Gases on Heterogeneous Surfaces. L.; N. Y.: Acad. Press, 1992. 578 p.
15. Физическая химия / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с.
16. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 783 с.
17. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
18. *Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г., Годованная О.Н.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 1. С. 174.
19. *Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г.* // Укр. хим. журн. 1978. Т. 44. № 3. С. 256.
20. *Stolz J., Armbruster T.* // Natural Zeolites for the Third Millennium / Ed. by C. Colella, F.A. Mumpton. De Frede: Naples, Italy, 2000. P. 119.
21. *Godelitsas A., Armbruster T.* // Microporus and Mesoporous Mater. 2003. V. 61. № 1–3. P. 3.
22. *Armbruster T., Simoncic P., Dobelin N., et al.* // Ibid. 2003. V. 57. № 2. P. 121.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1699–1702

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.71

ГРАНИЦА УСТОЙЧИВОСТИ КРИСТАЛЛОВ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

© 2008 г. М. З. Файзуллин

Российская академия наук, Уральское отделение
Институт теплофизики, Екатеринбург
E-mail: faizullin@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 07.05.2007 г.

Для кристаллов ионных соединений предложен полуэмпирический метод расчета границы устойчивости при изотермическом растяжении. Для группы галогенидов щелочных металлов сделаны оценки давления и объема на границе устойчивости при 0 и 300 K. Для хлористого натрия в широком диапазоне температур и давлений построены спинодаль кристаллического состояния и температурная зависимость внутреннего давления вдоль этой кривой.

Граница устойчивости метастабильных состояний изотропной фазы (спинодаль) соответствует потере восстанавливающей реакции по отношению к малым гомофазным возмущениям в системе (термическим или механическим) и определяется условием

$$(\partial p/\partial v)_T = 0. \qquad (1)$$

Спинодаль находится в области метастабильного фазового состояния. Этим вызвана необходимость экстраполяции данных по упругости – $(\partial p/\partial v)_T$ в данную область при оценке предела устойчивости фазы. Устойчивым однородным состояниям отвечают положительные значения упругости или условие $\beta_T^{-1} > 0$, где $\beta_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$ – изотермическая сжимаемость.

Выявление связи между границами устойчивости кристалла и жидкости и линией равновесия, продолженной в область растянутых состояний сосуществующих фаз (область отрицательных давлений), позволило расширить традиционное термодинамическое описание линии плавления [1]. Спинодали обеих фаз сближаются с линией равновесия при понижении температуры. Этим обусловлена близость параметра p_* в уравнении Симона для линии плавления

$$1 + p/p_* = (T/T_0)^c \qquad (2)$$

с давлением $p_{sp}(0)$ на спинодали при $T \longrightarrow 0$. В указанном пределе внутреннее давление p_i конденсированной фазы, определяемое производной внутренней энергии u по объему

$$p_i = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \qquad (3)$$

совпадает с максимальным растяжением двухфазной системы и уравновешивает напряжение всестороннего растяжения. Это соответствует теоретической прочности конденсированной фазы при $T \longrightarrow 0$ и означает близость к спинодальному состоянию сосуществующих фаз. Величина $p_i(T = 0) = p_*$ служит характерным масштабом давления при обобщении данных о плавлении разных веществ [1]. Произведение $T(\partial p/\partial T)_v$ в правой части равенства (3) называется термическим или полным давлением.

На основании анализа поведения термодинамических свойств простых веществ в широкой области стабильных состояний удается оценить поведение границ устойчивости конденсированных фаз при заходе в метастабильную область [1, 2]. В работе [3] предложен полуэмпирический метод расчета границы устойчивости леннард-джонсовского кристалла при всестороннем изотермическом растяжении. Молекулярно-динамическое моделирование позволяет определить спинодаль кристаллического состояния на фазовой диаграмме леннард-джонсовской системы [4, 5] и оценить предел устойчивости металлического кристалла [6]. Цель настоящей работы – найти способ расчета границы устойчивости для кристаллов ионных соединений при глубоком заходе в область отрицательных давлений, на примере галогенидов щелочных металлов определить предел устойчивости кристаллической фазы при всестороннем изотермическом растяжении.

Внутренняя энергия u кристаллической фазы может быть представлена в виде суммы кинетической энергии колебательного движения атомов, зависящей только от температуры, и потенциальной энергии взаимодействия частиц. Для большинства веществ разной природы потенци-

альную энергию u_P грамм-атома кристалла можно записать в виде суммы двух степенных членов:

$$u_P = A_0/v^{n/3} - B_0/v^{m/3} \quad (4)$$

при $n > m$. Коэффициенты A_0 и B_0 связаны с природой межатомных сил и структурой кристаллической решетки. Первый член в правой части соотношения (4) описывает энергию сил отталкивания, второй – энергию сил притяжения.

Для внешнего давления с учетом соотношений (3) и (4) имеем

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \frac{A}{v^{n/3+1}} - \frac{B}{v^{m/3+1}}. \quad (5)$$

Величины A и B в уравнении (5) зависят от температуры. Они могут быть определены, если имеются p,v,T-данные вещества. Анализ экспериментальных данных показывает, что для кристаллических веществ разной природы термическое давление

$$p_t = T(\partial p/\partial T)_v = T\alpha_p/\beta_T \quad (6)$$

слабо меняется вдоль произвольно выбранной, отличной от нуля изотермы (здесь α_p – коэффициент термического расширения кристалла). На изотерме зависимостью величины p_t от плотности или давления в диапазоне, сопоставимом с масштабом p_*, без большой погрешности можно пренебречь. Исключением служат квантовые кристаллы – гелий, водород, для которых наблюдается заметное изменение величины p_t при изменении давления. На нулевой изотерме термическое давление сохраняет постоянное, равное нулю значение.

Из уравнения (5) при постоянстве величины $T(\partial p/\partial T)_v$ получаем следующее выражение для изотермической сжимаемости:

$$\frac{1}{\beta_T} = \left(\frac{n}{3}+1\right)\frac{A}{v^{n/3+1}} - \left(\frac{m}{3}+1\right)\frac{B}{v^{m/3+1}}. \quad (7)$$

Уравнение состояния (5) и соотношение (7), взятые при нулевом давлении, позволяют найти температурные зависимости для коэффициентов A и B. С учетом равенства (6) получим

$$A = \frac{3}{n-m}\frac{v_0^{n/3+1}}{\beta_T}\left[\left(\frac{m}{3}+1\right)T\alpha_p + 1\right],$$
$$B = \frac{3}{n-m}\frac{v_0^{m/3+1}}{\beta_T}\left[\left(\frac{n}{3}+1\right)T\alpha_p + 1\right]. \quad (8)$$

Определив значения величин A и B при заданной температуре по данным для объема v_0 и коэффициентов α_p и β_T, взятым при нулевом (атмосферном) внешнем давлении, из соотношения (7) с учетом условия (1) можно найти объем кристалла v_{sp} на спинодали, а затем с использованием уравнения (5) рассчитать давление на спинодали.

При $T = 0$ имеем простые соотношения для давления и объема на спинодали:

$$p_{sp}(0) = \frac{3}{n-m}\frac{1}{\beta_T} \times \left[\left(\frac{m+3}{n+3}\right)^{(n+3)/(n-m)} - \left(\frac{m+3}{n+3}\right)^{(m+3)/(n-m)}\right], \quad (9)$$

$$v_{sp}(0) = v_0\left(\frac{n+3}{m+3}\right)^{3/(n-m)}, \quad (10)$$

где объем v_0 и изотермическая сжимаемость β_T относятся к точке с координатами $T = 0, p = 0$. Для леннард-джонсовского кристалла при $m = 6, n = 12$ получим [3]: $p_{sp}(0) = -0.093\beta_T^{-1}$, $v_{sp}(0) = 1.29v_0$. Отсюда следует, что для достижения спинодального состояния при $T = 0$ для веществ типа аргона объем кристалла следует увеличить на ~30% по сравнению с объемом, который он имеет при нормальном давлении. Предельное давление $p_{sp}(0)$ на спинодали кристаллического аргона при $T = 0$ K равно –250 МПа. По абсолютной величине оно близко к максимальному напряжению трехосного растяжения аргона при $T = 0$ K, $\sigma_{max} = -p_{max} = 254$ МПа, которое получено в работе [7]. Расчет σ_{max} проводился для гранецентрированного кубического кристалла с использованием межатомного потенциала Леннард-Джонса и суммирования по статической решетке. Величина относительного линейного изменения леннард-джонсовского кристалла на спинодали, равная 0.09, совпадает с градиентом смещения u_{ii}, который соответствует σ_{max} из работы [7].

Уравнение состояния (5) позволяет рассчитать давление p_{sp} и удельный объем v_{sp} на спинодали для веществ разной природы, используя допущение о постоянстве термического давления p_t кристалла на изотерме. Показатели m и n в уравнении можно определить обработкой экспериментальных данных по сжимаемости твердого тела вдоль произвольно выбранной изотермы. Причем наилучшая аппроксимация данных наблюдается при значениях m, которые отвечают теоретическим представлениям о природе взаимодействия в кристалле и следуют из вида модельного межатомного потенциала. В частности, для ван-дер-ваальсовского кристалла $m = 6$ отражает притяжение за счет диполь-дипольного взаимодействия между частицами, в ионных соединениях значение показателя $m = 1$ соответствует кулоновскому взаимодействию.

В таблице для группы ионных соединений показаны результаты расчета предельного давления и относительного изменения объема v_{sp}/v_0 при растяжении кристалла до спинодальных состояний при 0 и 300 K. В таблице также приведе-

ны показатели n уравнения состояния (5), рассчитанные с точностью до целых значений, при $m = 1$. Для определения n использовались экспериментальные p, v-данные при комнатной температуре в диапазоне 0–4.5 ГПа из работы [8]. На рисунке показана спинодаль для хлористого натрия, рассчитанная по данным для объема $v = v_0$ и коэффициентов α_p и β_T при атмосферном давлении. Для расчета предела устойчивости при T = = 300 K использовались значения β_T, которые определялись по экспериментальным p, v-данным из работы [8]. При других температурах брались значения β_T, рассчитанные по адиабатической сжимаемости β_S из работы [9], коэффициента α_p и изобарной теплоемкости c_p из справочника [10]. Для некоторых соединений в таблице величина $\beta_T(0)$ при 0 K оценивалась с использованием эмпирического соотношения

$$\beta_T/\beta_T(0) = 1 + k(T\alpha_p),$$

которое удовлетворительно выполняется для разных групп веществ. Здесь k – эмпирическая постоянная. Для галогенидов щелочных металлов $k \approx 4.5$.

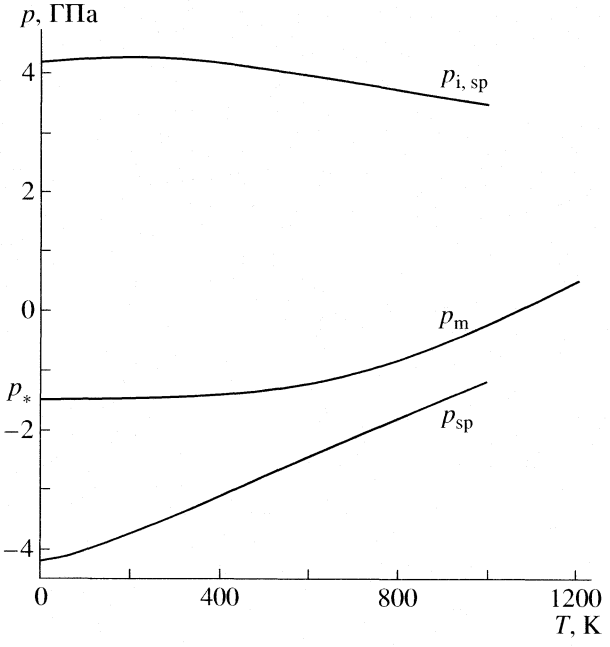
На рисунке показана также температурная зависимость внутреннего давления $p_{i,\,sp}$ на спинодали и линия плавления хлористого натрия [11]. Метастабильное продолжение линии плавления в область отрицательных давлений построено в приближении уравнения Симона (2) с параметрами $p_* = 1.50$ ГПа, $c = 2.97$. Ход кривой $p_{i,\,sp}(T)$ указывает на наличие максимума, выше которого наблюдается уменьшение величины $p_{i,\,sp}$. Формально это означает возрастание роли сил отталкивания в кристалле при увеличении температуры и внешнего давления вдоль спинодали. Из рисунка следует, что кристаллическая фаза на низкотемпературном продолжении линии плавления всюду сохраняет устойчивость.

Таким образом, на основании анализа поведения термодинамических свойств кристаллов ионных соединений в широкой области стабильных состояний предложен полуэмпирический метод расчета границы термодинамической устойчивости кристаллического состояния при всестороннем изотермическом растяжении. В приближении независимости термического давления (6) от плотности вдоль изотермы для группы галогенидов щелочных металлов рассчитаны давление на спинодали и относительное изменения объема при растяжении кристалла до спинодальных состояний. Сравнение полученных данных для хлористого натрия с результатами теоретических оценок идеальной прочности кристалла показывает удовлетворительное согласие. Найденное значение предела устойчивости p_{sp} (0) = –4.2 ГПа при $T = 0$ близко по абсолютной величине к максимальному напряжению трехосного растяжения кристалического хлористого натрия, $\sigma_{max} = -p_{max}$ = = 4.28 ГПа, которое получено на основании модели межатомного взаимодействия Борна–Майера [7]. Относительное линейное изменение кристалла при достижении спинодального состояния, равное 0.155, незначительно отличается от градиента смещения $u_{ii} = 0.16$, соответствующего σ_{max} [7].

Параметры границы термодинамической устойчивости галогенидов щелочных металлов при 0 и 300 K

Вещество	n	$T = 0$ K		$T = 300$ K	
		$-p_{sp}$, ГПа	v_{sp}/v_0	$-p_{sp}$, ГПа	v_{sp}/v_0
LiF	15	7.6	1.38	6.1	1.34
LiCl	3	8.1	1.84	6.7	1.77
LiBr	4	5.8	1.75	4.7	1.68
LiI	7	3.3	1.58	2.5	1.51
NaF	9	6.9	1.51	6.4	1.47
NaCl	8	4.2	1.54	3.4	1.49
NaBr	6	4.1	1.63	3.3	1.57
KF	8	2.7	1.54	2.3	1.50
KCl	6	3.4	1.63	2.8	1.58
KBr	2	4.5	1.95	3.9	1.89
KI	7	2.1	1.58	1.9	1.53
CsCl	9	2.9	1.51	2.3	1.46
CsBr	10	2.5	1.48	1.8	1.43
CsI	7	2.4	1.58	1.9	1.52

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код про-



Линия плавления p_m, спинодаль кристалла p_{sp} и внутреннее давление $p_{i,\,sp}$ на спинодали для хлористого натрия.

екта № 05-08-01281) и в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Теплофизика и механика интенсивных энергетических воздействий".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
2. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1961.
3. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 2. С. 179.
4. *Байдаков В.Г., Проценко С.П.* // Там же. 2005. Т. 402. № 6. С. 754.
5. *Куксин А.Ю., Норманн Г.Э., Стегайлов В.В.* // ТВТ. 2007. Т. 45. № 1. С. 1.
6. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В., Янилкин А.В.* // Докл. РАН. 2005. Т. 404. № 6. С. 757.
7. *Макмиллан Н.* // Атомистика разрушения. М.: Мир, 1987. С. 35–103.
8. *Vaidya S.N., Kennedy G.C.* // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 951.
9. *Францевич И.Н., Воронов С.А., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 288 с.
10. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
11. *Pistorius C.W.F.T.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 10. P. 3513.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1703–1707

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31.031:546.185

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ УРАНОБОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. М. Н. Марочкина, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 13.06.2007 г.

Обсуждены и проанализированы результаты измерений теплоемкости кристаллических образцов ряда ураноборатов в области 0–340 K. Низкотемпературная теплоемкость ($T < 50$ K) проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. Рассчитаны фрактальные размерности соединений и определен характер гетеродинамичности их структур.

Рассматриваемые соединения принадлежат к классу ураноборатов, образующихся в системах $A^kO_{k/2}$–B_2O_3–UO_3–H_2O, где A^k – щелочной и щелочно-земельный металлы. Они перспективны при поиске новых термодинамически устойчивых форм связывания урана техногенного происхождения для его последующего захоронения. В связи с этим очевидна необходимость изучения термодинамических свойств представителей указанного класса, поскольку эти данные позволят установить влияние природы металла и количества связанной воды на энергетические характеристики рассматриваемых соединений, предсказать свойства новых соединений, образующихся в указанных системах, и определить оптимальные условия осуществления процессов их синтеза с точки зрения термодинамики.

Цель настоящей работы – обсуждение результатов измерений теплоемкости ряда ураноборатов в области от 7 до 340 K методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии; установление закономерностей изменения термодинамических свойств в системах $A^kO_{k/2}$–B_2O_3–UO_3–H_2O при варьировании катионного состава и гидратного числа; анализ температурных зависимостей теплоемкостей на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К настоящему времени в литературе [1–5] имеются данные по измерению теплоемкостей ураноборатов щелочных металлов общей формулой A^IBUO_5 (A^I – Li, Na, K, Rb) и ураноборатов щелочно-земельных металлов $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba; n = 0–4). Весь экспериментальный материал был получен с помощью полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3. Навески ураноборатов помещали в калориметрическую ампулу из титана с внутренним объемом 1.5 см^3. Температуру ампулы с веществом измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ($R \approx 100$ Ом). В качестве хладагентов использовали жидкий азот и гелий. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Надежность работы калориметра определяли путем измерения теплоемкости меди марки "ос.ч.", стандартных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. По результатам калибровки и поверки было выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах составляла ~2%, при повышении температуры до 40 K она уменьшалась до 0.5% и при более высоких температурах до ~0.2%. Теплоемкость ураноборатов составляла 30–40% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Характеристики и методы синтеза исследованных образцов подробно описаны в работах [1–4, 6]. Для установления индивидуальности полученных соединений использовали методы элементного, рентгенографического, ИК-спектроскопического и термического анализов. В результате проведенного анализа рентгенометрических данных установлено, что исследованные образцы были индивидуальными кристаллическими соединениями состава $M^kO_{k/2} \cdot (k/2)B_2O_3 \cdot kUO_3 \cdot nH_2O$, содержание примесей в которых не превышало 1 мас. %

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На кривых зависимостей C_p° от T изученных соединений не было замечено каких-либо видимых аномалий: их теплоемкости монотонно уве-

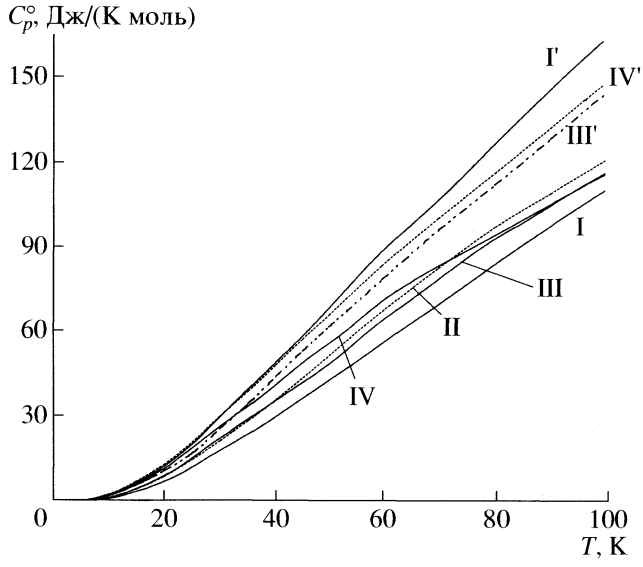


Рис. 1. Теплоемкость ураноборатов щелочно-земельных металлов в области низких температур. I – $Mg(BUO_5)_2$, I' – $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$, II – $Ca(BUO_5)_2$, III – $Sr(BUO_5)_2$, III' – $Sr(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$, IV – $Ba(BUO_5)_2$, IV' – $Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$.

личивались с ростом температуры. В области температур выше 100 K теплоемкости соединений, образующихся в системах $A^{II}O–B_2O_3–UO_3$ различались в среднем на 3–4% при варьировании катиона металла от Mg к Ba. Причем чем больше молярная масса соединения, тем больше были значения теплоемкости соответствующего уранобората при одной и той же температуре. Исключение – $Ba(BUO_5)_2$, теплоемкость которого была меньше теплоемкости остальных ураноборатов состава $A^{II}(BUO_5)_2$.

Отметим, что такая же тенденция наблюдалась и при изучении теплоемкости класса уранатов щелочно-земельных металлов общей формулой $A^{II}UO_4$ [7]. Можно предположить, что это связано с присутствием атома урана в структуре указанных классов соединений, который, по-видимому, оказывает влияние на связь Ba–O, точнее на ее длину. Для систем $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$ – $A^{II}(BUO_5)_2$ также было выявлено, что кривые теплоемкости гидратированных ураноборатов лежали выше соответствующих безводных форм в среднем на 8–10% при пересчете на 1 моль воды. Очевидно, это обусловлено увеличением вклада числа колебательных степеней свободы в общую теплоемкость и уменьшением жесткости каркаса ураноборатов щелочно-земельных металлов вследствие включения в их кристаллическую структуру молекул воды.

В области низких температур у изученных ураноборатов щелочно-земельных металлов различались не только значения C_p° (см. рис. 1), но и характеры изменения теплоемкости с ростом температуры. Данные по низкотемпературной теплоемкости были проанализированы на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая [8] и ее [9] мультифрактального обобщения. Во фрактальном варианте теории теплоемкости твердых тел Дебая [8, 10] показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью. Важность значений D для твердых тел заключается в том, что они позволяют делать заключение о характере гетеродинамичности их структуры.

Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [9, 11], являющейся, как и теория теплоемкости Дебая, частным случаем фрактальной теории теплоемкости, для тел цепной структуры зависимость C_p° от T в области пониженных температур пропорциональна T, твердых тел слоистой структуры – T^2, пространственной – T^3, т.е. для них значения D соответственно равны 1, 2, 3. Численные значения D можно оценить из экспериментальной низкотемпературной зависимости теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$, приняв, что при $T < 50–60$ K значение $C_p^\circ = C_V$. Это следует из уравнения:

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

где N – число частиц в молекуле, $k_Б$ – постоянная Больцмана, $\gamma(D + 1)$ – γ-функция, $\xi(D + 1)$ – ξ-функция Римана, Θ_{max} – характеристическая температура, D – фрактальная размерность, которая в зависимости от структуры твердых тел, в принципе, может принимать значения от 1 до 4. Введя обозначение $3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1) = A$, уравнение (1) можно записать в форме:

$$C_p^\circ = A[T/\Theta_{max}]^D. \quad (2)$$

Значения D, полученные по экспериментальным данным для интервала температур 20–40 K, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, фрактальные размерности рассматриваемых соединений имеют дробные значения в пределах от 2 до 3. Это указывает на то, что кристаллическая структура ураноборатов щелочно-земельных металлов как кристаллогидратов, так и безводных форм имеет промежуточный характер между слоистым и каркасным. Причем в рассматриваемом морфотропном ряду при переходе от производного магния к производному бария происходит монотонное уменьшение фрактальной размерности от 2.7 к 2.2, что соответствует переходу от практически каркасной структуры к слоистой. По-видимому, это вызвано увеличением межслоевого расстояния в структуре соединений по мере возрастания радиуса катиона щелочно-земельного металла. Из данных табл. 1 видно, что молекулы воды также оказыва-

Таблица 1. Фрактальные размерности D и характеристические температуры Θ_{max} кристаллических ураноборатов щелочноземельных металлов

Вещество	D	Θ_{max}, K	δ, %	D	Θ_{max}, K	δ, %
		8–12 K			20–40 K	
$Mg(BUO_5)_2$	3.0	118.7	1.1	2.7	219.7	1.8
$Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$	3.0	91.5	1.8	2.3	210.8	1.5
$Ca(BUO_5)_2$	3.0	109.8	1.3	2.6	200.3	1.3
$Ca(BUO_5)_2 \cdot H_2O$	3.0	118.3	1.4	2.6	230.2	0.5
$Sr(BUO_5)_2$	3.0	106.7	1.0	2.5	202.5	0.9
$Sr(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$	3.0	94.0	1.3	2.4	224.1	1.0
$Ba(BUO_5)_2$	3.0	95.3	1.5	2.3	188.9	0.6
$Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$	3.0	87.6	1.4	2.2	215.8	0.6

Примечание. Значения Θ_{max} подобраны в области 8–12 K на три степени свободы; в области 20–40 K – на 11 степеней свободы для безводных соединений, для кристаллогидратов – на 15.

Таблица 2. Термодинамические функции изученных ураноборатов щелочно-земельных металлов при $T = 298.15$ K и стандартном давлении

Вещество	C_p°, Дж/(K моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль	Ссылка
$Mg(BUO_5)_2$	242.2	42.18	267.0	37.44	[1]
$Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$	389.3	64.81	410.2	57.50	[3]
$Ca(BUO_5)_2$	252.9	45.11	291.8	41.89	[2]
$Sr(BUO_5)_2$	262.2	45.10	289.2	41.13	
$Sr(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$	316.4	54.75	351.5	50.04	
$Ba(BUO_5)_2$	229.7	42.11	282.0	41.97	[4]
$Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$	311.8	55.22	360.7	52.32	[4]

ют существенное влияние на межслоевое расстояние, а следовательно, и на значение величины D. Причем в производных с малыми катионами (в нашем случае уранобората магния) межслоевое расстояние по мере увеличения гидратного числа увеличивается существеннее, чем в случае производного бария. Полученные в работе результаты подтверждаются данными рентгенографического анализа [6], согласно которым все рассматриваемые соединения, как гидраты, так и безводные фазы, имеют слоистое строение. Атомы щелочно-земельного металла и молекулы H_2O располагаются в межслоевом пространстве кристаллической решетки ураноборатов и осуществляют связь слоев. Включение молекул воды в структуру рассматриваемых соединений приводит к изменению координационного окружения атома бора и, как следствие, к увеличению межслоевого расстояния в среднем на 1 Å в расчете на 1 моль H_2O.

При температурах ниже 20 K (рис. 1) кривые теплоемкостей всех рассматриваемых соединений сближаются, а фрактальные размерности увеличиваются, и при $T < 12$ K теплоемкости соединений достаточно хорошо описываются функцией теплоемкости твердых тел Дебая, что соответствует предельному T^3-закону. Поскольку при $T < 20$ K для всех изученных объектов теплоемкость с погрешностью ~±1–1.5% описывалась уравнением:

$$C_p^\circ = n\mathrm{D}(\Theta_\mathrm{D}/T), \qquad (3)$$

где Θ_D – характеристическая температура Дебая, D – символ функции теплоемкости твердых тел Дебая, представляется интересным определить Θ_D. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что значения характеристических температур Дебая безводных ураноборатов закономерно убывают с увеличением радиуса катиона металла:

$$\Theta_\mathrm{D}(\mathrm{Ba}) < \Theta_\mathrm{D}(\mathrm{Sr}) < \Theta_\mathrm{D}(\mathrm{Ca}) < \Theta_\mathrm{D}(\mathrm{Mg}).$$

Такая же закономерность, по-видимому, имеет место и при более высоких температурах. Вероятно, доминирующим фактором, влияющим на жесткость молекулярной структуры ураноборатов $A^{II}(BUO_5)_2$, является размер радиуса двухвалентного металла.

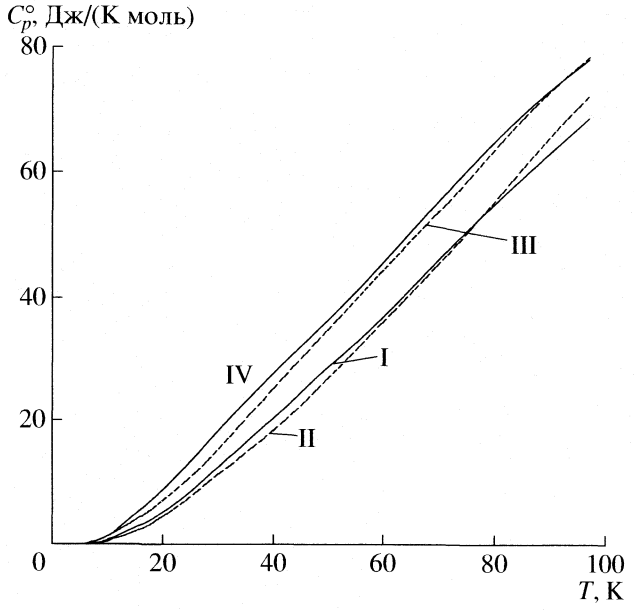


Рис. 2. Низкотемпературная теплоемкость ураноборатов щелочных металлов; I – $LiBUO_5$, II – $NaBUO_5$, III – $KBUO_5$, IV – $RbBUO_5$.

По данным $C_p^\circ = f(T)$ были рассчитаны термодинамические функции рассматриваемых соединений C_p°, $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ (табл. 2). Видно, что значения термодинамических функций C_p°, $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ у кристаллогидратов в среднем на 9–12% больше по абсолютной величине, чем у соответствующих безводных ураноборатов (в расчете на 1 моль H_2O). Очевидно это связано с характером изменения их теплоемкостей с ростом температуры.

Представлялось интересным сравнить полученные результаты с аналогичными характеристиками для ураноборатов щелочных металлов. Поэтому теплоемкость ураноборатов A^IBUO_5 (A^I – Li, Na, K, Rb) в области низких температур (рис. 2) также была проанализирована с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов. Результаты приведены в табл. 3. Фрактальные размерности D рассматриваемых соединений, рассчитанные для области температур 20–40 K, имеют значения 2.1–2.2, что указывает на слоистый характер топологии их структуры. Также следует отметить, что в отличие от ураноборатов щелочно-земельных металлов, величина D в рассматриваемом ряду соединений практически не зависит от радиуса катиона металла A^I.

Таблица 3. Фрактальные размерности D и характеристические температуры Θ_{max} кристаллических ураноборатов щелочных металлов

Вещество	T, K	D	Θ_{max}, K	δ, %
$LiBUO_5$	10–14	3.0	124.1	1.3
	20–40	2.2	230.4	0.7
$NaBUO_5$	11–16	3.0	138.3	1.6
	20–40	2.1	247.0	1.1
$KBUO_5$	8–12	3.0	109.9	1.7
	20–40	2.1	207.0	1.3
$RbBUO_5$	11–15	3.0	102.4	1.2
	20–40	2.1	188.5	0.6

Примечание. Значения Θ_{max} подобраны в области 8–16 K на три степени свободы, в области 20–40 K – на семь степеней свободы.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами рентгенографического анализа, который также показал, что ураноборатам щелочных металлов имеют слоистую кристаллическую структуру [6]. Ее основу составляют ураноборатные слои состава $[BUO_5]^{n-}_{2\infty}$, образованные пентагональными бипирамидами групп UO_7 (которые соединены между собой по общему ребру в бесконечные цепи) и треугольниками групп BO_3 (сочленяющими цепи в двумерные слои). В межслоевом пространстве находится атом щелочного металла, координационный полиэдр которого образован слоевыми атомами кислорода.

При $T < 20$ K теплоемкости рассматриваемых соединений (как и в случае ураноборатов щелочно-земельных металлов) подчиняются закону T^3 Дебая. Причина – усиление межмолекулярного взаимодействия в рассматриваемых соединениях, которое при сверхнизких температурах приблизительно такое же, что и внутримолекулярное. В результате этого тела любой гетеродинамической структуры (линейной, плоскостной, плосколинейной и др.) становятся подобными телам пространственной структуры, для которых $D = 3$.

Также для ураноборатов щелочных металлов были рассчитаны значения характеристических температур Θ_D. При варьировании A^I они убывают в ряду:

$$\Theta_D(Rb) < \Theta_D(K) < \Theta_D(Li) < \Theta_D(Na).$$

В рассматриваемом ряду соединений не наблюдается тенденции закономерного убывания характеристических температур с ростом радиуса катиона щелочного металла. Это, по всей видимости, связано с особенностями кристаллической структуры ураноборатов щелочных металлов: ураноборат натрия имеет ромбическую сингонию элементарной ячейки, тогда как в остальных ураноборатах (лития, калия и рубидия) элементарная ячейка имеет более простую моноклинную сингонию [12, 13]. Указанное обстоятельство также отражается на жесткости их молекулярной структуры, о чем свидетельствует и уменьшение харак-

Таблица 4. Термодинамические функции ураноборатов щелочных металлов при $T = 298.15$ K и стандартном давлении [5]

Вещество	C_p°, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
$LiBUO_5$	176.3	28.49	178.7	24.79
$NaBUO_5$	145.8	26.17	167.2	23.69
$KBUO_5$	157.6	28.34	187.3	27.51
$RbBUO_5$	148.8	27.42	185.5	27.87

теристических температур Дебая по сравнению с Θ_D для производного натрия (табл. 3).

В табл. 4 представлены стандартные термодинамические функции рассматриваемых объектов при $T = 298.15$ K. Видно, что значения $C_p^\circ(T)$, энтальпий нагревания $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и абсолютных энтропий $S^\circ(T)$ веществ возрастают, а функции Гиббса $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, наоборот, убывают от производного лития к производному рубидия. В случае уранобората натрия тенденция изменения термодинамических функций нарушается, что связано с особенностью строения кристаллической решетки данного соединения, а следовательно, и с характером нарастания C_p° с увеличением температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Черноруков Н.Г., Князев А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 45.
2. *Черноруков Н.Г., Князев А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Там же. 2006. Т. 80. № 8. С. 1376.
3. *Черноруков Н.Г., Смирнова Н.Н., Князев А.В. и др.* // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 796.
4. *Черноруков Н.Г., Князев А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Там же. В печати.
5. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 2. С. 123.
6. *Кортикова О.В.* Исследование ураноборатов щелочных и щелочно-земельных металлов. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород: ННГУ, 2003. 143 с.
7. *Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л.* Химия актиноидов. Ч. 3. М.: Мир, 1999.
8. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
9. *Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всеросс. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200–202.
10. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
11. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
12. *Gasperin M.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 372.
13. *Gasperin M.* // Ibid. 1988. V. 44. P. 415.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1708–1714

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.391.4:544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-ПЕНТЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. В. Н. Емельяненко*, С. П. Веревкин*, Е. Н. Буракова, Г. Н. Роганов**, М. К. Георгиева*****

**Ростокский университет, Германия*

***Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь*

****Болгарская академия наук, Институт органической химии, София, Болгария*

E-mail: roganov@tut.by

Поступила в редакцию 28.08.2007 г.

Методом калориметрии сгорания определена величина энтальпии образования жидкой 4-пентеновой кислоты. В интервале 289–324 K методом переноса измерены давления паров и энтальпии испарения соединения. Проведены конформационный анализ и квантово-химические расчеты равновесной структуры, совокупности фундаментальных колебаний, моментов инерции и полных энергий наиболее устойчивых конформеров кислоты методами B3LYP/6-311G(*d*, *p*) и G3MP2. На основании экспериментального ИК-спектра и рассчитанных частот колебаний выполнена интерпретация ИК-спектра. Определены величины термодинамических свойств мономерной 4-пентеновой кислоты в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 K. С помощью аддитивных и квантово-химических методов оценена $\Delta_f H°$(г) и $\Delta_{vap} H°$ соединения. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Показана возможность использования аддитивных и квантово-химических методов для оценки величин энтальпий образования и испарения несопряженных алкеновых кислот.

Несопряженные алкеновые кислоты нашли применение прежде всего как мономеры и сшивающие агенты. Они, а также их производные образуются в различных реакциях лактонов, сопровождающихся раскрытием цикла. В частности, взаимные изомерные превращения лактонов с различными размерами циклов протекают через промежуточное образование соответствующих алкеновых кислот, каталитическая полимеризация лактонов также может сопровождаться их образованием [1]. В то же время термодинамические характеристики несопряженных алкеновых кислот практически не изучены. Лишь в сороковых годах прошлого столетия выполнен эксперимент по сжиганию *транс*-13-докозеновой [2] и 3- и 4-пентеновых [3] кислот, который, как указано в [4], дал результат с точностью ±10 кДж/моль. Использование для оценки величин термодинамических свойств соединений этого ряда прогнозных расчетных методик (аддитивных, квантово-химических и др.) в отсутствие надежных опорных величин для их тестирования также проблематично.

В контексте планируемой серии публикаций по термодинамическому анализу процессов изомеризации и полимеризации лактонов в данной работе проведено калориметрическое сжигание и определена энтальпия образования жидкой 4-пентеновой кислоты, измерены ее давления паров и величина энтальпии испарения. Методами статистической термодинамики по молекулярным и спектральным данным выполнены расчеты термодинамических функций кислоты в широком температурном интервале для состояния идеального газа, оценена применимость аддитивных и квантово-химических методов для расчета энтальпийных характеристик ненасыщенных алкеновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образца. Образец коммерческой (фирма "Acros") 4-пентеновой кислоты дополнительно очищался фракционной перегонкой при пониженном давлении, затем вакуумировался в течении 5 ч для удаления следов воды. Содержание основного компонента в образце (99.98%) определялось методом капиллярной хроматографии, содержание воды методом кондуктометрического титрования определить не удалось из-за наличия в молекуле кислоты двойной связи. Выполненый модельный эксперимент по вакуумированию образца гексановой кислоты с известным содержанием воды указал на его высокую эффективность.

Калориметрический эксперимент. Теплоту сгорания 4-пентеновой кислоты измеряли в модифицированном калориметре B-08MA с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Образец для сжигания помещали в полиэтиленовую ампулу с точно установленной энергией сгорания (–46361.0 ± ± 4.0 Дж/г) и взвешивали с точностью $\pm 1 \times 10^{-6}$ г. Ампулу с навеской вещества ($\rho = 0.975$ г/см^3) помещали в платиновый тигель, в калориметрическую

Таблица 1. Результаты калориметрического эксперимента по сжиганию 4-пентеновой кислоты (298.15 K, p° = = 0.1 МПа)

m, г	m', г	m'', г	ΔT_c, K	$-(\varepsilon_{калор})(-\Delta T_c)$, Дж	$-(\varepsilon_{cont})(-\Delta T_c)$, Дж	ΔU_{decomp} HNO_3, Дж	$\Delta U_{кор}$, Дж	$-m'\Delta_c u'$, Дж	$-m''\Delta_c u''$, Дж	$-\Delta_c u^\circ$(liq), Дж г$^{-1}$
0.352752	0.004292	0.291226	1.55532	23022.8	28.49	45.39	8.32	72.73	13501.53	26713.9
0.372940	0.003958	0.290012	1.58798	23506.3	29.16	46.59	8.58	67.07	13445.25	26728.1
0.376771	0.003418	0.298182	1.62017	23982.7	29.85	48.38	8.73	57.92	13824.02	26736.4
0.354356	0.004087	0.292497	1.56253	23129.5	28.66	47.78	8.36	69.25	13560.45	26731.0
0.369382	0.004465	0.290475	1.58359	23441.3	29.14	46.59	8.55	75.66	13466.71	26728.1
0.311066	0.003588	0.291383	1.48000	21907.8	26.90	43.30	7.74	60.80	13508.81	26727.8
0.390122	0.003610	0.284785	1.60214	23715.9	29.49	48.68	8.73	61.17	13202.92	26719.6

Обозначения: m, m' и m'' – масса вещества, хлопка и ампулы соответственно; величина $\langle\Delta_c u^\circ\rangle = -26726.41 \pm 2.8$ Дж г$^{-1}$. Расшифровка остальных символов дана в [5].

Таблица 2. Результаты измерения давлений паров 4-пентеновой кислоты методом переноса

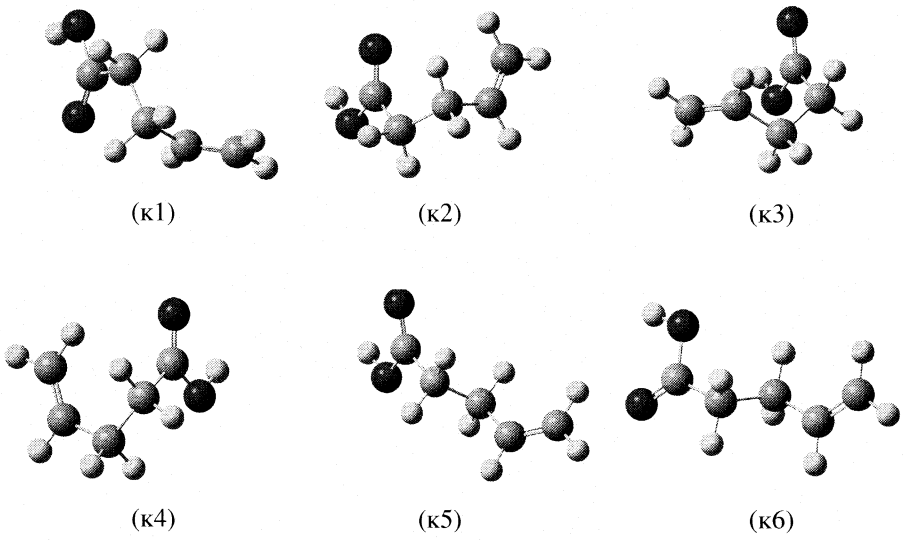
T, K	m, мг	$V(N_2)$, дм^3	N_2, дм^3/ч	p, Па	$p_{эксп} - p_{расч}$, Па	$\Delta_1^g H_m$, кДж/моль
288.6	1.88	3.901	3.08	12.00	0.12	66.40
291.5	1.55	2.541	3.08	15.23	–0.42	66.21
294.5	1.32	1.566	3.08	20.92	0.25	66.02
297.5	1.75	1.617	3.08	26.87	–0.24	65.83
300.5	2.52	1.771	3.08	35.38	0.03	65.64
303.3	2.61	1.437	3.08	45.02	–0.02	65.46
306.4	2.85	1.206	3.08	58.72	0.18	65.26
309.4	2.99	0.975	3.08	76.04	1.01	65.07
312.5	3.56	0.898	3.08	98.19	1.78	64.87
315.3	4.23	0.873	3.08	120.23	–0.07	64.69
318.3	3.10	0.513	3.08	149.63	–2.14	64.50
321.3	3.58	0.462	3.08	192.30	1.80	64.31
324.3	2.91	0.308	3.08	234.13	–3.83	64.12

Примечание. Величина $\Delta_1^g H_m$ (298.15 K) = 65.8 ± 0.4 кДж/моль, значение $\ln p = \frac{312.4}{R} - \frac{84806.3}{RT} - \frac{63.8}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$, где p в Па, T в K, N_2–поток.

бомбу вводили постоянный объем дистиллированной воды (1.0 см^3) и заполняли ее очищенным кислородом.

Объем бомбы составлял 0.2664 дм^3, начальное давление – 3.04 МПа. Бомбу помещали в калориметрический сосуд, наполненный постоянным количеством дистиллированной воды 2890.70 ± 0.01 г. Поджигание вещества производили путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с ампулой посредством хлопчатобумажной нити. Для измерения подъема температуры использовали платиновый термометр сопротивления Pt-500. Тепловое значение калориметра устанавливали по теплоте сгорания эталонной бензойной кислоты NIST SMR 39j: $\Delta_c U = 26434 \pm 3.0$ Дж/г. По результатам 15 опытов тепловое значение составило 14802.6 ± 1.0 Дж/K. Продувка бомбы кислородом для удаления азота воздуха не проводилась, а количество образующейся азотной кислоты определялось титрованием промывных вод из бомбы стандартным раствором NaOH. Полнота сгорания определялась по отсутствию CO в продуктах сгорания путем пропускания газового содержания бомбы через индикаторные трубки.

Экспериментальные данные по определению энергии сгорания 4-пентеновой кислоты представлены в табл. 1. Вычисление стандартной энтальпии сгорания и образования, а также оценка погрешности проводились по методике [5]. Атомные веса взяты из [6], а величины стандартных энтальпий образования воды и CO_2 из [7].



Строение наиболее устойчивых конформеров 4-пентеновой кислоты (представлено по одной хиральной форме). Относительные энергии и произведения моментов инерции приведены в табл. 3.

Определения давлений паров и энтальпии испарения. Давление насыщенного пара и энтальпия испарения 4-пентеновой кислоты определены методом потока, методика проведения которого описана в [8, 9]. Навеска вещества массой ~0.5 г смешивалась со стеклянными шариками диаметром 1 мм и помещалась в термостатируемую с точностью ±0.1 K U-образную трубку длиной 20 см и диаметром 0.5 см. В качестве газа-носителя использовался азот, объемная скорость которого в зависимости от температуры проведения эксперимента составляла 3 дм^3/ч. Перенесенное за время опыта вещество конденсировалось в охлажденной до 243 K ловушке. Масса сконденсировавшегося вещества определялась методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием внешнего стандарта (декана) и в каждом опыте составляла ~2–4 мг.

Анализ выполнялся на хроматографе Hewlett Packard Integrator 3390A, газ-носитель азот, капиллярная колонка длиной 20 метров с нанесенной фазой SE-30. При расчете давления вещества учитывалось остаточное давление над веществом при температуре ловушки, определяемое из температурной зависимости давления паров. Давления паров и энтальпии испарения 4-пентеновой кислоты, определенные в интервале температур 289–324 K, приведены в табл. 2.

Таблица 3. Относительные энергии (кДж/моль) и произведения моментов инерции ($I_xI_yI_z$, г^3 см^6) наиболее устойчивых конформеров 4-пентеновой кислоты

Конформер	ΔE	$I_xI_yI_z \times 10^{117}$
к1	0.00	57272.7
к2	1.00	55412.22
к3	2.67	64386.38
к4	3.15	64742.64
к5	4.95	54273.02
к6	5.06	47760.35

РАСЧЕТЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Конформационный анализ 4-пентеновой кислоты, оптимизация геометрии конформеров и расчет их полных и относительных энергий, а также частот нормальных колебаний производились методом функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6–311G(*d*, *p*) с использованием программы GAUSSIAN 03 версии B04 [10]. При изучении конформационного состава соединения находились энергии всех конформеров, получающихся при последовательном повороте фрагментов молекулы вокруг связей C_2–C_3 и C_3–C_4 от 0 до 360° с шагом 10 град.

Анализ полученной потенциальной поверхности внутреннего вращения свидетельствует о наличии двенадцати наиболее устойчивых попарно зеркально-изомерных и, следовательно, обладающих одинаковой энергией конформеров симметрии C_1 (рисунок, табл. 3). Составы равновесных смесей стереоизомеров 4-пентеновой кислоты для различных температур найдены с учетом их относительных энергий при допущении равенства энтропий. Сопоставление расчетных частот с экспериментальными из ИК-спектра паровой фазы 4-пентеновой кислоты, полученного в обла-

Таблица 4. Экспериментальные ($ИК_{эксп}$) и расчетные частоты нормальных колебаний устойчивых конформаций 4-пентеновой кислоты, $см^{-1}$ (к1–к6)

к1	Интерпретация	$ИК_{эксп}$	к2	к6	к5	к3	к4
3758.1	ν_{OH}	3574	3752.7	3756.0	3758.7	3761.3	3761.6
3208.1	$\nu^{as}_{C^1H_2}$, ν_{C^2H}	3090	3213.9	3211.8	3211.3	3212.3	3217.7
3144.3	ν_{C^2H}, $\nu^{as}_{C^1H_2}$, $\nu^{as}_{C^3H_2}$		3131.4	3128.9	3128.0	3129.2	3140.3
3122.3	$\nu^{s}_{C^1H_2}$, ν_{C^2H}		3113.6	3121.2	3121.1	3120.2	3122.5
3080.2	$\nu^{as}_{C^4H_2}$, $\nu^{as}_{C^3H_2}$	2986	3093.2	3116.2	3116.6	3109.8	3110.5
3069.1	$\nu^{as}_{C^3H_2}$, $\nu^{as}_{C^4H_2}$		3079.5	3072.0	3067.9	3079.3	3047.6
3035.1	$\nu^{s}_{C^4H_2}$, $\nu^{s}_{C^3H_2}$	2942	3034.2	3063.4	3046.5	3044.5	3041.6
3029.2	$\nu^{s}_{C^3H_2}$, $\nu^{s}_{C^4H_2}$		3021.4	3017.7	3027.5	3018.2	3012.4
1810.1	$\nu_{C=O}$	1789	1812.8	1810.3	1811.7	1813.0	1808.5
1699.5	$\nu_{C=C}$	1646	1703.3	1701.5	1701.6	1702.0	1702.3
1480.1	$\delta^{sciss}_{C^3H_2}$, $\delta^{sciss}_{C^1H_2}$, δ_{C^2H}, ν_{C-C}	1438	1483.2	1496.8	1495.4	1486.0	1477.0
1457.8	$\delta^{sciss}_{C^4H_2}$, $\delta^{sciss}_{C^3H_2}$, $\delta^{sciss}_{C^1H_2}$, ν_{C-C}		1466.9	1482.8	1479.0	1473.9	1471.7
1453.3	$\delta^{sciss}_{C^1H_2}$, δ_{C^2H}, $\delta^{sciss}_{C^3H_2}$, $\delta^{sciss}_{C^4H_2}$, ν_{C-C}		1452.4	1452.8	1452.0	1452.5	1454.2
1402.8	ν_{C-C}, ν_{C-O}, δ_{COH}, $\gamma^{wagg}_{C^4H_2}$, $\gamma^{tw}_{C^3H_2}$, $\delta^{sciss}_{C^1H_2}$	1382	1404.7	1369.8	1366.8	1379.7	1396.4
1361.3	$\gamma^{wagg}_{C^3H_2}$, $\gamma^{tw}_{C^4H_2}$, ν_{C-C}, $\delta^{sciss}_{C^1H_2}$	–	1356.9	1352.7	1350.3	1358.9	1368.3
1319.1	δ_{C^2H}, $\gamma^{tw}_{C^3H_2}$, $\gamma^{tw}_{C^4H_2}$	~1280	1326.6	1328.7	1325.8	1330.9	1335.2
1304.9	δ_{COH}, $\gamma^{wagg}_{C^4H_2}$, $\gamma^{tw}_{C^3H_2}$		1307.7	1303.0	1308.3	1320.3	1333.5
1275.1	$\gamma^{tw}_{C^3H_2}$, $\gamma^{tw}_{C^4H_2}$, δ_{COH}, δ_{CCC}		1252.5	1279.3	1276.9	1251.3	1252.7
1213.9	$\gamma^{tw}_{C^4H_2}$, $\gamma^{tw}_{C^3H_2}$, δ_{CCC}, δ_{COH}	–	1232.2	1239.0	1241.3	1231.5	1238.9
1171.6	δ_{CCC}, ν_{C-C}, ν_{C-O}	1122	1166.3	1193.5	1185.1	1199.0	1154.0
1111.8	δ_{CCC}, ν_{C-C}, ν_{C-O}		1108.4	1089.3	1106.0	1085.1	1111.8
1051.8	γ_{C^2H}, ν_{C-C}, δ_{CCC}	990	1038.9	1034.0	1029.1	1033.8	1035.7
1036.0	γ_{C^2H}, ν_{C-C}, δ_{CCC}		1028.9	1018.4	1019.7	1022.7	1023.4
1010.1	δ_{CCC}, ν_{C-C}	–	985.6	999.5	984.7	983.1	985.2
949.5	$\gamma^{wagg}_{C^1H_2}$	925	958.2	954.2	953.6	955.4	956.0
929.7	δ_{CCC}, ν_{C-C}	–	950.9	946.5	949.6	948.1	949.0
846.0	δ_{CCC}, ν_{C-C}	~800	858.8	881.6	882.4	856.3	849.0
804.3	δ_{CCC}, $\delta_{O-C=O}$		809.3	794.1	792.2	809.2	806.7
688.6	γ_{CCC}	–	683.6	748.1	729.9	708.0	696.6
653.8	$\gamma_{O-C=O}$	630	661.6	657.5	657.9	655.9	616.8
608.0	δ_{CCC}, $\delta_{O-C=O}$	~590	617.5	619.3	610.6	602.6	579.4
517.6	$\gamma_{O-C=O}$, γ_{CCC}	526	535.6	517.6	567.0	555.7	574.3
494.0	δ_{CCC}	–	454.9	447.1	430.0	440.0	531.7
390.0	δ_{CCC}	–	415.6	405.1	419.8	424.2	426.6
311.6	τ_{sk}	–	318.6	295.4	295.4	325.3	286.7
223.9	τ_{sk}	–	239.5	173.7	173.7	225.9	234.3
113.0	τ_{sk}	–	107.1	103.1	98.3	102.5	128.9
76.8	τ_{sk}	–	70.6	70.3	69.2	71.1	91.7
43.8	τ_{sk}	–	36.7	27.3	27.4	42.3	48.8

Обозначения: виды колебаний: ν – валентные, δ – деформационные плоскостные, γ – деформационные внеплоскостные, τ – торсионные; верхние индексы: s – симметричные, as – асимметричные, sciss – ножничные, tw – веерные, wagg – маятниковые; нижний индекс: sk – скелетные.

Таблица 5. Термодинамические свойства 4-пентеновой кислоты, идеальный газ

T, K	C_p°	S_m°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	Φ_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	$-\Delta_f G_m^\circ$
	Дж/(моль K)				кДж/моль	
0	0.00	0.00	0.00	0.00	343.89	343.89
150	83.53	318.58	61.13	257.45	357.37	308.96
200	97.22	344.60	68.44	276.16	360.72	292.33
273.15	119.55	378.37	79.12	299.25	365.47	266.58
298.15	127.57	386.59	82.85	303.74	367.00	256.69
300	128.17	390.04	83.13	306.91	367.11	256.80
400	159.50	431.51	98.38	333.13	372.41	219.29
500	186.85	470.31	113.44	356.87	376.42	180.60
600	209.51	506.59	127.63	378.96	379.33	141.23
700	228.25	540.44	140.71	399.73	381.28	101.45
800	243.96	572.06	152.67	419.39	382.39	61.21
900	257.28	601.65	163.57	438.08	382.79	21.36
1000	268.68	629.42	173.53	455.89	382.57	–18.74
1100	278.47	655.56	182.64	472.92	381.83	–58.78
1200	286.96	680.19	190.99	489.20	380.66	–98.76
1300	294.24	703.48	198.65	504.83	379.14	–138.62
1400	300.58	725.55	205.71	519.84	377.39	–178.29
1500	306.11	746.51	212.23	534.28	375.39	–217.86

сти 450–4000 $см^{-1}$ [11], показало в диапазоне измерения их удовлетворительную сходимость.

Для определения колебательного вклада в термодинамические функции каждого стереоизомера использовали расчетные частоты (скалирующий фактор 0.967 [12]). В табл. 4 приведены экспериментальные и расчетные частоты нормальных колебаний всех конформеров и интерпретация спектра для пары наиболее стабильных зеркальноизомерных стереоизомеров (конформеры k1 на рисунке).

Определения величин термодинамических функций всех конформеров по молекулярным и спектральным данным проводили по методике [13, 14]. Величины термодинамических свойств мономерной 4-пентеновой кислоты в состоянии идеального газа определены для вещества, представленного равновесной смесью 12 стереоизомерных форм (табл. 5). Функции их смешения найдены по методике [14]. Экстраполяция значений энтальпии и энергии Гиббса образования на широкий температурный интервал выполнена с использованием термодинамических функций элементов из [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученная величина стандартной энтальпии образования жидкой кислоты $\Delta_f H^\circ = -432.7 \pm 1.0$ кДж/моль удовлетворительно согласуется с величиной $\Delta_f H^\circ = -430.62 \pm 10$ кДж/моль, приведенной в термохимическом архиве [4], после пересчета результатов работы [3]. В табл. 6 для сопоставления приведены также данные, полученные расчетом по аддитивной схеме метода групповых вкладов (МГВ) с уточненными значениями параметров [16] и по инкременту на введение в структуру молекулы пентановой кислоты двойной связи. Величина инкремента получена усреднением разностей между величинами свойств *н*-алкенов-1 (C_4–C_7) и соответствующих *н*-алканов: для $\Delta_f H_m^\circ$(ж), $\Delta_l^g H_m$ и $\Delta_f H_m^\circ$(г) величина инкремента соответственно составила 126.3 ± 0.3, 0.8 ± 0.1 и 125.6 ± ± 0.1 кДж/моль. Соответствующие экспериментальные и расчетные данные табл. 6 достаточно хорошо согласуются между собой. Это указывает, во-первых, на отсутствие каких-либо внутримолекулярных взаимодействий между двойными C=C и C=O связями в молекулах 4-алкеновых кислот и, во-вторых, на возможность использования для оценки величин энтальпий образования и испарения этих кислот и кислот с более дальним положением двойной связи аддитивных методов с привлечением параметров для насыщенных алифатических кислот, алканов и алкенов.

Энтальпия образования 4-пентеновой кислоты рассчитана также композитным квантово-химическим методом G3MP2 [17]. Указанный метод

Таблица 6. Термодинамические свойства 4-пентеновой кислоты при 298.15 K (кДж/моль)

Метод	$-\Delta_f H_m^\circ$ (ж)	$\Delta_l^g H_m$	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)	Метод	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)
Эксперимент	432.7 ± 1.0	65.8 ± 0.4	366.9 ± 1.1	ab initio (2)	368.2
МГВ	431.0	62.4	368.6	ab initio (3)	369.0
Инкремент	433.1	66.7	366.3	ab initio (4)	364.2
ab initio AT	–	–	367.3	ab initio (5)	367.1
ab initio (1)	–	–	368.2		

Таблица 7. Энергетические характеристики соединений, используемые для расчета стандартной энтальпии образования 4-пентеновой кислоты

Соединение	G3MP2		$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)$_{эксп}$
	$-E_0$	$-H_{298}$	
Вода	76.342404	76.338629	241.83 ± 0.04 [7]
Метан	40.422100	40.418284	74.4 ± 0.4 [19]
Этан	79.651199	79.646714	83.8 ± 0.3 [19]
Этен	78.434778	78.430777	–52.5 ± 0.3 [19]
Пропен	117.672791	117.667678	–20.0 ± 0.7 [19]
Уксусная кислота	228.782717	228.777181	432.8 ± 2.5 [19]
Пропановая кислота	268.017208	268.010438	455.7 ± 2.5 [19]
Гамма-валеролактон	345.287658	345.280003	406.5 ± 1.1 [20]
Дельта-валеролактон	345.276036	345.268665	379.6 ± 0.9 [20]
4-Пентеновая кислота	345.272674	345.263887	–

Примечание. 4-Пентеновая кислота – наиболее устойчивый конформер.

позволяет с приемлемой степенью точности (±4.7 кДж/моль [18]) оценивать величины энтальпий образования в газовой фазе. Стандартные энтальпии образования конформеров 4-пентеновой кислоты ($C_5H_8O_2$) найдены с использованием стандартных термодинамических процедур "из реакции атомизации" (AT) и с использованием следующих реакций:

$$C_5H_8O_2 + 9CH_4 \longrightarrow C_2H_4 + 2H_2O + 6C_2H_6, \quad (1)$$

$$2C_5H_8O_2 + 2CH_4 \longrightarrow 2CH_3CH_2COOH + 3C_2H_4, \quad (2)$$

$$3C_5H_8O_2 + 3CH_4 \longrightarrow 3CH_3COOH + 4C_3H_6, \quad (3)$$

$$C_5H_8O_2 \longleftrightarrow \text{гамма-валеролактон}, \quad (4)$$

$$C_5H_8O_2 \longleftrightarrow \text{дельта-валеролактон}. \quad (5)$$

Расчетные энергии, энтальпии и энтальпии образования участников реакций приведены в табл. 7. Значения стандартной энтальпии образования в газовой фазе 4-пентеновой кислоты найдены для вещества, представленного равновесной смесью 12 стереоизомерных форм. Они хорошо воспроизводят экспериментальную величину (табл. 6), что указывает на достаточную надежность квантово-химических методов при оценке величин энтальпий образования ненасыщенных алкеновых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Listead R.P., Rydon H.N.* // J. Chem. Soc. 1933. P. 580.
2. *Keffler L.J.P.* // J. Soc. Chem. Ind. 1936. V. 55. P. 331.
3. *Schjanberg E. Z.* // Phys. Chem. 1937. V. 178. P. 274.
4. *Cox J.D., Pilcher G.* // Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, N.Y.: Academic Press, 1970.
5. *Sunner S., Mansson M.* Experimental chemical thermodynamics. V. 1: Combustion Calorimetry. N.Y.: Pergamon Press, 1979.
6. Atomic Weights of the Elements 1995. IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
7. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* // CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere, 1989.
8. *Verevkin S.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 946.
9. *Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1593.
10. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iy-*

engar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian. Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

11. http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/ (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Date of Access).
12. *Schlegel H.B., Velkovski J., Halls M.D.* // Theor. Chem. Acc. 2001. V. 105. P. 413.
13. *Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA (TRC Date Series), 1994. V. 1.
14. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Изд-во Университетское, 1986.
15. The Thermodynamic Tables: non-Hydrocarbons. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA, 1991.
16. *Cohen N.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25(6). P. 1411.
17. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110(10). P. 4703.
18. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112(3). P. 1125.
19. *Pedley J.P., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd ed.: London: Chapman and Hall, 1986.
20. *Leitao M.L.P., Pilcher H., Meng-Yan Y. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 885.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1715–1720

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК: 537.533;541.124

ЭКЗОЭМИССИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩАЯ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ОКСИДЕ ЦИНКА

© 2008 г. И. В. Крылова

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

E-mail: krylova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 25.04.2007 г.

С использованием методов экзоэмиссии отрицательных зарядов исследованы электронные явления, сопровождающие процессы адсорбции и дегидрирования метанола на оксиде цинка. Установлено, что послеэмиссия, возбуждаемая с ZnO потоком электронов, подавляется в результате адсорбции паров метанола, проявляющего электронно-акцепторные свойства. При последующем нагревании до температур, близких к температурам начала разложения метанола, интенсивность экзоэмиссии увеличивается, что свидетельствует об участии центров эмиссии ($O^{\delta-}$) в реакции дегидрирования. Предложен возможный механизм разложения метанола с участием поверхностных V_s-дырочных центров ($O^{\delta-}$) оксида цинка.

Метанол является одним из основных реагентов в синтезе промышленно важных продуктов – диметилового эфира, метилформиата, формальдегида, при получении углеводородов (для моторных топлив). Однако механизм его превращения на оксидных катализаторах остается не выясненным, и его продолжают активно исследовать [1–4]. Реакция дегидрирования спиртов привлекает все большее внимание в связи с получением водородсодержащих газовых смесей для топливных элементов. В одной из последних работ [1] исследовано разложение метанола на промышленном катализаторе СНМ-1 состава $CuO/ZnO/Al_2O_3$ с использованием методов ИК-спектроскопии "in situ" и при получении спектрокинетических данных. Предложенные механизмы разложения метанола [1, 2], основанные на регистрации ИК-спектров, не учитывают возможной роли заряженных состояний, в том числе кислорода решетки оксида, в разложении спиртов. Не рассматриваются процессы переноса зарядов в системе катализатор–субстрат. Это в значительной мере обусловлено оказавшейся неправомерной распространенной ранее электронной теорией адсорбции и катализа [5] и противоречивыми экпериментальными данными, касающимися взаимосвязи между каталитической активностью полупроводников и их электронными свойствами.

Спирты разлагаются на оксидах в направлении как дегидрирования, так и дегидратации. Дегидратация спиртов ускоряется кислотными оксидами, в том числе Al_2O_3, алюмосиликатами и др. На оксидах основного (CaO) или полупроводникового характера (ZnO) селективность процесса сдвинута в направлении дегидрирования – образования альдегида (или кетона). Таким образом, по селективности разложения спиртов можно судить о природе активной поверхности катализатора (кислотно-основного или окислительно-восстановительного типа). В последнем случае значительную роль в процессах дегидрирования могут играть заряженные состояния дефектов поверхности катализатора электронного (F_s-центры) или дырочного (V_s-центры) типа.

Экзоэмиссия (ЭЭ) – низкотемпературная (4–700 K) эмиссия электронов и ионов представляет чувствительный метод исследования зарядов на поверхности твердых тел – металлов и оксидов, полупроводников и диэлектриков [6, 7]. Она происходит в результате различных воздействий на них: механической обработки, радиации и электронных потоков ("возбуждения"), технологической обработки материалов, в ходе протекания физико-химических процессов – адсорбции, десорбции, окисления, коррозии, гетерогенно-каталитических и других превращений на поверхности. После прекращения воздействий наблюдается послеэмиссия (ПЭ), затухающая во времени. После спада ПЭ при температуре возбуждения при нагревании в линейном режиме происходит термостимулированная эмиссия (ТСЭ), обнаруживающая ряд максимумов интенсивности, характеризующих "энергетическую" глубину уровней локализации зарядов или энергию активации десорбции заряженных частиц. Токи ЭЭ малы (10^{-17}–10^{-19}А). Интенсивность ее регистрируют в режиме счета импульсов газопроточным счетчиком Гейгера или в вакууме вторично-электронным умножителем (ВЭУ), и это обеспечивает высокую чувствительность методов экзоэмиссии.

В данной работе исследовано влияние адсорбции паров метанола и его последующего разложения на параметры экзоэмиссии (интенсивность

Влияние адсорбции паров метанола на интенсивность послеэмиссии ($I_{ПЭ}$, имп $с^{-1}$) при 20°С, и термостимулированной эмиссии (I_2/I_1) при 130–150°С, вызванных действием ЭБ

Цикл испытаний	$I_{ПЭ}$	I_2/I_1
	Образец I	
1	720	1.4
2	630	1.6
3	680	2.1
	Образец II	
1	600	1
2	350	2.6
3	(13300)	2.15

Примечание. Значение в скобках – интенсивность послеэмиссии после ТВО и адсорбции CH_3OH.

ПЭ, ТСЭ) с поверхности ZnO-полупроводника с электронным типом проводимости, ведущим процесс, в основном, в направлении дегидрирования. В настоящее время установлено, что основную роль в процессах формирования центров экзоэмиссии с оксидов играют заряженные частицы адсорбированного и слабосвязанного поверхностного (низкокоординированного) кислорода $O^{\delta-}$ [6, 7]. При нагревании процессы идут слева направо, при облучении – в обратном направлении

$$\begin{array}{c} \text{нагревание} \longrightarrow \\ O_2(\text{адс.}) \longrightarrow O_2^-(\text{адс.}) \longrightarrow O^-(\text{адс.}) \longrightarrow \\ \longrightarrow O_2^{2-}(\text{адс.}) \longrightarrow O^{2-}(\text{пов.}) \longrightarrow O^{2-}(\text{реш.}), \\ \longleftarrow \text{облучение} \end{array} \quad (1)$$

где индекс адс. – частицы адсорбированного, пов. – поверхностного и реш. – кислорода решетки.

Целью настоящей работы является выяснение возможной роли электронных переходов в системе метанол- оксид цинка в каталитическом разложении спирта, исследование активных центров и механизма дегидрирования с учетом литературных данных и результатов исследования ЭЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ZnO промышленного изготовления марки "для люминесценции" ("ч.д.л.") как в исходном состоянии – длительно хранившийся на воздухе (I), так и обработанный в атмосфере водорода при 400°С (II). Основную часть экспериментов проводили при измерении интенсивности ЭЭ после возбуждения образца действием потока электронов от электронной пушки ($i \sim 2$ мкА, $E =$ $= 1.5$ кэВ, $t = 30$ мин) – электронной бомбардировки (ЭБ). Регистрировали ПЭ и ТСЭ после термовакуумной обработки (ТВО) с возбужденного ЭБ образца. После последующей ТВО, охлаждения и возбуждения ЭБ производили адсорбцию паров спирта при 20, 100, 200 или 300°С, и после вакуумирования измеряли интенсивность ПЭ и ТСЭ. Указанная последовательность экспериментов составляла один цикл испытаний. На данном образце проводили несколько последовательных циклов испытаний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Послеэмиссия при 20°С. Результаты исследования послеэмиссии представлены в таблице. После вакуумирования ZnO и ЭБ при температуре облучения (20°С) наблюдали спадающую во времени ПЭ, начальная интенсивность которой приведена в таблице. При повторном облучении после термовакуумной обработки последующая адсорбция паров спирта (на облученную поверхность) приводила к полному подавлению эмиссионной способности при температуре ~20°С как в первом, так и в последующих циклах испытаний. Предполагают, что адсорбция метанола на ZnO происходит с диссоциацией. В [4] отмечается, что алкильная группа алкоксидных частиц положительно поляризована, и происходит сдвиг электронов к центрам Льюиса (на Al_2O_3). По данным [8] метанол при адсорбции на Al_2O_3, подвергнутой γ-облучению, проявляет электроно-донорные свойства, например:

$$CH_3OH + h \longrightarrow CH_3OH^+,$$

где h – "дырка" (в обобщенном смысле). Для оксида цинка подобные данные отсутствуют. Однако, основываясь на имеющихся данных, можно полагать, что отсутствие ПЭ после адсорбции CH_3OH на облученную поверхность свидетельствует о его взаимодействии с дырочными центрами $O_s^{\delta-}$:

$$CH_3OH + O^-(\text{адс.}) \longrightarrow CH_3OH^+ \cdot O^{2-}(\text{пов.}) \quad (2)$$

и образовании прочно связанных с поверхностью частиц заряженного кислорода, приводящем к отравлению центров ЭЭ (O^-).

Донорный характер адсорбции молекул метанола на ZnO согласуется с данными, приведенными в [9], где показано, что адсорбция CH_3OH сопровождается значительным увеличением поверхностной проводимости оксида цинка. Энергия активации инжекции электронов из спиртов в зону проводимости для метанола и этанола составляет 1.3 эВ.

В другой серии экспериментов с ZnO, прогретом в атмосфере водорода(II), наблюдали то же явление: адсорбция метанола на облученной поверхности приводила к "гашению" ПЭ. Однако, если на поверхность после термовакуумной обработки образца адсорбировать метанол при 20°С и затем об-

лучить потоком электронов, наблюдается весьма интенсивная ПЭ (таблица). В этом случае, по-видимому, вследствие радиационной деструкции адсорбированного спирта образуется большое количество радикалов $CH_3^{\bullet}$ и $OH^{\bullet}$ [8], энергия рекомбинации которых расходуется на выход зарядов, образующихся на поверхности при облучении потоком электронов [10, 11].

Термостимулированная эмиссия. На рис. 1 представлены результаты регистрации ТСЭ с ZnO исходного (I) до (кривая *1*) и после (кривая *2*) адсорбции паров метанола. Исходный оксид цинка, длительно хранившийся в атмосфере воздуха, содержит на поверхности адсорбированные газы, в том числе кислород в виде O_2^-, O^-, CO_2^- и др. [9]. При нагревании до ≈130–150°C происходят валентные превращения кислорода по схеме (1), сопровождающиеся десорбцией кислорода, адсорбированных из атмосферы газов и эмиссией отрицательных зарядов (O_2^-, CO_2^- и др.). При этой же температуре [12] на TiO_2 и других оксидах происходит распад

$$O_2^- \longrightarrow O^- + O(\text{адс.}).$$

В [13] установлено изменение формы сигнала ЭПР при линейном нагреве ZnO, содержащей адсорбированный кислород, при ≈170, 370 и 500°C, которое автор относит к валентным превращениям поверхностного кислорода. По данным термодесорбции [9] при $t < 175$°C кислород присутствует на поверхности в виде ион-радикала O_2^-, десорбирующегося при 185°, а при $t > 225$°C – в виде O^-, который десорбируется при $t \approx 280$°C.

Совпадение температурного положения максимумов интенсивности эмиссии зарядов до и после адсорбции метанола (рис. 1) указывает на одинаковую природу центров ТСЭ с исходного ZnO и центров адсорбции спирта. По нашим данным, это дырочные V_s-центры поверхности ($O^{\delta-}$). В [2] методом ИК-спектроскопии "in situ" исследовали

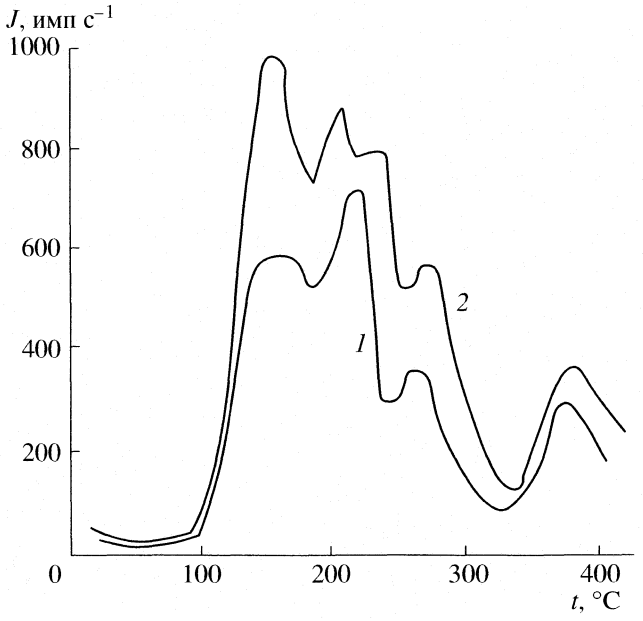


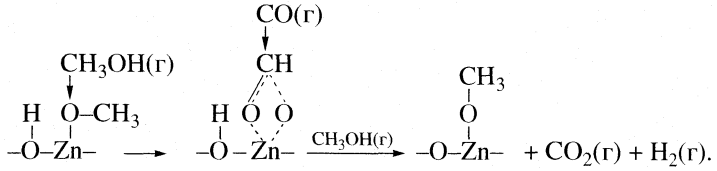
Рис. 1. Термостимулированная эмиссия с поверхности ZnO исходного (*1*) и после адсорбции паров метанола при 20°C (*2*).

разложение CH_3OH, адсорбированного на ZnO. Обнаружены полосы поглощения (ПП), отнесенные к CH_3O(адс.) (ν = 2930, 2850 и 1470 $см^{-1}$) и к HCOO(адс.) (ν = 2870, 1571 и 1367 $см^{-1}$). Таким образом, установлено, что в данных условиях происходит адсорбция метанола с диссоциацией, и разложение начинается при ~200°C. Изучали скорости его элементарных стадий в условиях реакции, что сделало возможным выяснение механизма:

$$CH_3O(\text{адс.}) \xrightarrow{k_1} \text{HCOO и далее HCOO} \xrightarrow{k_2} CO(\text{г}),$$

причем $k_1 \approx k_2$.

Приводится также одна из возможных схем разложения в присутствии метанола в газовой фазе, где основным центром адсорбции и разложения является поверхностный цинк:



Однако автор более ранней работы [3] считает, что в реакции дегидрирования спиртов на поверхности ZnO центром адсорбции, ведущим к реакции, является электроотрицательный атом кислорода. Показано, что после предварительной адсорбции кислорода на ZnO теплота адсорбции спирта и ацетона повышается. При адсорбции спирт ведет себя как донор электронов и адсорбируется, следовательно, на электронно-акцепторных дырочных центрах $O^{\delta-}$. Эта схема в большей степени согласуется с нашими данными по ЭЭ, чем представленная в [2]. Отметим, что исходный ZnO (II), "востановленный" в водороде, где, повидимому, понижено содержание слабосвязанно-

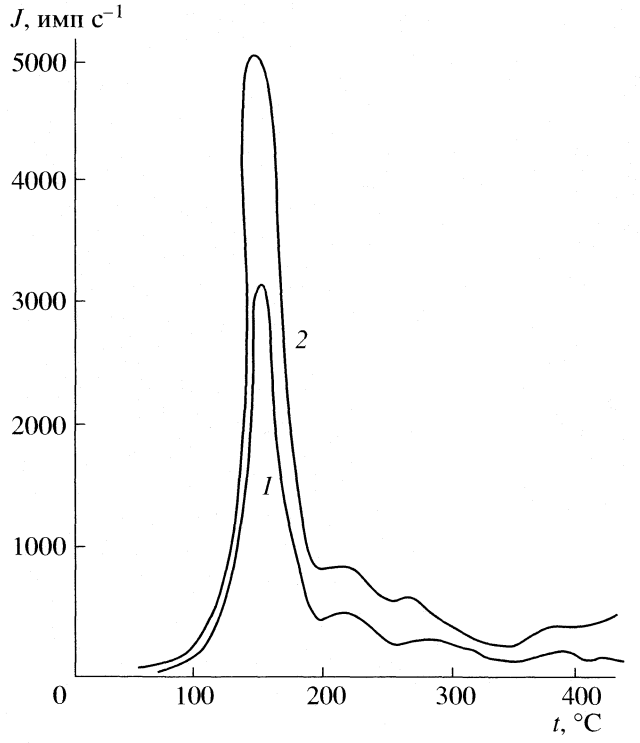


Рис. 2. Термостимулированная эмиссия с поверхности ZnO после термовакуумной обработки и электронной бомбардировки (*1*), последующей ТВО и адсорбции паров метанола на облученную поверхность (*2*).

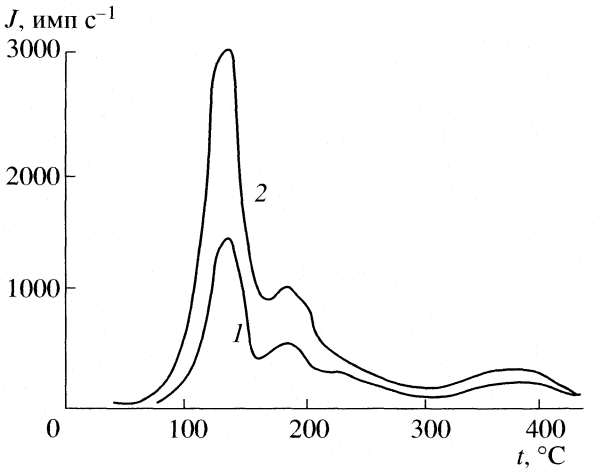


Рис. 3. Термостимулированная эмиссия с поверхности ZnO после термовакуумной обработки, электронной бомбардировки при 20°C (*1*) и адсорбции паров метанола при 100°C (*2*).

го кислорода, не обнаруживает ТСЭ при нагревании в отсутствие метанола (рис. 1, кривая *1* для ZnO).

На рис. 2 приведены результаты регистрации ТСЭ с поверхности ZnO после термовакуумной обработки и ЭБ (кривая *1*). При этом интенсивность основного пика (t_{max} =150°C) увеличилась в ~4 раза, а после адсорбции спирта на облученную поверхность (кривая *2*) – еще в 1.4 раза. (см. таблицу). При 130–150°C на облученных оксидах в соответствии со схемой (1) происходят валентные превращения слабо связанного с поверхностью кислорода:

$$O_2^-(\text{адс.}) \longrightarrow O^-\uparrow + O(\text{адс.}), \quad (3)$$

$$O_2^-(\text{адс.}) \longrightarrow O_2\uparrow + e\uparrow, \quad (4)$$

$$2O^-(\text{пов.}) \longrightarrow O_2^{2-}(\text{пов.}), \quad (5)$$

$$O_2^{2-}(\text{пов.}) \longrightarrow O^{2-}(\text{пов.}) + O(\text{адс.}) \quad \text{и}$$
$$2O(\text{адс.}) \longrightarrow O_2(\text{г})\uparrow \text{ [6, 7, 12]}, \quad (6)$$

O^- – это электронно-акцепторный дырочный центр, O_2^{2-} – двойной дырочный центр. Основной пик ТСЭ (при $t_{max} \approx 150$°C) обусловлен процессом (3). Поскольку молекула CH_3OH при адсорбции на ZnO является донором электронов, ее взаимодействие с центром ТСЭ после распада комплекса (2) при этой температуре можно представить, например, по схеме, приведенной ниже:

$$CH_3OH(\text{адс.}) + 2O^-(\text{пов.}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3OH^+ \cdot O^{2-}(\text{пов.}) + O^-\uparrow, \quad (7)$$

$$CH_3OH(\text{адс.}) + O_2^{2-}(\text{пов.}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3OH^+ \cdot O^-(\text{адс.}) + O^- + e\uparrow. \quad (8)$$

При этом испускаются отрицательные ионы и электроны. Вклад в интенсивность ТСЭ при $t \approx 150$°C, близкой к температуре начала разложения метанола, могут вносить также отрицательно заряженные промежуточные продукты разложения – частицы CH_3O^- и $HCOO^-$ [2]. В работах [10, 11] установлено, что действие электронных потоков как на оксиды-диэлектрики (Al_2O_3, SiO_2), так и на полупроводники (ZnO и др.) приводит к отрицательному заряжению поверхности, максимальный спад заряда происходит при t = 150°C и совпадает с максимумом ТСЭ для этих материалов [11].

В последующих экспериментах адсорбцию метанола производили при температурах 100, 200 и 300°C на ZnO, подвергнутой действию ЭБ при 20°C. После адсорбции при данной температуре образец вакуумировали и нагревали в линейном режиме, регистрируя ТСЭ. На рис. 3 проведены результаты измерения ТСЭ после адсорбции метанола при 100°C. Адсорбция CH_3OH увеличила интенсивность лишь основного пика ТСЭ при 150°C, в остальном вид кривой подобен приведенному на рис. 2.

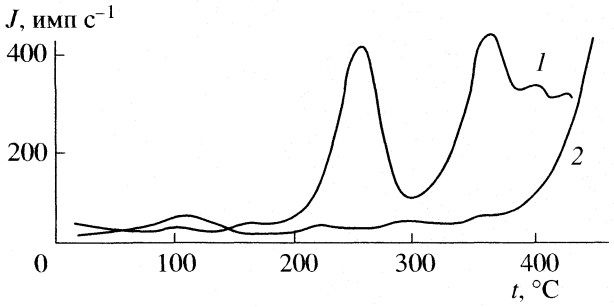


Рис. 4. Термостимулированная эмиссия с поверхности ZnO после термовакуумной обработки, электронной бомбардировки (при 20°C) и адсорбции паров метанола при 200°C (*1*), последующей ТВО, ЭБ (при 20°C) и адсорбции паров метанола при 300°C (*2*).

На рис. 4 приведены результаты регистрации ТСЭ после ТВО и ЭБ при комнатной температуре и адсорбции паров метанола на образце при 200°C (кривая *1*). В этом случае основной пик ТСЭ при 150°C отсутствовал, но наблюдались максимумы ТСЭ при температурах ≈250 и 350°C несколько большей интенсивности, чем на рис. 3 (кривая *2*). Это обусловлено, по-видимому, дополнительным вкладом в ТСЭ отрицательно заряженных продуктов реакции разложения метанола при $t \geq 200$°C [2]. Кривая *2* на рис. 4 представляет результаты регистрации ТСЭ после ТВО, ЭБ оксида цинка при 20°C и адсорбции паров метанола при 300°C. Отсутствие заметных максимумов ТСЭ при 150°C на кривых *1* и *2* рис. 4а в случае адсорбции метанола при 300°C и во всем интервале 20–400°C свидетельствует об отравлении центов ТСЭ продуктами разложения метанола [2]: прочной адсорбцией образующихся CO, CO_2, H_2 на центрах ТСЭ $O^{\delta-}$, присутствующих на поверхности в результате ЭБ оксида цинка. Одновременно появляется нарастающая с температурой ТСЭ при $t >$ 400°C (кривая *2*, рис. 4), отсутствовавшая в предыдущих экспериментах. Этот высокотемпературный "хвост" кривой обусловлен интенсивным разложением продуктов реакции в адсорбционном слое – карбонатов [1], парных OH-групп, связанных водородной связью и др., сопровождающемся эмиссией отрицательных зарядов в виде OH^-, CO_2^- и электронов.

Для образца II (прогретого в атмосфере водорода) после ЭБ интенсивность максимума ТСЭ, расположенного при 115° (рис. 5), составляла ≈1500 имп. $с^{-1}$ и была более чем в 3 раза меньше, чем для исходного ZnO (рис. 2) ввиду пониженного содержания слабосвязанного кислорода. После адсорбции метанола на облученную (ЭБ) поверхность максимум интенсивности ТСЭ был несколько сдвинут в низкотемпературную область, и интенсивность его увеличилась ≈ в 2.6 раза (таблица). Для ZnO, прогретого в токе водорода, в

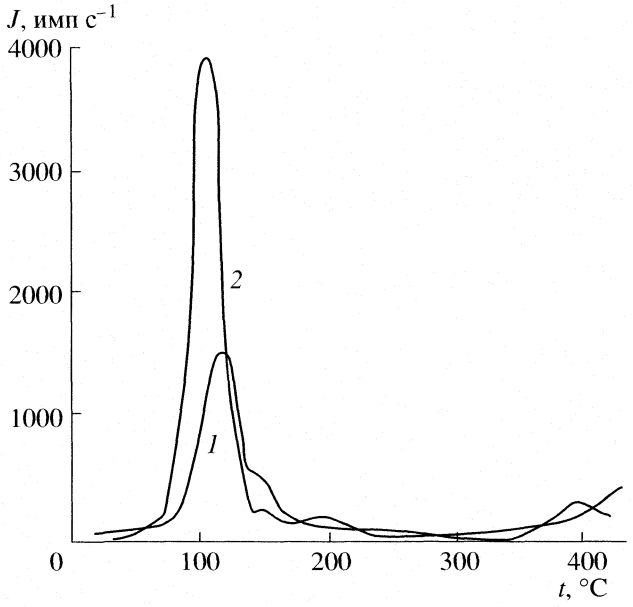


Рис. 5. Термостимулированная эмиссия с поверхности ZnO, обработанного предварительно в атмосфере H_2 (II) после термовакуумной обработки и электронной бомбардировки (*1*) и последующей ТВО и адсорбции метанола на облученную поверхность (*2*).

[14] наблюдали максимум электропроводности при t = 150°C. Распространенная в то время электронная теория адсорбции и катализа [5] не объясняла появление этого максимума. Если ZnO содержит адсорбированный предварительно водород, то при нагревании облученной поверхности до $t >$ 100°C могут происходить процессы:

$$H(\text{адс.}) + O^-(\text{пов.}) \longrightarrow OH^-\uparrow,$$

$$O_2^{2-} + 2H(\text{адс.}) \longrightarrow 2OH^-\uparrow \text{ или}$$

$$O^{2-}(\text{пов.}) + H(\text{адс.}) \longrightarrow OH^- + e\uparrow,$$

которые сопровождаются эмиссией ионов OH^- и электронов.

В таблице приведены результаты, касающиеся анализа данных влияния многократных циклов исследований при адсорбции метанола как на ПЭ, так и на ТСЭ. Из данных таблицы следует, что благодаря восстановительным условиям в ходе многократных циклических испытаний ЭЭ с оксида цинка происходит увеличение вклада адсорбированного метанола в интенсивность ТСЭ (при 130–150°C). Отношение $n = I_2/I_1$, где I_1 – интенсивность ТСЭ облученного образца до адсорбции, I_2 – интенсивность ТСЭ после адсорбции метанола на облученный ZnO, увеличивается по мере восстановления образца от n = 1.4 до n = 2.1. При восстановлении на поверхности возрастает количество как сверхстехиометрического цинка (Zn^+, Zn^0), так и низкокоординированного слабосвязанного с поверхностью кислорода ($O^{\delta-}$). Поскольку

максимум ТСЭ (130–150°С) обусловлен валентными превращениями слабосвязанного кислорода (3), (6), увеличение низкокоординированных частиц кислорода (O^- и др.) и слабосвязанных электронов при восстановлении активирует адсорбцию метанола при комнатной температуре ~20°С (2) и его последующее разложение при нагревании (7), (8).

В случае ZnO, предварительно восстановленного в атмосфере водорода (образец II), высокое значение $n = 2.6$ наблюдается уже во втором цикле измерений. Особое место в серии проведенных испытаний занимает результат экспериментов с II, проведенных в режиме: адсорбция CH_3OH при 20°С, электронная бомбардировка, регистрация ПЭ и ТСЭ. В отличие от результатов всех предыдущих экспериментов, где адсорбция метанола на облученную поверхность оксида цинка приводила к подавлению ПЭ (образец I, таблица и образец II; 1, 2 циклы испытаний), в этом случае наблюдалась высокая интенсивноссть ПЭ (3-ий цикл ипытаний) и отношение I_2/I_1 составило 2.15. При этом суммарная интенсивность эмитированных зарядов (ПЭ + ТСЭ)ΣI составила 15500 имп.$с^{-1}$. В этом случае ЭБ приводит к распаду молекул CH_3OH с образованием большого числа радикалов ($CH_3^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$ и др. [8]), рекомбинация которых дает дополнительную энергию для эмиссии отрицательных зарядов, локализованных на поверхности.

В результате экспериментов, представленных кривыми ТСЭ на рис. 4 и 5, при освещении образца ZnO светом с длиной волны $\lambda = 313$ нм происходило красное или желтое свечение соответственно, тогда как исходный оксид цинка обнаруживал свечение зеленого цвета. В соответствии с [14] ZnO, содержащий адсорбированный кислород, в нашем случае при хранении на воздухе имеет два максимума интенсивности люминесценции: при $\lambda = 3950$ Å (в ультрафиолетовой области, УФО) и $\lambda = 5100$ Å (в видимой области – зеленое свчение). При восстановлении ZnO за счет ТВО или обработки в атмосфере водорода возрастает содержание сверхстехиометрического цинка и увеличивается интенсивность "зеленого" максимума, а свечение в УФО подавляется [14]. Автор [14] отмечает, однако, что люминесценция ZnO и его связь с химической обработкой и наличием дефектов требует дальнейшего исследования. В нашем случае после восстановления в водороде, ТВО, электронной бомбардировки и адсорбции спирта (рис. 5) наблюдалось желтое свечение. В более жестких условиях восстановления – многократного проведения циклических испытаний (ТВО, ЭБ), адсорбции метанола и его разложения при $t \geq 200$°С (рис. 4) – при действии излучения с $\lambda = 313$ нм наблюдалось красное свечение. Сдвиг излучения в длинноволновую – желтую и красную область обусловлено, по нашим данным, жесткими условиями восстановления, в том числе за счет протекания химической реакции разложения метанола в адсорбционном слое с образованием CO и водорода.

В заключение отметим, что при сопоставлении механизмов разложения метанола на оксиде цинка [2, 3] и обсуждаемых в этих работах центров адсорбции реагента, предложенных ранее, с нашими данными, основанными на регистрации отрицательных зарядов, эмитируемых после адсорбции спирта и его разложения в адсорбционном слое, в большей степени согласуются процессы, приведенные в [3]. Однако ни в одной из ранних или последних [2] работ электронные явления в адсорбции и катализе разложения метанола не рассматриваются. Метод термостимулированной экзоэмиссии позволяет идентифицировать центры адсорбции, каталитического разложения метанола и предложить механизм его распада с участием электронных переходов в системе катализатор–субстрат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матышак В.А., Березина Л.А., Корчак В.Н и др.* // Тр. V11 Рос. конф. "Механизмы каталитических реакций". СПб.: 2006. Т. 11. С. 422.
2. *Танабе К.* // Катализаторы и каталитические процессы. Пер. с японского. М.: Мир, 1993. 422 с.
3. *Крылов О.В.* //Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967. 238 с.
4. *Knozinger H.* // Angew. Chem. 1968. B. 17. № 19. S. 778.
5. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М.: Мир, 1969. 308 с.
6. *Крылова И.В.* // Химическая электроника. М.: МГУ, 1993. 160 с.
7. *Крылова И.В.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 7. С. 9.
8. *Жаброва Г.В., Владимирова В.И., Гезалов А.А. и др.* // Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М.: Мир, 1969. С. 346.
9. *Моррисон С.* // Химическая физика поверхности твердых тел. М.: Мир, 1988. 488 с.
10. *Атабаев Б.Г., Беседина Е.А., Караев А.С.* // Поверхность. 1989. № 10. С. 114.
11. *Свитов В.И., Крылова И.В.* // Изв. вузов. Физика. 1981. № 10. С. 114.
12. *Кузнецов В.Н., Крутицкая Т.К.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 472.
13. *Хоригуча Х., Сетапа М., Сансьер К.М., Кван Т.* // Основы предвидения каталитического действия. М.: Наука, 1970.
14. *Моррисон С.* // Катализ. Электронные явления. М. Изд-во иностр. лит., 1958. С. 311.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1721–1728

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.739.2

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В МОРСКОЙ ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ЯМР НА ПРОТОНАХ

© 2008 г. Н. А. Мельниченко

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

E-mail: melnich@geo.dvgu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2006 г.

Показана возможность определения содержания растворенного кислорода (O_2) в дистиллированной воде, морской воде (МВ) и водных растворах электролитов с погрешностью ~2% без предварительной калибровки прибора. Указаны основные причины различных значений коэффициентов релаксационной эффективности у разных авторов. Представлены результаты определений содержания O_2 по скорости протонной спин-решеточной релаксации в МВ и отдельных растворах компонентов, входящих в ее состав, при 25°С в зависимости от ее солености (S) до180‰ включительно. Обнаружены заметные изменения крутизны графика зависимости содержания O_2 от S в области 80–90‰, связанные с достижением границ полной сольватации основных ионов МВ. Объяснены основные причины расхождения значений коэффициентов высаливания кислорода K_C, найденных разными авторами, и показана взаимосвязь растворимости O_2 с характеристиками гидратации ионов. Приведены константы высаливания O_2 для МВ и растворов солей из ее состава, полученные из данных релаксационных измерений. Показано, что заполнение пустот "льдоподобных образований" является основным механизмом растворения O_2 в воде и водных растворах электролитов.

Проблемам, связанным с изучением растворимости кислорода в воде и водных растворах электролитов, посвящено достаточно большое количество работ, перечисленных в обзорах [1–4] и других публикациях, например [5–13], количество которых непрерывно растет. Большой интерес к этим проблемам обусловлен значительной ролью кислорода в протекании многочисленных химических, биохимических, электрохимических и многих других процессов. Особое значение имеет изучение закономерностей растворения O_2 в таком природном объекте, как морская вода (МВ), от содержания кислорода в которой зависит биологическая продуктивность вод Мирового океана. Несмотря на большое количество работ, связанных с изучением растворимости O_2, значения даже для чистой воды (ДВ) при 25°С и атмосферном давлении по различным литературным источникам заметно различаются между собой, что видно из табл. 1. В [1–4] и более поздних публикациях, например [10], отмечено нестрогое соответствие существующих теорий высаливания газов в растворах и экспериментальных данных, большое различие между значениями экспериментальных констант высаливания (констант Сеченова K_C), а также несовпадение данных по растворимости O_2 в водных растворах электролитов, полученных разными методами.

В [4] перечислены основные методы определения концентрации O_2 ($c_к$) в растворах, в том числе и метод ЯМР, большинство из которых требует тщательной калибровки с использованием стандартного усовершенствованного метода Винклера. Погрешность определения $c_к$ импульсным методом ЯМР при относительной погрешности измерения скорости релаксации в 1‰ составляет ~2%. Несмотря на то что эта погрешность превы-

Таблица 1. Концентрация кислорода (мкмоль/дм^3, см^3/дм^3 – значение в скобках) в дистиллированной (ДВ) и морской воде (МВ) при 25°С и атмосферном давлении (по литературным данным)

Вода	[31, 32]	[2]	[3]	[13]	[6]	[7]	[7]*	[9]	[10]
ДВ	257.4 (5.77)	229.8 (5.15)	229.3 (5.14)	230.1 (5.16)	268.7 (5.99)	254.8 (5.71)	258.97 (5.80)	260.63 (5.84)	258.5 (5.79)
МВ	211.0 (4.73)				214.5 (4.91)	211.8 (4.75)		209.5 (4.69)	

Примечание. В ссылке [6] значение $c_к$ вычислено по параметрам эмпирической зависимости; $c_к$ из [7] соответствуют давлению 100 кПа и [7]* – нормальному 101.325 кПа.

шает минимально достижимую в 0.1% и менее [4, 11, 12], у релаксационного метода есть одно важное преимущество – нет необходимости в калибровке установки, поскольку коэффициент релаксационной эффективности может быть достаточно точно рассчитан по известным молекулярным параметрам. Кроме того, метод ЯМР является не разрушающим и не требует отбора части пробы для анализа, а также нет необходимости использования реактивов высокой степени чистоты. Кроме того, в некоторых случаях использование стандартного метода Винклера может быть проблематичным, например, при непосредственном определении содержания кислорода в рассоле морского льда, содержащегося в его порах, в тканях живых организмов и растений и т.д. Малое время, требующееся для определения $c_к$, позволяет проследить за динамикой кислородного обмена на границе раздела вода–воздух в различных условиях [14].

Процессы растворимости кислорода наилучшим образом изучены в дистиллированной и морской воде. Как правило, данные получены для МВ с соленостью до 44‰ при температурах до 40°C и атмосферном давлении. И хотя значения $S > 44$‰ не характерны для МВ в ее естественных условиях, для понимания влияния отдельных солей и всего солевого состава МВ в совокупности на процессы растворения O_2 необходима информация о закономерностях изменения $c_к$ в более широких пределах изменения S, вплоть до границы полной сольватации. Такой подход должен облегчить поиск физически обоснованных зависимостей для расчета содержания O_2 вместо использования громоздких эмпирических соотношений полиномиального вида. В то же время уточнение параметров эмпирических зависимостей возможно не только с помощью повышения точности измерений, но и за счет расширения пределов изменения аргументов.

Следует отметить, что в настоящее время окончательно не выявлен механизм растворения O_2 в растворах. Существуют две основные точки зрения о механизме растворения газов в воде и в водных растворах электролитов: заполнение пустот "льдоподобных образований" и замещение молекул воды в сетке водородных связей молекул воды [1–4, 15, 16]. Возможность растворения газов по второму механизму установлена в результате компьютерных экспериментов [5]. В [17, 18] показано, что растворенный кислород может даже стабилизировать локальную структуру воды.

В настоящей работе представлены результаты изучения зависимостей растворимости O_2 по данным скорости ядерной магнитной релаксации протонов в МВ и дегазированных и недегазированных растворах некоторых ее компонентов от концентрации и солености и на их основе новые сведения о влиянии гидратации на растворимость O_2, а также приведены некоторые аргументы в пользу первого механизма растворения кислорода.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей растворимости O_2 в морской воде, а также отдельных растворах солей из ее состава и нахождение взаимосвязи процессов гидратации основных ионов МВ с закономерностями растворимости O_2 на основе данных релаксационных измерений в расширенном диапазоне изменения солености.

Релаксационная эффективность растворенного в воде кислорода

Определение концентрации O_2 релаксационным методом основано на использовании линейной зависимости между измеряемой скоростью релаксации и концентрацией парамагнитных веществ, к которым относится молекулярный кислород, находящийся в $^3\Sigma$ состоянии. Наиболее точно концентрация O_2 рассчитывается из уравнения, приведенного в [19], которое содержит кроме известных констант единственный параметр, определяемый экспериментально с меньшей точностью. Это коэффициент взаимной диффузии молекул O_2 и H_2O, в качестве которого можно использовать коэффициент самодиффузии молекул H_2O, так как коэффициенты диффузии молекул O_2 и H_2O примерно одинаковы.

Уравнение, связывающее измеряемую разницу скоростей релаксации для дегазированных и недегазированных проб воды с различными физическими константами, может быть записано следующим образом [19]:

$$1/T_1 - 1/T_{10} = K_{рэ}N = \frac{16\pi N\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)}{45dD}\left\{1 - \frac{7}{24}\left(\frac{\omega_S d}{D}\right)^{1/2}\right\}, \quad (1)$$

где T_1 – измеряемое время релаксации, T_{10} – время релаксации воды, не содержащей кислорода, N – количество молекул кислорода в объеме пробы воды; $K_{рэ}$ – коэффициент релаксационной эффективности, γ_I и γ_S – гиромагнитные отношения, протона и электрона соответственно, приведенные в [20], $\hbar$ – постоянная Планка, S – спин неспаренных электронов O_2, равный единице для молекулы O_2, ω_S – частота ларморовской прецессии электронов в единицах круговой частоты, D – среднее значение коэффициента диффузии для молекул O_2 в воде (D_{O_2}) и молекул воды в воде (D_{H_2O}), d – эффективный диаметр молекулы воды, соответствующий расстоянию наибольшего сближения молекул H_2O и O_2, равный 0.287 нм [19].

Значения коэффициентов самодиффузии, соответствующих коэффициентам диффузии воды в температурных пределах от 0 до 100°С, приведены в [21] и [22], а также в других источниках. В то же время приведенные в литературе величины D значительно различаются даже при ~20°С. Наиболее близки значения при 25°С, вычисленные по уравнениям, приведенным в [22] и [23], представленным функцией в виде суммы двух экспонент [22] и формулой Фогель–Фольхера–Таммана [23]. Если использовать средние значения D из [22] и [23], которые при 25°С равны соответственно 2.27×10^{-9} и $2.26 \times \times 10^{-9}$ м^2/с, получаем $K_{рэ} = 4.88 \times \times 10^{-25}$ (молек./м^3)$^{-1}$ с$^{-1}$ на резонансной частоте протонов 13.509 МГц. Литературные значения $K_{рэ}$ при 25°С разбросаны в интервале от 3.32×10^{-25} до $7.44 \times \times 10^{-25}$ (молек./м^3)$^{-1}$ с$^{-1}$ [14, 24–27]. Очевидно, что использование различных коэффициентов релаксационной эффективности приводит к различным значениям $c_к$.

Анализируя условия проведения экспериментов, на основании которых разными авторами получены различные значения $K_{рэ}$, можно сделать вывод о том, что это может быть обусловлено следующими факторами: 1) неточными измерениями T_1 и отсутствием контроля за содержанием O_2, 2) зависимостью кислородного канала релаксации от величины напряженности магнитного поля (H_0), вытекающей из формулы (1) ($\omega_S = \gamma H_0$) и 3) неточным заданием молекулярных параметров в соотношениях, которые используются для расчета $K_{рэ}$, в частности коэффициента $Д$, зависящего от температуры.

Действительно, в [24, 25] значения $K_{рэ}$ вычислены на основании самых первых измерений T_1, приведенных в [28], где $T_1 = 3.6$ с в чистой воде без кислорода при 25°С, что считается завышенным значением, поскольку по более поздним данным максимальная величина T_1 получена равной 3.53 с [29], что согласуется и с результатами наших измерений – 3.524 с (среднее из 200 измерений) [30]. Кроме того, в вышеуказанных работах вычисление $K_{рэ}$ произведено с использованием справочных сведений о содержании кислорода в воде. Между тем оно при отсутствии конвективных потоков воздуха над поверхностью значительно зависит от температуры и атмосферного давления. В том случае, если $c_к$ не является равновесной величиной, то с течением времени она стремится к равновесию, соответствующему внешним условиям, когда выравниваются парциальные давления O_2 в воздухе и в растворе, что отмечалось в [4, 9–11]. Ранее нам удалось экспериментально найти, что константа времени установления равновесной концентрации O_2 при 25°С (декремент установления) составляет ~1.2 ч и увеличивается с понижением температуры по экспоненциальному закону [15].

Используя вышеприведенные вычисленные значения $K_{рэ}$, получаем, что при 25°С величины $c_к$ в дистиллированный воде и морской воде равны 5.79 и 4.78 мл/л соответственно при $\Delta T_1^{-1} = 0.076$ и 0.065 с$^{-1}$. Однако необходимо подчеркнуть, что нахождение значений $K_{рэ}$ при различных температурах и определение по ним $c_к$ релаксационным методом кроме высокоточных определений скорости релаксации при равновесных условиях требует таких же высокоточных сведений о коэффициентах самодиффузии молекул воды, и только при использовании указанных значений D можно получить достаточно точные значения $c_к$. Таким образом, определение $c_к$ по релаксационным измерениям с оптимальным выбором D в ДВ и МВ практически совпадает с более поздними литературными данными [7, 9–12], в том числе и табличными [31, 32]. Это дает основание для уверенного использования релаксационных данных при изучении процессов растворимости O_2 в МВ без калибровки установки. В то же время, возможная систематическая погрешность не окажет существенного влияния на установление общего характера закономерностей растворимости кислорода в ДВ и МВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения T_1 проводились на собранном автором ЯМР-спектрометре, с протонной стабилизацией резонансных условий и усовершенствованным нулевым методом измерений [33]. Погрешность определения T_1 составляла ≈1% ($\alpha = 0.95$). Погрешность установки, стабилизации и измерения температуры не превышала 0.1 K с той же доверительной вероятностью. Обоснование высокой точности измерений времени релаксации и температуры, а также различные варианты технической реализации основных узлов спектрометра приведены там же. Неоднородность температуры вдоль образца устранялась встречным обдувом ампулы теплоносителем (азот и воздух). Удаление растворенных газов осуществлялось по методике, ранее указанной в [34]. Для исключения зависимости полученных результатов от колебаний атмосферного давления измерения T_1 в недегазированных пробах ДВ и МВ производились в запаянных ампулах. Это давало возможность проведения многократных экспериментов. Запаивание производилось в местах тонких перетяжек для исключения нагрева пробы пламенем горелки. Соотношение объема пробы (1 мл) к объему воздуха в ампуле составляло примерно 1: 10, что достаточно для обеспечения равенства парциальных давлений O_2 в воде и в воздухе. Результаты измерений T_1 в запаянных ампулах и после 3.5 ч выдержки проб в свободном контакте с атмосферным воздухом в ампуле в температурных пределах от 5 до 45°С

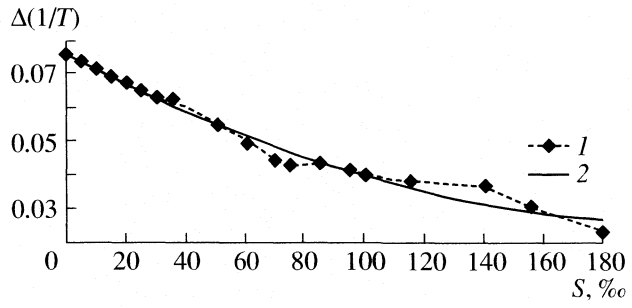


Рис. 1. Зависимости разности скоростей релаксации для дегазированных и недегазированных образцов МВ при 25°С от ее солености; *1* – из релаксационных измерений, *2* – аппроксимирующая кривая, с использованием полинома второй степени.

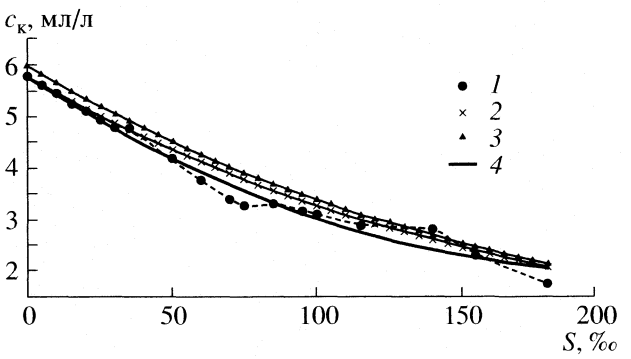


Рис. 2. Зависимости концентрации кислорода в МВ от ее солености при 25°С: *1* – [31, 32], *2* – [6], *3* – [7], *4* – [10].

практически совпадали. Методики определения солености МВ и приготовления проб различной солености приведены в [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены зависимости разностей скоростей релаксации $1/T_1$ для дегазированных и недегазированных образцов МВ в зависимости от ее солености, а на рис. 2 зависимости вычисленных по ним значений $c_к$ от того же аргумента при 25°С. Там же построены кривые аналогичных зависимостей $c_к$, взятых из различных литературных источников, с соответствующей аппроксимацией на область больших значений солености.

Найденные из релаксационных измерений значения $c_к$ в диапазоне солености от 0 до 40‰ свидетельствуют о хорошем согласии с более поздними данными, полученными другими методами [7, 9–11]. На графиках зависимостей $c_к$ от S, как и на графиках времени спин-решоточной релаксации протонов воды от того же аргумента, легко обнаруживаются характерные изменения крутизны наклонов кривых в области 80–90‰. Причины появления перегиба на кривых зависимостей разницы скоростей релаксации от солености, соответствующих аналогичным зависимостям скоростей релаксации для дегазированных и недегазированных образцов МВ, обсуждались в [34]. По-видимому, этими же факторами обусловлены перегибы на графиках зависимостей $c_к$ от S, если учесть, что растворимость O_2 зависит от изменений в структуре раствора. Такой ход кривых можно объяснить с помощью упрощенной модели структуры электролита по Фрэнку и Вину. Действительно, по мере увеличения солености уменьшается объем воды с невозмущенной структурой, и к моменту, когда в растворе полностью исчезают области со структурой чистой воды, начинается конкуренция за их "обладание". Естественно, что условия для растворения молекулярного кислорода при этом значительно изменяются. Как следствие, при $S > 80$‰ меняется угол наклона кривых на графиках. Ввиду того, что зависимости $c_к$ от S из [6, 8, 31, 32], представленные полиномиальными соотношениями, носят монотонный характер, они не отражают существенные изменения в структуре МВ при высоких значениях солености, близких к границам полной сольватации.

На рис. 3 изображены графики зависимости $\ln(c_0/c_к)$ от молярной концентрации морской воды с учетом того, что в 1 кг морской воды с соленостью 35‰ содержится 19.373 г хлора (*1*); молярные концентрации основных солей МВ из рецепта приготовления искусственной МВ по Лайману [16] суммированы (*2*). Полученные коэффициенты высаливания кислорода ($c_к/c_0$) практически совпали с данными, приведенными в [7] для воды с различной соленостью: 10‰ – 0.947 и 0.944; 20‰ – 0.897 и 0.892, 30‰ – 0.845 и 0.842 соответственно. Следует подчеркнуть, что константы высаливания (константы Сеченова K_C) зависят от способа определения суммарной молярной концентрации МВ, которая не является строго определенной для такого многокомпонентного природного раствора, как МВ. Это создает некоторые трудности выражения суммарной моляльной и молярной концентрации, несмотря на то что плотность МВ известна с высокой степенью точности. Если рассчитать молярную концентрацию по ионному составу [16], то она получается примерно в два раза больше. Близость аппроксимирующей зависимости $\ln(c_0/c_к)$ от солености МВ к квадратичной вытекает из того, что аналогичные графики зависимостей от концентрации солей для простых однокомпонентных растворов, приведенные в [10], а также в других публикациях, цитируемых в [10], подчиняются такой же закономерности. В то же время зависимости $\lg c_к$ от концентрации солей для тех же растворов, приведенные в [35], являются практически линейными.

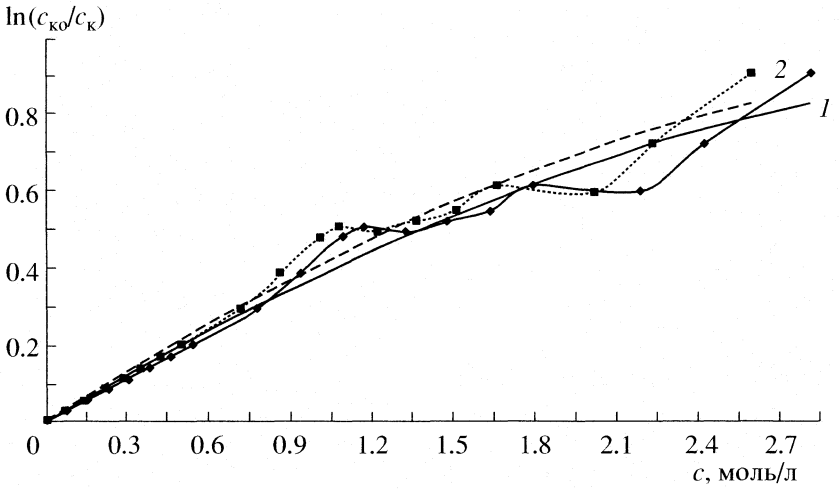


Рис. 3. Зависимости $\ln(c_0/c_к)$ от молярной концентрации МВ. Обозначения в тексте.

Закономерности изменения растворимости кислорода в МВ в зависимости от ее солености нетрудно объяснить, если согласиться с тем, что молекулы кислорода внедряются в пустоты тетраэдических образований или "льдоподобных образований" в единой сетке водородно-связанных молекул воды. На возможность такого внедрения ранее указывалось в [16]. По-видимому, по этой причине крутизна наклона графиков скоростей релаксации от солености при различных температурах, приведенных в [34], для недегазированной МВ при $S \geq 80‰$ больше, чем для дегазированной, так как скорость релаксации протонов воды в присутствии O_2 пропорциональна молекулярной подвижности молекул H_2O и O_2.

Наличие небольших перегибов можно заметить и на аналогичных неслаженных графиках зависимостей $c_к$ от концентрации солей для простых однокомпонентных растворов электролитов, найденных с помощью релаксационных измерений и построенных в координатах уравнения Сеченова (рис. 4). На данном рисунке десятичный логарифм вместо натурального использован специально для сравнения с наибольшим количеством литературных данных. Коэффициент для перевода полученных констант Сеченова в константы, которые определены из наклонов графиков, построенных в координатах натурального логарифма, равен отношению оснований соответствующих логарифмов (2.303).

Отличие графиков на рисунках, представленных в данной работе и в [10], обусловлено тем, что на них отражены начальные участки концентрационных кривых, соответствующие переходу от малых концентраций к умеренным (за исключением KCl). Заметное уменьшение крутизны наклона графиков, подобно графику для KCl, по данным, представленным в [10], наблюдается для хлоридов натрия, магния и кальция при концентрациях более 3 моль/л. Свое отражение нашли и особенности полиномиальной аппроксимации несглаженных экспериментальных данных на разных отрезках изменения аргумента. По этой причине данные, приведенные в данной работе, не противоречат результатам высокоточных измерений Франка Миллеро с соавторами [10]. Из сравнения данных, представленных в данной работе и в [10], можно сделать предположение о том, что влияние знака гидратации ионов на условия растворимости O_2 может проявляться как в изменении наклонов начальных участков графиков от концентрации солей, так и в уменьшении их крутизны при высоких концентрациях, соответствующих концентрированным растворам.

Следует обратить внимание на то, что для хлорида калия, оба иона которого отрицательно гидратированны, данное изменение имеет место при меньшей, чем для других солей, концентрации. Впрочем, хлорид-ионы разных хлоридов, в частности магния, натрия и кальция, а также ионы соли $MgSO_4$ по-разному влияют на наклон графиков, что согласуется с данными, приведенными в [10] и в [36]. Следовательно, растворимость кислорода действительно отражает изменения, происходящие в структуре раствора.

Однако присутствие в растворе ионов с положительной и отрицательной гидратацией приводит только к уменьшению растворимости кислорода, а не к ее увеличению. Это нетрудно объяснить, если согласиться с тем, что основным механизмом растворения O_2 является заполнение пустот связанными водородными связями молекул воды, а не замещение молекул воды в сетке тетраэдрических образований. Известно, что все ионы, независимо от знака гидратации, нарушают сетку водородных связей в структуре воды [16], которая свой-

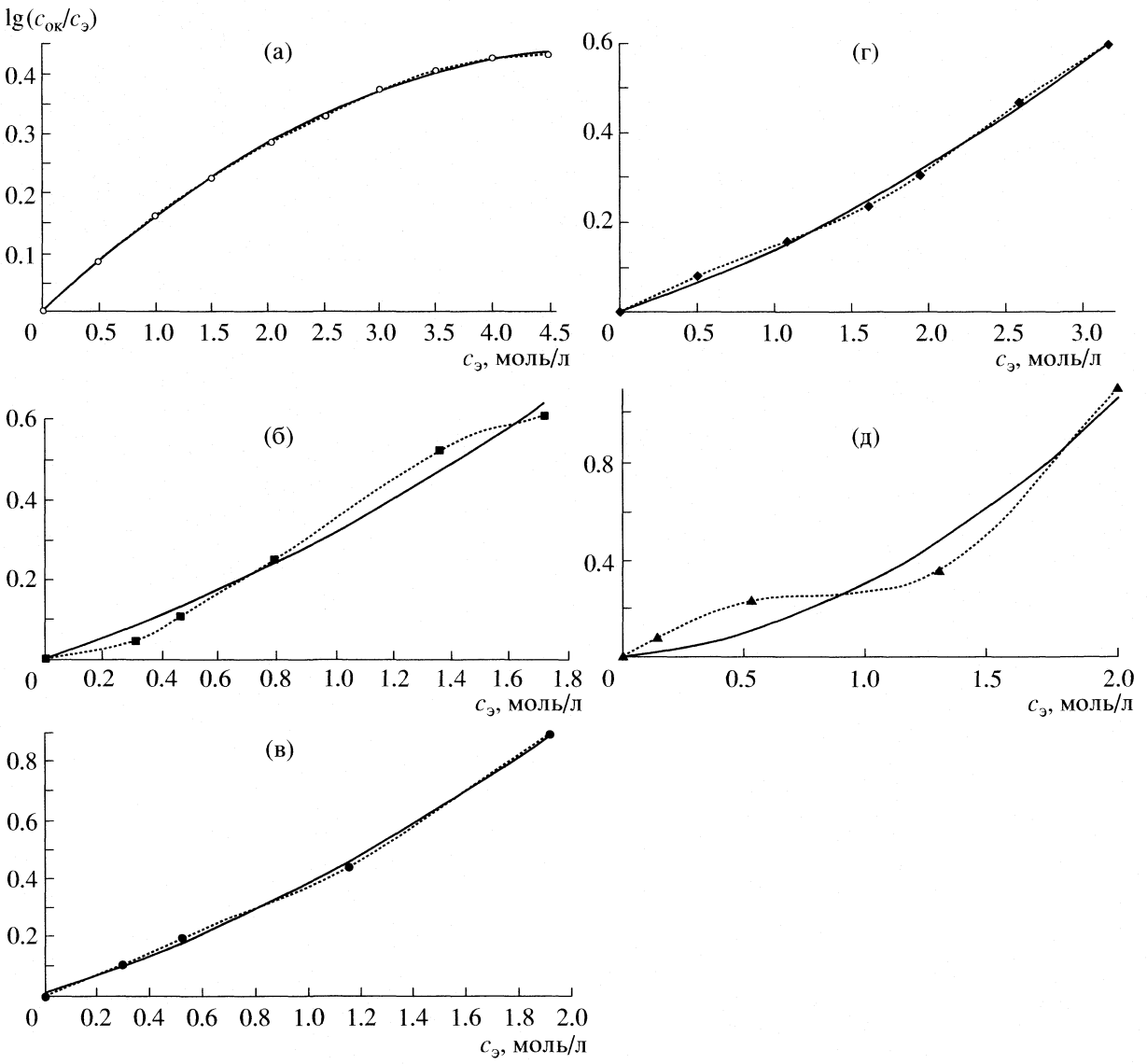


Рис. 4. Зависимости растворимости кислорода в водных растворах электролитов от концентрации солей: KCl (а), $MgCl_2$ (б), $MgSO_4$ (в), NaCl (г), $CaCl_2$ (д) из состава морской воды.

ственна структуре чистой воды, и количество пустот в тетраэдрических образованиях, в которые должны внедряться молекулы O_2, по мере увеличения концентрации раствора, температуры и давления уменьшается, что приводит к снижению растворимости O_2. При этом наличие ионов с отрицательной гидратацией в значительной степени отражается на условиях внедрения O_2.

В табл. 2 приведены значения констант K_C, определенных по наклонам графиков зависимостей, изображенных на рис. 4, непосредственно по экспериментальным точкам, а не по сглаженным значениям. В скобках указаны диапазоны концентраций, для которых они вычислялись. Значения K_C по данным релаксационного метода для большинства исследованных растворов, определенные в одних диапазонах концентраций, примерно совпадают с известными литературными данными, приведенными в [4, 10], в особенности с результатами работы [10], при учете перевода натуральных логарифмов, которые были использованы в указанной работе, в десятичные, применявшиеся в других работах, например [4] и др., с отклонением не более 10%, что соответствует реальной погрешности определения K_C. В то же время слагаемое, соответствующее нулевой степени полинома и величине K_C (по определению) в значительной мере зависит от области концентраций, в которой определены параметры аппроксимирующей зависимости. Этим можно объяснить большое различие значений K_C для одних и тех же растворов по данным разных литературных источников.

Таблица 2. Константы Сеченова для растворов солей по данным релаксационного метода для 25°C и атмосферного давления

Соль	K_C	K_C [40]	K_C [13]	K_C [10]
KCl	0.168 (0–0.5 M), 0.152 (0–1.2 M), 0.124 (0–3 M)	0.129 (0–1.2 M)	0.124 (0–2.976 M)	0.122 (0.113–0.132)
NaCl	0.133 (0–0.5 M), 0.140 (0–1.2 M), 0.173 (0–2.5 M)	0.145 (0–1.2 M)	0.131 (0–4.017 M)	0.128 (0.132–139)
$MgCl_2$	0.213 (0–0.5 M), 0.365 (0–1.64 M)		0.202 (0–2.879 M)	0.208 (0.200–0.201)
$CaCl_2$	0.219 (0–0.5 M), 0.502 (0–2 M)		0.226 (0–4.477 M)	0.224 (0.217)
$MgSO_4$	0.298 (0–0.5 M), 0.444 (0–2 M)		0.280 (0–3.499 M)	0.295 (0.276–0.300)

Примечание. Ссылки [13] и [40] в таблице заимствованы из работы [4].

Как видно из приведенной таблицы, высаливание кислорода основными солями МВ в значительной мере определяется гидратацией ионов и примерно соответствует ряду О.Я. Самойлова. Об этом же могут свидетельствовать и графики зависимостей констант Сеченова от кристаллографических радиусов ионов с большим различием наклонов для однозарядных и многозарядных катионов и однозарядных анионов, приведенные в [10].

Таким образом, результаты изучения растворимости кислорода в водных растворах электролитов и морской воде релаксационным методом могут свидетельствовать в пользу механизма внедрения O_2 в пустоты "льдоподобных" образований в структуре воды. Дополнительным аргументом в пользу "пустотного механизма" растворимости O_2 могут служить и результаты изучения температурных зависимостей растворимости O_2 в ДВ и МВ, приведенные в [37]. Закономерности изменения K_C для различных солей в значительной степени зависят от степени влияния ионов на структуру воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конник Э.И.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1097.
2. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.* // Chem. Rev. 1977. Т. 77. № 2. P. 219.
3. *Battino R., Rettich T.R., Tominaga T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. Т. 12. № 2. P. 163.
4. *Гройсман А.Ш., Хомутов Н.Е.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1217.
5. *Бушуев Ю.Г., Ломыга Н.В., Железняк Н.М.* // Журн. общ. химии. 1994. № 11. С. 1674.
6. *Garcia H.E., Gordon L.I.* // Limnol.Oceanogr. 1992. V. 37 (6). P. 1307.
7. *Gnaiger E.* // Mitochondrial Physiology Network. 2001–2006. V. 6 . № 3. P. 1.
8. *Serwood J.E., Stagniti F., Kokkin M.J, Williams W.D.* // Limnol. Oceanogr. 1991. V. P.235.
9. *Hamme R.S., Emerson S.E.* // Deep-Sea Res. 2004. V. 11. P. 1517.
10. *Millero F. J., Huang F., Graham B.* // J. Sol. Chem. 2003. V. 32. № 6. P. 473.
11. *Emerson S., Stump* S., *Wilbur D., Quay P.* // Marine Chemistry.1999. V. 64. P. 337.
12. *Rasmussen H.N., Rasmussen U.F.* // Analyt. Biochem. 2003. V. 319. P.105.
13. *Benson B.B., Krause D.I., Peterson M.A.* // J. Sol. Chem. 1979. V. 8. № 9. P.662.
14. *Попель А.А.* Магнитно-релаксационный метод анализа веществ. М.: Химия, 1978. 221 с.
15. *Мельниченко Н.А., Чижик В.И.* // Океанология. 1982. Т. 22. № 2. С. 220.
16. *Хорн Р.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с.
17. *Борина А.Ф., Самойлов О.Я.* // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 3. С. 395.
18. *Абросимов В.К., Ефремова Л.С., Иванов Е.В., Панкратов Ю.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 854.
19. *Parker D.S., Harmon J.* // J. Chem. Phys. Letters. 1974. V. 25. № 4. P. 505.
20. *Леше А.* Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 427 с.
21. *Зацепина Г.Н.* Структура и свойства воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 167 с.
22. *Hidman J.S.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 11. P. 4488.
23. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 2006. Т. 4. № 6. С. 5.
24. *Hausser R., Noack E.* // Z. Naturforsh. 1965. B. 20. № 12. S. 1668.
25. *Mirkej M.E.* // Can. J. Chem. 1965.V. 43. № 5. P. 1130.
26. *Вашман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. 236 с.
27. *Емец Б.Г.* // Журн. технич. физики. 2000. Т. 70. Вып. 1. С. 134.
28. *Chiarotti G., Gristiani G., Giulotto L.* // Nuovo Cimento. 1956. V. 1. № 5. P. 863.

29. *Hidman J.S., Svirmickas A., Wood M.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1517.
30. *Мельниченко Н.А., Чижик В.И.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 76.
31. *Weiss R.F.* // Deep-Sea Res. 1970. V. 17. P. 721.
32. Океанографические таблицы. Государственный океанографический институт. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 477 с.
33. *Мельниченко Н.А.* Ядерная магнитная релаксация в морской воде и водных растворах электролитов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2002. 189 с.
34. *Мельниченко Н.А.* // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 509.
35. *Хомутов Н.Е., Конник Э.И.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 3. С. 620.
36. *Clegg S.L., Brimlecomle P.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54 . P. 3315.
37. *Мельниченко Н.А., Колтунов А.М., Выскребенцев А.С., Бажанов А.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 752.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1729–1733

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.31–547.466

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА МЕДИ(II) С β-АЛАНИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2008 г. Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E- mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 14.05.2007 г.

Калориметрическим методом определены теплоты реакций образования комплексов β-аланина с двухзарядным ионом меди. Тепловые эффекты взаимодействия раствора аминокислоты с раствором меди(II) измерены при температурах 288.15, 298.15 и 308.15 K и значениях ионной силы 0.50, 0.75 и 1.00 на фоне KNO_3; также определены теплоты разбавления раствора нитрата меди в растворах фонового электролита для внесения соответствующих поправок. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования. Рассмотрено влияние температуры на тепловые эффекты реакций комплексообразования в системе β-аланин – ионы меди(II). Рассчитаны стандартные энтальпии образования комплексных частиц $CuAla^+$ и $CuAla_2$ в водном растворе.

Исследования в области термодинамики реакций комплексообразования с участием аминокислот в водных растворах немногочисленны. Исключительный интерес представляет изучение комплексообразующей способности данных соединений по отношению к ионам "металлов жизни", которое напрямую связано с решением многих проблем биологии, биохимии, медицины. В сочетании с аминокислотами они работают в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций и "транспорта" различных соединений. Медь является типичным биометаллом, играющим большую роль в ферментативных процессах, явлениях кроветворения.

В литературе имеются данные о константах образования комплексов иона меди(II) с β-аланином [1–8] (табл.1). Анализ работ [1–8] показал, что наиболее вероятными значениями термодинамических констант устойчивости при 298.15 K являются: $\lg\beta_1^\circ = 7.50 \pm 0.03$ и $\lg\beta_2^\circ = 13.21 \pm 0.05$. Для интерпретации результатов калориметрических измерений выбранные значения констант устойчивости комплексов аминокислоты с ионом меди(II) пересчитаны на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в [9]:

$$\lg\beta^c = \lg\beta^\circ - \Delta z^2 A\left(\frac{I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}}\right) + bI, \qquad (1)$$

где β^c и β° – концентрационная и термодинамическая константы устойчивости, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, A – постоянная предельного закона Де-

Таблица 1. Литературные данные по константам устойчивости комплексов меди(II) с β-аланином

Ссылка	I, M	t, °C	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1^\circ$	$\lg\beta_2^\circ$
[1]	0.20 ($NaClO_4$)	25	6.71	12.25	7.26	13.07
[2]	0.50 ($NaClO_4$)	25	6.902	12.317	7.05	12.55
[3]	0.10 ($NaClO_4$)	30	7.10	12.50	7.55	13.17
[4]	0.10 ($NaNO_3$)	20	7.04	12.54	7.49	13.22
[5]	0.10 ($NaClO_4$)	25	7.07	12.68	7.52	13.35
[6]	0.20 ($NaClO_4$)	25	7.69	13.88	8.24	14.70
[7]	0.20 (KCl)	40	6.93	12.15	7.48	12.97
[8]	0.10 (KCl)	20	7.13	12.60	7.58	13.27

Примечание. Значения $\lg\beta_1^\circ$ и $\lg\beta_2^\circ$ пересчитаны в настоящей работе на нулевую ионную силу.

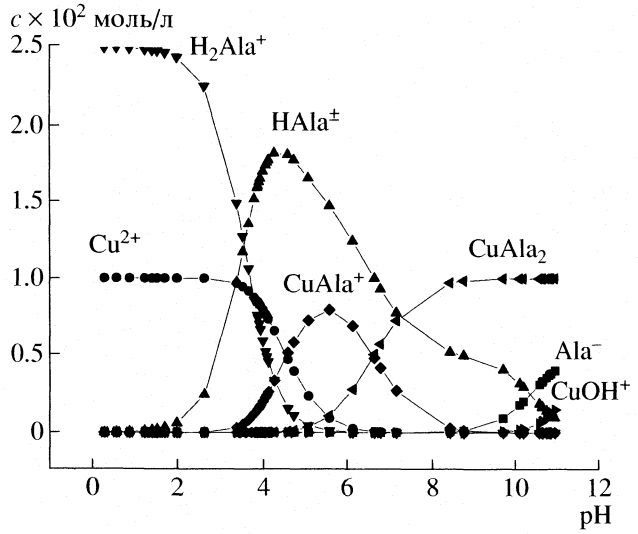


Рис. 1. Диаграмма равновесий в системе медь(II) – β-аланин при 298.15K и значении ионной силы 0.1 M (соотношение металл : лиганд 1:2.5).

бая, равная 0.5107 при 25°C для водных растворов, b – эмпирический коэффициент, I – значение ионной силы раствора.

Работы [7, 10] посвящены определению тепловых эффектов процессов образования комплексов меди(II) с β-аланином в водном растворе. Стак и Скиннер [10] в 1967 году калориметрическим методом определили тепловой эффект реакции образования комплекса состава CuL_2. Исследования проводились при 22°C, в качестве "фонового" электролита использовался KNO_3. Авторы [10] приводят величину $\Delta H_2 = -45.6$ кДж/моль. В 1965 году Шарма, Матхур [7] по результатам потенциометрического титрования оценили тепловые эффекты реакций образования комплексов β-аланина с ионами меди(II). Опыты проводились при температурах 15, 25 и 40°C и ионной силе 0.2 M (на фоне хлорида калия). Авторы приводят следующие данные (кДж/моль): $\Delta H_{\beta 1} = -16.7$ и $\Delta H_{к2} = -25.1 (\Delta H_{\beta 2} = -41.8)$. Результаты, полученные в работах [10] и [11], существенно различаются по величине $\Delta H_{\beta 2}$ (более чем на 5 кДж/моль). Значение теплового эффекта процесса образования однокоординированного комплекса меди(II) с β-аланином на основании термохимических измерений вообще не оценивалось.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение тепловых эффектов комплексообразования β-аланина с ионом меди(II) при температурах 288.15, 298.15 и 308.15 K и значениях ионной силы 0.50, 0.75 и 1.00 (фоновый электролит KNO_3) и расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический β-аланин (βAla) марки "х.ч.", хроматографически гомогенный фирмы "Reanal" (Венгрия) с содержанием основного вещества 99.9% без дальнейшей очистки. KOH приготавливали из реактива марки "х.ч." по обычной методике. Для поддержания заданного значения ионной силы применялся перекристаллизованный из реактива марки "х.ч." нитрат калия. Раствор $Cu(NO_3)_2$ с концентрацией 0.6099 моль/кг раствора готовили из предварительно перекристаллизованного препарата нитрата меди марки "ч.д.а.", концентрация которого устанавливалась иодометрически.

При взаимодействии растворов, содержащих ион меди(II) и β-аланин, в калориметре возможно протекание следующих процессов:

$$Cu^{2+} + Ala^- = CuAla^+, \quad (2)$$

$$Cu^{2+} + 2Ala^- = CuAla_2, \quad (3)$$

$$H^+ + Ala^- = HAla^\pm, \quad (4)$$

$$Cu^{2+} + H_2O = CuOH^+ + H^+, \quad (5)$$

$$H_2O = OH^- + H^+. \quad (6)$$

Расчет равновесного ионного состава растворов для каждого калориметрического опыта проводили с использованием программы RRSU [11] с учетом протекания процессов (2)–(6). На основании результатов расчета строили диаграммы равновесий в системе медь – β-аланин в водном растворе, представляющие собой зависимость равновесных концентраций частиц в растворе от pH (рис. 1) при различных соотношениях металл : лиганд. Они использованы для выбора оптимальных условий термохимических опытов.

Основная цель оптимизации условий калориметрического определения тепловых эффектов образования комплексов – выделение таких областей pH и таких соотношений металл : лиганд, при которых выходы изучаемых соединений были бы максимальными, а доли других процессов – минимальными.

При определении теплот смешения $\Delta_{mix}H$ раствор аминокислоты готовили следующим образом: точную навеску β-аланина количественно переносили в мерную колбу вместимостью 200 мл, калиброванной пипеткой прибавляли рассчитанное количество раствора NaOH для создания заданного значения pH 10 и необходимое количество "фонового" электролита для поддержания соответствующего значения ионной силы раствора. Затем раствор доводили до метки. Величина соотношения металл : лиганд варьировалась от 1:1 до 1: 5.

Точная навеска раствора нитрата меди(II) помещалась в стеклянную ампулу, а приготовленный раствор β-аланина – в калориметрический

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия раствора β-аланина с раствором нитрата меди(II) при различных значениях ионной силы и температуре 298.15 K

$m_{Cu(NO_3)_2}$, г	$c^0_{Cu} \times 10^3$	$c^0_L \times 10^3$	$c^0_H \times 10^3$	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$-\Delta H$
	моль/л			кДж/моль		
			$I = 0.50$			
0.1500	1.8260	1.8256	1.0200	15.190	3.593	11.597
0.1488	1.8117	3.6920	2.1921	25.287		21.694
0.1498	1.8239	9.1120	5.9811	45.263		41.670
			$I = 0.75$			
0.1502	1.8318	1.8156	1.0210	15.945	3.705	12.240
0.1468	1.7904	3.6820	2.1121	25.423		21.718
0.1492	1.8196	9.1080	6.0033	46.671		42.966
			$I = 1.00$			
0.1457	1.774	1.860	1.0200	16.579	3.837	12.742
0.1537	1.871	3.651	2.2924	25.600		21.763
0.1503	1.830	9.154	5.9712	49.488		45.651

стаканчик. При определении тепловых эффектов разведения $\Delta_{dil}H$ раствора нитрата меди(II) калориметрической жидкостью был раствор нитрата калия с соответствующим значением ионной силы.

Опыты проводили при 288.15, 298.15 и 308.15 K и значениях ионной силы 0.50, 0.75 и 1.00 на фоне нитрата калия. Величину pH в начале и в конце калориметрического опыта контролировали pH-метром 340; близкое совпадение экспериментальной и рассчитанной величины pH (±0.10–0.15 ед. pH) свидетельствовало о корректности интерпретации результатов калориметрических измерений. Экспериментальные данные по теплотам смешения и разведения приведены в табл. 2; погрешности величин $\Delta_{mix}H$ и $\Delta_{dil}H$ оценивались как стандартное отклонение среднего результата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты реакций образования комплексов состава $CuAla^+$ и $CuAla_2$ рассчитывались решением системы двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\alpha_1[CuAla^+]\Delta_{comp}H(CuAla^+) + \alpha_1[CuAla_2]\Delta_{comp}H(CuAla_2) + \alpha_1[HL]\Delta_{dis}H + \alpha[OH^-]\Delta H_w = \Delta_{mix}H_1 - \Delta_{dil}H_1, \quad (7)$$

$$\alpha_2[CuAla^+]\Delta_{comp}H(CuAla^+) + \alpha_2[CuAla_2]\Delta_{comp}H(CuAla_2) + \alpha_2[HL]\Delta_{dis}H + \alpha[OH^-]\Delta H_w = \Delta_{mix}H_2 - \Delta_{dil}H_2, \quad (8)$$

соответствующих двум различным соотношениям M:L (экспериментально найденные тепловые эффекты смешения и разведения обозначены разными нижними индексами для соответствующего соотношения M:L). Здесь $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора β-аланина с нитратом меди(II) при соотношении металл : лиганд 1:1, 1:2 или 1:5; $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект (кДж/моль) разведения раствора нитрата меди(II) в растворе фонового электролита; $\Delta_{comp}H(CuAla^+)$ и $\Delta_{comp}H(CuAla_2)$ – тепловые эффекты реакций образования комплексов $CuAla^+$ и $CuAla_2$ соответственно; $\Delta_{dis}H$ – тепловой эффект диссоциации аминокислоты; ΔH_w – тепловой эффект образования воды.

Рассчитанные значения тепловых эффектов процессов образования комплексов β-аланина в водном растворе при значениях ионной силы 0.50, 0.75 и 1.00 (KNO_3) и температурах 288.15, 298.15 и 308.15 K приведены в табл. 3.

Стандартные тепловые эффекты реакций образования β-аланинатных комплексов меди(II) найдены графической экстраполяцией полученных величин к нулевой ионной силе раствора по уравнению [12]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (9)$$

где ΔH – тепловой эффект (кДж/моль) при фиксированном значении ионной силы, ΔH° – стандартное изменение энтальпии в соответствующем процессе (кДж/моль), ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитываемая теоретически, b – эмпирический коэффициент, I – значение ионной силы раствора.

На рис. 2, 3 представлена графическая экстраполяция тепловых эффектов процессов образо-

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций (2) и (3) комплексообразования иона меди(II) с β-аланином при различных значениях ионной силы и температуры

I	$\lg\beta_n$	$-\Delta_{comp}G$, кДж/моль	$-\Delta_{comp}H$, кДж/моль	$\Delta_{comp}S$, Дж/(моль K)
		(2) при 288.15 K		
0.00	7.55 ± 0.08	43.11 ± 0.44	30.27 ± 0.14	44.7 ± 1.6
0.50	6.91 ± 0.08	39.48 ± 0.44	32.78 ± 0.14	23.3 ± 1.2
0.75	6.90 ± 0.08	39.40 ± 0.44	33.50 ± 0.09	20.5 ± 1.6
1.00	6.87 ± 0.08	39.22 ± 0.44	34.79 ± 0.20	15.4 ± 1.7
		(3) при 288.15 K		
0.00	13.34 ± 0.09	76.17 ± 0.50	49.99 ± 0.13	90.9 ± 1.8
0.50	12.38 ± 0.09	70.69 ± 0.50	52.50 ± 0.06	63.1 ± 1.8
0.75	12.34 ± 0.09	70.45 ± 0.50	53.63 ± 0.13	58.4 ± 1.8
1.00	12.31 ± 0.09	70.29 ± 0.50	54.59 ± 0.19	54.5 ± 1.9
		(2) при 298.15 K		
0.00	7.50 ± 0.08	42.85 ± 0.46	23.72 ± 0.11	57.9 ± 1.6
0.50	6.86 ± 0.08	39.17 ± 0.46	26.94 ± 0.10	34.9 ± 1.6
0.75	6.83 ± 0.08	35.40 ± 0.46	28.94 ± 0.10	27.7 ± 1.6
1.00	6.82 ± 0.08	31.52 ± 0.46	30.25 ± 0.13	23.1 ± 1.6
		(3) при 298.15 K		
0.00	13.21 ± 0.09	76.36 ± 0.51	44.28 ± 0.07	97.5 ± 1.7
0.50	12.25 ± 0.09	69.95 ± 0.51	47.74 ± 0.11	67.6 ± 1.8
0.75	12.21 ± 0.09	69.29 ± 0.51	49.04 ± 0.06	62.5 ± 1.7
1.00	12.18 ± 0.09	58.41 ± 0.51	51.34 ± 0.05	54.2 ± 1.7
		(2) при 308.15 K		
0.00	7.43 ± 0.08	38.43 ± 0.47	19.64 ± 0.10	61.0 ± 1.6
0.50	6.79 ± 0.08	35.10 ± 0.47	21.92 ± 0.16	44.8 ± 1.6
0.75	6.76 ± 0.08	34.94 ± 0.47	22.74 ± 0.09	39.6 ± 1.6
1.00	6.75 ± 0.08	34.90 ± 0.47	23.82 ± 0.04	36.0 ± 1.5
		(3) при 308.15 K		
0.00	13.18 ± 0.09	68.14 ± 0.53	36.13 ± 0.17	103.9 ± 1.8
0.50	12.22 ± 0.09	63.17 ± 0.53	42.42 ± 0.19	67.3 ± 1.8
0.75	12.19 ± 0.09	63.02 ± 0.53	44.80 ± 0.21	59.1 ± 1.9
1.00	12.15 ± 0.09	62.82 ± 0.53	46.95 ± 0.11	51.5 ± 1.8

вания комплексов меди(II) с β-аланинат-ионом по уравнению (9). Точки удовлетворительно укладываются на прямые и отрезки, отсекаемые на оси ординат, соответствуют стандартным энтальпиям реакций образования комплексов меди(II) с β-аланином. Оптимальные положения прямых найдены по методу наименьших квадратов.

Из рис. 2 и 3 видно, что с увеличением концентрации фонового электролита экзотермичность процессов образования комплексов β-аланина с медью(II) возрастает. В противоположность этому, с ростом температуры тепловые эффекты реакций комплексообразования уменьшаются по абсолютной величине. Энтальпии реакций образования комплексов состава $CuAla^+$ и $CuAla_2$ при 288.15, 298.15 и 308.15 K в широком интервале концентраций "фонового электролита" и в стандартном растворе получены в настоящей работе впервые (табл. 3).

Отметим, что нам известна всего лишь одна работа, посвященная изучению термодинамики процессов комплексообразования в растворах β-аланина с ионами меди(II) калориметрическим методом. В этой работе Стак и Скиннер [10] измерили тепловой эффект образования лишь двукоординированного комплекса при $I = 0.1$ и температуре 295.15 K, равный 45.6 кДж/моль.

Наши данные позволяют оценить тепловой эффект процесса образования комплекса $CuAla_2$ при тех же условиях. Эта величина $\Delta H_{\beta 2} = -44.95 \pm \pm 0.58$ кДж/моль в пределах погрешности определения совпадает со значением, приведенным Стаком и Скиннером [10], что подтверждает надежность полученных нами экспериментальных данных.

Величина теплового эффекта реакции образования комплекса $CuAla^+$ на основании термохимических измерений при фиксированных значениях ионной силы найдена нами впервые; также впервые получены значения $\Delta H_{\beta 1}$ в стандартном состоянии и при температурах 288.15, 298.15 и 308.15 K.

Определенные нами тепловые эффекты реакций комплексообразования ионов меди(II) с β-аланином, величина $\Delta_f H°$ (Cu^{2+}, р-р, H_2O, 298.15 K) = = 66.912 ± 1.42 кДж/моль, взятая из работы [13], и значение $\Delta_f H°$ (Ala^-, р-р, H_2O, 298.15 K) = –255.21 ± ± 1.5 кДж/моль [14] позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексов изучаемой аминокислоты с ионами меди(II).

Вычисления проводились по уравнению вида:

$$\Delta_f H°(CuAla_n^{2-n}, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ \text{K}) = \Delta_f H°(Cu^{2+}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \text{K}) +$$

$$+ n\Delta_f H°(Ala^-, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ \text{K}) + \Delta H^\circ_{\beta n}(298.15\ \text{K}),$$

где $\Delta H^\circ_{\beta n}$ (298.15K) – тепловые эффекты процессов комплексообразования ионов меди(II) с β-аланином; n – координационное число.

Подставляя численные значения в уравнение (10), получим:

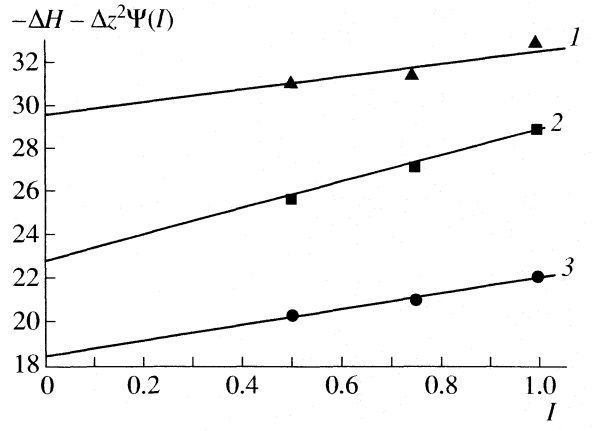


Рис. 2. Графическое определение стандартных энтальпий образования комплекса $CuAla^+$ при различных температурах: 288.15 (*1*), 298.15 (*2*) и 308.15 K (*3*).

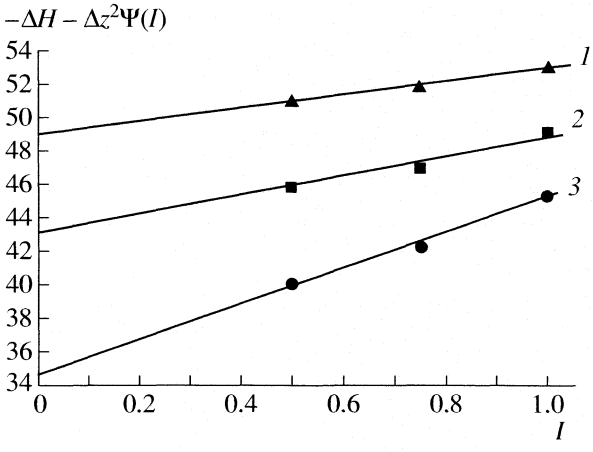


Рис. 3. Графическое определение стандартных энтальпий образования комплекса $CuAla_2$ при различных температурах. Обозначения см. рис. 2.

$\Delta_f H°(CuAla^+, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ K) = \Delta_f H°(Cu^{2+}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) + \Delta_f H°(Ala^-, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) + \Delta H°_{\beta 1}(298.15\ K)$; $\Delta_f H°(CuAla^+, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ K) = 66.91 - 255.21 - 23.72 = -212.02 \pm 1.73$ кДж/моль, $\Delta_f H°(CuAla_2, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ K) = \Delta_f H°(Cu^{2+}, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) + 2\Delta_f H°(Ala^-, \text{р-р}, H_2O, 298.15\ K) + \Delta H°_{\beta 2}(298.15K)$, $\Delta_f H°(CuAla_2, \text{р-р}, H_2O, \text{гип. недис.}, 298.15\ K) = 66.91 - 2 \times 255.21 - 44.28 = -487.79 \pm 1.73$ кДж/моль.

Величины стандартных энтальпий образования моно- и дикоординированных комплексов меди(II) с β-аланином состава $CuAla^+$ и $CuAla_2$ в водном растворе получены в настоящей работе впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ullah M., Bhattacharya P.* // Indian J. Chem. 1990. V. 29A. P. 150.
2. *Gaizer F., Gondos G., Gera L.* // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 1149.
3. *Arbad B., Shelke D., Jahagirdar D.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 46. P. 17.
4. *Латош Н.И., Ермакова М.И., Шихова Н.А.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 49. С. 1913.
5. *Leach B., Leussing D.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3377.
6. *Chidambaran M., Bhattacharya P.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1986. V. 5. P. 1149.
7. *Sharma V., Mathur H., Kilkarni P.* // Indian J. Chem. 1965. V. 3. P. 475.
8. *Irving H., Rossotti H.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 3494.
9. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
10. *Stack W., Skinner H.* // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1136.
11. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский В.Е.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. *Васильев В.П., Ясинский Ф.Н.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 579.
13. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1978.
14. *Платонычева О.В.* Термодинамика протолитических равновесий и реакций комплексообразования иона никеля (II) с α- и β-аланином, D,L-триптофаном, β-фенил-α-аланином в водном растворе: Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 123 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1734–1737

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.72:541.8

РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА И ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ЕГО СМЕСЯХ С ВОДОЙ

© 2008 г. Ф. А. Бурюкин, В. П. Твердохлебов, В. А. Федоров, Е. В. Тетенкова, А. В. Федорова, О. О. Азанова

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: chem@sibstu.kts.ru

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

Определена растворимость ацетилферроцена и диацетилферроцена в смесях воды с диметилсульфоксидом в зависимости от температуры и мольной доли органического компонента. Оценены и проанализированы изменения термодинамических функций при переходе ферроцена, ацетилферроцена и диацетилферроцена из воды в смешанный растворитель.

Снижение интенсивности воздействия техногенных факторов на окружающую среду является во всем мире приоритетной задачей новых технологий. В связи с этим повышаются требования к присадкам, улучшающим антидетонационные свойства. Этот факт предопределил необходимость изучения физико-химических свойств ферроцена и ряда его производных, применяемых, прежде всего, в качестве нетоксичных антидетонаторов. Одной из основных характеристик химического соединения является его растворимость в различных растворителях.

В продолжение комплекса исследований [1–3], направленных на определение политермической растворимости ферроцена и его производных в смешанных растворителях (СР), а также на изучение термодинамических параметров этого процесса с учетом особенностей растворителя при изменении его состава, в данной работе изучена растворимость ацетилферроцена (АФ) и диацетилферроцена (ДАФ) в смешанном водно-диметилсульфоксидном растворителе (H_2O–ДМСО) различного состава в диапазоне температур от 15 до 45°С.

Выбор этих соединений связан также с тем, что с теоретической точки зрения представляет интерес сопоставление свойств ферроцена, молекула которого гидрофобна, со свойствами АФ и ДАФ, карбонильные группы которых могут вовлекаться в систему водородных связей смешанного растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения растворимости, синтез и подготовка используемых соединений и растворителей приведены в предыдущих работах [1, 2]. АФ и ДАФ получали по методике [4]. Их идентификацию проводили по температурам плавления, которые составили 85–86°С для АФ и 129–130°С для ДАФ, а также по спектрам поглощения в воде. Экспериментальные данные по растворимости АФ и ДАФ в чистом ДМСО и в смесях с водой представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью проверки найденных значений растворимости построены корреляционные зависимости согласно уравнению:

$$\lg S_{t+10} = b(t) + a(t)\lg S_t \qquad (1)$$

В табл. 2 представлены параметры этих линейных функций. Там же приведены значения коэффициентов линейной регрессии (R). Близость значений R к единице еще раз подтверждает надежность полученных значений растворимости (S); величины дисперсий не выходили за пределы погрешностей опытных данных.

Зависимость растворимости АФ и ДАФ в смесях воды с ДМСО ($\lg S$, S в моль/л) при исследованных температурах в зависимости от состава СР можно представить в виде полиномов третьей или четвертой степени:

$$\lg S = a + bW + cW^2 + dW^3 + eW^4, \qquad (2)$$

где W – массовая доля органического компонента.

Параметры этих зависимостей приведены в табл. 3.

Повышение растворимости при переходе от Fec к АФ и ДАФ во всей области составов связано с введением в гидрофобную молекулу Fec полярной ацетильной группы [5]. Это приводит к усилению взаимодействий растворенное вещество – растворитель. В то же время, сопоставляя растворимость АФ и ДАФ, следует отметить более высокую растворимость АФ в сравнении с ДАФ.

Таблица 1. Растворимость (S, моль/л) и термодинамические функции растворения АФ и ДАФ в смесях вода–ДМСО при различных температурах и концентрациях ДМСО (c)

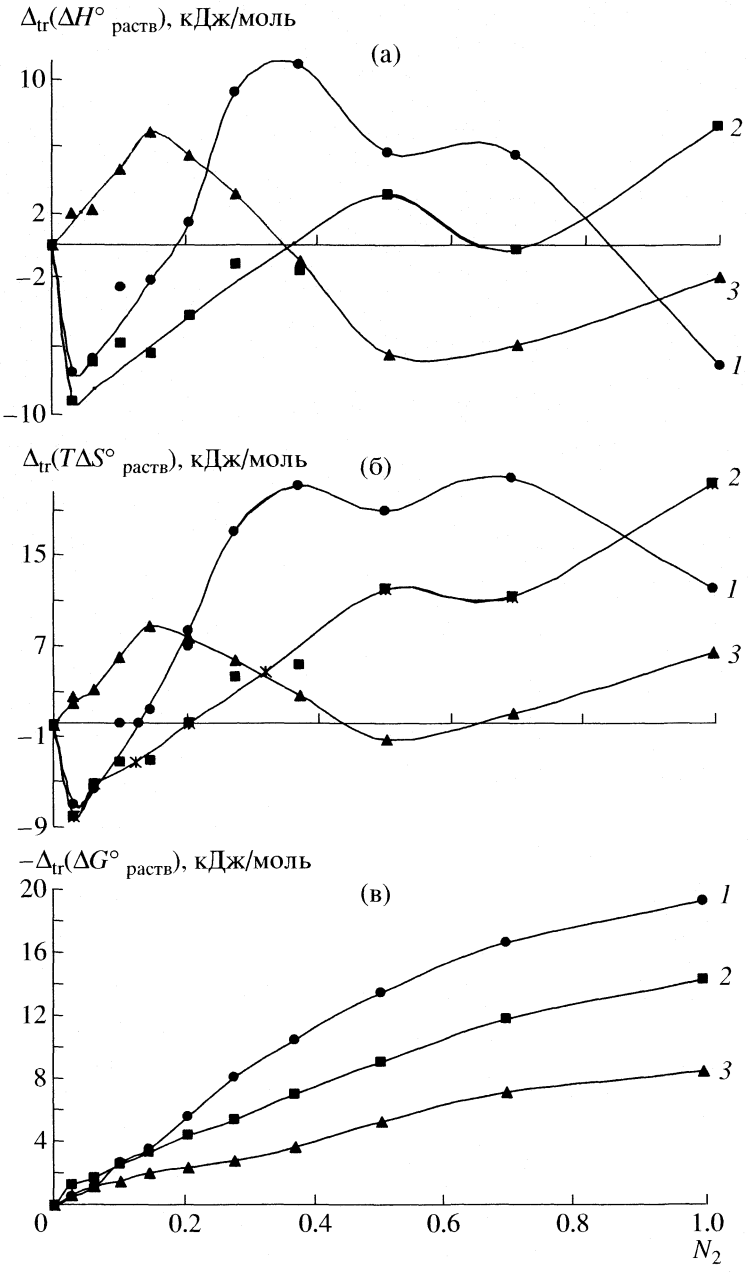
c, мол. доли	c, мас. %	$-\lg S$ (±0.01–0.02)				$\Delta H^\circ_{\text{раств}}$, кДж/моль	$T\Delta S^\circ_{\text{раств}}$, Дж/(моль K)
		15°C	25°C	35°C	45°C		
АФ–H_2O–ДМСО							
0.000	0	2.44	2.32	2.01	1.93	32.3	19.1
0.027	10.9	2.20	2.09	1.92	1.82	23.0	11.1
0.059	21.5	2.11	2.01	1.85	1.68	25.4	13.9
0.098	32.0	1.97	1.87	1.73	1.51	26.5	15.9
0.144	42.2	1.83	1.73	1.60	1.38	25.8	15.9
0.202	52.3	1.66	1.55	1.38	1.18	28.2	19.3
0.275	62.2	1.45	1.37	1.19	0.914	31.2	23.3
0.371	71.9	1.12	1.09	0.947	0.577	30.7	24.5
0.503	81.4	0.815	0.737	0.579	0.191	35.3	31.1
0.695	90.8	0.304	0.267	0.140	–0.268	31.9	30.4
1	100.0	–	–0.176	–0.306	–0.611	39.3	40.3
ДАФ–H_2O–ДМСО							
0.000	0	2.50	2.29	2.14	1.91	33.7	20.6
0.027	10.9	2.39	2.17	2.00	1.77	35.6	23.2
0.059	21.5	2.31	2.09	1.91	1.69	35.8	23.9
0.098	32.0	2.25	2.02	1.79	1.60	38.3	26.8
0.144	42.2	2.16	1.94	1.70	1.47	40.5	29.5
0.202	52.3	2.08	1.87	1.65	1.41	39.1	28.4
0.275	62.2	1.95	1.80	1.56	1.33	36.7	26.5
0.371	71.9	1.83	1.65	1.38	1.13	41.5	32.1
0.503	81.4	1.44	1.37	1.21	0.975	27.1	19.3
0.695	90.8	1.07	1.05	0.846	0.609	27.6	21.6
1	100.0	–	0.821	0.618	0.473	31.6	26.9

Таблица 2. Параметры уравнений $\lg S_{t+10} = b(t) + a(t)\lg S_t$ для процесса растворения АФ и ДАФ в смесях воды с ДМСО

t, °C	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	R
АФ–H_2O–ДМСО			
15	0.962 ± 0.008	0.026 ± 0.014	0.999
25	0.965 ± 0.018	0.117 ± 0.029	0.997
35	1.018 ± 0.027	0.383 ± 0.038	0.994
ДАФ–H_2O–ДМСО			
15	0.942 ± 0.017	0.141 ± 0.023	0.996
25	1.012 ± 0.025	0.227 ± 0.028	0.995
35	0.975 ± 0.011	0.182 ± 0.009	0.997

Таблица 3. Коэффициенты полиномиальных зависимостей $\lg S$ от концентрации ДМСО (мас. %)

t, °C	$-a$	b	$-c$	d	e	$S^2 \times 10^4$
АФ–H_2O–ДМСО						
15	2.43	2.06	3.06	3.71	–	6.82
25	2.30	1.78	2.23	2.96	–	7.90
35	2.01	0.783	0.277	1.82	–	4.43
45	1.92	0.828	0.696	1.06	–	0.18
ДАФ–H_2O–ДМСО						
15	2.50	0.962	0.185	–2.01	3.27	0.101
25	2.30	1.80	4.89	6.74	–2.15	7.34
35	2.15	1.64	2.63	2.55	–	0.14
45	1.90	1.28	1.54	1.74	–	8.32



Изменение термодинамических функций (а – $\Delta_{tr}(\Delta H^\circ_{раств})$, б – $\Delta_{tr}(T\Delta S^\circ_{раств})$, в – $\Delta_{tr}(\Delta G^\circ_{раств})$) при переносе Fec (*1*), АФ (*2*) и ДАФ (*3*) из воды в СР.

По-видимому, это связано с действием размерного фактора.

В соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$\partial \ln S/\partial(1/T) = -\Delta H^\circ(T)/R \qquad (3)$$

увеличение растворимости АФ и ДАФ с ростом температуры свидетельствует об эндотермичном характере процессов растворения обоих производных. По температурной зависимости $\lg S$ оценены величины $\Delta H^\circ_{раств}$. Зависимости $\lg S - 1/T$ практически линейны, что свидетельствует о независимости $\Delta H^\circ_{раств}$ от температуры и, следовательно, равенстве $\Delta C_{раств}$ нулю. Вычисленные значения $\Delta H^\circ_{раств}$ и величины $T\Delta S^\circ_{раств}$ приведены в табл. 1, погрешность расчетов составила 1.5–2 кДж/моль. Таким образом, установлено, что процессы растворения АФ и ДАФ во всей области составов СР сопровождаются положительными изменениями энтальпии и энтропии.

Нами рассчитаны изменения термодинамических функций при переносе АФ и ДАФ из воды в

СР конкретного состава. Полученные результаты вместе с данными для Fec [1] представлены на рисунке 1. Величина $\Delta_{tr}(\Delta G^{\circ}_{раств})$ монотонно уменьшается с увеличением мольной доли (N_2) ДМСО, что соответствует росту растворимости. В наибольшей степени это наблюдается для Fec (далее АФ и ДАФ).

В отличие от $\Delta_{tr}(\Delta G^{\circ}_{раств})$ изменения $\Delta_{tr}(\Delta H^{\circ}_{раств})$ и $\Delta_{tr}(T\Delta S^{\circ}_{раств})$ с ростом N_2 имеют экстремальный характер. Обращает на себя внимание сходный характер изменения $\Delta_{tr}(\Delta H^{\circ}_{раств})$ и $\Delta_{tr}(T\Delta S^{\circ}_{раств})$ для Fec и АФ. При $N_2 \sim 0.05$ наблюдается минимум в значениях $\Delta_{tr}(\Delta H^{\circ}_{раств})$, $\Delta_{tr}(T\Delta S^{\circ}_{раств})$ для обоих соединений, что обычно связывают со стабилизацией структуры воды под действием относительно малых добавок органического компонента СР, в данном случае ДМСО. Значения максимума для Fec и АФ находятся при $N_2 \sim 0.35$ и 0.5, что связано, по-видимому, с переходом от области структур, определяемой структурой воды, к области, где процесс растворения определяется уже структурой ДМСО (или переходной области).

В то же время изменения $\Delta_{tr}(\Delta H^{\circ}_{раств})$, $\Delta_{tr}(T\Delta S^{\circ}_{раств})$ с составом растворителя для ДАФ имеют другой характер. Наблюдается максимум в значениях $\Delta H^{\circ}_{раств}$, $T\Delta S^{\circ}_{раств}$ при $N_2 \sim 0.15$. Выше 0.4 мол. доли переход ДАФ в СР становится экзотермическим процессом с небольшим изменением энтропийного фактора. Это связано с появлением второй ацетильной группы во втором циклопентадиенильном кольце Fec, что резко затрудняет размещение ДАФ в полостях воды в области концентрации СР, определяемой структурой воды. При $N_2 > 0.4$ с нарастающим преобладанием структуры ДМСО, наличие двух ацетильных групп обеспечивает встраивание молекул ДАФ в цепочечные или даже циклические структуры ассоциатов, образующихся в этой области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Твердохлебов В.П., Федоров В.А., Бурюкин Ф.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 4. С. 24.
2. *Твердохлебов В.П., Федоров В.А., Бурюкин Ф.А.* // Там же. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 38.
3. *Бурюкин Ф.А., Твердохлебов В.П., Федорова А.В.* // Там же. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 5.
4. *Перевалова А.Н., Решетова М.Д., Грандберг К.И.* Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 541 с.
5. *Фабинский П.В.* // Тез. докл. VIII Междунар. конф. по химии растворов. Иваново, 2001. С. 286.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1738–1743

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.3:544.355–128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА–ФОРМАМИД–Et_4NBr И МЕТАНОЛ–ФОРМАМИД–Et_4NBr

© 2008 г. А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, О. А. Антонова, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 18.05.2007 г.

Измерены тепловые эффекты растворения бромида тетраэтиламмония в смесях воды или метанола с формамидом (ФА) при 298.15 и 313.15 K. В рамках второго приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитаны стандартные энтальпии растворения $\Delta_p H^\circ$. Определены средние значения стандартных теплоемкостей растворения ΔC_p° в исследуемом температурном интервале, а также температурные изменения стандартных энтропий растворения. Рассчитаны параметры парного взаимодействия электролит–ФА в воде и метаноле. Обнаружено, что в области малых добавок ФА к воде и метанолу характер зависимостей $\Delta_p H^\circ = f(x_2)$ и $\Delta C_p^\circ = f(x_2)$ существенно различается. Некоторые общие черты в поведении бромида тетраэтиламмония в водной и метанольной системах выявлены только в области достаточно большого содержания ФА, где практически исчезает собственная структура воды.

Смеси формамида (ФА) с водой и *н*-спиртами, в том числе с метанолом, интенсивно изучаются в последнее время различными методами [1–6]. Хотя метанол и вода сильно отличаются по своей структуре и свойствам в жидком состоянии, смеси ФА–метанол и ФА–вода в термодинамическом плане обнаруживают уникальные общие черты. Так, теплоты смешения компонентов имеют не только одинаковый знак для обеих систем, но и близкие значения, равные при 25°C для эквимолярного состава указанных смесей соответственно 282 [6] и 270 [7] Дж/моль. При 25°C стандартная теплота растворения ФА в метиловом спирте 2.22 кДж/моль (наш расчет по уравнению из [6]) мало отличается от теплоты растворения ФА в воде 2.03 [8], 1.97 [9] кДж/моль. Стандартная теплота растворения метанола в ФА 1.02 (расчет по уравнению из [6]), 0.84 [10] кДж/моль не сильно отличается от теплоты растворения воды в ФА 1.18 [11], 1.17 [12] кДж/моль.

Избыточные объемы смесей ФА с метанолом и водой отрицательны, т.е. смеси занимают меньший объем, чем при идеальном смешении. По величине избыточного объема система метанол–формамид значительно более отклоняется от идеального поведения, чем система вода–ФА. Так, при 25°C для эквимолярного состава в первом случае избыточный объем равен –0.55 $см^3$/моль [4, 5], во втором –0.13 $см^3$/моль (наш расчет из данных [13]).

В работе [14] было изучено взаимодействие модельных гидрофобных веществ – бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония с ФА в воде при 277–328 K. Теплоемкостные параметры парного взаимодействия электролит–амид c_{p23} оказались отрицательными для обеих солей, причем было показано, что знак c_{p23} определяется взаимодействием тетраалкиламмониевого катиона с полярной частью молекулы ФА [14]. Таким образом, в исследуемых системах не наблюдалось характерного для гидрофобного взаимодействия сочетания параметров: $g_{23} < 0$, $c_{p23} > 0$, $Ts_{23} > h_{23} \gg 0$ [15], что связано с наличием во взаимодействующих частицах активных центров сольвофильной (гидрофильной) сольватации, таких как бромид-ион и полярная часть молекулы ФА. Представляет существенный интерес выяснить, насколько специфично поведение тетраалкиламмониевых солей в водных растворах. Другими словами, сохранятся ли наблюдаемые эффекты при смене воды на другой ассоциированный растворитель, например метанол, в котором по данным молекулярной динамики наблюдаются эффекты сольвофобной сольватации при растворении углеводородов [16, 17]. Цель настоящей работы – сравнительное исследование термодинамических свойств растворов бромида тетраэтиламмония во всем интервале составов смесей воды и метанола с ФА при 298.15 и 313.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты растворения измеряли в калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой и автоматическим сбором и

обработкой данных. Конструкция калориметра и проверка его работы подробно рассмотрены нами ранее [18]. Бромид тетраэтиламмония "Merck" дополнительной очистке не подвергали, а лишь высушивали в вакууме при 80 °С. Энтальпия растворения соли в воде при 298.15 K и m = 0.01830 моль/кг составила 5.95 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными [19]. Формамид марки "ч." двукратно вымораживали, осушали молекулярными ситами 3 Å и перегоняли в вакууме при 348 K. Остаточное количество воды в ФА, определенное по методу Фишера, составило менее 0.04%. Энтальпия растворения ФА в воде при 25°С составила 1.98 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными. Для проверки надежности калориметра и отсутствия систематических ошибок проводили калибровку калориметра по определению энтальпий растворения KCl и 1-пропанола в воде при 25°С в соответствии с рекомендациями [20]. Воду для исследования дважды перегоняли.

Экспериментальные значения энтальпий растворения приведены в табл. 1, 2. Стандартные энтальпии растворения рассчитывали из соотношения

$$\Delta_p H^\circ = \Delta_p H^m + \Delta_{\text{разб}} H^{m \to 0},$$

где величины энтальпий разбавления $\Delta_{\text{разб}} H^{m \to 0}$ рассчитывали в рамках второго приближения теории Дебая–Хюккеля по методу [26]. Плотности и диэлектрические проницаемости воды, метанола и формамида в широком температурном интервале взяты из [27, 28]. Мы не обнаружили в литературе данных по диэлектрическим свойствам смеси метанол–формамид в изучаемом нами температурном интервале. Следовательно, в расчетах мы принимали, что диэлектрические проницаемости и их производные по температуре в данном смешанном растворителе аддитивны. Стандартные энтальпии растворения также представлены в табл. 1, 2. Как видно, в индивидуальных растворителях наблюдается хорошее согласие полученных в настоящей работе и литературных данных [22, 23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости стандартных энтальпий растворения солей в системах вода–ФА и MeOH–ФА приведены на рис. 1, 2. Как видно, увеличение температуры в смесях воды с ФА меняет характер зависимости $\Delta_p H^\circ = f(x_2)$. При 25°С она близка к линейной, а при 40°С в области малых добавок ФА к воде появляется незначительный минимум. Следует отметить, что система вода–ФА–Et_4NBr при 40°С имеет некоторое сходство с системой вода–ФА–Me_4NBr при 25°С [29], для которой также наблюдается минимум на зависимости $\Delta_p H^\circ$ от x_2. В смесях метанола с ФА энтальпии растворения соли при обеих исследованных температу-

Таблица 1. Экспериментальные ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) и стандартные энтальпии растворения ($\Delta_p H^\circ$, кДж/моль) Et_4NBr в системе метанол–формамид при 298.15 и 313.15 K

x_2	m	$\Delta_p H^m$	x_2	m	$\Delta_p H^m$
298.15 K			313.15 K		
0	0.0098	19.33	0	0.0163	19.48
	0.0216	19.47		0.0311	19.74
	0.0344	19.72		0.0458	19.81
	0.0400	19.53		0.0506	19.88
	0.0607	19.85	$\Delta_p H^\circ$ = 17.52 ± 0.20; 17.27		
$\Delta_p H^\circ$ = 17.82 ± 0.21; 17.99 ± 0.02 [22]			0.0467	0.0315	19.22
				0.0549	19.23
0.051	0.0092	18.14		0.0708	19.24
	0.0191	18.21	$\Delta_p H^\circ$ = 17.34 ± 0.25		
	0.0341	18.48	0.102	0.0221	18.16
	0.0521	18.55		0.0399	18.22
$\Delta_p H^\circ$ = 17.20 ± 0.12				0.0576	18.19
0.201	0.0074	16.90	$\Delta_p H^\circ$ = 16.94 ± 0.22		
	0.0187	16.86	0.196	0.0232	17.26
	0.0307	16.81		0.0423	17.29
	0.0479	16.84	$\Delta_p H^\circ$ = 16.54 ± 0.06		
$\Delta_p H^\circ$ = 16.36 ± 0.16			0.313	0.0130	16.57
0.306	0.0089	15.95		0.0330	16.62
	0.0194	16.04		0.0543	16.67
	0.0319	15.98		0.0710	16.68
	0.0456	15.94	$\Delta_p H^\circ$ = 16.16 ± 0.08		
$\Delta_p H^\circ$ = 15.69 ± 0.10			0.503	0.0139	15.29
0.503	0.0084	14.54		0.0271	15.34
	0.0173	14.57	$\Delta_p H^\circ$ = 15.14 ± 0.02		
$\Delta_p H^\circ$ = 14.47 ± 0.02			0.694	0.0140	14.24
0.694	0.0084	13.38		0.0226	14.26
	0.0167	13.32	$\Delta_p H^\circ$ = 14.16 ± 0.02		
$\Delta_p H^\circ$ = 13.33 ± 0.03			0.892	0.0093	13.04
0.892	0.0074	12.16		0.0218	12.99
	0.0149	12.16		0.0355	13.05
$\Delta_p H^\circ$ = 12.16			$\Delta_p H^\circ$ = 12.98 ± 0.04		
1	0.0254	11.54	1	0.0151	12.13
	0.0413	11.60		0.0316	12.16
	0.0674	11.63		0.0431	12.18
	0.0866	11.58		0.0576	12.19
$\Delta_p H^\circ$ = 11.59 ± 0.05; 11.64 [23]			$\Delta_p H^\circ$ = 12.11 ± 0.01		

Примечание. Здесь и далее x_2 – мольная доля ФА. Значения $\Delta_p H^m$ при x_2 = 0 и 1 взяты из работы [21]. Погрешности выражены в виде удвоенного стандартного отклонения среднего результата. Второе значение $\Delta_p H^\circ$ при x_2 = 0, T = 313.15 K определено линейной интерполяцией данных [22]. Зависимости энтальпий растворения от состава описываются следующими полиномиальными соотношениями: $\Delta_p H^\circ$ (25°С) = $= 17.71(0.07) - 6.78(0.34)x_2 + 0.67(0.33)x_2^2$, s_f = 0.09 кДж/моль; $\Delta_p H^\circ$ (40°С) = $17.45(0.06) - 3.83(0.34)x_2 - 1.43(0.34)x_2^2$, s_f = = 0.09 кДж/моль; в скобках здесь и далее приведены стандартные отклонения коэффициентов.

Таблица 2. Экспериментальные ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) и стандартные энтальпии растворения ($\Delta_p H°$, кДж/моль) Et_4NBr в системе вода–формамид при 298.15 и 313.15 K

x_2	m	$\Delta_p H^m$	$\Delta_p H°$	x_2	m	$\Delta_p H^m$	$\Delta_p H°$
298.15 K				313.15 K			
0	0.0200	6.11	6.04	0	–	–	8.11 ± 0.10 [24]
	0.0119	6.21	5.90				
$\Delta_p H°_{ср}$ = 5.97; 6.05 ± 0.02 [24], 6.05 ± 0.45 [25]							
0.030	0.0229	6.29	6.10	0.005	0.0208	8.35	8.08
0.030	0.0097	6.29	6.15	0.001	0.0191	8.33	8.07
0.030	0.0222	6.30	6.11	0.020	0.0184	8.27	8.02
0.040	0.0122	6.18	6.05	0.030	0.0136	8.22	8.00
0.050	0.0196	6.26	6.10	0.050	0.0153	8.15	7.93
0.060	0.0109	6.32	6.20	0.070	0.0166	8.07	7.85
0.101	0.0172	6.39	6.28	0.100	0.0140	8.14	7.91
0.303	0.0142	7.38	7.28	0.200	0.0126	8.34	8.17
0.499	0.0404	8.54	8.44	0.300	0.0144	8.67	8.52
0.696	0.0438	9.82	9.77	0.500	0.0228	9.53	9.40
0.794	0.0157	10.38	10.36	0.750	0.0236	11.02	10.94
0.891	0.0232	11.02	11.00				

Примечание. При 298.15 K и x_2 = 0.030–0.303 – данные [19], при 313.15 K и x_2 = 0.005–0.070 – данные [14]. Зависимости энтальпий растворения от состава описываются следующими полиномиальными соотношениями: $\Delta_p H°$ (25°C) = 6.00(0.02) + + 2.48(0.34)x_2 + 6.65(0.86)x_2^2 – 3.54(0.57)x_2^3, s_f = 0.04 кДж/моль; $\Delta_p H°$(40°C) = 8.05(0.03) – 2.02(0.47)x_2 + 13.13(1.30)x_2^2 – – 7.05(0.90)x_2^3, s_f = 0.07 кДж/моль.

рах монотонно уменьшаются от метанола к формамиду, причем в области малых добавок амида кривые имеют точку пересечения, что свидетельствует о нулевом значении теплоемкости растворения. Приведенные в табл. 1, 2 данные позволяют рассчитать средние величины теплоемкостей ΔC_p° растворения Et_4NBr в исследуемом температурном интервале:

$$\Delta C_p^\circ = (\Delta_p H°(313.15) - \Delta_p H°(298.15))/15. \quad (1)$$

Для этого зависимости $\Delta_p H° = f(x_2)$ были аппроксимированы полиномами соответствующих степеней (см. примечания к табл. 1, 2). Рассчитанные величины теплоемкостей растворения приведены на рис. 3. Как видно, в воде теплоемкость ΔC_p° положительна и достаточно велика, а первые добавки ФА приводят к ее резкому уменьшению. В метаноле теплоемкость растворения Et_4NBr мала, но отрицательна. Первые добавки амида приводят к росту ΔC_p°, и уже при $x_2 > 0.1$ она становится положительной. В области $x_2 \geq 0.7$ теплоемкости растворения Et_4NBr в водной и метанольной системах становятся практически идентичными, что свидетельствует о слабом влиянии достаточно больших количеств воды и MeOH, добавленных к ФА, на структурно-чувствительные величины ΔC_p°. Таким образом, разумно предположить, что именно появление собственной структуры воды при $x_2 < 0.7$ ответственно за принципиально различное поведение электролита в области малых добавок ФА к воде и метанолу.

Известное термодинамическое соотношение связывает теплоемкость и температурные изменения энтропии при растворении:

$$\Delta\Delta_p S° = \Delta_p S_2^\circ - \Delta_p S_1^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT. \quad (2)$$

Как и следовало ожидать, температурные изменения энтропий растворения Et_4NBr в области малых добавок ФА к воде и метанолу имеют разные знаки (рис. 4), причем во всех случаях, кроме чистого метанола и области малых добавок к нему ФА, наблюдается уменьшение структурированности растворов с ростом температуры ($\Delta\Delta_p S° > 0$). Из рис. 4 следует, что увеличение содержания амида в бинарных растворителях быстро сближает свойства водной и метанольной систем, так что $\Delta\Delta_p S°$ в чистом ФА и его смесях эквимолярного состава с водой и MeOH различаются незначительно.

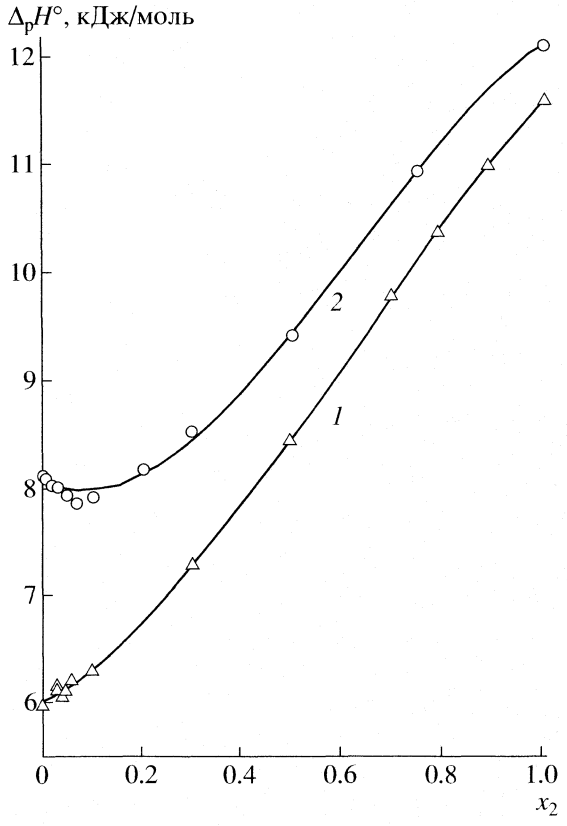


Рис. 1. Зависимости стандартных энтальпий растворения Et_4NBr в смеси вода–ФА при 298.15 (*1*) и 313.15 K (*2*), x_2 – мольная доля ФА, линии – полиномиальное описание.

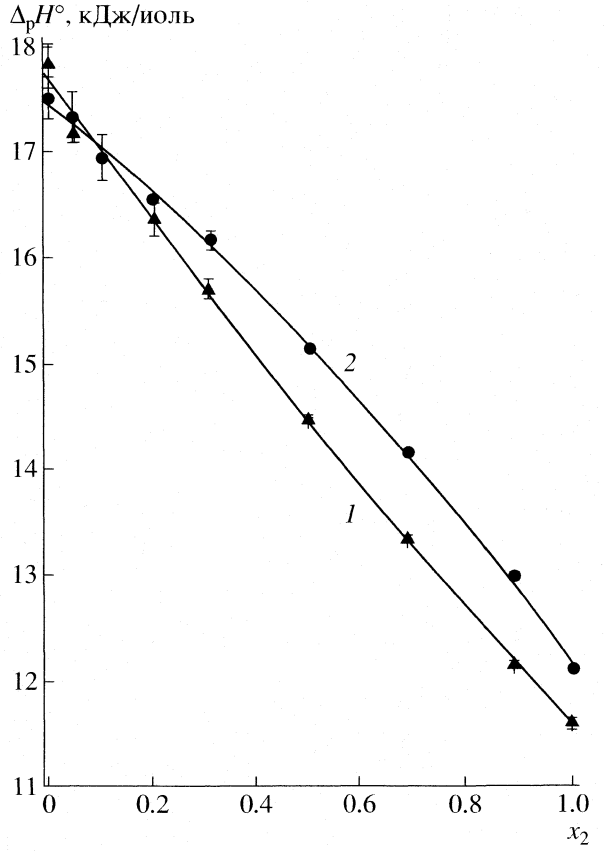


Рис. 2. Зависимости стандартных энтальпий растворения Et_4NBr в смеси метанол–ФА при 298.15 (*1*) и 313.15 K (*2*), линии – полиномиальное описание.

Формально строгая теория растворов Мак-Миллана–Майера позволяет из экспериментальных термодинамических данных получить важную информацию об особенностях межчастичных взаимодействий в разбавленных растворах. Из коэффициентов аппроксимирующих полиномов нами были рассчитаны величины энтальпийных и теплоемкостных параметров парных взаимодействий Et_4NBr с ФА в воде и метаноле (h_{23}, c_{p23}), а также с метанолом и водой в ФА (h_{13}, c_{p13}), которые приведены в табл. 3. Расчет энтальпийных параметров парного взаимодействия был осуществлен так же, как и в наших работах [14, 19]. Теплоемкостные параметры рассчитывались из соотношений:

$$c_{p23} = (h_{23}(313.15) - h_{23}(298.15))/15,$$
$$c_{p13} = (h_{13}(313.15) - h_{13}(298.15))/15. \quad (3)$$

Как видно из табл. 3, парное взаимодействие бромида тетраэтиламмония с ФА в воде при 298.15 K является энтальпийно отталкивательным ($h_{23} > 0$), что связано с некоторой дестабилизацией сфер гидратации катиона и молекулы амида в процессе их взаимодействия. В метаноле взаимодействие энтальпийно благоприятно, что свидетельствует о более сильном взаимодействии молекул растворенных веществ между собой, чем с молекулами растворителя. Увеличение температуры уменьшает структурированность сольватных оболочек взаимодействующих частиц, так что при 313.15 K взаимодействие становится энтальпийно благоприятным.

Несложно показать, что разные температурные зависимости энтальпийных параметров взаи-

Таблица 3. Энтальпийные (h_{23}, h_{13}, Дж кг/моль^2) и теплоемкостные (c_{p23}, c_{p13}, Дж кг/(моль^2 K)) параметры парных взаимодействий в системах вода (1) – ФА (2) – Et_4NBr (3) и метанол (1) – ФА (2) – Et_4NBr (3)

Параметр	Вода		Метанол	
	298.15 K	313.15 K	298.15 K	313.15 K
h_{23}	22(3) 54(1) [19]	−32(4) [14]	−109(6)	−61(6)
h_{13}	−129(8)	−69(14)	122(8)	151(23)
c_{p23}	−3.6(0.3) −4.4(0.3) [14]		3(1)	
c_{p13}	4(1)		2(2)	

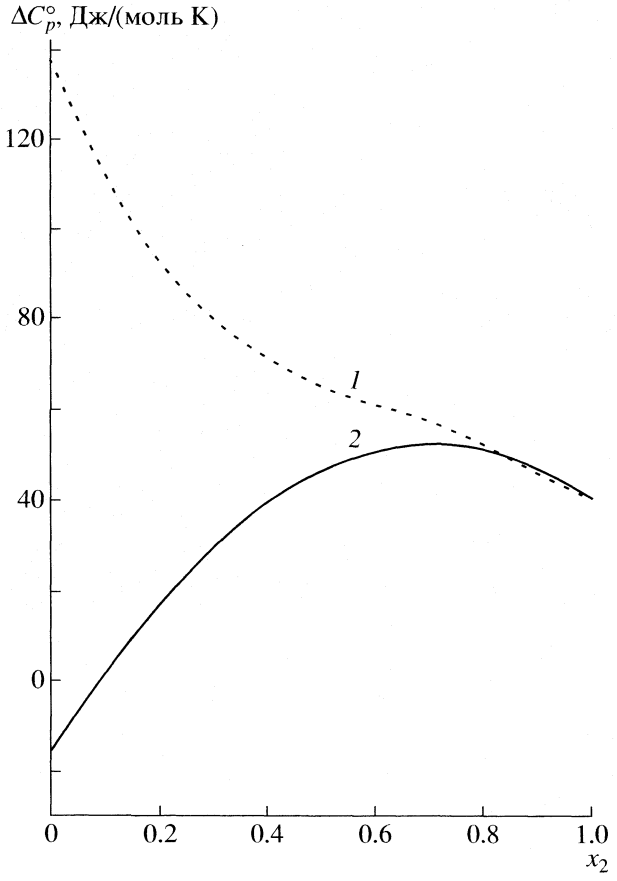


Рис. 3. Рассчитанные значения средних величин теплоемкостей растворения Et_4NBr в смеси вода–ФА (*1*) и метанол–ФА (*2*) в интервале температур 25–40°C.

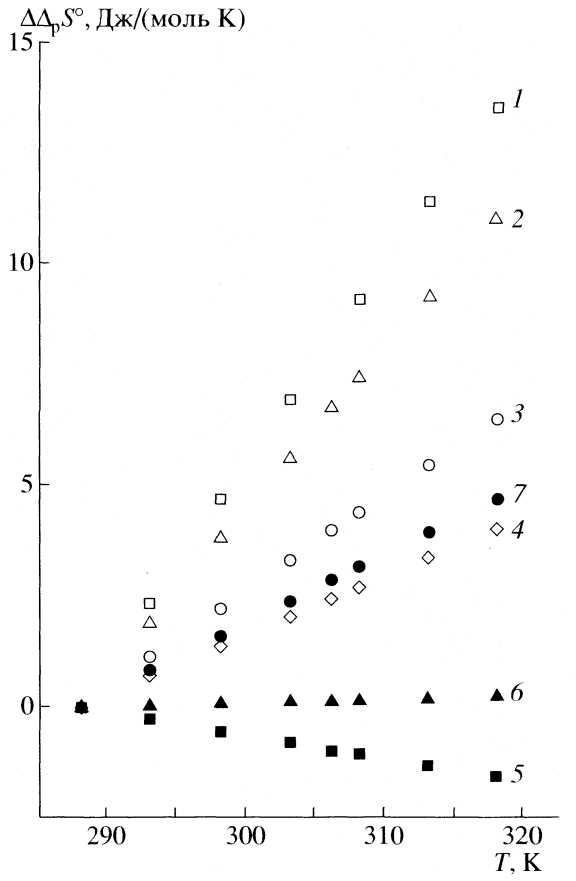


Рис. 4. Температурные зависимости изменения энтропий растворения Et_4NBr в смесях формамида с водой при x_2 = 0(*1*), 0.1 (*2*), 0.5 (*3*), 1.0 (*4*) и метанолом при x_2 = 0 (*5*), 0.1 (*6*), 0.5 (*7*).

модействия в воде и метаноле приведут к тому, что при ~317 K величины h_{23} в воде и MeOH окажутся одинаковыми. Таким образом, если бы исследования проводились лишь при фиксированной температуре, а именно при 317 K, и сравнивались лишь энтальпийные характеристики, то можно было бы прийти к ошибочному заключению об идентичности взаимодействия бромида тетраэтиламмония с ФА в воде и метаноле. Вместе с тем из табл. 3 видно, что вода и метанол как среды, где протекают парные взаимодействия Et_4NBr–ФА, разительно отличаются. В интервале температур 298.15–313.15 энтальпийные и теплоемкостные параметры, а также температурные изменения энтропийных параметров взаимодействия электролит–амид имеют разные знаки. Значительно в меньшей степени метанол и вода отличаются как растворенные вещества. Действительно, если величины h_{13} также имеют разные знаки (табл. 3), то параметры c_{p13} и соответственно $s_{13}(T_2) - s_{13}(T_1)$ для них практически одинаковы.

Проведенные исследования позволяют выявить важные отличия в поведении гидрофобного электролита в водной и метанольной системах. Очевидно, что в области малых добавок ФА к воде и метанолу ($x_2 \leq 0.2$) характер зависимостей $\Delta_p H^\circ = f(x_2)$, $\Delta C_p^\circ = f(x_2)$ и $\Delta\Delta_p S^\circ = f(x_2)$ существенно различается. Некоторые общие черты в поведении бромида тетраэтиламмония в водной и метанольной системах появляются только в области достаточно большого содержания ФА, где практически исчезает собственная структура воды. В метаноле c_{p23} (Et_4NBr–ФА) > 0, что является одним из признаков сольвофобного взаимодействия. Однако возникают большие сомнения, что последнее имеет место, поскольку, во-первых, в этом случае должны выполняться неравенства $Ts_{23} > h_{23} \gg 0$, а табл. 3, в частности, показывает, что $h_{23} < 0$. Во-вторых, величина c_{p23} (Et_4NBr–ФА) относится к электролиту в целом, и поэтому неизвестно, катион или анион определяет положительное значение параметра взаимодействия. Определенную ясность в решение данного вопроса должно внести исследование поведения бромида тетрабутиламмония в метанольных растворах ФА, что позво-

лит оценить вклады индивидуальных ионов в величину c_{p23}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32169) и Фонда содействия отечественной науке (для А.В. Кустова).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Puhovski Yu.P., Rode B.M.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 5. P. 1566.
2. *Marcus Y.* // Monatsh. Chem. 2001. V. 132. P. 1387.
3. *Сухно И.В., Панюшкин В.Г., Бузько В.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1599.
4. *Garcia B., Alcalde R., Leal J.M., Matos J.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 3347.
5. *Gómes Marigliano A.C., Sólimo H.N.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 796.
6. *Zarei H.A., Iloukhani H.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 405. № 1–2. P. 123.
7. *Egan E.P., Luff B.B.* // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11. P. 194.
8. *Scold R., Suurkuusk J., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 11. P. 1075.
9. *Rouw A., Somsen G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 3397.
10. *Krishnan C.V., Friedman H.L.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 23. P. 3598.
11. *Berling D., Olofsson G.* // J. Solut. Chem. 1994. V. 23. № 8. P. 911.
12. *Rocha F., Bastos M.* // Ibid. 1997. V. 26. № 10. P. 989.
13. *Subbarangopal K., Manohara Murthy N., Subrahmanyam S.V.* // Acoustica. 1985. V. 58. № 2. P. 105.
14. *Korolev V.P., Kustov A.V.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 437. № 1–2. P. 190.
15. *Wurzburger S., Sartorio R., Guarino G., Nisi M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. 1988. V. 84. P. 2279.
16. *Альпер Г.А., Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д. и др.* // Юбилейный сборник "Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы". Иваново: Изд-во ИХР РАН, 2006. С. 44.
17. *Ивлев Д.В., Киселев М.Г.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 74.
18. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
19. *Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П.* // Там же. 2003. Т. 77. № 2. С. 2170.
20. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 10. P. 1625.
21. *Кустов А.В., Смирнова Н.Л., Антонова О.А., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 299.
22. *Shin C., Criss C.M.* // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 3. P. 205.
23. *De Visser C., Somsen G.* // Rec. trav. Chim. 1971. V. 90. № 9. P. 1129.
24. *Kustov A.V., Bekeneva A.V., Saveliev V.I., Koroly-ov V.P.* // J. Solut. Chem. 2002. V. 31. № 1. P. 71.
25. *Nwankwo S.I.* // Thermochim. Acta. 1981. V. 47. № 1–2. P. 157.
26. *Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф.* Относительно использования теории Дебая–Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов. М., 1976. 13 с. Деп. в ВИНИТИ № 2101-76.
27. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
28. *Савельев В.И.* Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново: Ивановский гос. химико-технолог. ун-т, 2000. 16 с.
29. *De Visser C., Heuvelsland W.J.M., Somsen G.* // J. Solut. Chem. 1975. V. 4. № 4. P. 311.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1744–1748

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.466:536.242

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ L-α-АЛАНИЛ-L-α-АЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА–ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ 298.15 K

© 2008 г. В. И. Смирнов, В. Г. Баделин

Российская академия наук. Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 21.05.2007 г.

Измерены интегральные энтальпии растворения (T = 298.15 K) L-α-аланил-L-α-аланина в смесях вода–органический растворитель (ацетонитрил, 1,4-диоксан, ацетон, формамид, N-метилформамид, N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-диметилсульфоксид) при концентрации органического компонента x_2 = 0–0.3 мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H°$) и переноса ($\Delta_{tr}H°$) пептида из воды в смешанный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств растворенных веществ, а также состава смеси на их термохимические характеристики. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) L-α-аланил-L-α-аланина с молекулами органических растворителей. Проведена корреляция h_{xy} со свойствами органических растворителей с привлечением линейного четырехпараметрового уравнения Камлета–Тафта.

Исследованию термодинамических свойств аминокислот и пептидов в смешанных растворителях уделяется повышенное внимание [1–8]. Такой интерес во многом обусловлен важностью создания новых биохимических и биокаталитических технологий, непременным участником которых является органический растворитель. В то же время исследования закономерностей термохимического поведения биомолекул (аминокислоты, пептиды) в гетерофункциональных растворителях ограничиваются, как правило, смесями вода–спирты [3–5] и вода–амиды [6–8]. Поскольку количество исследованных водно-органических смесей невелико, то невозможно обнаружить взаимосвязь термодинамических параметров растворения и сольватации аминокислот и пептидов с отдельными физико-химическими свойствами компонентов таких смесей. Настоящая работа является частью проводимых нами исследований межмолекулярных взаимодействий аминокислот [9–14] и пептидов [15–18] с компонентами водно-органических смешанных растворителей. В качестве объекта исследования выбран L-L-изомер α-аланил-α-аланина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интегральные теплоты растворения $\Delta_{sol}H^m$ L-α-аланил-L-α-аланина (L-α-Ala-L-α-Ala) в водно-органических растворителях при 298.15 K измерены на герметичном калориметре с изотермической оболочкой. Объем измерительной ячейки V = = 60 см^3. В системе использовано двойное термостатирование (в первом контуре точность поддержания температуры – 5×10^{-3}, во втором – 5×10^{-4} K). Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составляли 10^{-4} K/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора соответственно. Компенсацию теплового эффекта проводили электрическим током. Надежность результатов оценена по энтальпиям растворения KCl в H_2O при 298.15 K. По результатам 10 независимых измерений энтальпий растворения, а также энтальпий разведения получено значение $\Delta_{sol}H°$ = = 17.23 ± 0.06 кДж/моль, которое хорошо согласуется с общепринятым (17.22 ± 0.33 кДж/моль) [19].

Концентрация пептида в растворе изменялась в диапазоне 0.005–0.008 моль/кг смешанного растворителя. L-α-Ala-L-α-Ala (REANAL, Венгрия) дважды перекристаллизовывали из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 60°C в течение 48 ч и хранили над P_2O_5 в эксикаторе. Воду после деионизации дважды дистиллировали. Ее удельная электропроводность составила 1×10^{-5} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Органические растворители очищали по методикам, приведенным в [20, 21]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера [22]. Оно составило (мас. %) в ацетонитриле (AN) – 0.03, ацетоне (AC) – 0.03, 1,4-диоксане (1,4-DO) – 0.03, формамиде (FA) – 0.05, N,N-диметилформамиде (DMF) – 0.04, N-метилформамиде (MF) – 0.04, N,N-диэтилформамиде (DEFA) – 0.04 и N,N-диметилсульфоксиде (DMSO) – 0.05.

Водно-органические смеси готовили весовым методом. За стандартные значения энтальпий растворения приняты средние величины из пяти опытов для каждого состава смешанного растворителя, так как зависимости величин $\Delta_{sol}H^m$ от концентрации пептида в исследованных смешанных растворителях не обнаружено. Погрешность величин $\Delta_{sol}H°$ указана как стандартное отклонение от среднего значения $\Delta_{sol}H^m$.

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H°$ (кДж/моль) L-α-Ala-L-α-Ala в смеси вода–органический растворитель при 298.15 K

H_2O–AN		H_2O–1,4-DO		H_2O–AC		H_2O–DMSO	
m_p^*	$\Delta_{sol}H°$	m_p^*	$\Delta_{sol}H°$	m_p^*	$\Delta_{sol}H°$	m_p^*	$\Delta_{sol}H°$
0.882	−9.63 ± 0.01	0.606	−9.58 ± 0.01	0.703	−9.15 ± 0.01	0.756	−9.47 ± 0.01
1.862	−8.48 ± 0.01	1.279	−8.29 ± 0.01	1.484	−7.78 ± 0.01	1.569	−8.36 ± 0.01
2.957	−6.87 ± 0.02	2.031	−6.79 ± 0.02	2.358	−6.42 ± 0.02	2.494	−5.92 ± 0.02
4.189	−6.06 ± 0.01	2.878	−5.12 ± 0.02	3.339	−4.15 ± 0.02	3.534	−4.47 ± 0.02
5.585	−5.42 ± 0.03	3.837	−3.74 ± 0.03	4.453	−2.53 ± 0.03	4.713	−3.71 ± 0.03
7.181	−5.07 ± 0.02	4.933	−2.74 ± 0.03	5.725	−1.17 ± 0.04	6.075	−1.79 ± 0.03
9.023	−4.83 ± 0.03	6.198	−1.81 ± 0.04	7.193	−0.37 ± 0.04	7.629	0.47 ± 0.04
11.172	−4.89 ± 0.03	7.674	−0.65 ± 0.04	8.906	1.11 ± 0.04	9.445	1.67 ± 0.04
13.711	−5.44 ± 0.03	9.418	0.27 ± 0.04	10.93	1.96 ± 0.04	11.589	3.77 ± 0.03
16.76	−6.37 ± 0.02	11.511	1.55 ± 0.03	13.359	2.57 ± 0.03	13.638	5.61 ± 0.02
20.48	−7.46 ± 0.02	14.069	2.21 ± 0.02	16.328	3.79 ± 0.02	17.307	7.38 ± 0.02
25.135	−8.27 ± 0.01	17.266	2.71 ± 0.02	20.038	4.78 ± 0.02	21.256	7.99 ± 0.02
H_2O–FA		H_2O–MFA		H_2O–DMFA		H_2O–DEFA	
1.311	−9.38 ± 0.01	0.689	−9.41 ± 0.01	0.885	−9.48 ± 0.01	0.485	−9.35 ± 0.01
2.769	−8.65 ± 0.01	1.453	−8.37 ± 0.01	1.894	−7.76 ± 0.01	1.027	−7.75 ± 0.01
4.397	−7.42 ± 0.02	2.307	−6.25 ± 0.02	3.023	−6.83 ± 0.02	1.629	−5.44 ± 0.02
6.229	−6.86 ± 0.02	3.269	−4.31 ± 0.02	4.264	−5.16 ± 0.03	2.308	−4.43 ± 0.02
8.306	−6.27 ± 0.03	4.369	−3.25 ± 0.02	5.685	−4.35 ± 0.03	3.079	−3.27 ± 0.02
10.679	−6.92 ± 0.03	5.658	−1.83 ± 0.02	7.315	−3.18 ± 0.03	3.957	−1.91 ± 0.03
13.413	−7.16 ± 0.02	7.055	−0.46 ± 0.03	9.189	−2.36 ± 0.03	4.961	0.23 ± 0.03
16.608	−8.27 ± 0.02	8.742	0.95 ± 0.03	11.356	−2.15 ± 0.03	6.142	0.11 ± 0.04
20.381	−8.44 ± 0.01	10.731	2.43 ± 0.02	13.945	−1.45 ± 0.03	7.544	0.84 ± 0.03
24.911	−9.66 ± 0.01	13.106	3.66 ± 0.02	17.045	−1.11 ± 0.03	9.219	1.51 ± 0.03
–	–	16.031	5.55 ± 0.02	20.808	0.24 ± 0.04	11.273	1.92 ± 0.03
–	–	19.672	7.23 ± 0.01	25.543	0.89 ± 0.04	13.834	2.32 ± 0.02

Обозначения: m_p^* – моляльная концентрация органического растворителя (моль/кг).

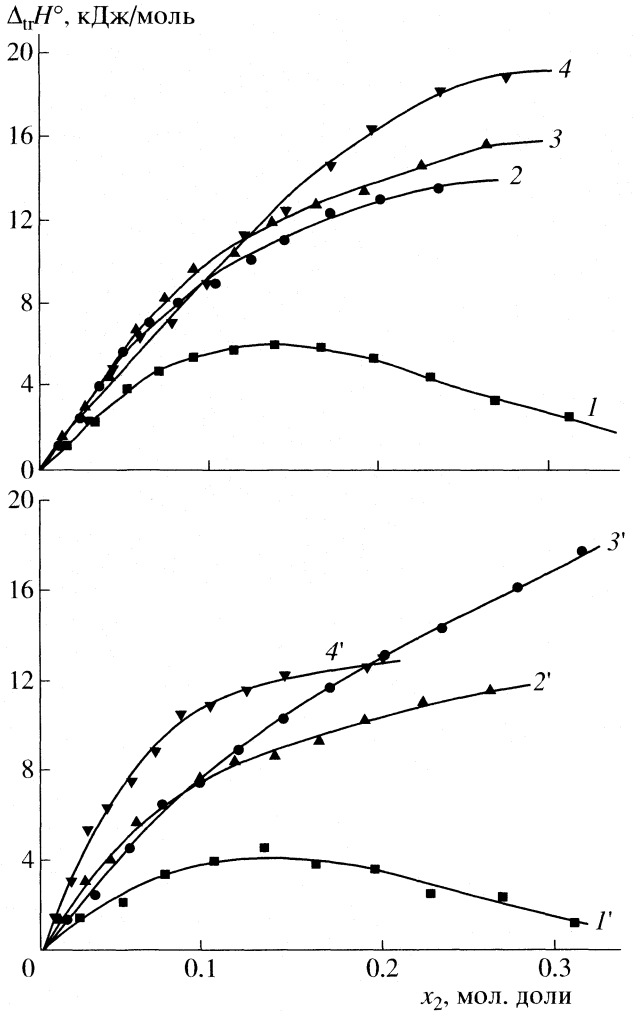
Полученные экспериментальные данные по $\Delta_{sol}H°$ для L-α-Ala-L-α-Ala в смешанных растворителях представлены в табл. 1. В графическом виде на рисунке изображены зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H°$) L-α-Ala-L-α-Ala из H_2O в ее смеси с органическим растворителем от концентрации последнего (x_2), выраженной в мольных долях. Значение энтальпии переноса рассчитано по формуле

$$\Delta_{tr}H° = \Delta_{sol}H°_{mix} - \Delta_{sol}H°_{H_2O},$$

где $\Delta_{sol}H°_{mix}$ – энтальпия растворения L-α-Ala-L-α-Ala в смеси H_2O–органический растворитель, а $\Delta_{sol}H°_{H_2O}$ – энтальпия растворения L-α-Ala-L-α-Ala в H_2O.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рисунка следует, что энергетика взаимодействия L-α-Ala-L-α-Ala–органический растворитель зависит от природы органического компонента как в пределах ряда апротонных растворителей (рисунок а), так и формамидов (рисунок б), а также спиртов [17]. В области малого содержания органического компонента ($x_2 < 0.15$) преимущественную роль играют эндотермические эффекты, обусловленные разрушением структуры H_2O и дегидратацией молекул органического растворителя. При переходе от одной водно-органической смеси к другой (в порядке их обозначения на рисунке) наблюдается усиление эндотермичности $\Delta_{tr}H°$, что связано с усилением межмолекулярных взаимодействий в самих водно-органических смесях. На это указывают значения энталь-



Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H°$) L-α-Ala-L-α-Ala из H_2O в ее смеси с, AN (*1*), 1,4-DO (2), AC (*3*), DMSO (*4*), FA (*1'*), MFA (*2'*), DMFA (*3'*), DEFA (*4'*) от концентрации органического растворителя (x_2) при 298.15 K.

пий смешения ($\Delta_{mix}H°$) [23]. Зависимости (1, 1') на рисунке свидетельствуют об усилении сольватации L-α-Ala-L-α-Ala при растворении в растворах H_2O–AN и H_2O–FA. Это связано с наименьшими затратами на дегидратацию молекул FA и AN, поскольку энергии их межмолекулярных связей с H_2O наименьшие из рассмотренного набора растворителей.

Ослабление сольватации L-α-Ala-L-α-Ala при переходе от смеси H_2O–AN к смесям с AC, DMSO связано, наряду с усилением межмолекулярных взаимодействий в самих смесях, с наличием в молекуле органического растворителя CH_3-групп. Они, благодаря эффектам гидрофобной гидратации, стабилизируют водородные связи H_2O, что вызывает ослабление взаимодействий между полярными группами растворенных веществ.

Известно, что гидрофобные свойства метильных групп ацетона и ДМСО выше аналогичных свойств метиленовых групп у 1,4-DO (он также имеет два центра специфической сольватации), поэтому зависимость $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ L-α-Ala-L-α-Ala в смеси H_2O–1,4-DO (2) более экзотермична. Порядок расположения зависимостей на рисунке б может быть объяснен следующим образом: FA и его смесь с H_2O сильно ассоциированы за счет Н-связей [24, 25]. Энергии Н-связей FA–FA, H_2O–H_2O и H_2O–FA близки по величине [26, 27], поэтому изменение концентрации FA в смеси вызывает наименьшие изменения $\Delta_{tr}H°$ L-α-Ala-L-α-Ala из всех изученных смесей H_2O–амид. Величина $\Delta_{tr}H°$ L-α-Ala-L-α-Ala будет определяться соотношением энергетических затрат на разрыв Н-связей в самоассоциатах FA, его дегидратацией и энергией, выделяемой при образовании гетерокомпонентных Н-связей. Замена FA в смеси с H_2O на MFA, DMFA и DEFA приводит к значительному усилению межмолекулярных взаимодействий между компонентами смеси, что, в свою очередь, увеличивает эндотермичность растворения L-α-Ala-L-α-Ala в этих смесях. Такое же действие оказывает и усиление гидрофобных свойств в самих смесях H_2O–MFA < H_2O–DMFA < H_2O–DEFA [28].

Анализируя влияние природы органического растворителя на межмолекулярные взаимодействия L-α-Ala-L-α-Ala с компонентами водно-органических смесей необходимо отметить, что заметную роль играют и структурные особенности самого пептида. Так, например, при растворении рацемической смеси DL-α-Ala-DL-α-Ala [17, 18] и L-α-Ala-L-α-Ala в одинаковых водно-органических смесях большее разрушение в структуру H_2O вносит L-α-Ala-L-α-Ala, что объясняется их стерическими различиями, влияющими на взаимодействие их гидратированных молекул между собой в растворе [29]. Поэтому зависимости $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ для DL-α-Ala-DL-α-Ala [18] отличаются от аналогичных зависимостей для L-α-Ala-L-α-Ala меньшей эндотермичностью.

Для L-α-Ala-L-α-Ala характерен рост эндотермичности растворения относительно DL-α-аланина [16], что вызвано усилением как гидрофильных свойств пептида (за счет группы O=C–N–H), так и гидрофобных (дополнительные CH_2- и CH_3-группы). Если в области концентраций органического растворителя $0.18 < x_2 < 0.22$ для аминокислот (глицина и DL-α-аланина [12, 13]) характерны явно выраженные максимумы на зависимостях $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ практически во всех указанных выше смесях (кроме H_2O-FA), то для пептида наблюдается другая картина. Экстремумы либо выражены неявно, либо практически отсутствуют. Это, по-видимому, объясняется перестройкой структуры H_2O и смешанного растворителя, при растворении в нем L-α-Ala-L-α-Ala, в более широком концентрационном диапазоне, чем для аминокислот.

Из анализа рисунка следует, что наиболее существенные изменения в межчастичных взаимодействиях L-α-Ala-L-α-Ala–смешанный растворитель происходят в диапазоне концентраций органического компонента $x_2 < 0.15$. Оценить их можно с помощью энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}), рассчитанных на основании теории МакМиллана–Майера [30], которые отражают сумму эффектов энтальпийных взаимодействий между компонентами раствора. Для этого зависимости $\Delta_{sol}H^\circ = f(m_p)$ L-α-Ala-L-α-Ala в каждой водно-органической смеси были аппроксимированы полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^\circ = a_0 + a_1 m_p + a_2 m_p^2 + a_3 m_p^3, \qquad (1)$$

где m_p – моляльная концентрация спирта, a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

Коэффициент корреляции (R) при аппроксимации находился в пределах $0.950 < R < 0.998$, коэффициент Стьюдента (SD) изменялся в диапазоне $0.264 < SD < 0.343$. Для расчета h_{xy} использован коэффициент a_1, который связан с парными взаимодействиями соотношением $h_{xy} = a_1/2$ [31]. Полученные значения h_{xy} представлены в табл. 2.

Все коэффициенты для L-α-Ala-L-α-Ala положительны и увеличиваются в ряду AN < DMSO < 1,4-DO < AC и FA < MFA < DMFA < DEFA. Это означает, что эффекты дегидратации растворенных веществ преобладают над эффектами взаимодействия между гидратированными молекулами L-α-Ala-L-α-Ala и гидратированными молекулами органических растворителей. Аналогично изменяется энергия межчастичных взаимодействий в том же ряду органических растворителей для DL-α-Ala [14] и DL-α-Ala-DL-α-Ala [18]. Однако по сравнению с ними L-α-Ala-L-α-Ala гидратирован сильнее, что можно объяснить, относительно DL-α-Ala, наличием в его молекулах гидрофильных пептидных групп O=C–N–H, а относительно DL-α-Ala-DL-α-Ala – их хиральным различием. Следует отметить хорошую чувствительность h_{xy} к изменению природы органического растворителя в смешанном растворителе.

Чтобы оценить влияние различных физико-химических свойств органических растворителей на их межчастичные взаимодействия с молекулами L-α-Ala-L-α-Ala, использовали модифицированное линейное уравнение Камлета–Тафта (2) [32], хорошо зарекомендовавшее себя при аналогичной оценке, проведенной нами для аминокислот [12, 14]:

$$h_{xy} = A_0 + A_1(\delta_1^2/10^3)(V_2/10^2) + A_2\pi_1^*\pi_2^* + A_3\alpha_1\beta_2 + A_4\beta_1\alpha_2, \qquad (2)$$

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} (Дж кг моль$^{-2}$) аминокислот и пептидов с органическими растворителями в водных растворах при 298.15 K

Растворитель	DL-α-Ala [14]	DL-α-Ala-DL-α-Ala [18]	L-α-Ala-L-α-Ala
FA	–	–	501 ± 72
AN	−40 ± 13	505 ± 85	728 ± 37
1,4-DO	208 ± 32	709 ± 64	1109 ± 70
AC	498 ± 21	1088 ± 41	1201 ± 66
DMSO	365 ± 19	881 ± 91	862 ± 88
DMFA	440 ± 23	729 ± 65	1091 ± 71
EtOH	571 ± 112	1166 ± 74	1255 ± 80
n-PrOH	923 ± 53	1628 ± 268	1510 ± 115
i-PrOH	1071 ± 80	1886 ± 293	1995 ± 135
MFA	–	–	668 ± 37
DEFA	–	–	1665 ± 105

где параметры π_1^*, π_2^* характеризуют полярность, поляризуемость H_2O и органического растворителя соответственно; параметры α_1, α_2 являются мерой кислотности растворителей; параметры β_1, β_2 служат мерой основности растворителей; параметры $(\delta_1^2/10^3)$ и $(V_2/10^2)$ отражают вклад H_2O и сорастворителя в процесс образования полостей (оба параметра уменьшены в 1000 и 100 раз, чтобы упростить оценку относительных вкладов различных параметров в h_{xy}, δ^2 – параметр растворимости по Гильдебранду; V_2 – молярный объем органического растворителя, равный отношению его молекулярной массы к плотности. При расчете по уравнению (2) использованы значения h_{xy} (табл. 2) и параметры органических растворителей, представленные в табл. 3. В результате расчетов получено уравнение

$$h_{xy} = -329.45 + 722.81(\delta_1^2/10^3)(V_2/10^2) - 511.46\pi_1^*\pi_2^* + 964.79\alpha_1\beta_2 + 279.58\beta_1\alpha_2, \qquad (3)$$
$$R = 0.95, \quad N = 8.$$

Увеличение молярного объема, основности и электрофильности органического растворителя приводит к ослаблению энергии парных взаимодействий пептид–органический растворитель. Увеличение полярности и поляризуемости растворителя, напротив, способствует парным взаимодействиям. Знаки при переменных для аминокислот [12, 14] и L-α-Ala-L-α-Ala в уравнении (3) совпадают. Следует отметить, что h_{xy} характеризует энергию парных взаимодействий пептид–органический растворитель при концентрациях последнего $x_2 < 0.1$. Следовательно, сделанные выше вы-

Таблица 3. Параметры органических растворителей [32, 33]

Растворитель	V_2, см^3	π*	α	β
AN	52.44	0.75	0.19	0.31
1,4-DO	85.22	0.55	0.00	0.37
AC	73.44	0.71	0.08	0.48
DMSO	70.94	1.00	0.00	0.76
DMF	77.38	0.88	0.00	0.69
EtOH	58.37	0.54	0.83	0.77
PrOH	74.71	0.52	0.78	0.82
i-PrOH	76.55	0.48	0.76	0.95
H_2O	–	1.09	1.17	0.18

воды справедливы именно для этой области концентраций.

Таким образом, проведенное нами термохимическое исследование позволило установить, что термодинамика процессов растворения, переноса и сольватации L-α-Ala-L-α-Ala в смесях вода–органический растворитель определяется:

– энергетикой межмолекулярных взаимодействий между его компонентами;

– природой и концентрацией органического растворителя;

– числом функциональных групп в молекуле пептида, способных специфически сольватироваться молекулами органического растворителя;

– наличием в молекуле пептида и органического растворителя гидрофобных CH_3-групп;

– в области малых концентраций органического растворителя в смеси с H_2O межчастичные взаимодействия L-α-Ala-L-α-Ala–органический растворитель, выраженные через энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий, могут быть описаны четырехпараметровым корреляционным уравнением Камлета–Тафта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Castronuovo G., Elia V., Postiglione C.* // Thermochimica Acta. 1999. V. 339. P. 11.
2. *Hossain M., Fenton G.* // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. P. 1279.
3. *Spink C.H., Auker A.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8. P. 1742.
4. *Kundu A., Kishore N.* // J. Sol. Chem. 2002. V. 31. № 6. P. 476.
5. *Fioroni M., Diaz M.D., Burger K.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 26. P. 7737.
6. *Palecz B.* // J. Sol. Chem. 1995. V. 24. № 6. P. 537.
7. *Sijpkes A.H, Somsen G.* // Ibid. 1991. V. 20. № 4. P. 445.
8. *Lin R, Hu X, Ren X* // Thermochimica Acta. 2000. V. 352–353. P. 31.
9. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
10. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 90.
11. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
12. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 12.
13. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 436.
14. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 780.
15. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
16. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 684.
17. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 843.
18. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Там же. 2007. Т. 81. № 8. С. 1414.
19. *Parker V.* Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. W.: Departament of Comers National Bureau of Standarts. 1965. P. 342.
20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
21. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
22. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
23. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
24. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 190. № 1. P.61.
25. *Бушуев Ю.Г., Зайчиков А.М.* // Изв. РАН. Сер. химия. 1998. № 10. С. 1911.
26. *Ястремский П.С., Верстаков Е.С., Кесслер Ю.М. и др.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 11. С. 2950.
27. *Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 2. С. 185.
28. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
29. *Barone G., Puliti R.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. V. 57. P. 119.
30. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
31. *Piekarski H., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991. V. 87. P. 3661.
32. *Kamlet M.J.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1996.
33. *Kamlet M.J.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2877.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1749–1753

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.258+[546.26:539.216.2]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВОГО ДЕНДРИМЕРА

© 2008 г. С. В. Блохина*, Н. В. Усольцева**, М. В. Ольхович*, А. В. Шарапова*

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный университет

E-mail: nyb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 01.06.2007 г.

Методом газожидкостной хроматографии изучены термодинамические характеристики бесконечно разбавленных растворов насыщенных углеводородов в колончатой и изотропной фазах полипропиленимингового дендримера. Выявлен доминирующий вклад энтропийной составляющей энергии Гиббса на процесс растворения сорбатов в жидкокристаллическом растворителе при положительном отклонении от идеальности. Построена фазовая диаграмма бинарной системы исследуемого дендримера с нематическим *n*-амилокси-*n'*-цианобифенилом. Обсуждено влияние химической природы и формы молекул компонентов на проявление ими мезоморфизма в смесях.

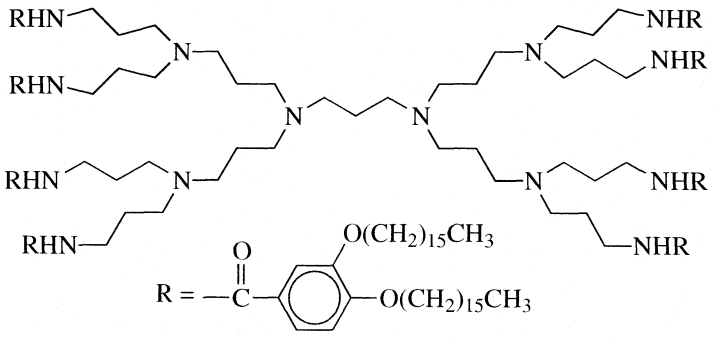
Хорошо известно научное и практическое значение традиционных жидких кристаллов, построенных из органических молекул. Эти молекулы спонтанно, под влиянием дисперсионных сил и сил отталкивания, объединяются в супрамолекулярные ансамбли, образуя в определенном температурном интервале жидкую и вместе с тем упорядоченную по ориентациям молекул жидкокристаллическую фазу. В настоящее время получены многие тысячи органических жидких кристаллов [1]. Целенаправленная работа по синтезу мезоморфных соединений привела к более сложным молекулам с гиперразветвленной структурой – дендримерам [2]. В отличие от молекулярного дизайна дендримеров, которым занимаются ученые во многих странах мира [3], свойства соединений данного класса, склонных к микросегрегации и самоорганизации с образованием сложных жидкокристаллических супрамолекулярных структур, исследованы недостаточно.

В литературе представлена информация о фазовом состоянии и физико-химических свойствах индивидуальных дендримеров и их лиотропном мезоморфизме в органических растворителях [4]. Работы, связанные с исследованиями термодинамических и сорбционных свойств дендримеров, крайне немногочисленны [5, 6]. Влияние добавок низкомолекулярных соединений мезоморфной и немезоморфной природы на жидкокристаллическое состояние дендримеров практически еще не изучено. Между тем, именно смеси жидких кристаллов нашли широкое применение в различных областях науки и техники [7]. Следует отметить, что исследования систем на основе дендримеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами представляют существенный интерес также в связи с возможностью их использования в электрооптических устройствах [8].

Цель данной работы заключалась в изучении мезоморфизма полипропиленимингового дендримера в смесях с *н*-алканами при бесконечном разбавлении и с нематическим мезогеном при конечных концентрациях дендримера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

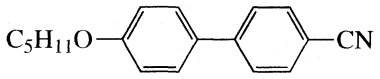
Объектом исследования был 3,4-ди(гексадецилоксибензоил)-полипропиленимингексадециловый дендример второй генерации (2K2C16). Структурная формула и температуры фазовых переходов соединения приведены ниже:



$$C \underset{50.4^\circ C}{\overset{58.6^\circ C}{\rightleftharpoons}} Col_{hd} \underset{109.4^\circ C}{\overset{113.6^\circ C}{\rightleftharpoons}} I$$

Жидкокристаллический дендример синтезировали дивергентным методом в Университете г. Байройт (Германия). Определение чистоты и идентификацию соединения проводили методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК-, ^{1}H ЯМР-, масс-спектрометрии и электронной спектроскопии.

В качестве низкомолекулярного жидкого кристалла использовали *п-н*-амилокси-*п'*-цианобифенил, мезоморфные свойства которого исследованы ранее [1]. Структурная формула мезогена и температуры фазовых переходов представлены ниже:



$$C \underset{36.2^\circ C}{\overset{53.0^\circ C}{\rightleftharpoons}} N \underset{68.1^\circ C}{\overset{68.1^\circ C}{\rightleftharpoons}} I$$

Процесс растворения *н*-алканов (C_7–C_{11}) изучали на газовом хроматографе "Chrom-5" (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Точность термостатирования составляла 0.1 K. Мезоген наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0.125–0.160 мм, "Chemapol", Чехия) в количестве 9.7 мас. % путем упаривания из раствора тетрагидрофурана. Полученным сорбентом под вакуумом заполняли стеклянную микронасадочную колонку размером 0.4 × 1 мм. Колонку кондиционировали в течение 6 ч при максимальной температуре 405 K. Газ-носитель – гелий. Расход гелия измеряли пенным расходомером при каждой температуре по окончании определения времени удерживания сорбата. В работе использовали микрошприц ("Hamilton", Швейцария) объемом 1 мкл. "Мертвое время" удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ-2 с погрешностью не более 0.01 с. Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0.5%.

Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов в смесях дендримера с *п-н*-амилокси-*п'*-цианобифенилом проводили с помощью микроскопа "Leitz Labor-Lux 12 Pol" со скрещенными поляризаторами и нагревательным столиком "Mettler FP-82" с программным блоком. Температуры фазовых переходов определяли в циклах нагревания и охлаждения при скорости изменения температуры 2 K/мин. Точность измерения температуры 0.2 K. Стекла с нанесенным слоем изучаемых веществ перед началом измерения прогревали до 130°C, а затем охлаждали до комнатной температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Газохроматографическое изучение характера межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах жидкокристаллический дендример – *н*-алканы проводили по термодинамическим функциям сорбатов в анизотропной и изотропной фазах дендримера. Методика расчета термодинамических параметров сорбции приведена в работе [9]. Исследуемые системы низкомолекулярный сорбат – полипропилениминовый дендример относятся к растворам с сильно различающимися по размерам молекулами. В этом случае при использовании уравнения для вычисления предельных коэффициентов активности возникают трудности, связанные с большой величиной молекулярной массы дендримера (при достаточно больших молекулярных массах коэффициент активности стремится к нулю). Поэтому, согласно рекомендациям [10], коэффициент активности был заменен более фундаментальным отношением $(a_1/w_1)^\infty$, которое рассчитывали по уравнению

$$\ln(a_1/w_1)^\infty = \ln\frac{273.2R}{V_g^T p_1^0 M_1} - \frac{p_1^0}{RT}(B_{11} - V_1),$$

где a_1 и w_1 – активность и массовая доля сорбата, V_g^T – удельный объем удерживания сорбата, p_1^0 – давление насыщенного пара сорбата при температуре колонки T; B_{11} и V_1 – второй вириальный коэффициент и молярный объем сорбата, M_1 – молекулярная масса сорбата. Вторые вириальные коэффициенты *н*-алканов рассчитывали по уравнению Ветере [11].

Коэффициента активности при бесконечном разбавлении $(a_1/w_1)^\infty$, парциальные (ΔH^∞, ΔS^∞), избыточные (H^E, S^E, G^E) функции сорбции и энтальпии испарения ($\Delta_{vap}H$) в колончатой и изотропной фазах полипропилениминового дендримера приведены в таблице. Сравнение экспериментальных значений энтальпий испарения сорбатов $\Delta_{vap}H = H^E - \Delta H^\infty$ с рассчитанными по соотношению Ватсона [11] величинами $\Delta_{vap}H^*$ демонстрирует надежность полученных в настоящей работе термодинамических характеристик. Значения относительных погрешностей термодинамических параметров при доверительном интервале 95% равны:

$$(a_1/w_1)^\infty - 1.5\%; \quad \Delta H^\infty, H^E - 3.2\%;$$

$$\Delta S^\infty, S^E - 3.6\%; \quad G^E - 1.6\%.$$

Термодинамические параметры *н*-алканов C_nH_{2n+2} (C_7–C_{11}) в колончатой (*Col*) и изотропной (*I*) фазах полипропилениминового дендримера при бесконечном разбавлении

n	$(a_1/w_1)^\infty$	$-\Delta H^\infty$	$-\Delta S^\infty$	H^E	S^E	G^E	TS^E	$\Delta_{vap}H$	$\Delta_{vap}H^*$
				Col (361 K)					
7	2.4	22.6	69.8	10.8	22.7	2.6	8.2	33.4	31.5
8	2.8	27.9	85.7	10.4	20.4	3.1	7.4	38.3	37.1
9	3.0	32.1	97.9	10.5	20.1	3.3	7.3	42.6	41.6
10	3.2	36.1	109.6	11.0	20.9	3.5	7.5	47.1	45.8
11	3.3	41.5	125.1	10.3	18.4	3.6	6.6	51.8	50.0
				I (395 K)					
7	1.8	15.8	45.2	16.5	36.6	2.0	14.5	32.3	29.0
8	2.1	22.3	62.6	14.5	30.6	2.4	12.1	36.8	34.7
9	2.4	28.6	79.6	12.2	23.7	2.8	9.4	40.8	39.2
10	2.6	38.7	105.8	6.1	7.6	3.1	3.0	44.8	43.4
11	2.7	43.0	117.0	5.9	6.8	3.2	2.7	48.9	47.6

Примечание. Величины ΔS^∞ и S^E приведены в Дж/(моль K), остальные – в кДж/моль.

Парциальные молярные энтальпии и энтропии сорбции характеризуют изменение соответствующих функций при переходе 1 моля чистого газообразного сорбата, находящегося в состоянии идеального газа при стандартном давлении $P = 1$ атм, в состояние предельно разбавленного раствора в жидком растворителе при том же давлении и температуре. Избыточные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия сорбата в бесконечно разбавленном растворе представляют собой соответствующие термодинамические функции смешения 1 моля жидкого сорбата с бесконечно большим количеством жидкого растворителя [12].

Зависимости коэффициентов активности *н*-алканов от температуры и длины углеводородной цепи сорбатов приведены на рис. 1. Обнаружены уменьшение величины $(a_1/w_1)^\infty$ углеводородов с повышением температуры в пределах колончатой и изотропной фаз дендримера и скачкообразное понижение этого параметра при фазовом переходе. В изученных системах жидкокристаллический дендример – *н*-алканы наблюдается положительное отклонение от идеальности. С увеличением длины алкильной цепи углеводородов появляется возможность более тесного контакта сорбатов с молекулами дендримера и более выгодной ориентации относительно его. Такую интерпретацию подтверждает понижение величин ΔH^∞ и ΔS^∞ в гомологическом ряду *н*-алканов. Следовательно, рост геометрической анизотропии углеводородов приводит к затормаживанию движения молекул сорбатов в пространственной структуре дендримера, что находит отражение в повышении значений $(a_1/w_1)^\infty$. Это согласуется с данными работы [13], в которой было установлено, что растворение линейных молекул *н*-алканов в жидкокристаллических фазах происходит со значительными потерями конформационной и вращательной подвижности.

Соотношения между термодинамическими параметрами *н*-алканов, растворенных в колончатой и изотропной фазах дендримера, подчиняют-

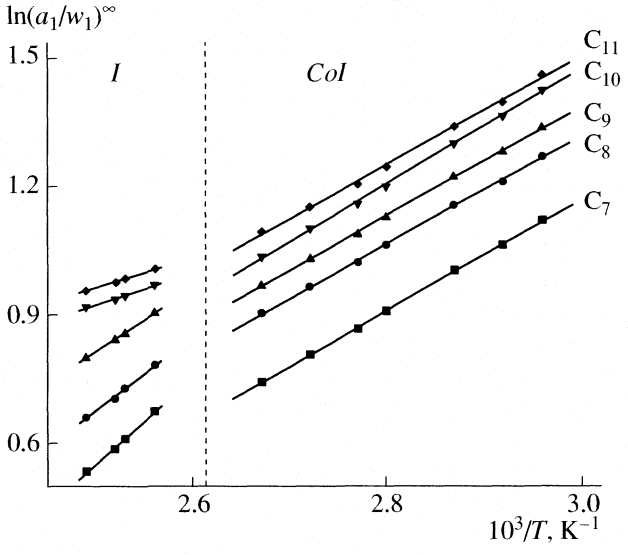


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов активности *н*-алканов (C_7–C_{11}) в изотропной (*I*) и колончатой (*Col*) фазах дендримера при бесконечном разбавлении.

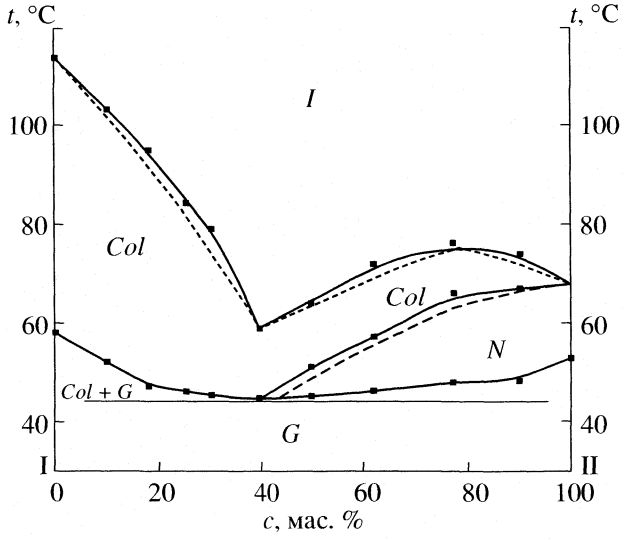


Рис. 2. Фазовая диаграмма бинарной системы полипропилениминовый дендример (I) – *n*-амилокси-*n*'-цианобифенил (II). Пунктирные линии ограничивают области сосуществования двух фаз.

ся следующим неравенствам (за исключением избыточных величин для $n = 10, 11$):

$$(a_1/w_1)_I^\infty < (a_1/w_1)_{Col}^\infty,$$

$$\Delta H_I^\infty \geq \Delta H_{Col}^\infty \text{ и } H_I^E > H_{Col}^E,$$

$$\Delta S_I^\infty \geq \Delta S_{Col}^\infty \text{ и } S_I^E > S_{Col}^E.$$

Таким образом, переход колончатой фазы в изотропную жидкость сопровождается ослаблением взаимодействия мезоген – немезоген и увеличением подвижности сорбатов, что понижает неидеальность исследуемых систем. Анализ полученных результатов указывает на определяющую роль энтропии в изменении коэффициентов активности сорбатов при переходе мезоморфной фазы в изотропную. Ранее для каламитных мезогенов было установлено, что при переходе нематическая фаза – изотропная жидкость доминирующим фактором в понижении коэффициентов активности сорбатов является энтальпийный [14]. По-видимому, внедрение молекул сорбатов в пустоты между столбиками молекул дендримера приводит к увеличению энергии межмолекулярного притяжения по сравнению с сорбцией в разупорядоченной структуре изотропной фазы, межассоциатные полости которой менее определены. При этом движение молекул сорбатов в колончатой фазе дендримера более заторможено по сравнению с изотропной фазой. Об этом свидетельствуют большие по абсолютной величине отрицательные значения ΔS^∞ сорбатов при растворении в мезофазе дендримера. Данное предположение находит подтверждение в результатах проведенных ранее исследований влияния пространственного и электронного строения молекул на способность их встраивания в дисконематический растворитель [15].

Фазовые равновесия в анизотропных средах тесным образом связаны с влиянием добавки мезоморфной и немезоморфной природы на ориентационный порядок жидкокристаллического растворителя. Изучение мезоморфизма полипропилениминового дендримера было продолжено на основе анализа фазовой диаграммы бинарной системы дендример – нематический *n*-*н*-амилокси-*n*'-цианобифенил. На рис. 2 представлена фазовая диаграмма дендримера с каламитным мезогеном в областях существования колончатой (*Col*), нематической (*N*) и изотропной (*I*) фаз. Фазовая диаграмма получена в режиме нагревания из застеклованного состояния (*G*). Увеличение концентрации *n*-*н*-амилокси-*n*'-цианобифенила в смеси до 40 мас. % вызывает разрушение колончатой структуры дендримера, о чем свидетельствует уменьшение температурного интервала существования жидкокристаллического состояния до 14 K по сравнению с 56 K для индивидуального дендримера.

Ранее было установлено, что стерические эффекты оказывают существенное влияние на ориентацию низкомолекулярных компонентов в бинарных системах с дендримерами [6]. Наличие жесткого бифенильного фрагмента в молекулах каламитного жидкого кристалла создает препятствия для возникновения ориентационной и конформационной корреляции с концевыми заместителями дендримера, что вызывает разрушение колончатой структуры. Кроме того, известно, что сильнополярные молекулы цианобифенилов склонны к антипараллельной ассоциации и существуют практически полностью в димеризованном состоянии [7]. Ассоциация молекул низкомолекулярного мезогена значительно усиливает его разрушающее воздействие на упорядоченную структуру колончатой фазы дендримера.

Поскольку изученные компоненты и их смеси имеют незначительные изменения энергии Гиббса при температурах просветления, то они образуют непрерывный раствор с колончатой структурой, чье фазовое поле на диаграмме состояния отделено от поля изотропного раствора узкой двухфазной областью их сосуществования. Как видно, кривая перехода $Col \longrightarrow I$ имеет минимум, что соответствует моменту начала выделения нематической фазы и появлению эвтектики при концентрации 40 мас. %.

В центре фазовой диаграммы в интервале концентраций от 40 до 100 мас. % каламитного жидкого кристалла находится достаточно широкая область существования нематической и колончатой фаз. Рост концентрации *n*-*н*-амилокси-*n*'-цианоби-

фенила после точки эвтектики от 40 до 80 мас. % вызывает уже не разрушение, а стабилизацию жидкокристаллического состояния, что проявляется в возрастании интервала существования мезоморфной фазы соответственно от 14 до 20 K. Возможно, стабилизация мезофазы при значительном увеличении концентрации низкомолекулярного компонента в исследуемой системе происходит за счет явления микросегрегации при заполнении молекулами цианобифенила вакантных объемов между концевыми заместителями по периферии молекул дендримера. В пользу подобной интерпретации экспериментальных данных свидетельствуют исследования большого количества дендримеров, имеющих в своей структуре фрагменты цианобифенила, главная особенность упаковок которых – микросегрегация дендритных молекул, что проявляется в чередовании слоев дендритных матриц со слоями, образованными концевыми мезогенными группами [2].

Таким образом, в настоящей работе рассмотрены вопросы, касающиеся жидкокристаллической структуры полипропилениминового дендримера, конформационной подвижности и доступности его внутренних групп для различных взаимодействий с органическими соединениями немезоморфной и мезоморфной природы. Изучение бинарных систем дендример – *н*-алканы в условиях бесконечного разбавления выявило определяющий вклад энтропийных эффектов взаимодействия в неидеальность данных систем. Принимая во внимание структуру дендримера, можно предположить, что взаимодействие сорбатов происходит преимущественно с концевыми заместителями высокомолекулярного соединения. При этом его ароматические фрагменты создают некоторый стерический экранирующий эффект, делая малодоступными химически активные центры молекул жидкого кристалла. Установлено, что для бинарной системы дендример – нематический *п*-*н*-амилокси-*п*'-цианобифенил характерно существование колончатой фазы при всех концентрациях компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант РНП.2.2.1.1.7280).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vill V.* Liq. Cryst. Database of Liquid Crystalline Compounds for Personal Computers, Version 4. Hamburg: LC Publisher Cmbh, 2004.
2. *Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаев В.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43. С. № 9. С. 1601.
3. *Белецкая И.П., Чучурюкин А.В.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 699.
4. *Кленин В.И., Панина Ю.В., Яроцкий В.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43. А. № 5. С. 826.
5. *Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Храмова Н.М., Цветкова Л.Я.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 69. С. 699.
6. *Polese A., Mio C., Bertuccio A.* // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. P. 839.
7. *Томилин М.Г., Пестов С.М.* Свойства жидкокристаллических материалов. СПб.: Политехника, 2005. 295 с.
8. *Baars M.W.P.L., van Boxtel M.C.W., Bastiaansen C.W.M. et al.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 715.
9. *Нестеров А.Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988. 184 с.
10. *Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E.* // Macromolecules. 1971. V. 4. P. 356.
11. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1972. 592 с.
12. *Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 0. С. 1677.
13. *Ghodbane S., Martire D.E.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6410.
14. *Oweimreen G.A., Al-Tafig A.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 996.
15. *Kraus A., Schumann U., Kraus G. et al.* // J. Chromatogr. 1992. V. 609. P. 277.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1754–1758

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.12

ОБРАЗОВАНИЕ ОЗОНА И УФ-ИЗЛУЧЕНИЕ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

© 2008 г. И. М. Пискарев*, В. А. Ушканов*, В. Д. Селемир**, Г. М. Спиров**, И. А. Малеванная (Пикарь)**, Е. А. Зуймач **

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына

**Российский федеральный ядерный центр, Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Нижегородской области

E-mail: piskarev@depni.sinp.msu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2006 г.

Исследованы мощные электрические разряды с энергией в импульсе от 0.15 Дж до 4 кДж. Измерены выходы УФ-фотонов и озона. Так как эти выходы примерно равны, сделан вывод, что возможны режимы разряда, когда УФ-излучение и озон полностью разрушают друг друга. Установлено, что в случае подавления образования озона, которое может иметь место при создании в области искрового промежутка отрицательного объемного заряда, поток УФ-фотонов достигает 3×10^{23} фотонов/(см^2 с).

Очистка воды с помощью мощных импульсных электрических разрядов исследуется и используется давно. В ряде работ рассматривается разряд внутри жидкости [1, 2], над поверхностью жидкости [3] и в газовой фазе [4]. Активными факторами во всех случаях могут быть озон, радикалы различной природы (в частности, гидроксильные радикалы) и УФ-излучение. Озон способен образовываться как непосредственно в электрическом разряде, так и под действием УФ-излучения. Однако озон поглощает УФ-излучение, разрушаясь на молекулярный и атомарный кислород. Исследование выходов химически активных частиц в электрических разрядах с характеристиками, используемыми в настоящей работе, проводилось ранее [5]. Изучению некоторых эффектов, связанных с одновременным образованием озона и УФ-излучения в мощных электрических разрядах, посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выполнен эксперимент по измерению выходов активных частиц (озона и УФ-излучения) под действием мощных импульсов электрических разрядов. Во всех случаях излучателем являлся разрядный промежуток длиной 2 мм. В момент разряда к промежутку прикладывалось напряжение конденсатора, и энергия, запасенная в этом конденсаторе, выделялась в плазменном шнуре. Напряжение, до которого заряжался конденсатор (амплитуда импульса напряжения), составляло в разных сериях экспериментов от 10 до 15 кВ, величина емкости от 3 нФ до 40 мкФ. Напряжение и емкость для каждого эксперимента указаны в таблице. Полярность импульса, подаваемого на электрод, всегда была положительная, длительность импульса тока – ~ 0.1 мкс, длительность переднего фронта ~50 нс, частота повторения в опытах 1–4 и 9–11 составляла ~1 Гц.

При разряде больших емкостей (опыты 5–8) генерировались однократные импульсы. Использовались излучатели двух типов. В первом излучателе (рис. 1) разряд происходил на воздухе между двумя электродами. Излучатель располагался либо в закрытом сосуде, на дно которого наливали дозиметрическую жидкость (рис. 1а), либо на открытом воздухе над стаканом с дозиметрической жидкостью (рис. 1б).

В случае рис. 1а использовался стеклянный стакан высотой 90 мм, диаметром 45 мм. Фторопластовый изолятор *1* диаметром 50 мм имел закругленные края, так чтобы стакан плотно закрывался изолятором. В стакан наливали разный объем детектирующей жидкости, так регулировалось расстояние от разрядных электродов до поверхности жидкости. Минимальная толщина слоя жидкости составляла 20 мм. В случае рис. 1б использовался стакан того же диаметра, но высотой 40 мм. В стакан наливали слой детектирующей жидкости толщиной 20 мм.

Во втором излучателе (рис. 2) разряд происходил внутри жидкости в газовых пузырьках, появляющихся в разрядном промежутке при продуве газом. Длительность переднего фронта высоковольтного импульса была не более 50 нс. При таких длительностях электрическая прочность во-

Сравнение выхода активных частиц, регистрируемых детектирующей жидкостью, при разных условиях разряда (C, V, L)

Опыт	Схема реализации	C, мкФ	V, кВ	E, Дж	$N_e \times 10^{-15}$	Y	N_A, $см^{-2}\ с^{-1}$	Y_e	L, мм	Газ
1	Рис. 1а	0.1	10	5	6.25	4.1×10^{16}	4.1×10^{22}	6.5	7	Воздух
2	Рис. 1а	0.1	10	5	6.25	3.3×10^{15}	3.3×10^{21}	0.52	15	Воздух
3	Рис. 1а	0.1	10	5	6.25	2.9×10^{16}	2.9×10^{22}	4.6	65	Воздух
4	Рис. 1б	0.1	10	5	6.25	$<3 \times 10^{14}$	$<3 \times 10^{20}$	<0.05	65	Воздух
5	Рис. 1б	40	14	4×10^3	3.5×10^3	2.4×10^{23}	2.4×10^{23}	~0.07	70	Воздух
6	Рис. 1б	40	14	4×10^3	3.5×10^3	3.2×10^{23}	3.2×10^{23}	~0.09	70	Азот
7	Рис. 1б	27	15	3×10^3	2.5×10^3	1.2×10^{23}	1.2×10^{23}	~0.05	70	Воздух
8	Рис. 1б	27	15	3×10^3	2.5×10^3	1.6×10^{17}	1.6×10^{23}	~0.06	70	Азот
9	Рис. 2	0.003	10	0.15	0.187	4.5×10^{15}	–	~24		Воздух
10	Рис. 2	0.003	10	0.15	0.187	8.0×10^{15}	–	~42		Азот
11	Рис. 2	0.003	10	0.15	0.187	3.2×10^{15}	–	~16		Озоно-воздушная смесь

Обозначения: E – энергия разряда в импульсе; N_e – число электронов на 1 импульс разряда, Y – выход активных частиц на 1 импульс, N_A – поток частиц, $Y_e = Y/N_e$ – выход активных частиц на 1 прошедший в разрядной цепи электрон, L – расстояние излучатель–жидкость. В опытах 1, 3 и 5–8 отмечен выход УФ-фотонов, в 2 – УФ-фотонов и озона; в опытах 4, 9–11 вид активных частиц не идентифицирован. В случае опытов 9–11 наблюдается разряд внутри жидкости.

ды больше электрической прочности газового пузырька [6], поэтому разряд происходил только в газовых пузырьках, проходящих через промежуток. Разрядники представляли собой два цилиндра одинакового диаметра, закрепленные на опорном изоляторе (*5*). Цилиндры закреплялись соосно, зазор между краями цилиндров образовывал разрядный промежуток длиной 2 мм. К нижнему цилиндру (*8*) подводились импульсы высокого напряжения. Верхний цилиндр (*6*) был заземлен. Цилиндры помещались в сосуд (*4*), заполненный обрабатываемой жидкостью. Через отверстие в верхний цилиндр подавался поток газа, который в виде пузырьков проходил в атмосферу через края цилиндров (разрядный промежуток). В качестве рабочего газа использовались воздух и азот. Скорость продува газом составляла 10–20 л/мин. В дополнительном эксперименте разрядный промежуток продувался озоно-воздушной смесью, получаемой в озонаторе производительностью 2 г озона/ч.

В качестве детектирующей жидкости использовался 0.1 М раствор KI. Известно, что стехиометрия иодометрического метода определения концентрации озона и других окислителей неоднозначна [7]. В области ультрафиолета KI имеет полосы поглощения. При достаточно большой толщине слоя раствора (~10 см) в жидкости поглощается все излучение, что свидетельствует о возможности измерения абсолютной интенсивности УФ-излучения. При меньшей толщине можно определить количество фотонов, зарегистрированных раствором. Удобство этого раствора заключается в том, что по характеру его окраски можно судить о виде зарегистрированных активных частиц. Если жидкость равномерно окрашена по всей толщине (а толщина жидкости во всех экспериментах <10 см, т.е. меньше длины пробега фотонов), то поглощалось УФ-излучение. Если на поверхности жидкости виден густо окрашенный в коричневый цвет слой, а вся жидкость бесцветная и прозрачная, то поглощался озон. Если на поверх-

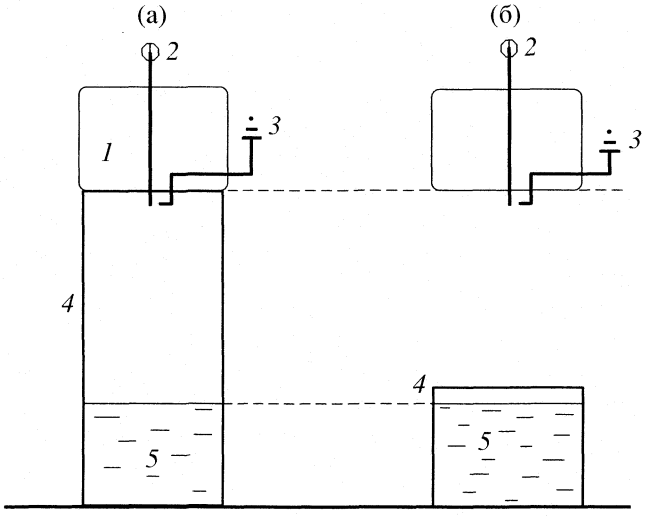


Рис. 1. Расположение УФ-излучателя и детектирующей жидкости при разряде на воздухе: а – излучатель в закрытом сосуде, б – излучатель открытый; *1* – излучатель, *2* – высоковольтный электрод, *3* – земляной электрод, *4* – стеклянный стакан, *5* – детектирующая жидкость.

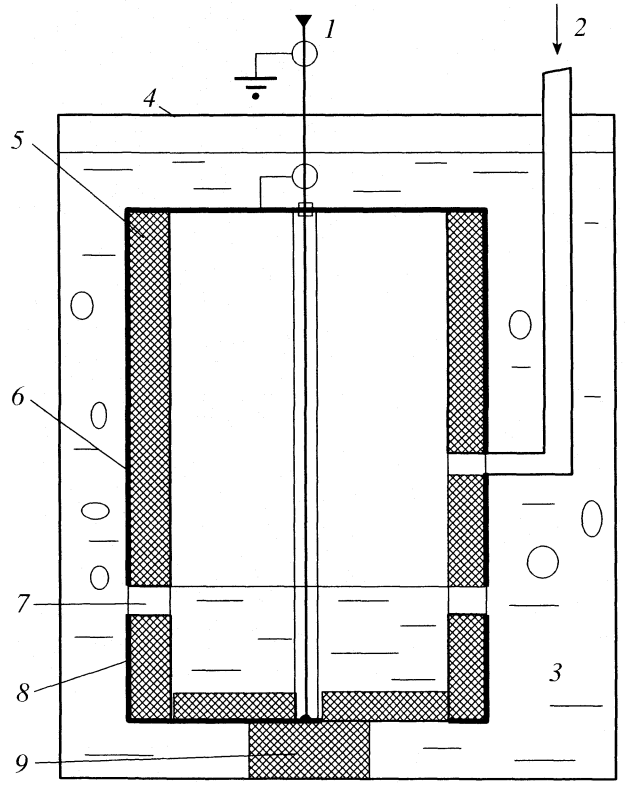


Рис. 2. Электрический разряд в жидкости: *1* – высоковольтный кабель, *2* – подача газа, *3* – обрабатываемая жидкость, *4* – корпус реактора, *5* – опорный изолятор, *6* – верхний цилиндрический электрод (заземленный), *7* – искровой промежуток, *8* – высоковольтный электрод, *9* – изолятор.

ности отчетливо виден густо окрашенный слой, а в толще жидкость тоже окрашена (приобрела желто-коричневый цвет), то поглощались озон и УФ-излучение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов суммированы в таблице, где приводятся параметры разряда, условия регистрации активных частиц, вид частиц, характеристики выхода и потока регистрируемых детектирующей жидкостью активных частиц. Вид частиц не был установлен в эксперименте 4 (см. таблицу), так как заметных изменений в жидкости не было, и в экспериментах 9–11, где осуществлялось перемешивание жидкости продуваемым газом, и поэтому вся жидкость была равномерно окрашена. При оценке потока регистрируемых активных частиц длительность импульса разряда принималась равной 0.1 мкс. Из таблицы видно, что в разрядах с энерговкладом в импульс 3–4 кДж (эксперименты 5–8) при минимальном выходе активных частиц на 1 электрон поток частиц достигает наибольших значений и составляет (1.2–3.2) $\times 10^{23}$ 1/(см^2 с), что порядка плотности твердого тела.

В попарно одинаковых экспериментах 5–6, 7–8, 9–10 сравнивался выход зарегистрированных активных частиц при разряде в среде азота и воздуха. В экспериментах 5–6, 7–8 регистрируемые активные частицы идентифицированы как УФ-излучение. Выход УФ-излучения в обоих случаях больше при разряде в среде азота. В экспериментах 9–10 выход активных частиц также заметно больше в среде азота. Хотя вид частиц в экспериментах 9–10 не был установлен, можно предположить, что этими активными частицами является УФ-излучение, так как озон при разряде в среде азота не образуется. В дополнительном эксперименте 11 продув разрядников осуществлялся озоно-воздушной смесью. При этом выход активных частиц уменьшился еще на 30% по сравнению с опытом 9, где в разрядник подавали воздух.

Рассмотрим некоторые особенности образования озона и УФ-излучения. В мощных импульсах электрических разрядов с энерговкладом от единиц до тысяч Дж в момент разряда образуется плазменный шнур с высокой температурой. Оценим температуру шнура. Пусть η – КПД преобразования электрической энергии в нагрев плазмы, $W_0 = CU^2/2$ – энергия, подводимая к разрядному промежутку. Тогда соотношение между энерговкладом в плазменный шнур и температурой плазмы будет иметь вид:

$$\eta W_0 = mc_v\Delta T = \rho\pi r^2 l c_v \Delta T,$$

где $\rho = 1.29 \times 10^{-3}$ г/см^3 – плотность воздуха, r – радиус плазменного шнура, l – длина разрядного промежутка, $c_v = 0.72$ Дж/(г K) (для воздуха).

Оценим нагрев плазмы (K) для случая: энергия, подводимая к разрядному промежутку $W_0 = 5$ Дж; радиус плазменного шнура $r = 0.5$ мм (радиус оценивался на глаз); длина искрового промежутка $l = 2$ мм

$$\Delta T = \frac{\eta W_0}{\rho\pi r^2 l c_v} = 3.4 \times 10^6 \eta.$$

Энергия, подводимая к разрядному промежутку, кроме нагрева газа расходуется на нагрев электродов, тормозное излучение электронов. Однако, даже если КПД составит ~ 50%, температура плазмы будет ~1.7×10^6 K. Таким образом, температура плазменного шнура при энерговкладе в импульс ~5 Дж составит ~10^{6}°C.

В случае излучения черного тела в соответствии с законом смещения Вина максимум спектра излучения (λ, м) связан с температурой тела (T, K):

$$\lambda_{max} = 2.9 \times 10^{-3}/T,$$

при $T \sim 10^6$ K величина $\lambda_{max} = 29$ нм, что соответствует вакуумному ультрафиолету. При повышении энерговклада температура шнура повышается, и максимум спектра смещается в сторону еще более коротких волн. Необходимо отметить, что в периферийной зоне электрического разряда условия формирования плазмы могут быть иными, что повлияет на спектр излучения.

Тепловое излучение со столь короткой длиной волны полностью поглощается в слое газа, непосредственно прилегающем к области разряда. В зоне поглощения излучения мог бы образовываться озон, однако он разлагается при температуре >400°C [7]. Температура в районе разряда должна быть намного выше. Таким образом, в области вакуумного ультрафиолета, где сосредоточено практически все тепловое излучение плазмы, образование озона невозможно. Вакуумное УФ-излучение быстро поглощается в тонком слое жидкости, производя очень малый химический эффект. Практически все излучение с $\lambda < 200$ нм пропадает, не производя химического эффекта.

Образование озона возможно в основном УФ-излучением с длиной волны, при которой оно может проходить в воздухе достаточно далеко от плазменного шнура до зоны, где температура в момент разряда повышается не более чем до 400°C. Свободно через воздух проходит излучение с $\lambda > 200$ нм. Для образования озона молекула кислорода должна диссоциировать на два атома. Максимальная длина волны, при которой этот процесс теоретически возможен, составляет 242.4 нм [7]. Таким образом, только на участке спектра 200–242.4 нм в принципе может генерироваться озон. Однако практически это маловероятно в силу двух обстоятельств. Во-первых, в области λ выше 200 нм коэффициент поглощения излучения кислородом очень мал. Однако это будет способствовать сохранению озона от теплового разрушения, так как при малом коэффициенте поглощения излучения озон будет образовываться далеко от плазменного шнура, являющегося источником УФ-излучения. Во-вторых, в этом диапазоне располагается полоса поглощения озона (полоса Хартли 200–300 нм), из-за чего озон будет разрушаться УФ-излучением.

Квантовые эффективности образования и гибели озона одинаковы и равны 2. В силу изложенных выше обстоятельств при мощных импульсных электрических разрядах образование озона маловероятно. Без воздействия дополнительных внешних факторов образовавшийся озон может быть разрушен тем же УФ-излучением. Может случиться такая ситуация, что не будет ни озона, ни УФ-излучения.

Уменьшение выхода активных частиц при замене в разрядном промежутке азота воздухом (эксперименты 5–10) может быть обусловлено образованием озона в присутствии кислорода и его распадом под действием УФ-излучения, из-за чего поток УФ-фотонов уменьшается. Это подтверждается дополнительным экспериментом 11, когда наблюдалось еще большее уменьшение выхода активных частиц при подаче в разрядник (рис. 2) вместо воздуха озоно-воздушной смеси.

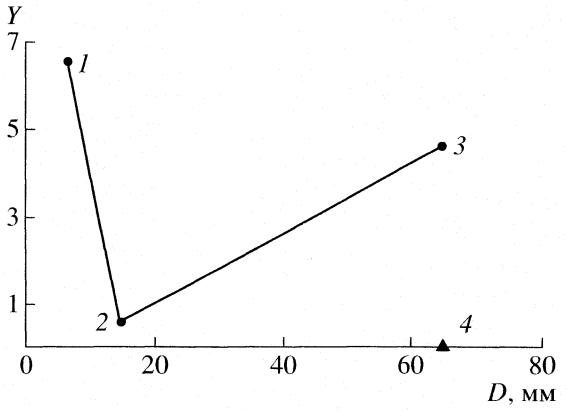


Рис. 3. Зависимость выхода активных частиц на один прошедший в цепи электрон (Y) от расстояния излучатель–поверхность детектирующей жидкости (D); *1*, *2*, *3* – геометрия рис. 1а, точка *4* – геометрия рис. 1б.

При изменении расстояния излучатель–жидкость выход зарегистрированных частиц меняется, меняется и состав этих частиц. Сравним выход активных частиц на один прошедший в цепи электрон для разных случаев (условий) разряда. Для мощных разрядов (опыты 5–8) с энергией в импульсе 3–4 кДж образуется только УФ-излучение, выход от 0.05 до 0.09. Для более слабых разрядов (5 Дж в импульсе, опыты 1–4) выход зарегистрированных частиц менялся в больших пределах, практически от предела чувствительности детектирующей жидкости (0.05) до 6.5 в зависимости от относительного расположения излучателя и детектирующей жидкости. Для еще более слабого разряда (0.15 Дж в импульсе) выход больше, от 24 до 42 активных частиц на один прошедший в цепи электрон. Уменьшение выхода химически активных частиц с увеличением мощности разряда может быть обусловлено смещением максимума спектра излучения плазменного шнура как черного тела в область более коротких длин волн и, как следствие, с уменьшением выхода излучения с $\lambda > 200$ нм.

Проанализируем характер изменения выхода активных частиц от расстояния между излучателем и детектирующей жидкостью в опытах 1–4. В графическом виде результаты представлены на рис. 3. Цифры возле точек – номер опыта согласно таблице. Точки, полученные в закрытом объеме (*1–3*), соединены сплошными линиями. Характер изменения окраски по толщине жидкости позволял качественно оценивать состав реги-

стрируемых частиц. В этих опытах следовало бы ожидать, что при увеличении расстояния выход будет падать быстрее, чем $1/R^2$, так как при увеличении расстояния уменьшается толщина слоя детектирующей жидкости и, следовательно, эффективность регистрации. Эффективность регистрации близка к 100% при толщине слоя 10 см. Фактически, в закрытом сосуде (рис. 3, точки *1–3*) наблюдается немонотонная зависимость от расстояния, притом с увеличением расстояния почти в 10 раз (от 7 мм для точки *1* до 65 мм для точки *3*) выход уменьшается всего на 30%. При этом в точках *1* и *3* происходило равномерное окрашивание всего слоя жидкости, в то время как в опыте 2, где выход был намного меньше, чем в опытах 1 и 3, наблюдается сильное окрашивание тонкого поверхностного слоя и равномерное слабое окрашивание по всей толщине. Характер окрашивания указывает на то, что в точках *1* и *3* регистрируется только УФ-излучение, а в точке *2* – озон и УФ-излучение.

При сохранении взаимного расположения излучателя и детектирующей жидкости как в точке *3*, но уменьшив высоту стакана, так что разряд происходит на открытом воздухе, получим уменьшение выхода регистрируемых активных частиц практически до нуля (точка *4*, рис. 3). При одинаковой квантовой эффективности образования озона и квантов УФ-излучения оба вида активных частиц могут взаимоуничтожиться, в результате при определенных условиях в электрическом разряде не будет ни озона, ни УФ-излучения. Чтобы получить озон, нужно внешними дополнительными условиями подавить УФ-излучение. Чтобы получить УФ-излучение, нужно подавить образование озона.

Зависимость выхода активных частиц, зарегистрированных жидкостью, от взаимного расположения излучателя и приемника и наличия стенок сосуда с жидкостью может быть обусловлена влиянием геометрии опыта на распределение остаточных зарядов. Заряды могут осаждаться на стенках изолятора (стенках стеклянного сосуда) и создавать дополнительное электрическое поле внутри сосуда. Это поле может влиять на распределение зарядов в области плазмы, где формируются активные частицы. В частности, если в области, где образуется озон, имеется избыточный отрицательный заряд, то образование озона по закону сохранения заряда будет подавляться. Озон является частицей, обладающей окислительными свойствами и с наибольшей вероятностью образуется в области положительного объемного заряда [8].

Качественно накопление заряда на стенках стакана в экспериментах 1–3 подтверждается тем, что лист бумаги, поднесенный к высокому стакану после обработки импульсным разрядом, прилипает к его боковой поверхности. В случае низкого стакана тот же лист бумаги, поднесенный к стакану, не прилипает.

В случае, когда излучатель находится на открытом воздухе (эксперимент 4), объемный заряд не накапливается и на образование озона не влияет. При этом озона и УФ-излучения образуется примерно поровну, УФ-излучение разрушает озон и поглощается само. Активными факторами разряда остается ударная волна и поток электромагнитного излучения радиочастотного диапазона. Поэтому в детектирующей жидкости нет ни озона, ни УФ-излучения. Когда излучатель помещается в ограниченный объем, озона образуется меньше, и часть или все УФ-излучение сохраняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Полякова А.В. и др.* // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 1. С. 63.
2. *Malik M.A., Graffar A., Malik S.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
3. *Hoeben W.F.L.M., Van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Kroesen G.M.W.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. L133.
4. *Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Полякова А.В. и др.* // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 4. С. 317.
5. *Аристова Н.А., Пискарев И.М., Ивановский А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1326.
6. *Корнев Я.И., Яворовский Н.А., Хаскельберг М.Б. и др.* // Первая Всерос. конф. "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии". Москва. 7–9 июня 2005 г. М.: Изд-во "Книжный дом «Университет»", 2005. С. 182.
7. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. Изд-во МГУ, 1998. 466 с.
8. *Аристова Н.А., Пискарев И.М.* Генераторы озоно-гидроксильной смеси и их применение. М.: Препринт НИИЯФ МГУ, 2005–15/781. 26 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1759–1764

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПЛЮРОНИКАМИ β-ДИКЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ

© 2008 г. Н. А. Аксенова, Н. Н. Глаголев, В. Т. Шашкова, Н. Л. Зайченко, Л. С. Кольцова, А. И. Шиенок, И. Р. Мардалейшвили, П. С. Тимашев, Б. И. Западинский, А. Б. Соловьева

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: naksenova@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2007 г.

Показано, что солюбилизация комплексных β-дикетонатов европия амфифильными полимерами – тройными блок-сополимерами этилен- и пропиленоксида (плюрониками) может изменять интенсивность люминесценции таких комплексов. Заключение о формировании ассоциатов комплексных β-дикетонатов европия с плюрониками сделано на основе анализа методом атомно-силовой микроскопии структуры агломератов, кристаллизующихся на поверхности слюды из растворов плюроников F-127 в хлороформе в присутствии и в отсутствие исследуемых люминофоров. Показано, что в отсутствие люминофоров плюроник F-127 кристаллизовался на поверхности слюды в виде дендритоподобных структур, тогда как при испарении хлороформных растворов β-дикетонатов европия и плюроника F-127 кристаллизующиеся ассоциаты люминофор–плюроник имели вид компактных островков с характерными размерами ~0.5 мкм.

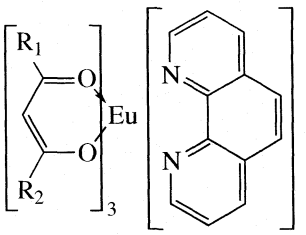
Комплексы β-дикетонатов европия с ароматическими аминами, полоса люминесценции которых находится в видимой области спектра, являются одними из наиболее эффективных люминофоров. Способность этих комплексов преобразовывать УФ-свет в излучение видимого диапазона обусловливает перспективность их использования в качестве наполнителей для создания светоизлучающих материалов различного функционального назначения.

Основные проблемы получения фоточувствительных и светостойких полимерных композиций заключаются в стабилизации в их объеме фотоактивных соединений (ФАС), в том числе люминофоров, с размерами частиц менее 1 мкм и достижении равномерности распределения таких частиц по объему матрицы [1–3]. Наиболее эффективно эти проблемы решаются при солюбилизации вводимых частиц ФАС дифильными реагентами, в качестве которых обычно используются неионногенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), растворимые в гидрофобных полимерных матрицах. Выбор ПАВ при формировании каждой из таких композиций специфичен и определяется химической природой ФАС и соответствующей полимерной матрицы, в которую фотоактивное соединение вводится. При этом необходимо исключать из использования высокотоксичные растворители (в частности, пиридины).

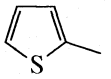
В данной работе показано, что в качестве удобного "ПАВ-солюбилизатора" ФАС могут использоваться тройные блок-сополимеры этилен- и пропиленоксида (плюроники). Характерным свойством плюроников является способность в зависимости от соотношения этилен- и пропиленоксидных звеньев в макромолекуле и гидрофобности используемых растворителей образовывать прямые и обратные мицеллы и солюбилизировать вещества разной природы [4–6]. Исследовано влияние солюбилизации плюрониками двух типов с различной степенью гидрофобности на интенсивность люминесценции комплексов европия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

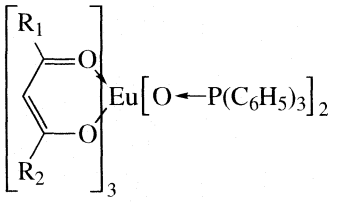
Основные результаты получали при исследовании влияния солюбилизации плюрониками (Pl) на люминесцентные свойства комплекса фенантролин-*трис*(теноилтрифторацетонато)европий(III) – [PhenEu(TTA)$_3$] (комплекс I); отдельные эксперименты выполняли с использованием комплекса фенантролин-*трис*(дибензоилметанато)европий(III) – [PhenEu(DBM)$_3$] (комплекс II), а также комплекса *бис*(трифенилфосфиноксид)-*трис*-(дибензоилметанато)европий(III) – [(Ph$_3$PO)$_2$Eu(DBM)$_3$] (комплекс III):



(I, II)

I: $R_1 = CF_3$; R_2 =  ,

II: $R_1 = R_2 = C_6H_5$,



$R_1 = R_2 = C_6H_5$ (III).

Синтез комплексов осуществляли по методике [7, 8]. Для солюбилизации использовали плюроники F-127 (молекулярная масса 12 600) и L-61 (молекулярная масса 2090) состава $(EO)_{m/2}(PO)_n(EO)_{m/2}$, где EO и PO – этиленоксидный и пропиленоксидный фрагменты соответственно (производство фирмы BASF, США). Степень гидрофобности плюроников определяется сооношением звеньев PO и EO (n/m). Эти величины для F-127 и L-61 составляют 0.3 и 7.5 соответственно. Солюбилизацию люминофоров проводили, используя растворы в диоксане с разным содержанием люминофора (5.0×10^{-6}–2.5×10^{-4} M) и плюроника (1.0×10^{-7}–4.5×10^{-4} M) и выпаривая растворитель. Исследовали влияние концентраций плюроника и люминофора на интенсивность I_{615} полосы люминесценции (λ = = 615 нм) солюбилизированных комплексов в воде (использовали F-127) и в полимерных композициях (L-61) [9].

Солюбилизированный плюроником L-61 комплекс I вводили в композиции на основе олигомерного карбонатметакрилата: $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_2OCOO(CH_2)_2O(CH_2)_2$ $OCOO\ (CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$ (ОКМ-2). Для этого солюбилизированный люминофор растворяли в жидком олигомере, полученную композицию помещали между двух стеклянных пластинок, где она отверждалась в инертной атмосфере при 80°C в присутствии 1 мас. % 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрила [10, 11]. Сшивка осуществлялась по двойным связям ОКМ-2, молекулярная масса межузлового блока составляла 418. Сшитые композиции представляли собой пленки толщиной 200 мкм с содержанием люминофоров 1–3 мас. % и плюроника 2 мас. %. Следует указать, что содержание несолюбилизированного комплекса I в пленках на основе ОКМ-2 не превышало 2 мас. %.

Были получены также образцы полиметилметакрилата (ПММА, молекулярная масса 5×10^5), содержащие солюбилизированный плюроником L-61 комплекс I. Образцы получали при испарении совместных растворов люминофора (4.0×10^{-4}–$1.2 \times$ $\times 10^{-3}$ M), плюроника (6.3×10^{-5} M) и полиметилметакрилата (8.0×10^{-5} M) в смеси диоксана и толуола, нанесенных на целлофановую подложку. Исследование фотостойкости солюбилизированного комплекса I европия в пленках ПММА проводили в течение 12 ч в условиях фотолиза – при воздействии светом источника ДРШ-1000 в интервале длин волн 340–1000 нм (светофильтр БС-7). За кинетикой процесса фотодеструкции следили по уменьшению I_{615}. Электронные спектры поглощения (ЭСП) снимали на спектрофотометре Genesys™-2 (ThermoSpectronic), спектры люминесценции – на спектрофлуориметре JY3 (Jobin Yvon, Франция).

Структуру плюроника и ассоциатов Pl с комплексами Eu, кристаллизующихся на поверхности слюды из растворов в хлороформе, исследовали с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения (размерами 10×10 мкм^2) фрагментов поверхности исследуемых образцов получали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (фирма NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактной моде (tapping mode) в режиме топографии с использованием кремниевых кантилеверов серии NSG 11 (тип B, жесткость 40 Н/м, резонансная частота 150 кГц, радиус закругления 10 нм). При получении агломератов, кристаллизующихся на поверхности слюды из растворов плюроника F-127 в хлороформе в присутствии и в отсутствие исследуемых люминофоров, исходная концентрация c_{Pl} плюроника F-127 составляла 3.0×10^{-6} M. Концентрация c_{lum} люминофора в хлороформе также выбиралась равной 3.0×10^{-6} M. Образцы для АСМ готовили путем нанесения на слюду 7 мкл раствора с последующим выдерживанием системы при комнатной температуре в течение 12–15 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Жидкофазные системы

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности люминесценции комплекса I при концентрации люминофора $c_{lum} = 5.0 \times 10^{-5}$ M от концентрации плюроника F-127 в диоксане (*1*) и воде (*2*). При отсутствии в диоксане плюроника интенсивность люминесценции составляла ~11 усл. ед. В присутствии плюроника величина I_{615} возрастала до 18 усл. ед. В водном растворе интенсивность люминесценции солюбилизированных комплексов I с повышением c_{Pl} увеличивалась до 28 усл.

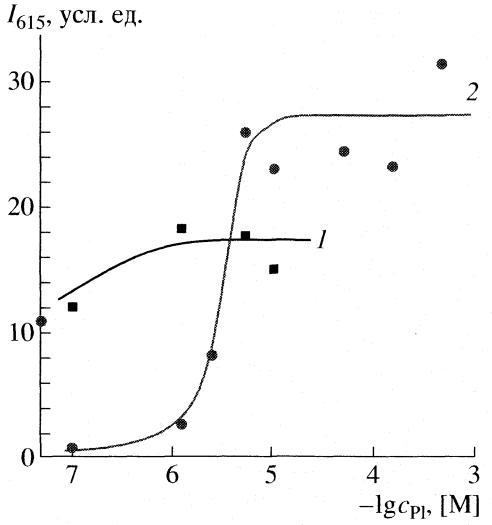


Рис. 1. Зависимости интенсивности люминесценции комплекса I в диоксане в присутствии плюроника F-127 (*1*) и солюбилизированного люминофора в воде (*2*) от концентрации плюроника. На оси ординат отложена величина интенсивности люминесценции тройного комплекса в растворе диоксана в отсутствие плюроника. Концентрация люминофора – 5×10^{-5} М.

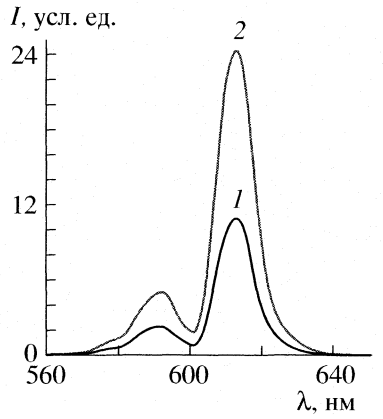


Рис. 2. Спектр люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 385 нм) комплекса I в диоксане (*1*) и в водно-мицеллярной фазе (*2*); [I] = 5×10^{-5} М, [F-127] = 5×10^{-5} М.

ед. На рис. 2 сопоставляются спектры люминесценции комплекса I в диоксане в отсутствие плюроника F-127 и в водно-мицеллярной фазе, иллюстрирующие возрастание в 2.5 раза интенсивности люминесценции в водном растворе по сравнению с раствором в диоксане.

Наблюдаемое возрастание величины I_{615} с ростом c_{pl} в растворах диоксана и воды можно было связывать с уменьшением эффекта "концентрационного тушения". Такое "тушение" люминесценции – релаксация оптического возбуждения отдельных молекул не излучательным образом (люминесценция), а по безызлучательным, "тепловым" каналам вследствие взаимодействия молекул люминофоров, обычно реализуется при концентрациях люминофора в растворах, превышающих 1.0×10^{-5} М. Поскольку молекулы люминофора в растворах обычно образуют агрегаты [12], то такое взаимодействие реализуется как внутри агрегатов, так и при "столкновениях" молекул люминофора и их агрегатов в растворах. Демонстрируемое на рис. 1 увеличение интенсивности люминесценции в присутствии плюроника в диоксане естественно связывать с "капсулированием" молекул комплексов Eu и их агрегатов молекулами плюроника, что уменьшает эффективность приводящих к "тушению" взаимодействий молекул люминофора.

При сопоставлении представленных на рис. 1, 2 зависимостей интенсивности люминесценции комплекса I в диоксане и в водной среде необходимо иметь в виду, что в органической фазе (в рассматриваемом случае, в диоксане) плюроники находятся в виде отдельных молекул (юнимеров), в то время как в водной фазе они образуют мицеллы [13, 14]. Наблюдаемое увеличение интенсивности люминесценции солюбилизированных комплексов I в водной среде может быть обусловлено стабилизацией молекул люминофора и их агрегатов внутри мицелл плюроника [15]. На существование агрегатов люминофора в водно-мицеллярных растворах указывает уширение полос поглощения солюбилизированного комплекса I в воде по сравнению с соответствующими полосами ЭСП комплекса I в диоксане в отсутствие и при наличии плюроника F-127 (рис. 3). Таким образом, эффекты концентрационного тушения люминесценции комплекса I в присутствии плюроника в водной среде оказыва-

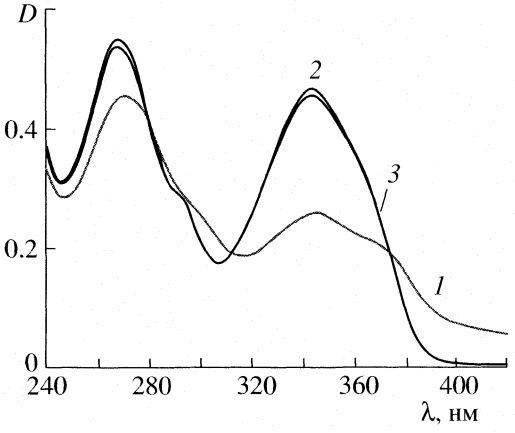


Рис. 3. ЭСП комплекса I в водно-мицеллярной фазе (*1*), а также в растворе диоксана в отсутствие (*2*) и в присутствии (*3*) плюроника F-127. Концентрация комплекса I составляет 5×10^{-5} М, концентрация плюроника – 5×10^{-5} М.

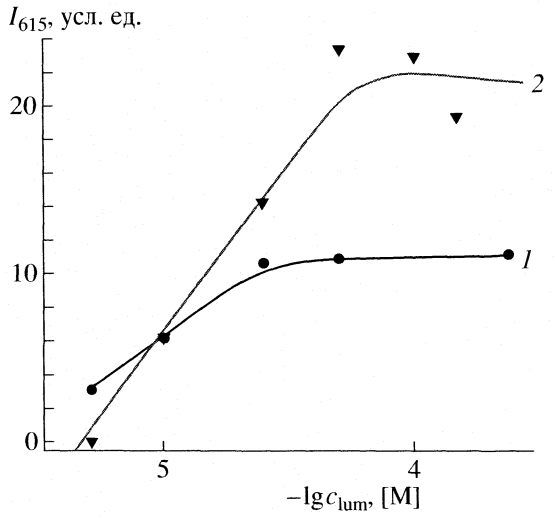


Рис. 4. Зависимости интенсивности люминесценции комплекса I в диоксане в отсутствие плюроника F-127 (*1*) и в водно-мицеллярной фазе (*2*) от концентрации люминофора. Концентрация плюроника – 1.5×10^{-4} М.

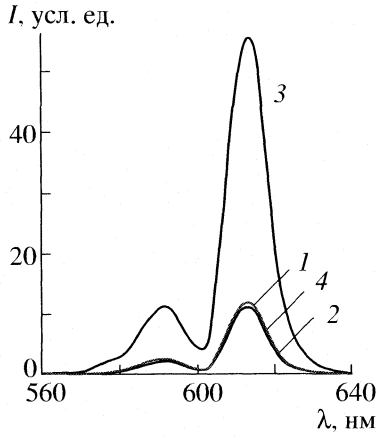


Рис. 5. Спектры люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 385 нм) комплекса I, несолюбилизированного (*1*, *2*) и солюбилизированного плюроником L-61 (*3*, *4*), в ПММА (*1*, *3*) и в отвержденном ОКМ-2 (*2*, *4*). Содержание комплекса I и плюроника L-61 в ПММА и отвержденном ОКМ-2 составляет 1 и 2 мас. % соответственно.

ются подавленными в большей мере, нежели в растворе диоксана.

Следует отметить, что выход на "насыщение" (рис. 1, кривая *2*) зависимости интенсивности люминесценции от концентрации c_{pl} плюроника в водном растворе при $c_{Pl} = 1.0 \times 10^{-5}$ М связан с полной солюбилизацией комплекса I, реализуемой при соотношении молярных концентраций люминофор : плюроник (в расчете на молекулярную массу макромолекулы), равном 5 : 1. Это достаточно высокий уровень растворимости комплекса I в мицеллах плюроника. Для сопоставления укажем, что полная солюбилизация порфиринов плюрониками F-127 достигалась только при отношении концентраций порфирин : плюроник меньше единицы [9].

Такое повышенное сродство комплексов I к плюронику в водных растворах, указывающее на высокий уровень стабилизации солюбилизированных агрегатов люминофора, позволяет увеличивать эффективные концентрации люминофора в водных средах. На это указывают и различия представленных на рис. 4 зависимостей интенсивности люминесценции комплекса I от концентрации c_{lum} люминофора в диоксане и в водно-мицеллярной фазе. В органической среде линейный характер этой зависимости наблюдается только при $c_{lum} < 2.5 \times 10^{-5}$ М. При больших значениях c_{lum} происходит насыщение, которое связывается с концентрационным тушением люминесценции. Растворение солюбилизированных комплексов I в водной среде приводит к увеличению предельной концентрации комплексов I, при которой сохраняется линейный характер зависимости $I_{615}(c_{lum})$ до $c_{lum} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ М (кривая *2*).

Обнаруженный эффект влияния солюбилизации комплекса I на его люминесцентные свойства оказался зависящим от природы лигандов люминофорного комплекса. Для иллюстрации этого было исследовано влияние плюроника F-127 на люминесцентные характеристики дибензоилметановых комплексов II и III европия в диоксане. Проведенные эксперименты показали, что при введении F-127 (1×10^{-6}–1×10^{-5} М) в растворы комплексов II и III в диоксане интенсивность люминесценции не менялась, ее значения составляли 0.2 и 0.6 усл. ед. соответственно. При этом солюбилизированные комплексы II и III в водной среде не проявляли люминесцентных свойств, что может указывать на их разрушение при солюбилизации и последующем растворении в воде [16–18].

Полимерные композиции

Для получения светоизлучающих полимерных композиций в качестве люминофора использовали комплекс I, а в качестве солюбилизирующего ПАВ при введении этого комплекса в полимерные матрицы – более гидрофобный, нежели F-127, плюроник L-61. Для удобства сопоставления результатов на рис. 5 приведены спектры люминесценции пленок ПММА и отвержденного ОКМ-2, содержащих несолюбилизированный и солюбилизированный комплекс I при одинаковом содержании (1 мас. %) люминофора. Из сопоставления рис. 2 и 5 следует, что положение полос в спектрах люминесценции пленок не меняется по сравнению с положением полос в спектре комплекса I в исследуемых растворах. При этом интенсивность I_{615} люминесценции солюбилизированного плюроником L-61 комплекса I, содержащегося в пленке

ПММА, составляя 56 усл. ед., так же как и в случае жидкофазных систем, в 5 раз превосходит соответствующую величину при введении в полимерную композицию несолюбилизированного люминофора.

По-видимому, при введении комплекса I в ПММА в присутствии L-61 размер агрегатов люминофора меньше, чем при введении комплекса в отсутствие плюроника, и возрастание интенсивности I_{615} люминесценции вызвано уменьшением эффекта концентрационного тушения, обусловленного взаимодействиями молекул люминофоров внутри агрегатов. При увеличении содержания солюбилизированного люминофора в образцах ПММА до 2 мас. % интенсивность I_{615} люминесценции комплекса I возрастает ($I_{615} > 75$ усл. ед). При введении в отвержденный ОКМ-2 солюбилизированного комплекса I (*4*) изменения интенсивности I_{615} люминесценции не происходит. Различие в значениях I_{615} солюбилизированного комплекса I в пленках ПММА и отвержденного олигомера может быть связано с особенностями формирования композиций. По-видимому, в процессе отверждения ОКМ-2 плюроник, имеющий молекулярную массу 12600, "выдавливается" из густосшитой сетки (молекулярная масса межузлового блока 418), и происходит разрушение ассоциатов люминофор–плюроник. Поэтому большая часть комплекса I в отвержденном ОКМ-2 должна находиться в несолюбилизированном виде [10, 11].

Степень фотостойкости солюбилизированного комплекса I в пленках ПММА и отвержденном ОКМ-2 (при содержании ФАС 1 мас. %) осталась практически на том же уровне (при фотолизе за 12 ч разрушалось 56% люминофора), что и для систем, в которые вводился несолюбилизированный люминофор (разрушалось 62%). Важно при этом указать, что использование процедуры солюбилизации комплекса I плюроником L-61 позволяло вводить в отвержденный ОКМ-2 до 3 мас. % при сохранении оптической прозрачности формирующихся композиций. Те же полимерные композиции при введении в них более 2 мас. % несолюбилизированного люминофора оказывались оптически непрозрачными.

Результаты АСМ-исследования

Для оценки характерных размеров формирующихся ассоциатов люминофор–плюроник удобно было использовать метод АСМ. Анализировались АСМ-изображения плюроника F-127, кристаллизующегося на поверхности слюды при испарении растворов в хлороформе (3×10^{-6} М) в отсутствие и в присутствии комплекса I. Ранее было показано [19], что в отсутствие люминофора плюроник F-127 кристаллизуется в виде дендритоподобных структур (рис. 6а).

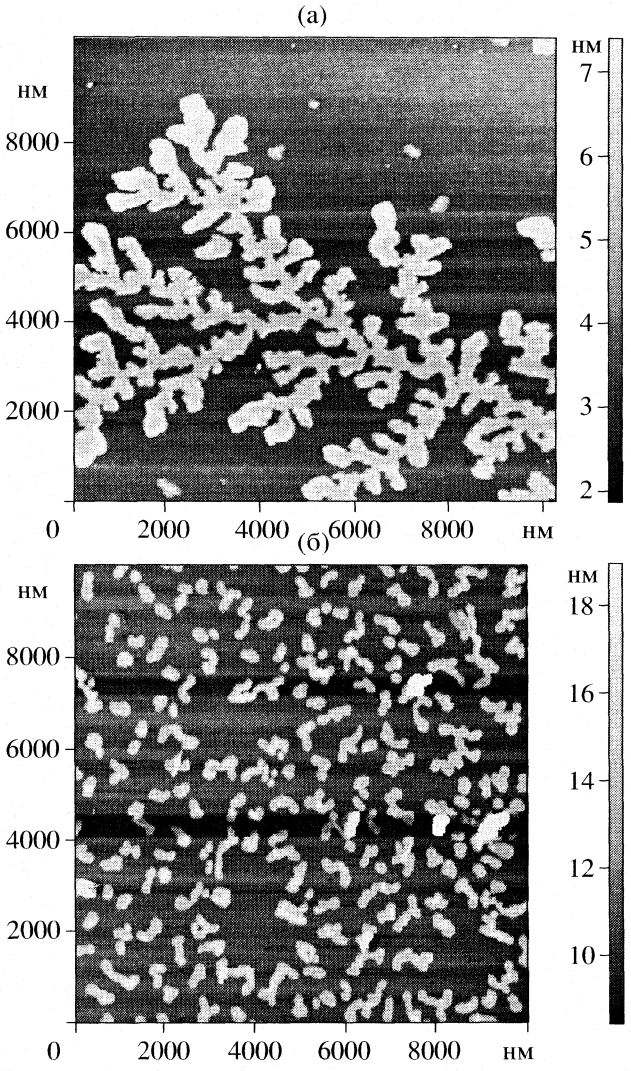


Рис. 6. АСМ-изображения (в режиме топографии) осадков, формирующихся на поверхности слюды при испарении раствора плюроника F-127 с концентрацией 3×10^{-6} М в хлороформе (а), а также при испарении раствора в хлороформе плюроника F-127 и комплекса I в эквимолярных концентрациях 3×10^{-6} М (б).

При испарении хлороформного раствора, содержащего эквимолярные количества (3×10^{-6} М) плюроника F-127 и комплекса I, структура кристаллизующегося осадка оказывалась качественно иной. На поверхности слюды формировались агломераты, "компактные" островки (~0.5 мкм) кристаллизующихся ассоциатов люминофор–плюроник, которые распределялись по всей видимой площади получаемых изображений (рис. 6б). При этом, можно полагать, агрегаты комплексных β-дикетонатов европия являются центрами кристаллизации агломератов.

Таким образом, плюроники как амфифильные полимеры со свойствами ПАВ могут рассматриваться как эффективные солюбилизирующие

агенты для фотоактивных соединений, в частности люминофоров, при их введении в конденсированые среды, в том числе полимерные матрицы. Функциональные свойства формируемых оптических систем оказываются зависящими от свойств матрицы и природы оптически активного комплекса. Тем самым открывается возможность направленного изменения свойств формируемых светоизлучающих композиций.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (Подпрограмма "Органические и гибридные наноструктурированные материалы для фотоники").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. Великобритании № 2158833A, кл. C 08K5/00, 1985.
2. *Любимов А.В., Ермакова В.Д., Кефели Т.Я. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 620.
3. *Harvey D.* Modern Analytical Chemistry. Boston, McGraw-Hill, 2000. 798 p.
4. *Kabanov A.V., Nazarova I.R., Astafieva L.V. et al.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 2303.
5. *Batrakova E.V., Dorodnych T.Y., Klinskii E.Y. et al.* // Br. J. Cancer. 1996. V. 74. P. 1545.
6. *Hioka N., Chowdhary R.K., Chansarkar N. et al.* // Can. J. Chem. 2002. V. 80. P. 1321.
7. *Melby L.R., Rose N.J., Abramson E., Caris J.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 5117.
8. *Bauer H., Blanc J., Ross D.L.* // Ibid. 1964. V. 86. P. 5125.
9. *Соловьева А.Б., Мелик-Нубаров Н.С., Аксенова Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 137.
10. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.В.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1982. 189 с.
11. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 368 с.
12. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А.* // Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 11.
13. *Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2414.
14. *Mortensen K., Brown W.* // Ibid. 1993. V. 26. P. 4128.
15. *Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Былинкин Ю.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 2. С. 96.
16. *Панюшкин В.Т., Афанасьев А.Ю., Ханаев Е.И. и др.* Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Изд-во Ростовск. ун-та, 1980. 296 с.
17. *Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С.* Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 196 с.
18. *Печурова Н.И., Мартыненко Л.И., Снежко Н.И., Ануфриева С.И.* // Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 142.
19. *Тимашев С.Ф., Беляев В.Е., Тимашев П.С., Соловьева А.Б.* // Коллоидн. журн. 2006. Т. 68. № 4. С. 525.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1765–1769

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИОМОЧЕВИНОЙ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

© 2008 г. П. А. Чубуков*, Н. Н. Денисов**, А. А. Горенберг***, Г. В. Шилов**, Ю. Н. Козлов***, И. Н. Грознов*, В. А. Надточенко**

*Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный Московской области
Российская академия наук
**Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области
***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва
E-mail: yunkoz@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2007 г.

Синтезированы порошки фотокатализаторов из наноразмерных кристаллов диоксида титана, модифицированного спеканием с тиомочевиной (TU), с различным размером кристаллов анатаза. Установлено, что порошки TU–TiO_2 поглощают видимый свет, при этом возникают окислитель(окисляющий иодид) и восстановитель(восстанавливающий тетранитрометан). Показано, что активность TU–TiO_2 связана с возникновением в процессе модификации примесных состояний в запрещенной зоне TiO_2.

Известно, что при облучении диоксида титана светом ближнего УФ-диапазона, соответствующим основной полосе поглощения TiO_2 ($\lambda < 400$ нм, ширина запрещенной зоны 3.12 эВ), наблюдаются катализ окисления органических соединений, катализ окисления–восстановления ряда неорганических соединений, бактерицидный эффект [1–6]. При этом TiO_2 не подвергается фотохимической и химической коррозии. Высокая фотохимическая активность TiO_2 наблюдается лишь при возбуждении УФ-светом. Это ограничивает возможности применения TiO_2 в качестве фотокатализатора во многих реальных случаях, например в закрытых помещениях, когда интенсивность УФ-света ничтожно мала. Одна из актуальных задач современной фотохимии – создание устойчивых к коррозии фотокатализаторов, активных при возбуждении светом видимого спектрального диапазона. Для решения этой задачи предложен подход, который состоит в модификации TiO_2 путем допирования. Показано, что допирование атомами азота, углерода или серы приводит к появлению спектра оптического поглощения и фотокаталитической активности в видимом спектральном диапазоне [7–10]. Вопрос о природе возникающей полосы поглощения и фотокаталитически активных центров в модифицированных образцах TiO_2 требует дополнительного исследования. С помощью квантово-химических расчетов показано, что допирование TiO_2 атомами азота или серы может привести к появлению в запрещенной зоне, ближе к зоне проводимости, дополнительной подзоны, которая определяет поглощение в видимом спектральном диапазоне [10]. Помимо этого допирование ведет к появлению примесных уровней в запрещенной зоне, что также может привести к возникновению поглощения в видимом спектральном диапазоне и фотокаталитической активности.

Цель настоящей работы – изучение на примере модельных реакций фотокаталитической активности диоксида титана, модифицированного спеканием с тиомочевиной (приводящим, предположительно, к допированию TiO_2 атомами азота и серы), при возбуждении светом видимого спектрального диапазона (460 нм) и светом УФ-диапазона (355 нм). В качестве модельных были выбраны реакция восстановления тетранитрометана до иона нитроформа и реакция окисления иодид-аниона (I^-) до I_3^-. Исследование этих реакций позволит судить об активности фотогенерированных электрона и дырки при возбуждении светом как видимого, так и УФ-диапазонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза TiO_2 использовали тетраизопропоксид титана. На первом этапе синтеза получали золь TiO_2: $Ti(i\text{-}PrOH)_4$ смешивали с ледяной уксусной кислотой в мольном соотношении 1 : 1 и полученный раствор добавляли по каплям в водный 0.03 М раствор HNO_3 (1 : 3 по объему) при интен-

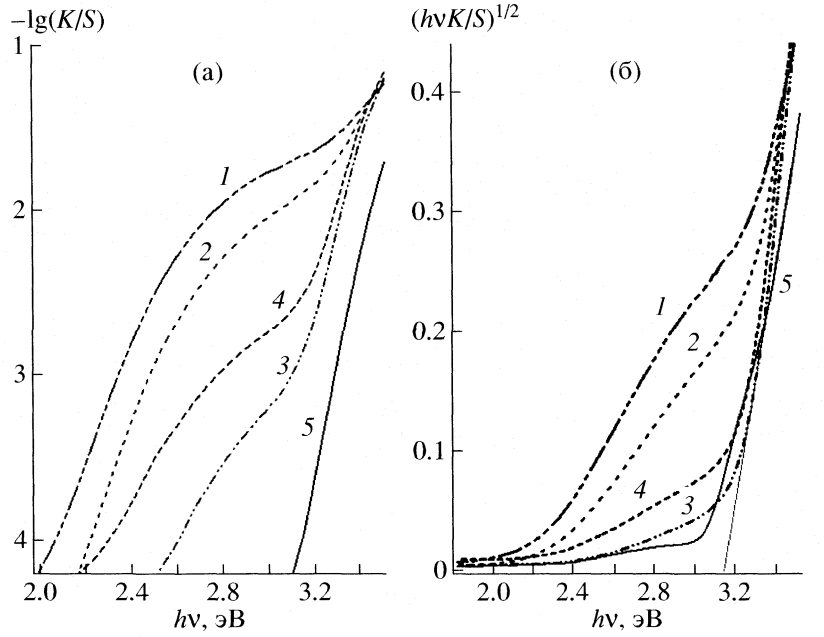


Рис. 1. Спектры диффузного отражения образцов № 1 – № 5 (*1*–*5* соответственно), представленные в виде функции Кубелка–Мунка (а) и в соответствии с теорией непрямых оптических переходов в полупроводниках (б).

сивном перемешивании и охлаждении в водяной бане со льдом. Часть полученного раствора подвергали пептизации, для чего его выдерживали 2 суток при 20°C, после чего высушивали при 100°C. Этот порошок TiO_2 использовали в качестве предшественника для образца № 1 модифицированного TiO_2. Оставшийся раствор желировали нагревом до 80°C в течение 0.5 ч и далее подвергали пептизации при 20°C в течение 2 суток. Отбирали вторую объемную долю раствора, сушили его при 100°C и использовали в качестве предшественника для образца № 2. Оставшийся золь подвергли гидротерамальному созреванию в автоклаве с тефлоновым вкладышем при 230°C в течение 16 ч. После гидротермального созревания в автоклаве TiO_2 был в виде золя и в виде творожистого осадка. Золь TiO_2 и осадок разделяли, высушивали при 100°C и использовали в качестве предшественников для образцов № 3 и № 4. Полученные образцы TiO_2 модифицировали спеканием в муфельной печи при 500°C в течение 3 ч тщательно перемешанных TiO_2 и тиомочевины в массовом отношении 1 : 4.

Использовали тетраизопроксид титана и тиомочевину производства фирмы "Aldrich". Тетранитрометан и иодид калия марки "х.ч." и изопропанол марки "ос.ч." использовали без дополнительной очистки. В контрольных экспериментах использовали TiO_2 "Aeroxide 25" (P 25) производства фирмы Degussa (образец № 5).

Спектры диффузного отражения измеряли с использованием оптической интегрирующей сферы в комплекте спектрофотометра Specord M-40, соединенного с персональным компьютером. Спектры поглощения измеряли с помощью спектрофотометра Cary 51. Перед спектрофотометрическими измерениями образовавшихся продуктов окисления–восстановления суспензию TiO_2 центрифугировали. Дифрактограммы порошков получали с использованием ARL X'TRA (Thermo Electron Corporation). Элементный анализ проводили на водород, азот и серу.

Все опыты по определению фотокаталитической активности проводили с использованием тридистиллированной воды, концентрации TiO_2 1 мг/мл, в стеклянных реакторах объемом 5 мл, при интенсивном перемешивании раствора суспензии с помощью магнитной мешалки, при 23°C, в аэробных условиях. Стекло реактора пропускало свет с $\lambda > 330$ нм. Облучение образцов в УФ-диапазоне спектра проводили с использованием люминесцентных ламп "Phillips" с излучением в диапазоне 330–380 нм с максимумом при 355 нм, световой поток составлял 4 мВ/см^2. Облучение образцов в видимом диапазоне света осуществляли светом синего люминесцентного светодиода с полосой излучения 440–480 нм с максимумом при 460 нм. Световой поток, падающий на образец, составлял 10 мВт/см^2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены спектры диффузного отражения образцов № 1– № 5, преобразованные в соответствии с функцией Кубелка–Мунка

Характеристики исследуемых образцов TU–TiO_2

Образец	σ/kT, эВ$^{-1}$	$E_g^{(1)}$, эВ	$E_g^{(2)}$, эВ	D, нм	H, %	S, %	$r_{NF} \times 10^6$ (460 нм)	$r_{NF} \times 10^6$ (355 нм)	$r_{I_3^-} \times 10^6$ (460 нм)
№ 1	7.9 ± 0.2	3.2 ± 0.2	2.9 ± 0.1	12.3 ± 0.2	0.86	0.9	1.5	3.7	1.8
№ 2	8.5 ± 0.1	3.2 ± 0.2	3.1 ± 0.1	9.5 ± 1.5	0.96	1.28	2.7	4.0	2.3
№ 3	6.0 ± 0.2	3.9 ± 0.4	3.18 ± 0.1	18.5 ± 1.3	0.67	0.94	1.0	8.7	1.3
№ 4	5.5 ± 0.1	3.6 ± 0.3	3.16 ± 0.1	19.1 ± 1.9	0.62	0.31	0.27	6.0	1.0
№ 5	–	–	3.2 ± 0.05	25	–	–	–	20.0	–

Примечание. Экспериментальные погрешности определения D указаны как средние отклонения радиуса при расчете размера частицы по ширине на полувысоте для трех пиков 25.3°, 37.8° и 48.1°. Для № 5 указан средний размер наночастиц по данным производителя. Значения скоростей реакций приведены в моль л$^{-1}$ мин$^{-1}$.

$$K/S = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty},$$

где K – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеяния, R_∞ – отражение для данной длины волны (нормируется на стандартный образец, которым служил MgO) [7]. Обычно пренебрегают зависимостью S от длины волны и функция Кубелка–Мунка K/S рассматривается как спектр поглощения. На рис. 1а представлены спектры поглощения в полулогарифмических анаморфозах. Видно, что образцы TU–TiO_2 имеют поглощение в видимом диапазоне света от 2 до 3 эВ и его можно аппроксимировать законом Урбаха [11]

$$K \sim \exp\{-\sigma(h\nu - E_g^{(1)})/kT\}.$$

Из тангенса угла наклона зависимости $\ln(K/S) \sim h\nu$ определен параметр σ/kT, а из величины отрезка, осекаемого на оси абсцисс, оценено значение ширины запрещенной зоны $E_g^{(1)}$. Поглощение TiO_2 анатаза у края полосы поглощения определяется непрямым оптическим переходом, и зависимость коэффициента поглощения от энергии поглощаемого фотона, согласно теории непрямых оптических переходов в полупроводниках, будет определяться как $Kh\nu \sim (h\nu - E_g^{(2)})^2$, где $E_g^{(2)}$ – ширина запрещенной зоны [7, 11]. На рис. 1б представлена в соответствующих анаморфозах зависимость поглощения у края полосы модифицированного и немодифицированного TiO_2. Величина $E_g^{(2)}$ была определена как отрезок по оси абсцисс [7] для каждого из образцов, результаты измерений представлены в таблице.

На рис. 2 представлены дифрактограммы порошков модифицированных TiO_2. Видно, что образцы TU–TiO_2 имеют фазу анатаза. Их пики существенно уширены по сравнению с наблюдаемыми на дифрактограмме объемного кристалла TiO_2. Уширение обусловлено размером нанокристаллов, ширина пиков на полувысоте дает воз-

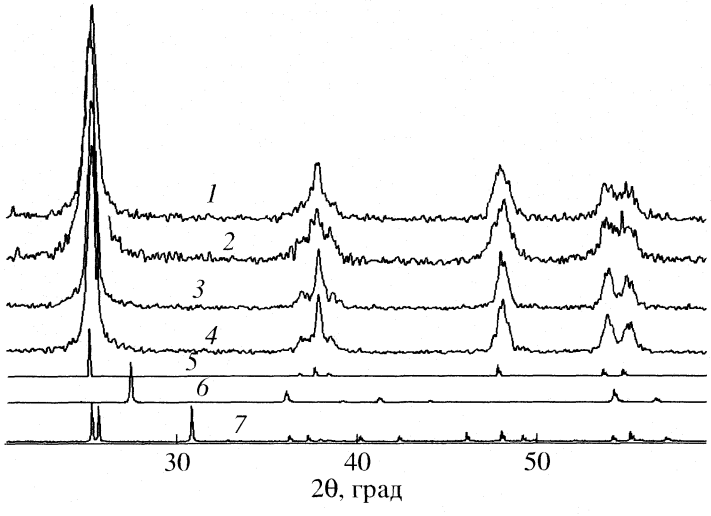


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков образцов № 1 – № 4 (*1–4* соответственно) *5*, *6* и *7* – дифрактограммы кристаллов анатаза, рутила и брукита соответственно.

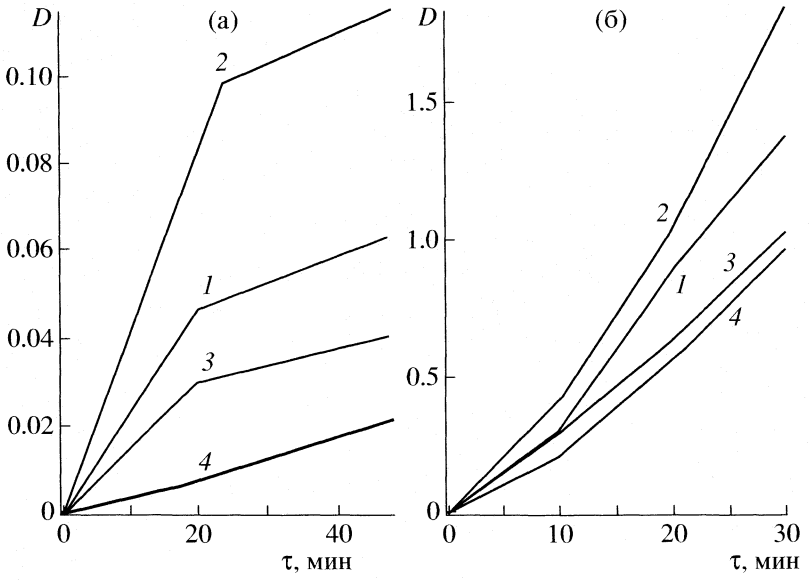


Рис. 3. Кинетика образования $C(NO_2)_3^-$ при восстановлении тетранитрометана (а) и I_3^- при окислении I^- (б) в процессе фотолиза водных суспензий образцов TiO_2 (№ 1 – № 4) светом 460 нм. Оптическую плотность гомогенных растворов, полученных после центрифугирования образцов, регистрировали в области максимума поглощения $C(NO_2)_3^-$ и I_3^- в кюветах с l = 0.1 и 1 см соответственно. В опытах (а) добавлен изопропанол в концентрации 20 об. %, $[C(NO_2)_4] = 2 \times 10^{-4}$ М; в опытах (б): [KI] = 1 М.

можность оценить размер наночастиц для каждого образца по формуле Дебая–Шеррера [12]

$$D = \frac{c\lambda \times 180}{F\pi\cos(\theta)}$$

(F – ширина пика на полувысоте). В простейшем предположении сферической формы частиц c = = 0.9; λ = 1.5418 Å (CuK_α). Для оценки размеров частиц анализировали пики с углом рассеяния 25.3, 37.8 и 48.1°. Результаты оценок приведены в таблице. Как видно из рис. 2, для разных образцов TU–TiO_2 существенно различаются ширины пиков и соответственно размеры нанокристаллов.

Результаты элементного анализа на водород и серу представлены в таблице. Содержание азота в образцах ниже 0.2% (предел чувствительности метода анализа).

Для сопоставления фотокаталитической активности допированных образцов были получены кинетические кривые образования иона нитроформа ($C(NO_2)_3^-$) при фотокаталитическом восстановлении тетранитрометана в присутствии изопропанола и образования I_3^- при окислении I^- в случае возбуждения образцов № 1 – № 4 видимым светом 460 нм. Результаты представлены на рис. 3. В контрольных опытах при облучении исходных реагентов без добавления модифицированного TiO_2 ни $C(NO_2)_3^-$, ни I_3^- не образуются. По начальному участку кинетических кривых были оценены скорости фотокаталитических реакций (r_{NF} и $r_{I_3^-}$). Их значения приведены в таблице. Ион $C(NO_2)_3^-$ образуется и в отсутствие добавок изопропанола, однако скорости его образования при этом меньше в 2 раза.

Известно, что $C(NO_2)_3^-$ является первичным продуктом восстановления тетранитрометана сольватированными электронами и ион-радикалом $O_2^{-\bullet}$, возникающими при радиолизе водных растворов [13]

$$C(NO_2)_4 + e^-(aq) \longrightarrow C(NO_2)_3^- + NO_2,$$

$$k = 4 \times 10^{10}\ M^{-1}\ c^{-1},$$

$$C(NO_2)_4 + O_2^{-\bullet} \longrightarrow C(NO_2)_3^- + NO_2,$$

$$k = 2 \times 10^{9}\ M^{-1}\ c^{-1}.$$

Согласно существующим представлениям, при фотолизе TiO_2 возникают электроны в зоне проводимости, способные реагировать с адсорбированным кислородом с образованием $O_2^{-\bullet}$. Регистрация нитроформа в исследуемых системах в отсутствие добавок изопропанола указывает на образование при возбуждении как видимым, так и УФ-светом электронов в зоне проводимости и/или $O_2^{-\bullet}$. Заметим, что длительное облучение образ-

цов TiO_2 в условиях наших экспериментов, а потом последующее добавление тетранитрометана в систему не приводит к образованию заметного количества нитроформа, что свидетельствует о реакции тетранитрометана с электроном в зоне проводимости и/или с $O_2^{\bullet-}$, но не с образующимися пероксидными соединениями.

Образование I_3^- в фотокаталитических реакциях с TiO_2 обусловлено реакциями с участием фотогенерированных в валентной зоне дырок h^+ [14]

$$h^+ + I^- \longrightarrow (1/2)I_2, \quad I_2 + I^- \longleftrightarrow I_3^-.$$

Образование I_3^- свидетельствует о том, что потенциал дырок, генерированных в модифицированном образце TU–TiO_2, достаточен для окисления I^-.

Допирование TiO_2 могло привести к образованию локализованных примесных состояний в запрещенной зоне или к образованию подзоны в запрещенной зоне. Расчеты предсказывают образование подзоны вблизи валентной зоны TiO_2. Как видно из результатов измерений ширины запрещенной зоны (см. таблицу), имеется тенденция к уменьшению $E_g^{(2)}$ при модифицировании TiO_2 атомами серы. Параметр $E_g^{(1)}$, оцененный из зависимости Урбаха, представляет несколько завышенные значения ширины запрещенной зоны. Величина $E_g^{(2)}$, измеренная для чистого TiO_2, равна 3.2 эВ, что с высокой точностью соответствует литературным данным 3.18 эВ [7]. Возбуждение при $\lambda = 460$ нм соответствует энергии кванта света $h\nu = 2.91$ эВ, что близко к значению ширины запрещенной зоны для образца № 1, но меньше, чем для всех остальных образцов. Если сравнить скорости образования нитроформа или I_3^-, то при возбуждении светом с $\lambda = 460$ нм она оказывается наибольшей для № 2 с шириной запрещенной зоны 3.1 эВ. Этот факт дает основание предположить, что фотокаталитический эффект в исследуемых образцах связан преимущественно с локализованными состояниями в запрещенной зоне с распределением Урбаха.

Дополнительными аргументами в пользу этого предположения служат следующие наблюдения:

1) как видно из таблицы, при возбуждении светом УФ-диапазона 355 нм (~3.4 эВ) наибольшую активность проявляют те образцы, у которых наименьшая активность была при возбуждении светом видимого диапазона 460 нм (~2.9 эВ);

2) наибольшая активность при возбуждении видимым светом наблюдается у образцов с наименьшим размером нанокристаллов TiO_2.

Результаты исследований методом фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии морфологии частиц TiO_2, модифицированных по той же методике, что используется в настоящей работе, показали, что наночастицы TU–TiO_2 организованы как ядро/оболочка [7]. В поверхностном слое TiO_2 толщиной ~3 нм находятся атомы серы, а в ядре радиусом ~4.5 нм – чистый TiO_2. Поэтому уменьшение размеров нанокристаллов TiO_2 ведет к увеличению концентрации примесных центров и к росту активности, что отмечено выше. Наряду с этим отметим, что увеличение содержания примесных атомов серы в образце и величина коэффициента поглощения в видимом диапазоне света не имеют строгой корреляции (см. спектры и содержание серы в образцах № 1 и № 2), но наблюдается тенденция – поглощение, как правило, тем больше, чем больше содержание серы.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ 2.1.1.8102.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ollis D.S., Al-Ekadi H.* Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Amsterdam: Elsevier, 1993.
2. *Kiwi J., Nadtochenko V.A.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 298. P. 251.
3. *Nadtochenko V., Denisov N., Sarkisov O. et al.* // Photochem. Photobiol. A: Chemistry 2006. V. 181. № 2–3. P. 401.
4. *Nadtochenko V.A., Rincon A.G., Stanka S.E., Kiwi J.* // Ibid. 2004. V. 169. P. 133.
5. *Kiwi J., Nadtochenko V.A.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 4631.
6. *Nadtochenko V.A., Rincon A.G., Stanca S.E., Kiwi J.* // Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2005. V. 169. P. 131.
7. *Bacsa R., Kiwi J., Ohno T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5994.
8. *Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al.* // Sci. 2001. V. 293. P. 269.
9. *Ohno T., Mitsui T., Matsumura M.* // Chem. Lett. 2003. V. 32. P. 364.
10. *Umebayashi T., Yamaki T., Yamanoto S. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 5156.
11. *Smith R.A.* Semiconductors. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1978.
12. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976.
13. *Chaudry S.A., Asmus K.-D.* // J. Chem. Soc., Farad. Soc. I. 1972. V. 68. № 6. P. 1010.
14. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1969.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1770–1779

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.651:547.97

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ И ХРОМОГЕНОВ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2008 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

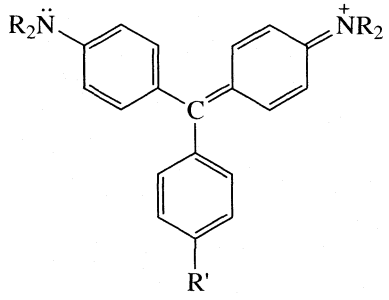
Поступила в редакцию 08.05.2007 г.

Методом экстракции с применением гептана выделены мономеры промышленных красителей: малахитового зеленого, кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого и метилового фиолетового. Определены полосы поглощения УФ-света, характерные для индивидуальных молекул. Установлено, что индивидуальные молекулы изученных красителей, представляющие собой ионные пары (катиона красителя и аниона оксалата или хлора), не поглощают свет в видимом диапазоне спектра, т.е. не являются хромогенами. Сделан вывод о том, что хромогенные частицы, ответственные за цветность, представляют собой супрамолекулярные димеры нехромогенных молекул трифенилметанового ряда. Данный вывод подтвержден закономерностями спектральных трансформаций с участием гидроксидов иммония, получаемых из красителей, а также побочных продуктов синтеза промышленных красителей, имеющих хиноидное строение молекул.

Трифенилметановые катионные красители (ТФМК) – представители старейшего класса синтетических красителей – имеют много общего с большим числом катионных красителей других классов, в частности гетероциклических и карбоцианиновых. В течение многих лет они служили в качестве модельных объектов при исследовании причины возникновения окраски органических веществ. Вплоть до настоящего времени считалось, что хромогенами указанных красителей являются индивидуальные молекулы, включающие определенные хромофорные и ауксохромные группы [1–8]. Однако при изучении фракционного состава промышленных образцов порошкообразного неионного пигмента фталоцианина меди (CuPc) было установлено [9], что содержащееся в нем небольшое количество аморфной фазы растворяется в гептане, диоксане и даже воде. При этом образуется раствор не поглощающих видимого света индивидуальных молекул CuPc, оптический спектр которых существенно отличается от известного спектра красителя. Возникла необходимость экспериментальной проверки подобной ситуации и у красителей других классов.

В настоящей работе исследованы наиболее характерные представители трифенилметановых красителей – малахитовый зеленый (МЗ), кристаллический фиолетовый (КФ), бриллиантовый зеленый (БЗ) и метиловый фиолетовый (МФ). Указанные молекулы несут положительные заряды на атомах азота иминных групп (катионы иммония) и могут нести положительные заряды на атомах азота аминных групп (катионы анилиния) [3]. Заряды катионов компенсируются за счет кулоновских взаимодействий зарядами оксалат-ионов (в случаях МЗ и БЗ) и анионов хлора (в случаях КФ и МФ).

Структурная формула иммоний-катионов исследуемых красителей имеет вид:



Здесь R = CH_3 и R' = H (МЗ); R = CH_3 и R' = $N(CH_3)_2$ (КФ); R = C_2H_5 и R' = H (БЗ); R = CH_3 и R' = $NH(CH_3)$ (МФ).

Методом экстракции выделены и спектроскопически изучены молекулярные компоненты промышленных образцов красителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов использовали порошки МЗ, КФ и МФ (марки "ч. д. а.", производство Шосткинского завода химреактивов) и медицинский спиртовый раствор БЗ (1%). Экстракцию молекул МЗ, КФ и МФ из порошков осуществляли спектроскопически чистым гепта-

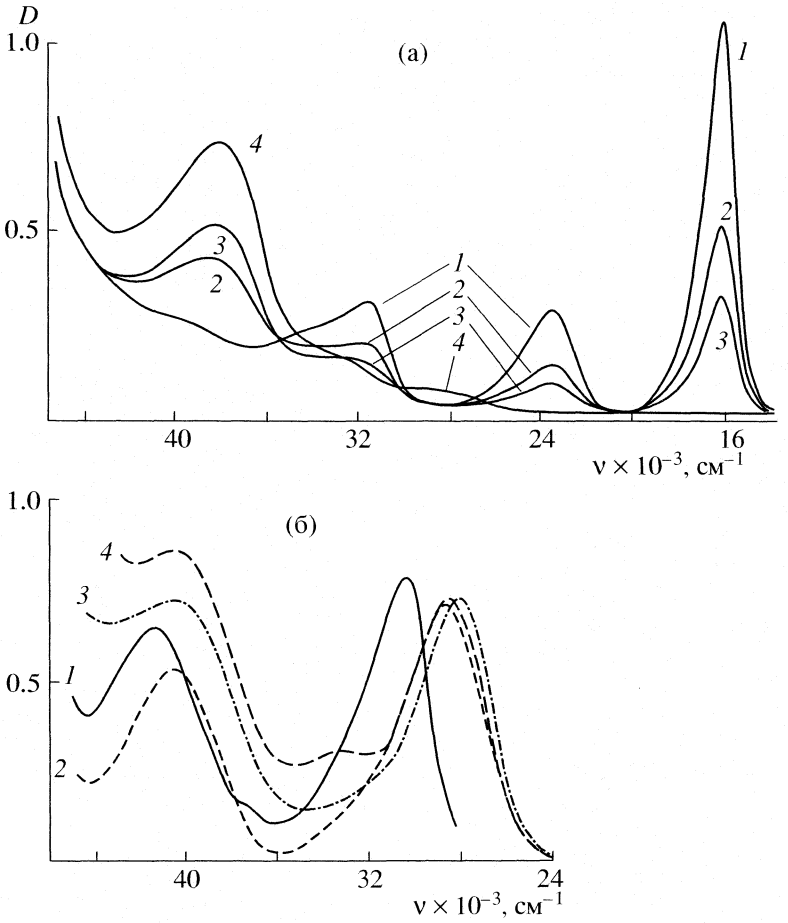


Рис. 1. Изменение оптических спектров этанольного (а) и гептанового (б) растворов коммерческого оксалата МЗ в присутствии КОН (а) и этанола (б). Пояснения в тексте.

ном на водяной бане (≈ 99°С), а из спиртовых растворов БЗ – при ≈25°С. В гептане хромогенные частицы красителей не растворимы. Кроме того, проводили абсорбцию молекул из водных золей красителей, погружая в них пленки триацетата целлюлозы. Водные золи красителей готовили, смешивая спиртовые растворы (~10 мг в 10 мл этанола) с дистиллированной водой (~10 мл). Растворы иммониевых гидроксидов красителей готовили, смешивая порошки или их спиртовые растворы с водными растворами щелочи КОН (2–5%). Оптические спектры растворов и пленок регистрировали на приборе "Specord UV-VIS".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры растворов исходного малахитового зеленого и экстрагированных соединений

Оптический спектр раствора оксалата МЗ в этаноле (1.2×10^{-5} моль/л) приведен на рис. 1а, кривая *1*. Спектральные положения максимумов полос поглощения у спиртовых растворов оксалата МЗ (ν, $см^{-1}$ (λ, нм)): 16 200 (617); 23 500 (425) и 31 600 (316) соответствуют литературным данным [5, 10]. Значение кажущегося коэффициента экстинкции, вычисленное для главной полосы поглощения (617 нм) растворенных в спирте хромогенных частиц МЗ, в расчете на концентрацию индивидуальных ароматических фрагментов (Ar) составляет $\varepsilon_{617} = 4.4 \times 10^4$ л/(моль см). На рис. 1а кривые *2–4* представляют собой трансформацию спектра *1* в спектр карбинольной лейкоформы МЗ при добавлении щелочи КОН в раствор. Кривые *2* и *3* характеризуют изменение спектра *1* во времени (через 40 и 80 мин соответственно) при концентрации КОН 8×10^{-5} моль/л, а *4* – при 3×10^{-3} моль/л.

Следует подчеркнуть, что в отсутствие щелочи в этанольном растворе оксалата МЗ (рис. 1а, кривая *1*) в спектре не обнаруживается каких-либо признаков возрастания во времени интенсивной полосы карбинольной формы с ν = 38000 $см^{-1}$. Это свидетельствует об устойчивости оксалата в спиртовом растворе. В щелочной среде наблюдается гидролиз оксалата. При этом характер спектральной трансформации обнаруживает ступенчатую природу этого процесса. Так, уже при очень низких

концентрациях щелочи происходит снижение интенсивности хромогенной полосы $\nu_{max} = 16200$ см$^{-1}$ красителя с одновременным возрастанием широкой полосы $\nu_{max} = 38000$ см$^{-1}$.

На кривых *1–3* (рис. 1а) имеется изобестическая точка при $\nu = 35500$ см$^{-1}$. Это свидетельствует, что на промежуточном этапе реакции образуется либо один промежуточный продукт, либо несколько продуктов с одинаковыми спектроскопическими свойствами. При увеличении концентрации щелочи до 3×10^{-3} моль/л изобестическая точка исчезает, а возникающая при этом УФ-полоса (рис. 1а, кривая *4*) конечного продукта сохраняет форму полосы предшественников, но имеет более высокую интенсивность.

Конечным продуктом гидролиза оксалата МЗ является лейкокарбинол. Максимум УФ-полосы карбинола в щелочном спирте расположен при 38000 см$^{-1}$ (263 нм). Значение коэффициента $\varepsilon_{263} = 2.8 \times 10^4$ л/(моль см), рассчитанное по спектру *4* (рис. 1а), практически совпадает с приведенным в [11]. Эта же величина получается из соотношения $D_{617}/D_{263} = \varepsilon_{617}/\varepsilon_{263}$, что соответствует полному переходу арильных Ar-фрагментов МЗ в карбинольную форму. На низкочастотном склоне полосы 38000 см$^{-1}$ наблюдается перегиб в области 33000 см$^{-1}$ (~300 нм), где согласно [10, 11] находится слабая дополнительная полоса поглощения карбинола.

В спектре *4* (рис. 1а) обнаружена слабая полоса при 28000 см$^{-1}$, не описанная в литературе. Она принадлежит не катионам МЗ, а побочному продукту синтеза красителя, который мы обозначим символом X. Соединение X находится в исходном препарате красителя тоже в форме оксалата, как и МЗ. Об этом свидетельствует то, что его полоса ~28000 см$^{-1}$ появляется при достаточно большом содержании щелочи (рис. 1а, кривая *4*) в том интервале частот, где спектральная кривая красителя (рис. 1а, кривая *1*) имеет минимум. Оксалат соединения X не обладает высокой стойкостью, и оксалатная группа отщепляется не только под влиянием щелочи, но и при нагревании в гептане.

На рис. 1б приведен спектр (кривая *1*) соединений, экстрагированных гептаном (объем 10 мл) при ~100°C из навески исходного МЗ (~100 мг). Полученный экстракт был профильтрован через бумажный фильтр и разбавлен в 2.5 раза. В этом спектре УФ-полоса $\nu_{max} = 30300$ см$^{-1}$ (~330 нм) соединения X имеет достаточно большую интенсивность и смещается батохромно к 28000 см$^{-1}$ при замене гептана этанолом (рис. 1б, кривая *3*). В гептане, насыщенном спиртом, максимум этой же полосы расположен при 30000 см$^{-1}$ и в спирте, насыщенном гептаном, при 28250 см$^{-1}$ (350 нм) (рис. 1б, кривая *2*). (Гептан и спирт ограниченно смешиваются друг с другом, образуя два слоя.)

Отметим, что соединения типа X, имеющие УФ-полосы со сходными свойствами, обнаружены у всех исследованных красителей. Это свидетельствует о том, что молекулы примесных соединений в них имеют одинаковые хромофорные группы. Существенно, что в спектрах растворов (рис. 1б, кривые *1–3*), полученных экстракцией гептаном, отсутствуют признаки полос поглощения исходного красителя, который практически не растворим в гептане. Отсутствуют и признаки полосы карбинольной формы МЗ (38000 см$^{-1}$, см. рис. 1а, кривая *4*).

На рис. 1б спектр *3* характеризует этанольный раствор, полученный после испарения гептана из гептанового экстракта и последующего растворения сухого остатка в этаноле. Видно, что после перехода в этанол УФ-полоса экстрагированного соединения X испытывает батохромное смещение относительно полосы гептанового раствора, однако характеристичная для карбинольной формы МЗ полоса при 33000 см$^{-1}$ здесь отсутствует. Эта полоса появляется только в присутствии щелочи. Например, спектр *2* (рис. 1б) трансформируется в спектр *4* (рис. 1б) при добавлении в раствор 20 мг KOH. Внесение щелочи, как видно, не отражается на форме и интенсивности УФ-полосы при 28250 см$^{-1}$, принадлежащей соединению X, однако при этом возникает характеристичная для карбинола УФ-полоса при 33000 см$^{-1}$.

Отметим, что спектр *4* (рис. 1б) несколько искажается в области $\nu > 33\,000$ см$^{-1}$ наложением спектра мутности от светорассеивающих коллоидных частиц KOH, а искаженная светорассеянием уширенная полоса при 40000 см$^{-1}$ представляет собой сумму полос от образовавшегося карбинола и, возможно, высокочастотной полосы соединения X.

Следует обратить внимание на то, что в спектре гептанового экстракта *1* (рис. 1б) четко выражена УФ-полоса с $\nu_{max} = 41200$ см$^{-1}$ (243 нм), значительный вклад в которую вносят перешедшие в гептан индивидуальные молекулы МЗ, не имеющие полос поглощения в видимой области спектра. О наличии индивидуальных молекул МЗ в гептановом экстракте свидетельствует тот факт, что карбинольная полоса 33000 см$^{-1}$ возникает под влиянием щелочи (рис. 1б, спектр *4*) в отсутствие в экстракте хромогенных частиц МЗ, единственным источником карбинола в этом случае могут быть только индивидуальные молекулы МЗ.

Относительно исходного оксалата МЗ следует отметить, что производитель (Шосткинский химзавод) приписал молекуле своего продукта химическую формулу, приведенную в книге [1], а именно $2C_{23}H_{24}N_23C_2H_2O_4$. Вместе с тем, данная формула не соответствует ни условию стабилизации молекулы, ни химизму синтеза. Действительно, по химической технологии оксалат МЗ получают из хлорида иммония, замещая анионы хлора на анионы

щавелевой кислоты. Этот факт не отражен в приведенной формуле, так как в ней записаны три молекулы щавелевой кислоты в электрически нейтральной форме, что не может обеспечить стабильную взаимосвязь двух катионов иммония в едином комплексе. Условие устойчивости комплекса требует компенсации всех положительных зарядов эквивалентным числом анионов. Адекватная формула должна быть представлена в виде: $2C_{23}H_{24}N_2C_2O_4 \cdot 2C_2H_2O_4$ или $2[C_{23}H_{24}N_2OCOCOOH] \cdot C_2H_2O_4$. Только в этом случае объясняется стабилизация двух аммоний-оксалатных и двух иммоний-оксалатных группировок в единой молекуле.

Как отмечалось выше, лейкокарбинол МЗ образуется в гептановых экстрактах, содержащих спирт, под влиянием щелочи из нехромогенных (бесцветных) частиц, которыми могут быть только индивидуальные молекулы МЗ, несущие на себе два ароматических фрагмента. Образование красителя из нехромогенных (бесцветных) молекул МЗ возможно в результате самосборки супрамолекулярных агрегатов. Действительно, сине-зеленые слои красителя формируются на стеклянных поверхностях сосудов при хранении, а также при испарении бесцветных гептановых растворов со спектром *1* (рис. 1б). Синтез хромогенных частиц МЗ из бесцветных молекул МЗ можно наблюдать с помощью полоски хроматографической бумаги, впитывающей гептановый раствор и окрашивающейся в ходе движения по ней и испарения растворителя.

В качестве хромогенов МЗ могут выступать не только кристаллические частицы оксалата, но и супрамолекулярные димеры, образующиеся из нехромогенных индивидуальных молекул МЗ за счет достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий. В пользу того, что полоса с $\lambda_{max} = 617$ нм принадлежит супрамолекулярным димерам молекул оксалата, свидетельствует изменение интенсивности этой полосы, наблюдаемое при смешении двух частей спиртового раствора МЗ с одной частью ледяной уксусной кислоты. Так, если у спиртового раствора $\varepsilon_{617} = 4.4 \times 10^4$ л/(моль см), то в смешанном растворе $\varepsilon_{617} = 5.5 \times 10^4$ л/(моль см). Несмотря на такое увеличение, коэффициент поглощения оксалата МЗ в смеси спирта с уксусной кислотой меньше, чем у хлорида МЗ в уксусной 98%-ной кислоте, в которой он равен 1.04×10^5 л/(моль см) [7]. Наблюдаемое расхождение характеристик, обусловленное различием природы растворителей, весьма велико. Такого влияния следует ожидать, скорее всего, в случае достаточно малых по размеру агрегатов, таких как димеры.

Спектры экстрактов из водно-щелочных растворов малахитового зеленого

Независимое подтверждение того, что индивидуальные катионы МЗ не обладают свойством хромогена , и что хромогенные частицы образуются только в результате агрегации молекул, несущих на себе компенсированные электрические заряды в виде ионных пар, получено в опытах с гептановыми экстрактами продуктов водно-щелочного гидролиза исходного оксалата МЗ.

Как уже отмечалось, процесс щелочного гидролиза оксалата МЗ обнаруживает, по крайней мере, две четко наблюдаемые по УФ-спектрам макроскопические кинетические стадии. Между тем, кинетика данной реакции включает в себя три последовательные стадии. Первичный акт щелочного гидролиза оксалата МЗ – быстрая реакция обмена ионов оксалата на анионы HO^-, не требующая большой энергии активации:

$$(Ox^-N^+H(CH_3)_2\text{–ph'–C(ph)=p}\hbar\text{=}N^+\text{–}OCO\text{–})_2 + 2HO^- \longrightarrow$$

(I)

$$\longrightarrow 2Ox^-N^+H(CH_3)_2\text{–ph'–C(ph)=p}\hbar\text{=}N^+(CH_3)_2{}^-OH + {}^-OCOCOO^-,$$

(II)

здесь Ox^- – оксалат анион, ph и ph' – фенильный и фениленовый радикалы, p$\hbar$ – циклогексадиеновый фрагмент хиноидного радикала, I – формула МЗ в сжатом виде, II – продукт щелочного расщепления, чья молекула является одновременно гидроксидом иммония и оксалатом аммония.

Затем протекает стадия нейтрализации ионов аммония:

$$HO^- + II \longrightarrow H_2O + Ox^- + N(CH_3)_2\text{ph'–C(ph)=p}\hbar\text{=}N^+(CH_3)_2{}^-OH,$$

(III)

в ней образуется бессолевая форма гидроксида иммония.

Конечная, третья стадия процесса осуществляется, вероятнее всего, путем реакции гидроксида

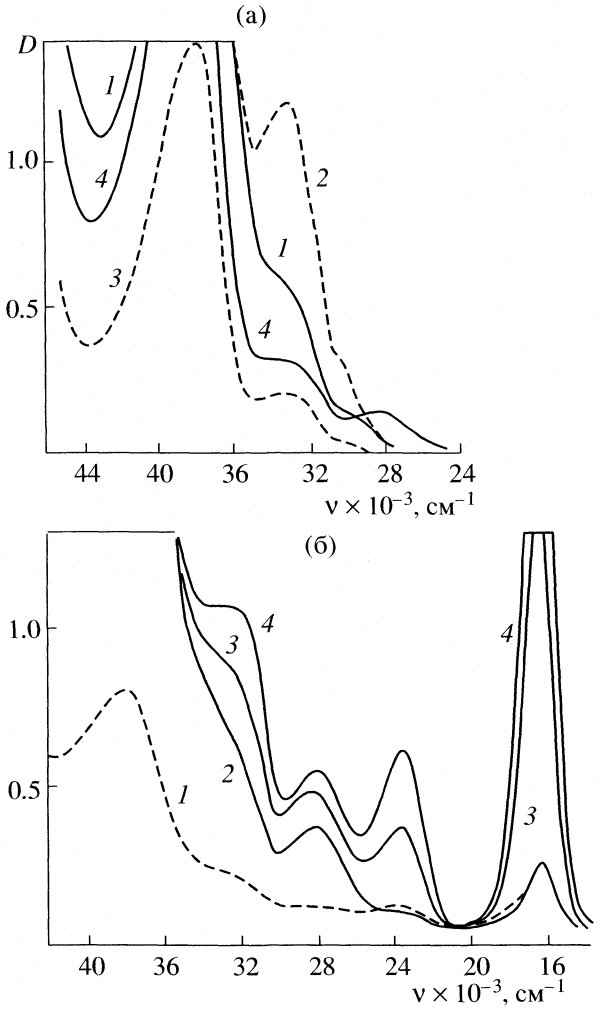


Рис. 2. Оптические спектры гептановых экстрактов продуктов щелочного гидролиза оксалата МЗ (а) и спиртовых элюатов (б) соединений, образовавшихся при адсорбции бесцветных продуктов гидролиза МЗ на фильтровальной бумаге и частицах полиэтиленоксида. Пояснения в тексте.

иммония с HO^--анионом, атакующим центральный атом углерода:

$$HO^- + III \longrightarrow$$

$$\longrightarrow N(CH_3)_2ph'–C(OH)(ph)–ph'–N(CH_3)_2$$

$$(карбинол) + {}^-OH.$$

Другой путь, при котором скорость реакции лимитируется изомеризацией соединения III с мономолекулярным отщеплением HO^--аниона и последующим перемещением его к центральному атому углерода, менее вероятен, так как должен испытывать определенные затруднения вследствие низкой диэлектрической константы этанола (что затрудняет диссоциацию гидроксида иммония).

Молекулы II и III несут на себе по одной диметиланилиновой группировке, тогда как молекула карбинола – две таких группировки. В соответствии с этим, интенсивность полосы УФ-поглощения у молекулы карбинола должна быть в 2 раза больше в том случае, если хиноидные группы соединений II и III не обладают существенным поглощением в данной УФ-полосе. Именно такой ситуацией можно объяснить усиление полосы $\nu = 38000$ см$^{-1}$ в условиях ступенчатого гидролиза, наблюдаемое на рис. 1а при переходе от кривых *1–3* (с изобестической точкой) к кривой *4*. (То, что хиноидные группы соединений II и III не имеют полосы поглощения в области частот 32000–42000 см$^{-1}$, подтверждается свойствами соединения X, которые будут рассмотрены позднее.) УФ-полосы в области 33 000 см$^{-1}$, принадлежащие иммониевым гидроксидам (II, III) и карбинолу, тоже отличаются по своей интенсивности.

Спектр гептанового раствора, в котором преобладают формы гидроксида иммония II и III, представлен на рис. 2а, кривая *1*. Данный раствор был приготовлен путем экстракции гептаном (~10 мл) соединений, образующихся сразу же после смешения спиртового раствора оксалата МЗ (~50 мг в 20 мл этанола) с водным раствором щелочи (до 4% KOH) и затем разбавлен в 100 раз. В этом спектре присутствует неявно выраженная полоса (перегиб) при 33000 см$^{-1}$. Последующая экстракция соединений, накапливающихся в том же щелочном растворе, позволила установить, что полоса 33000 см$^{-1}$ становится более интенсивной в ходе старения раствора.

Аналогичным образом действует и повышение температуры при экстракции. На рис. 2а представлены спектры *2* и *3* гептанового экстракта, полученного нагреванием (20 мин) навески 54 мг оксалата МЗ в 10 мл водной щелочи (5%) при встряхивании с 10 мл гептана и фильтровании (разбавление в 40 раз и 320 раз соответственно). В обоих спектрах наблюдается четкий максимум при 33200 см$^{-1}$, характерный для низкочастотной полосы карбинола МЗ.

Смешение гептанового экстракта с этанолом приводит к образованию двух слоев, один из которых представляет собой спирт, насыщенный гептаном. Спектр такого слоя представлен на рис. 2а, кривая *4*. В этом спектре полоса карбинола при 33000 см$^{-1}$ размывается, теряя максимум и принимая форму плеча, практически повторяя форму спектра, приведенного в [10]. Отметим также, что присутствующая в спектрах *1–3* (рис. 2а) гептановых растворов в виде перегиба при 30000 см$^{-1}$ слабая полоса соединения X батохромно смещается в спектре спиртового раствора, насыщенного гептаном, получая четко выраженный максимум при 28000 см$^{-1}$ (350 нм).

Имеется еще одна важная особенность: бесцветные свежеприготовленные гептановые экстракты обесцвеченного щелочью оксалата МЗ образуют слои красителя на шлифах стеклянных ампул и спектроскопических кювет. В ходе старения водно-щелочных растворов соединения II и III постепенно превращаются в карбинол, и получаемые из них гептановые экстракты дают все меньше и меньше осадка красителя. Сам по себе карбинол не образует окрашенных осадков.

Отметим, что карбинолы МЗ и КФ были впервые получены в работе [12] путем обработки хлоридов этих красителей слабыми водными растворами щелочей, в которых они выделялись в виде осадков, малорастворимых в воде. Чистые карбинолы, полученные перекристаллизацией из лигроина (гептана) или эфира, устойчивы и, вопреки представлениям авторов работы [10], не диссоциируют в спиртовых растворах на Ar-катионы и гидроксил-ионы [11, 12]. Вывод [10] о диссоциации карбинолов мог возникнуть вследствие того, что на промежуточных стадиях превращения присутствующие в щелочных растворах индивидуальные нехромогенные молекулы II и III способны превращаться не только в карбинол, но и в хромогенные димеры.

Образование окрашенных осадков из молекул II и III протекает с большой легкостью на поверхностях раздела фаз, так как адсорбция индивидуальных молекул придает им выгодную взаимную ориентацию. При этом вместо силикатной поверхности можно использовать и полоски хроматографической бумаги, погружая их в гептановый раствор, содержащий соединения II и III. Образующийся на бумажной полоске в ходе движения и испарения гептана краситель легко смывается спиртом. Спектр такого элюата представлен на рис. 2б, кривая *1*. Он имеет не только полосу красителя 16100 $см^{-1}$ (621 нм), но и относительно интенсивную полосу карбинола при 37 900 $см^{-1}$ (264 нм), который тоже был абсорбирован хроматографической бумагой.

Адсорбционное образование хромогенных частиц протекает и на порошке неполярного полиэтиленоксида, не растворимого ни в гептане, ни в спирте. На рис. 2б спектры *2–4* получены из гептанового экстракта, приготовленного с использованием достаточно концентрированного водно-щелочного раствора оксалата МЗ после его смешения с этанолом (в соотношении 1 : 1) и внесения в смесь 2 мг полиэтиленоксида. Из рис. 2б (кривые *2–4*) следует, что длинноволновые полосы поглощения света, наблюдаемые сразу после смешивания и через 4 и 26 ч соответственно, практически не отличаются по своему спектральному положению от полос оксалата МЗ в спиртовых растворах и катионов МЗ в 98%-ной уксусной кислоте [7].

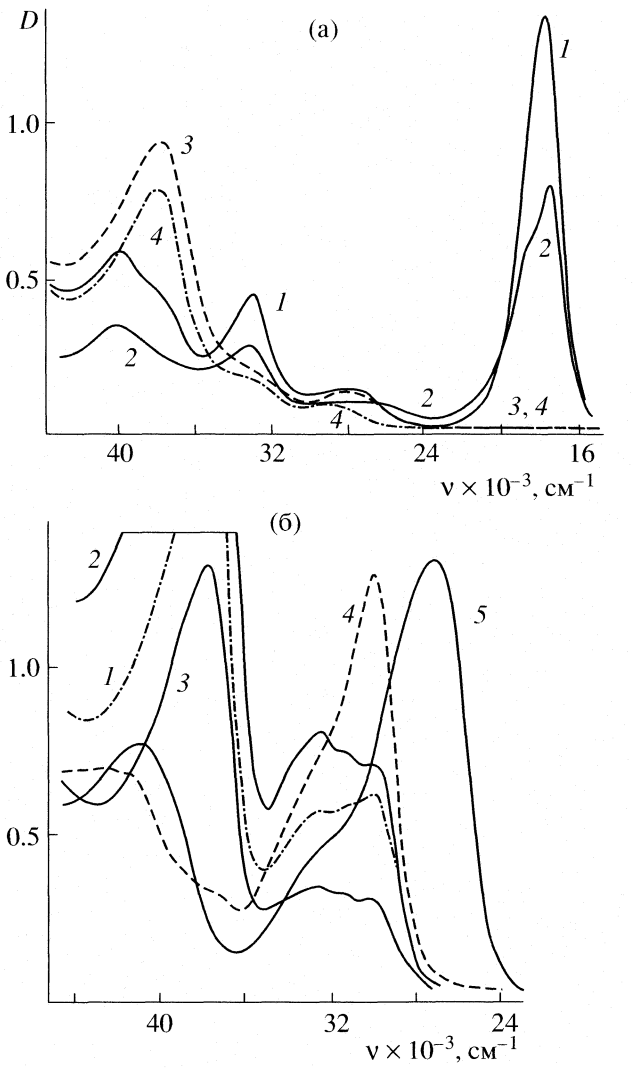


Рис. 3. Оптические спектры растворов кристаллического фиолетового в различных средах (а) и экстрактов остаточного трифенилметана и побочного продукта $X_{КФ}$ синтеза красителя (б). Пояснения в тексте.

Спектры растворов исходного кристаллического фиолетового и экстрагированных соединений

Спектр спиртового раствора образца КФ, представленный на рис. 3а (кривая *1*), имеет полосу поглощения видимого света при 17380 $см^{-1}$ (575 нм), $\varepsilon_{575} = 9.5 \times 10^4$ л/(моль см). В водном растворе (рис. 3а, кривая 2) максимум полосы красителя находится при 17000 $см^{-1}$ (588 нм), $\varepsilon_{588} = 8.8 \times 10^4$ л/(моль см), что согласуется с данными [5, 13]. На спектрах *1*, *2* (рис. 3а) присутствует также не отмечавшаяся в литературе полоса при 29000 $см^{-1}$, принадлежащая примесному соединению $X_{КФ}$, молекулы которого имеют хромофорную группировку типа X.

Спектральные полосы КФ достаточно стабильны во времени как в спиртовых, так и в водных

растворах, однако их интенсивность снижается при попадании в растворы даже весьма низких количеств щелочи. Внесение КОН до концентрации 10^{-3} моль/л в спиртовый раствор со спектром *1* (рис. 3а) вызывает его обесцвечивание в течение 1–2 с. Одновременно появляется полоса при 38000 $см^{-1}$ с низко интенсивным плечом при 33000 $см^{-1}$ (рис. 3а, кривая *3*). Данная трансформация отражает образование карбинольной формы КФ и фактически повторяет ситуацию с образованием карбинола МЗ (рис. 1, кривая *4*).

Наблюдаемая в спиртовом растворе при 28000 $см^{-1}$ полоса (рис. 3а, кривая *1*), принадлежащая соединению $X_{КФ}$, не изменяется в присутствии щелочи. Разбавление спирта гептаном (спирт испарили до 0.3 мл и затем добавили гептан до 3 мл) вызвало гипсохромное смещение данной полосы к 29000 $см^{-1}$ (рис. 3а, кривая *4*).

Исходные образцы КФ содержат примесь не только $X_{КФ}$, но и остатки не прореагировавшего лейкооснования (производного трифенилметана), используемого для синтеза КФ. Оба соединения экстрагируются гептаном при нагревании на водяной бане, однако остаточный трифенилметан растворяется при 25°С в гептане лучше, чем $X_{КФ}$. Спектр свежеприготовленного гептанового экстракта обоих соединений представлен на рис. 3б, кривая *1*. Кривые *2*, *3* (рис. 3б) представляют спектры гептанового раствора, полученного после выпадения из него (через 20 ч) осадка бесцветного $X_{КФ}$ (спектры записывали после фильтрования и разбавления исходного гептанового экстракта соответственно в 140 (*1*), 100 (*2*) и 280 раз (*3*)).

Наблюдаемая в ходе старения гептанового экстракта спектральная трансформация свидетельствует, что в осадок переходит главным образом соединение $X_{КФ}$ (его полоса в гептане имеет ν_{max} = 30100 $см^{-1}$ (333 нм)), тогда как в растворе остается трифенилметан с интенсивной полосой при ν_{max} = 37800 $см^{-1}$ (264.5 нм) и слабой полосой при 32600 $см^{-1}$ (306 нм).

Повторное выдерживание в гептане части осадка, выпавшего при 25°С, дало раствор соединения $X_{КФ}$, близкий к насыщению, со спектром *4* (рис. 3б) и ν_{max} = 30100 $см^{-1}$. Растворение другой части осадка в спирте дало спектр *5* (рис. 3б) с полосой, смещенной к 27200 $см^{-1}$ (367 нм). В обоих случаях практически нет полос поглощения трифенилметана (с ν_{max} = 37800 и 32600 $см^{-1}$), который оказался лучше растворим в гептане при 25°С, чем $X_{КФ}$. Следует отметить, что спектр УФ-поглощения гептанового раствора трифенилметана очень похож на спектр поглощения спиртового раствора карбинола КФ [10], однако, как известно, карбинол плохо растворяется в гептане при 25°С [11, 12]. Хорошая растворимость в гептане соединения с ν_{max} = 37800 и 32600 $см^{-1}$ позволяет отождествить его с трифенилметаном. Дополнительным подтверждением того, что данная примесь не является карбинолом, служит то, что обработка спиртового раствора (спектр *5*, рис. 3б) хлористым водородом не приводит к появлению спектральных полос красителя – продукта реакции карбинола с HCl. Между тем, при обработке того же раствора слабым сернокислым раствором бихромата калия он приобретает цвет, характерный для КФ, что соответствует механизму синтеза данного красителя [1–3, 6, 7].

Отметим, что в спектрах гептанового и спиртового растворов осадка, выпавшего из гептанового экстракта, наблюдается еще УФ-полоса с $\nu_{max} \approx 41000$ $см^{-1}$ (рис. 3б, кривые *4*, *5*). По своему положению она соответствует полосе поглощения индивидуальных молекул оксалата МЗ (рис. 1б, спектры *1–3*), что позволяет предположить наличие индивидуальных молекул хлорида КФ. По-видимому, нехромогенные молекулы КФ захватываются выпадающими в осадок кристаллами соединения $X_{КФ}$.

Наличие нехромогенных молекул КФ в гептановых экстрактах фиксируется также и по постепенному выделению из гептана фиолетовых осадков на стенках спектроскопических кювет. Подобный процесс, как отмечалось, протекает и в исходно бесцветных гептановых растворах нехромогенных молекул оксалата МЗ. Окрашенные слои особенно быстро покрывают шлифы ампул, содержащих такие экстракты, в условиях нагревания на водяной бане, когда молекулы КФ и МЗ получают возможность испаряться вместе с гептаном и затем адсорбируются на шлифах. Присутствие нехромогенных молекул КФ в гептане легко определяется так же, как и в случае с МЗ, с помощью полоски хроматографической бумаги, погруженной в бесцветный экстракт, по появлению фиолетовой окраски в ходе продвижения фронта раствора и испарения гептана.

Свойства щелочных растворов кристаллического фиолетового

Спектральная картина взаимодействия КФ со щелочью качественно воспроизводит ситуацию с МЗ. Так, спиртовый раствор КФ быстро обесцвечивается при смешении с раствором КОН. При этом промежуточные продукты – гидроксиды иммония, чьи индивидуальные молекулы (типа II и III) не обладают окраской. Они же являются промежуточными продуктами и при взаимодействии водной щелочи с кристаллическими порошками КФ. Конечный продукт щелочного гидролиза КФ – соответствующий карбинол. На промежуточных стадиях реакции гидроксиды иммония КФ можно экстрагировать гептаном. Гептановые экстракты сами по себе не имеют цвета красителя, однако находящиеся в них гидроксиды иммония могут, как и в случае с МЗ, сопряженно с образованием

карбинолов превращаться в супрамолекулярные димеры и более крупные агрегаты фиолетового цвета. В отличие от гидроксидов иммония, бесцветный карбинол КФ, как и карбинол МЗ, не дает окрашенных продуктов без специальной кислотной обработки.

Как и в случае с МЗ, формирование слоев красителя легко протекает за счет адсорбции на стенках и шлифах стеклянных ампул молекул гидроксидов иммония КФ, испаряющихся одновременно с гептаном в ходе нагревания. Нагляден также и прием с полоской хроматографической бумаги, впитывающей гептановый экстракт гидроксида иммония.

Отметим, что значительное сходство спектров гидроксидов иммония КФ и МЗ со спектрами соответствующих карбинолов и их способность образовывать окрашенные димеры, послужили причиной появления идеи о диссоциации карбинолов на катионы красителей и анионы HO^- при адсорбции карбинола на твердых поверхностях [5, 10]. Предполагалось [5], что такая диссоциация особенно легко протекает при наличии на твердых поверхностях ионизованных центров. Между тем, результаты настоящей работы свидетельствуют, во-первых, что катионы красителей не являются хромогенами, во-вторых, что процесс образования слоев красителей не зависит от наличия ионизованных центров на поверхностях адсорбентов. Действительно, поверхность хроматографической бумаги содержит только НО-группы, полярность которых не выше полярности НО-групп этанола, а в этаноле карбинолы КФ и МЗ не образуют хромогенных структур сами по себе, без воздействия кислот. В то же время гидроксиды иммония легко образуют слои красок даже на поверхности частиц неполярного полиэтиленоксида, причем особенно быстро, если частицы предварительно смочить этанолом с целью пластификации и увеличения молекулярно-сегментальной подвижности.

Следует отметить, что описанные выше свойства характерны также и для гептановых экстрактов изученных нами образцов бриллиантового зеленого (спиртовый медицинский препарат) и метилового фиолетового, спектры спиртовых растворов которых качественно совпадают со спектрами спиртовых растворов МЗ и КФ.

Спектры и свойства соединений с хиноидным строением молекул

Как отмечалось, все изученные в настоящей работе коммерческие красители содержат экстрагируемые гептаном примеси, чьи молекулы обладают хромофорными группами, ответственными за появление в гептановых растворах сходных полос УФ-поглощения в области 30000–31000 $см^{-1}$ (333–320 нм). Эти полосы одинаково смещаются при замене гептана на этанол к 28000 $см^{-1}$ (357 нм). Батохромное смещение УФ-полос при переносе молекул, обладающих сопряженной π-электронной системой, из углеводородной среды в гидроксилсодержащую среду, как известно, свидетельствует об увеличении полярности молекул при электронном возбуждении и соответственно об увеличении энергии взаимодействия со средой по сравнению с невозбужденными молекулами [5].

Наличие небольшого количества примесных молекул со сходными спектрами во всех изученных образцах красителей можно объяснить, исходя из механизма применяемой в производстве красителей окислительной обработки трифенилметанов в случае МЗ, БЗ, КФ и исходного соединения – диметиланилина в случае МФ [1–3].

Окисление трифенилметана (общая формула $Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2$, здесь $Ф_1$ и $Ф_2$ – фенильные группы, имеющие в *пара*-положении заместители соответствующих красителей) – инициированный цепной свободнорадикальный процесс (инициатор – обычно диоксид свинца), конечным продуктом которого является карбинол (Kb):

$$Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2 + r^\bullet \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ф_1(Ф_2)C^\bullet–ph'–N(CH_3)_2(R^\bullet) + rH,$$

$$R^\bullet + O_2 \longrightarrow ROO^\bullet,$$

$$ROO^\bullet + Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2 \longrightarrow ROOH + R^\bullet,$$

$$ROOH \longrightarrow RO^\bullet + HO^\bullet,$$

$$RO^\bullet + Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2 \longrightarrow Kb + R^\bullet;$$

$$HO^\bullet + Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2 \longrightarrow H_2O + R^\bullet;$$

$$2\,ROO^\bullet \longrightarrow \text{обрыв},$$

здесь $r^\bullet$ – радикал инициатора. Параллельно с образованием карбинола протекают цепи окисления групп $CH_3–(CH_3CH_2–)$:

$$Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2 + r^\bullet \longrightarrow$$

$$\longrightarrow rH + Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)CH_2^\bullet,$$

$$(R_1^\bullet)$$

$$R_1^\bullet + O_2 \longrightarrow R_1OO^\bullet,$$

$$R_1OO^\bullet + Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)CH_2OOH + R_1^\bullet,$$

$$Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)CH_2OOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)CH_2O^\bullet + HO^\bullet,$$

$$HO^\bullet + Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)_2 \longrightarrow H_2O + R_1^\bullet,$$

$$Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N(CH_3)CH_2O^\bullet \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2O + Ф_1(Ф_2)CH–ph'–N^\bullet(CH_3)$$

$$(R_2^\bullet).$$

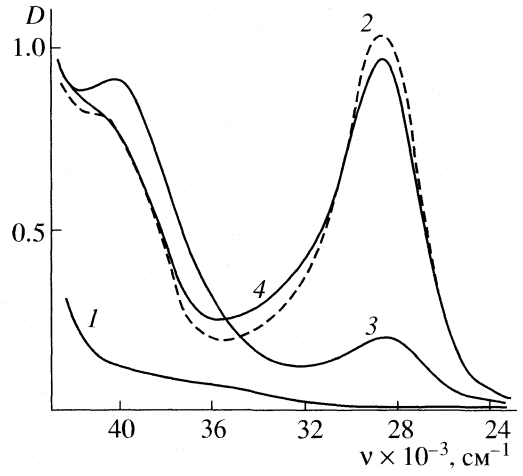


Рис. 4. Спектры пленки триацетата целлюлозы толщиной 40 мкм в исходном состоянии (*1*); после абсорбции соединения $X_{МЗ}$ (*2*); после 30 мин выдержки в парах соляной кислоты (*3*) и после выдержки на воздухе в течение суток (*4*). Пояснения в тексте.

Образующийся азотный радикал $R_2^{\bullet}$ вступает в реакцию диспропорционирования с ROO$^{\bullet}$ с образованием хиноидного соединения

$$ROO^{\bullet}(R_1OO^{\bullet}) + R_2^{\bullet} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ROOH(R_1OOH) + \Phi_1(\Phi_2)C = p\hbar = NCH_3(X).$$

В технологическом синтезе красителя МФ применяют окисление диметиланилина $phN(CH_3)_2$, в результате которого в системе образуется формальдегид, и затем протекают последовательные акты конденсации формальдегида с молекулами исходного диметиланилина и образующегося в системе монометиланилина. Для образования монометиланилина в систему вводят фенол phOH [1], который служит донором водорода для образующегося в ходе окисления азотного радикала, отличающегося низкой реакционностью:

$$phN(CH_3)_2 + r^{\bullet} \longrightarrow phN(CH_3)CH_2^{\bullet},$$

$$phN(CH_3)CH_2^{\bullet} + O_2 \longrightarrow phN(CH_3)CH_2OO^{\bullet},$$

$$phN(CH_3)CH_2OO^{\bullet} + phN(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow phN(CH_3)CH_2OOH + phN(CH_3)CH_2^{\bullet},$$

$$phN(CH_3)CH_2OOH \longrightarrow phN(CH_3)CH_2O^{\bullet} + HO^{\bullet},$$

$$HO^{\bullet} + phN(CH_3)_2 \longrightarrow H_2O + phN(CH_3)CH_2^{\bullet},$$

$$phN(CH_3)CH_2O^{\bullet} \longrightarrow CH_2O + phN^{\bullet}(CH_3),$$

$$phN^{\bullet}(CH_3) + HOph \longrightarrow phNH(CH_3) + {}^{\bullet}Oph,$$

$$2{}^{\bullet}Oph \longrightarrow \text{обрыв}.$$

В результате конденсации формальдегида с исходным диметиланилином и образовавшимся монометиланилином возникает смесь карбинолов с разным числом метильных групп в анилиновых фрагментах молекул [1, 3]. В этой смеси неизбежно присутствуют побочные продукты окисления с хиноидной структурой молекул. Последующая обработка карбинолов хлористым водородом или щавелевой кислотой приводит к образованию красителей с примесью соответствующих солей соединений X, например

$$\Phi_1(\Phi_2)C=p\hbar=NCH_3 + HCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \Phi_1(\Phi_2)C=p\hbar=N^+H(CH_3)Cl^- \ (X^+HCl^-).$$

Оксалаты и хлориды соединений X, как показывает опыт, не обладают высокой устойчивостью и теряют кислотные фрагменты при экстракции нагретым гептаном.

Обратимый характер реакции присоединения HCl к X четко проявляется в опытах с пленками триацетата целлюлозы, абсорбировавшими соединения $X_{МЗ}$ и $X_{КФ}$ из водных дисперсий красителя. На рис. 4 приведен спектр *2* пленки, содержащей абсорбированный $X_{МЗ}$ в сопоставлении со спектром *1* чистой пленки. При проведении абсорбции спиртовый раствор оксалата МЗ (1.6%) объемом 0.5 мл смешивали с 20 мл воды, в эту смесь погружали пленку (толщина 40 мкм) на 20 суток. Здесь же представлен спектр *3*, полученный при выдерживании пленки со спектром *2* в парах HCl над соляной кислотой в течение нескольких минут. Как видно, в результате реакции с HCl интенсивность полосы 28600 см$^{-1}$ (350 нм) соединения $X_{МЗ}$ резко падает. Одновременно с этим возрастает интенсивность полосы УФ-поглощения при 40000 см$^{-1}$, принадлежащей катиону X^+H. Важно, что при этом не наблюдается никаких признаков поглощения видимого света.

Последующая выдержка гидрохлорированной пленки на воздухе в течение суток приводит к практически полному восстановлению полосы 28600 см$^{-1}$ (рис. 4, спектр *4*). Легкое самопроизвольное дегидрохлорирование солянокислой соли X^+HCl^- свидетельствует о слабой нуклеофильности хиноидного соединения X, что можно объяснить наличием у него развитой ароматической системы сопряжения π-электронов.

Обратимое гидрохлорирование наблюдалось также и со спиртовым раствором соединения $X_{КФ}$: его УФ-полоса с ν_{max} = 27800 см$^{-1}$ сильно снижала свою интенсивность под влиянием HCl, но вновь увеличивала ее при нейтрализации кислоты щелочью. Опыты с обратимым гидрохлорированием соединений $X_{МЗ}$ и $X_{КФ}$ важны тем, что свидетельствуют об отсутствии хромогенных свойств как у исходных хиноидных соединений, так и у хиноидных катионов, т.е. ни хиноидные катионы, ни электронейтральные хиноидные структуры не при-

дают индивидуальным молекулам свойств красителей. При этом факт потери соединениями $X_{МЗ}$ и $X_{КФ}$ своих УФ-полос при переходе в катионную форму имеет прямую связь со свойством, известным для анилиновых соединений, когда появление положительных зарядов на атомах азота существенно затрудняет участие их электронов в актах фотовозбуждения ароматических π-систем [14].

Таким образом, индивидуальные молекулы трифенилметановых красителей, представляющие собой ароматические катионы иммония с нейтральными анилиновыми (или катионными анилиниевыми группами), не поглощают видимого света, как и электронейтральные молекулы фталоцианинов. И так же, как и в случае фталоцианинов, хромогенные частицы этих красителей образуются в результате самосборки достаточно прочных супрамолекулярных димеров и более крупных агрегатов за счет межмолекулярных сил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коган И.М.* Химия красителей (синтетических). М.: ОНТИ, Главная редакция хим. лит., 1938.
2. *Коган И.М.* Химия красителей. М.: Госхимиздат, 1956.
3. *Ненщеску К.Д.* Органическая химия. II. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Органические полупроводники / Под ред. А.В. Топчиева. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
5. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
6. *Чекалин М.А., Пасет Б.В., Иоффе Б.А.* Технология органических красителей и промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1972.
7. *Гордон П., Грегори П.* Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987.
8. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
9. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 715.
10. *Перекалин В.В., Савостьянова М.В., Морозова Р.И.* // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. № 5. С. 821.
11. *Harris L., Kaminsky J., Simard R.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. № 7. P. 1151.
12. *Villiger L., Kopetschni E.* // Chem. Berichte. 1912. B. 45. № 13. S. 2910.
13. *Вартанян А.Т.* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 5. С. 1028.
14. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1780–1786

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183.24

APPLICATION OF RADIOACTIVE TRACER TECHNIQUE TO STUDY THE KINETICS OF BROMIDE ISOTOPIC EXCHANGE REACTION USING STRONGLY BASIC ANION EXCHANGE RESIN INDION FF–IP

© 2008 R. S. Lokhande, P. U. Singare, T. S. Prabhavalkar

Department of Chemistry, University of Mumbai, Santacruz, Mumbai – 400 098, India

E-mail: pravinsingare@vsnl.net

Received July 7, 2007

Abstract – In the present investigation ^{82}Br radioactive isotope was used as a tracer to study the kinetics and mechanism of exchange reaction between the ion exchange resin and the external bromide ion solution. In an attempt to study the reversible bromide isotopic exchange reaction kinetics, it was expected that whether the initial step was the exchange of radioactive bromide ions from the solution on to the ion exchange resin (forward reaction) or from the ion exchange resin into the solution (reversible reaction), the two ion-isotopic exchange reactions should occur simultaneously, which was further confirmed from the experimental values of specific reaction rate 0.142 and 0.141 min^{-1} respectively. The results will be useful to standardize the process parameters so as to bring about the optimum utilization of ion exchange resins in various industrial applications.

INTRODUCTION

There are number of liquid processes and waste streams at nuclear power plants, fuel reprocessing plants and nuclear research centers that require treatment for removal of radioactive contaminants. One of the most common treatment methods for such aqueous streams is the use of ion exchange, which is a well developed technique that has been employed for many years in nuclear industries [1, 2]. The ion exchange process is very effective at transferring the radioactive content of a large volume of liquid into a small volume of solid. Efforts to develop new ion exchangers for specific applications are continuing. In spite of their advanced stage of development, various aspects of ion exchange technologies have been continuously studied to improve the efficiency and economy of their application in radioactive waste management. The selection of an appropriate ion exchange material for the liquid radioactive waste treatment is possible on the basis of information provided by the manufacturer. However since the selection of the appropriate ion exchange material depends on the needs of the system, it is expected that the data obtained from the actual experimental trials will prove to be more helpful.

Generally the selected ion exchange materials must be compatible with the chemical nature of the waste such as pH, type of ionic species present as well as the operating parameters notably temperature. Also while designing an ion exchange processing system it is desirable to have an adequate knowledge of the rate at which the reaction occur. From the reaction rate information it is possible to decide the required contact time, which will further influence the physical size of the radioactive waste processing plant. Although there are different alternative methods available to know the reaction rate, the radioactive isotopic technique is expected to be the most appropriate method as it offer several advantages such as high detection sensitivity, capability of in-situ detection, and physico-chemical compatibility with the material under study. Therefore in the present investigation attempts were made to study the reaction rate of bromide isotopic exchange reactions under various operational parameters by application of radiotracer technique using strongly basic anion exchange resin Indion FF–IP.

Research work on radiochemical applications [3], for characterization of ion exchangers [4–6], their exchange properties in various aqueous and organic medium [7–10], ion exchange equilibrium [11–25], and reaction kinetics [26–30], were performed extensively, however not much work was carried out using these ion exchange resins to study the kinetics of isotopic exchange reaction [31–33]. The results of the present investigation will be useful to set the operational process parameters for the efficient industrial application of these ion exchangers. The same radioactive tracer technique can be applied for the characterization of other industrial grade ion exchange resins so as to decide about their selection for the specific industrial application.

EXPERIMENTAL

Ion exchange resin. Indion FF–IP as supplied by the manufacturer (Ion Exchange India Ltd., Mumbai, India) is an iso-porous, strongly basic anion exchanger in chloride form having quaternary ammonium $N^+(CH_3)_3$ functional group. The particle size of the resin was 0.3–1.2 mm, moisture holding capacity 47–55%, operating pH range 0–14, and maximum operating temperature

up to 60.0°C.The total exchange capacity of the resin was 1.2 meq./ml.

Radioactive tracer isotope. The radioactive isotope ^{82}Br (B.A.R.C, Mumbai, India) used as a tracer in the present experiment was a aqueous solution of ammonium bromide in ammonium hydroxide having radioactivity of 5 mCi, γ-energy 0.55 MeV and half life 36 h [34].

Conditioning of ion exchange resin. The soluble impurities of these resins were removed by repeated soxhlet extraction using distilled water. For the present investigation, the above conditioned resin was converted to bromide form using 10% potassium bromide solution by adjusting the flow rate of solution as 1ml/min. The resins were washed with double distilled water until the washings were free from bromide ions as tested by $AgNO_3$ solution. The resins were then air dried over P_2O_5 in desiccators at room temperature.

The study on reversible bromide isotopic exchange reaction kinetics was performed in two sets of experiment.

Kinetics of bromide isotopic exchange reaction between radioactive bromide ions in solution and inactive bromide ions on the ion exchange resin. In a Stoppard bottle 200 ml of 0.005M bromide ion solution was labeled with diluted ^{82}Br radioactive solutions, such that 1.0 ml of labeled solution has a known initial radioactivity of around 15.000 cpm (counts per minute) when measured on γ-ray spectrometer (by Electronic Corporation of India Ltd.) having NaI (Tl) scintillation detector. Since only about 50–100 μl of radioactive bromide ion solution was required for labeling the bromide ion solution, the concentration of bromide ion solution remained unchanged, which was further confirmed by potentiometer titration against $AgNO_3$ solution. The above labeled radioactive bromide ion solution was equilibrated with 1.000 g of inactive ion exchange resins in bromide form under continuous mechanical stirring in a thermostat adjusted to 27.0°C. The bromide isotopic exchange reaction can be represented as:

$$R\text{–}Br + Br^{*-}(aq) \rightleftharpoons R\text{–}Br^{*} + Br^{-}(aq). \qquad (1)$$

Here R–Br represent inactive ion exchange resin in bromide form; $Br^{*-}(aq)$ represents aqueous radioactive bromide ion solution labeled with ^{82}Br tracer isotope.

The radioactivity of equilibrated labeled solutions (1.0 ml) was measured at a fixed interval of every 2 min. The solution was transferred back to the same bottle containing radioactive labeled bromide ion solution after measuring the radioactivity. To know the radioactivity exchanged at infinite time, the radioactivity of solution was measured after three hours. The radioactivity measured at various time intervals was corrected for background counts. Similar experiments were performed to study the effect of ionic concentration on kinetics of isotopic exchange reaction, by equilibrating 1.000 g of inactive ion exchange resin in bromide form with labeled radioactive bromide ion solution of different concentrations in the range of 0.005 to 0.100 M at a constant temperature of 27.0°C. The effect of temperature on bromide isotopic exchange reaction was studied by equilibrating 1.000 g of inactive ion exchange resin in bromide form with 0.040 M labeled radioactive bromide ion solution in the temperature range of 27.0 to 40.0°C.

To study the effect of amount of ion exchange resin on kinetics of bromide isotopic exchange reactions, different amounts of inactive ion exchange resins in the range of 1.000 to 5.000 g was equilibrated with 0.005 M labeled radioactive bromide ion solution, at a constant temperature of 27.0°C.

Kinetics of isotopic exchange reaction between inactive bromide ions in solution and radioactive bromide ions on the ion exchange resin. The bromide ion solution 0.0025 M (200 ml) was labeled with diluted ^{82}Br solution and radioactivity of 1.0 ml of labeled solution was initially measured. To this labeled radioactive bromide ion solution of known initial activity, 0.500 g of dry conditioned resins was transferred. The mixture was allowed to stand for three hours under continuous mechanical stirring. Preliminary studies [5, 6, and 35–41] showed that this time period was enough for the radioactive bromide ions in solution to come into equilibrium with bromide ions on the resins. The resins were now separated by decanting 0.0025 M bromide in solution and the radioactivity of 1.0 ml solution was again measured. The decrease in radioactivity of solution represents the radioactivity taken up by the resins. The resins were then washed with double distilled water until the washings were free from radioactivity. The study of effect of temperature on bromide isotopic exchange reaction kinetics was performed in the similar way as explained in first set of experiment in the temperature range of 27.0–40.0°C, by equilibrating 0.500 g of labeled radioactive ion exchange resins in bromide form with 0.0025 M inactive bromide ion solution. The bromide isotopic exchange reaction can be represented as:

$$R\text{–}Br^{*} + Br^{-}(aq) \rightleftharpoons R\text{–}Br + Br^{*-}(aq). \qquad (2)$$

Here R–Br* represents ion exchange resins in bromide form labeled with radioactive ^{82}Br tracer isotope, $Br^{*-}(aq)$ represents radioactive ^{82}Br tracer isotope exchanged in to the external aqueous bromide ion solution.

The experiment to study the effect of amount of ion exchange resins on bromide isotopic exchange reaction kinetics was performed by equilibrating different amount of labeled radioactive ion exchange resins in bromide form varying from 0.500 to 2.500 g with 0.0100 M inactive bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C. Similarly the effect of variation in concentration of bromide ion solution on bromide isotopic exchange reaction kinetics was performed by equilibrating 0.500 g of labeled radioactive ion exchange resin in bromide form with inactive bromide ion solution in the

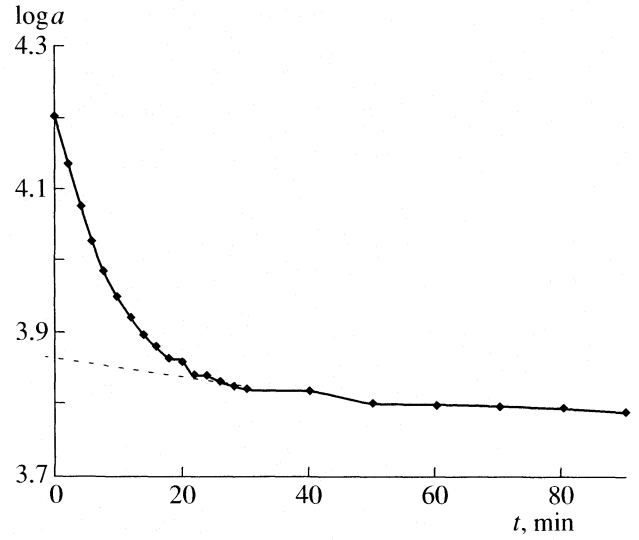


Fig. 1. Kinetics of bromide isotopic exchange reaction in Indion FF–IP ion exchange resin (1); 1.000 g of ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.0100 M (2.0 mmol) labeled bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for 3 h; *a* is activity.

concentration range of 0.0025 to 0.0200 M at a constant temperature of 27.0°C.

RESULTS AND DISCUSSION

In the first set of experiment, to study the kinetics of bromide isotopic exchange reaction (1) between radioactive bromide ions in solution and inactive bromide ions on the ion exchange resins, it was observed that the radioactivity of solution decreased with time due to the rapid isotopic exchange reaction. After certain time interval the isotopic exchange reaction rate decreases and slow isotopic exchange reaction takes place. Preliminary studies [5, 6, 35–41] show that bromide isotopic exchange reaction was of the first order. Therefore logarithm of activity (cpm) was plotted against time (min) to give a composite curve in which radioactivity initially decreases sharply but latter on very slowly (Fig. 1), evidently rapid and slow processes were occurring simultaneously. The specific reaction rate for rapid process was obtained by resolving the composite curve in a manner similar to the determination of the decay constants of radioactive isotopes in a mixture.

The rapid isotopic exchange process undergoes completion in a short interval of time, however slow isotopic exchange process continues over a much longer interval of time. At this latter stage, since the slow isotopic exchange process was the only reaction taking place, the logarithm of activity due to slow process was plotted against time which gave a straight line with negative slope (Fig. 2). The specific reaction rate (k) for the slow process was obtained from the slope of this line ($k = -2.303\tan\alpha$, where α is an angle of a slope of the line to the X-axis). Now this straight line was extrapolated back to zero time. The extrapolated portion represents the contribution of slow process to the total activity, which now includes rapid process also. The radioactivity due to slow process was subtracted from the total radioactivity at various time intervals. The difference was the radioactivity due to rapid isotopic exchange process only. The logarithm of this radioactivity after resolution was plotted against time (Fig. 3), which gives a straight line with negative slope. From the slope of this line the specific reaction rate of rapid isotopic exchange reaction (1) was evaluated by the above equation. In the second set of experiment kinetics study was performed by measuring the increase in radioactivity of the solution (in cpm) due to the isotopic

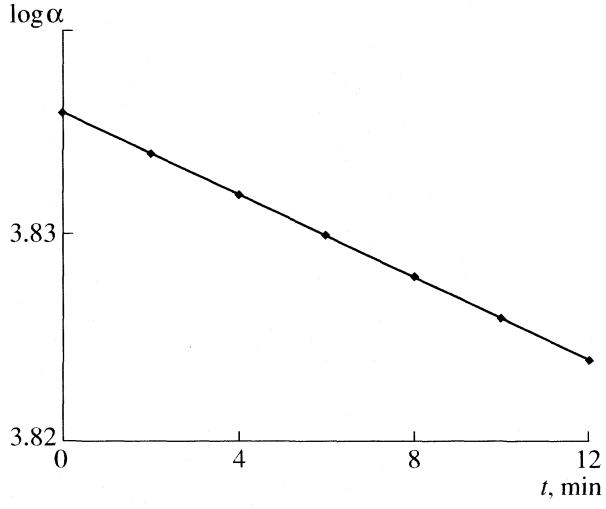


Fig. 2. Variation of logarithm of activity due to slow process with time for bromide isotopic exchange reaction in Indion FF–IP ion exchange resin (1). See the footnote of Fig. 1.

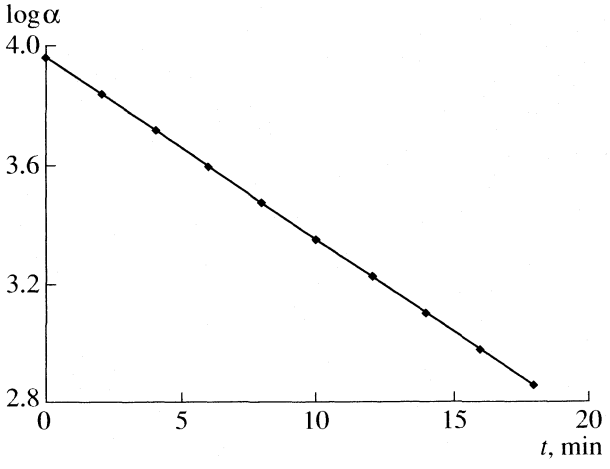


Fig. 3. Variation of logarithm of activity after resolution with time for bromide isotopic exchange reaction in Indion FF–IP ion exchange resin (1). See the footnote of Fig. 1.

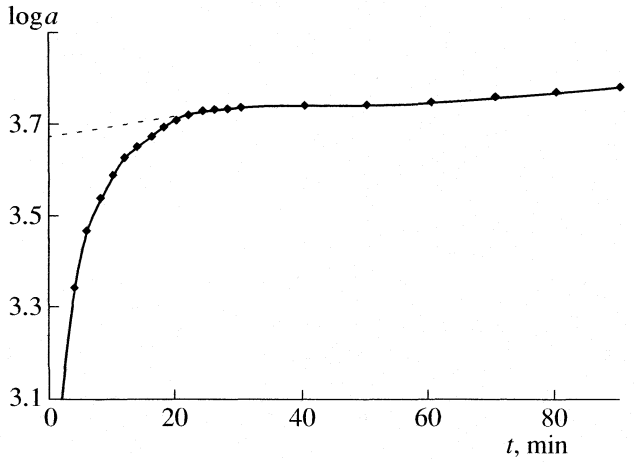


Fig. 4. Kinetics of bromide isotopic exchange reaction in Indion FF–IP ion exchange resin (2). 1.000 g of labeled ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.0100 M (2.0 mmol) bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for 3 h.

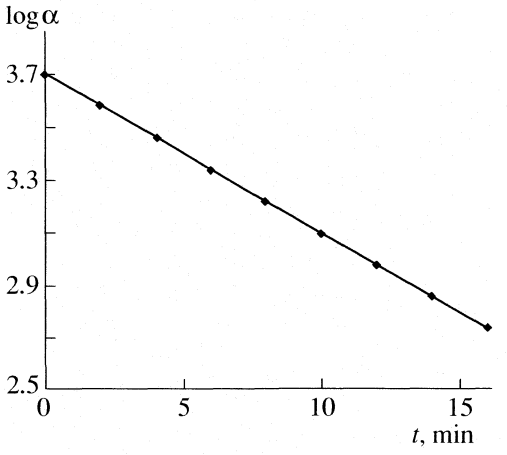


Fig. 5. Variation of logarithm of activity unexchanged due to rapid process with time for bromide isotopic exchange reaction in Indion FF–IP ion exchange resin (2). See the footnote of Fig. 4.

exchange reaction (2). The logarithm of the radioactivity was plotted against time (min) which gave a composite curve in which the radioactivity initially increased sharply but later on increased slowly and then remained nearly constant (Fig. 4).

Therefore the specific reaction rate for the rapid isotopic exchange reaction was obtained by resolving the composite curve. In this case, the rapid isotopic exchange process undergoes completion in about 15 to 20 min, but the slow isotopic exchange process continues over a much longer interval of time. At this later stage since the slow exchange process was the only reaction taking place the logarithm of radioactivity against time will be nearly a straight line. The straight line was extrapolated back to zero time. The extrapolated portion represents the contribution of the slow process to the total exchange process. The radioactivity yet unexchanged due to the rapid process at any given time was obtained by deducting the measured radioactivity of the solution at that time from the radioactivity given by extrapolated line at the same time. The logarithm of activity exchanged due to rapid process was plotted against time (min) which gave a straight line with negative slope (Fig. 5). From the slope of this line, the specific reaction rate for the rapid isotopic exchange process was calculated by the equation $k = -2.303\tan\alpha$, where α is an angle of slope of the line to the X-axis.

Similarly the radioactivity yet unexchanged due to slow process at any given time was obtained by deducting the radioactivity given by the extrapolated line at that time from the measured radioactivity of the solution at infinite time. The logarithm of activity unexchanged due to slow process was plotted against time (min) which also gives a straight line with negative slope (Fig. 6), from the slope of which, the specific reaction rate for slow exchange process was calculated by the above equation. The amount of bromide ions exchanged in mmol was obtained from the initial and final radioactivity (in cpm) of resin and amount of exchangeable ions in 200 ml of solution. From the amount of bromide ions exchanged on the resin in mmol and the specific reaction rate of rapid process (min^{-1}), the initial rate of bromide ion exchange in mmol/min was calculated.

In this kinetics study of bromide ion–isotopic exchange reaction, it was expected that whether the initial step was the exchange of radioactive bromide ions from the solution on to the ion exchange resin or from the ion exchange resin into the solution (eqs (1) and (2), the two bromide isotopic exchange reactions should occur simultaneously, which was further confirmed from the values of specific reaction rate (min^{-1}) for rapid ex-

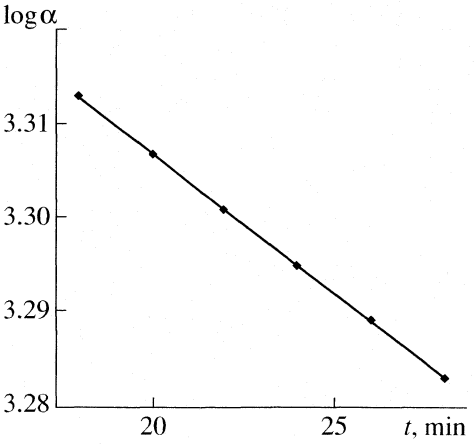


Fig. 6. Variation of logarithm of activity unexchanged due to slow process with time for bromide isotopic exchange reaction in Indion FF–IP ion exchange resin (2). See the footnote of Fig. 4.

Table 1. Effect of concentration on bromide isotopic exchange reaction (1) using ion exchange resin Indion FF–IP

c^*	$W_{Sp,r}$	$W_{Sp,s}$	c_1^*	c_e	W_0
0.005	0.140	0.0012	1	0.474	0.066
0.010	0.142	0.0012	2	1.085	0.154
0.020	0.144	0.0014	4	1.779	0.256
0.040	0.147	0.0018	8	3.338	0.491
0.100	0.149	0.0025	20	7.904	1.178

Note: 1.000 g of ion exchange resin in bromide form was equilibrated with 200 ml of labeled bromide ion solution of different concentrations at a constant temperature of 27.0°C for 3 h; c^* is concentration of labeled bromide ion solution, M; $W_{Sp,r}$ and $W_{Sp,s}$ are specific reaction rates of rapid and slow processes, min^{-1}; c_1^* is amount of bromide ions in 200 ml labeled solution, mmol; c_e is amount of bromide ions exchanged, mmol; W_0 is initial rate of bromide ion exchange, mmol/min.

Table 2. Effect of variation in amount of ion exchange resin on bromide isotopic exchange reaction (2) using ion exchange resin Indion FF–IP

m, g	$W_{Sp,r}$	$W_{Sp,s}$	c_e	W_0
0.5	0.126	0.0010	1.499	0.189
1.0	0.141	0.0013	1.512	0.213
1.5	0.162	0.0015	1.521	0.246
2.0	0.185	0.0018	1.533	0.283
2.5	0.216	0.0020	1.535	0.331

Note: Different amount of labeled ion exchange resins were equilibrated with 200 ml of 0.010 M (2.0 mmol) bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for 3 h; m is amount of labeled ion exchange resin in bromide form; other notes see Table 1.

Table 3. Effect of concentration on bromide isotopic exchange reaction (2) using ion exchange resin Indion FF–IP

c	$W_{Sp,r}$	$W_{Sp,s}$	c_1	c_e	W_0
0.0025	0.123	0.0010	0.5	0.193	0.024
0.0050	0.124	0.0010	1.0	0.403	0.050
0.010	0.126	0.0010	2.0	0.713	0.090
0.020	0.129	0.0012	4.0	1.375	0.177

Note: 0.500 g of labeled ion exchange resin in bromide form was equilibrated with 200 ml of bromide ion solution of different concentrations at a constant temperature of 27.0°C for 3 h; c is concentration of bromide ion solution, M; c_1 is amount of bromide ions in 200 ml solution, mmol; other notes see Table 1.

change process. Thus for example in two sets of experiment for 1.000 g of ion exchange resin at 27.0°C using 0.010 M bromide ion solution, the values of specific reaction rate were calculated to be 0.142 and 0.141 min^{-1} respectively as shown in Tables 1 and 2. From the measurement of specific reaction rate of rapid bromide isotopic exchange reaction for fixed amount of ion exchange resin at a constant temperature of 27.0°C, it was observed that in both sets of experiment the specific reaction rate of rapid isotopic exchange reaction remains nearly constant even though the bromide ion concentration was varied forty times i.e. from 0.0025 to 0.100 M as shown in Tables 1 and 3.

However for fixed concentration of bromide ion solution and fixed amount of ion exchange resin, it was observed that specific reaction rate of rapid isotopic exchange reaction increased with rise in temperature from 27.0 to 40.0°C as shown in Tables 4 and 5. This is due to the fact that with rise in temperature the resin matrix becomes more flexible and also the thickness of liquid film surrounding the resin particle is reduced [42] thus allowing the faster migration of ions to or from the resin surface. Also when the concentration and temperature of bromide ion solution was kept constant, and the amount of ion exchange resin was increased from 0.500 to 5.000 g, the number of available exchangeable sites on the resin surface increases, as a result of which there was a pronounced increase in values of specific reaction rate (min^{-1}) as shown in Tables 2 and 6. The amounts of bromide ions exchanged in mmol were obtained from the initial and final radioactivity (cpm) and the mmol of bromide ions in 200 ml of solution. For both the set of experiments, it was observed that at higher concentrations of bromide ions in solution, a higher amount of bromide ions exchanged with the resin. Nevertheless whatever amount exchanges it does so at the same specific reaction rate as indicated in Tables 1 and 3.

The first attempt to recognize the rate determining step in ion exchange to be the interdiffusion of counter ions was made by Schulze [43]. The interdiffusion of counter ions with in the ion exchanger itself is called particle diffusion, while the interdiffusion of counter ions in the adherent film is called film diffusion. All factors which tends to increase the rate of interdiffusion in the resin beads and to reduce the rate in the films favor film diffusion control process. All factors with opposite tendency favor particle diffusion control process. Thus film diffusion may prevail in systems with ion exchangers at higher concentration of fixed ionic groups, low degree of cross linking, small particle size, and dilute solutions. Some other researchers [10, 31, 44–47] have distinguished between the two diffusion processes, at low concentrations the rate is controlled by diffusion into the liquid film surrounding the resin particles, and at high concentrations the limiting mechanism is the diffusion into the particle itself. A comparison with the more rigorous solution shows that there is no sharp limit between the particle and film diffusion control processes [48]. Every ion exchange is film diffusion controlled during an initial short period, and the tendencies towards particle diffusion control increases while the exchange progresses.

Table 4. Effect of temperature on bromide isotopic exchange reaction (1) using ion exchange resin Indion FF–IP

T, °C	$W_{Sp,r}$	$W_{Sp,s}$	c_e	W_0
27.0	0.147	0.0018	3.338	0.49
35.0	0.168	0.0020	3.374	0.57
40.0	0.179	0.0022	3.433	0.61

Note: 1.000 g of ion exchange resin in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.040 M (8.0 mmol) labeled bromide ion solution in the temperature range of 27.0–40.0°C for 3 h; other notes see Table 1.

Table 5. Effect of temperature on bromide isotopic exchange reaction (2) using ion exchange resin Indion FF–IP

T, °C	$W_{Sp,r}$	$W_{Sp,s}$	c	W_0
27.0	0.129	0.0012	1.375	0.177
35.0	0.139	0.0014	1.596	0.222
40.0	0.155	0.0017	1.625	0.252

Note: 0.500 g of labeled ion exchange resin in bromide form was equilibrated with 200 ml of 0.020 M (4.0 mmol) bromide ion solution in the temperature range of 27.0–40.0°C for 3 h; other notes see Table 1 and 3.

Table 6. Effect of variation in amount of ion exchange resin on bromide Isotopic exchange reaction (1) using ion exchange resin Indion FF–IP

m, g	$W_{Sp,r}$	$W_{Sp,s}$	c_e	W_0
1.0	0.140	0.0012	0.361	0.051
2.0	0.186	0.0018	0.591	0.110
3.0	0.232	0.0024	0.665	0.154
4.0	0.299	0.0031	0.678	0.203
5.0	0.374	0.0035	0.771	0.288

Note: Different amount of ion exchange resins were equilibrated with 200 ml of 0.005 M (1.0 mmol) of labeled bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for 3 h; other notes see Table 1 and 2.

CONCLUSIONS

Comparing the specific reaction rate of rapid and slow isotopic exchange reactions it was observed that the major contribution to the overall exchange process was due to the rapid exchange process. Presumably the rapid exchange process was film diffusion controlled, while the slow exchange process was particle diffusion controlled. Hence the rate of rapid process is the rate of interdiffusion of ions in the adherent film surrounding the resin particle and the rate of slow process is the rate of interdiffusion of ions within the ion exchanger itself. Thus the radioactive tracer technique used in the present experimental work will serve as a convenient method to study the mechanism of the ion exchange reaction and also to understand the factors influencing the reaction rate. The results will be helpful to set the operational process parameters so as to bring about the optimum utilization of the ion exchange resin for various industrial applications.

REFERENCES

1. International Atomic Energy Agency, Operation and Control of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 78, IAEA, Vienna (1967).
2. International Atomic Energy Agency, Treatment of Low- and Intermediate-Level Liquid Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 236, IAEA, Vienna (1984).
3. C.V. King and S. Evans, J. Phys. Chem. **63**, 1816 (1959).
4. R.S. Lokhande, A.R. Kolte, and T.S. Prabhavalkar, Asian J. Chem. **11**, 1026 (1999).
5. R.S. Lokhande and S.R. Tiwari, Asian J. Chem. **12**, 97 (2000).
6. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Asian J. Chem. **15**, 33 (2003).
7. R.P. Bhatnagar, A. Bhardwaj, and S.D. Bhardwaj, Asian J. Chem. **10**, 405, 409 (1998).
8. C.V. Bhat and J. Vardia, Asian J. Chem. 10, 834 (1998).
9. G.E. Boyd, L.S. Myers, and A.W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2849 (1947).
10. G.E.Boyd, J.Schubert, and A.W.Adamson, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947).
11. R.S.Lokhande and P.U. Singare, Chem. Environ. Res., **7 (1 & 2)**, 129; **7 (3 & 4)**, 283 (1998).
12. R.S. Lokhande and P. U. Singare, Asian J. Chem. **12**, 214, 990, 999, 1003 (2000).
13. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Asian J.Chem. **11**, 758 (1999).
14. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Res. J. Chem. Environ. **3(3)**, 25 (1999).
15. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Asian J. Chem. **10**, 898, 1026 (1998).
16. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Orient. J. Chem. **14**, 247.303 (1998).
17. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Asian J. Chem. **13**, 8, 13, 20, 43, 50 (2001).
18. O.D. Bonner, G. Dickel, and H. Brummer, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **25**, 81 (1960).
19. E. Ekedhal, E.Hogfeldt, and L .G. Sillen, Acta. Chem. Scand. **4**, 556, 828, 829 (1950).
20. F. Helfferich, *Ion Exchange*, (Mc. Graw Hill, New York, 1962). P. 250.
21. *F. Helfferich, J. Phys.* Chem. **66**, 39 (1962).
22. R.A. Blickenstaff , J.D. Wagner , and J.S. Dranoff, J. Phys. Chem. **71**, 1670 (1967).
23. Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich, and N.Y. Byekhon, Rus. J. Phys. Chem. **36**, 1060 (1962).
24. J.Inczedy, *Analytical Applications of Ion Exchangers*. Ed. by I.Buzas, 1st ed. (Pregamon Press, Oxford, 1966), p. 40.

25. E.A. Chuveleva, P.P. Nazarov, and K.V. Chmutov, Rus. J. Phys. Chem. **46**, 1628 (1972).
26. B.A. Bolto, R.Mc. Neill, R. Siudak, E.A. Swinton, R.E. Warner, D.E. Weiss, and D'wills, J. Macromol Sci, Chem. **4**, 1039 (1970).
27. B.A. Bolto and R.E. Warner, Desalination **8**, 21 (1970).
28. Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich, and N.V. Bychkov, Rus. J. Phys. Chem. **42**, 1586 (1968).
29. N.I. Gamayunov, Rus. J. Phys. Chem. **64**, 1787 (1990).
30. R.S. Lokhande and M.N. Ingale, Asian J. Chem. **11**, 1034 (1999).
31. G.E. Boyd, A.W. Adamson, and L.S. Myers, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2836 (1947).
32. F. Helfferich and M.S. Plasset, J. Chem. Phys. **28**, 418 (1958).
33. Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich, and N.Y. Byekhov, Rus. J. Phys. Chem. **36**, 1060 (1962).
34. D.D.Sood, Proc. Int. Conf. on Applications of Radioisotopes and Radiation in Industrial Development. Ed. D.D. Sood, A.V.R. Reddy, S.R.K. Iyer, S. Gangadharan, and G. Singh, (B.A.R.C., Mumbai, India, (1998)). P. 47 .
35. R.S. Lokhande and P. Karthikeyan, Asian J. Chem. **15**, 532 (2003).
36. R.S. Lokhande, P.U. Singare and A.B. Patil, Radiochim. Acta, **95(1)**, 111, (2007).
37. R.S. Lokhande and P.U. Singare, Radiochim. Acta, **95(3)**, 173, (2007).
38. R.S. Lokhande, P.U. Singare and A.R. Kolte, Radiochim. Acta, **95(10)**, 595, (2007)
39. R.S. Lokhande, P.U. Singare and M.H. Dole, J. Nucl. Radiochem. Sci., **7(2)**, 29, (2006)
40. R.S. Lokhande, P.U. Singare and P. Karthikeyan, Russian J. Phys. Chem. A, **81(11)**,1768, (2007).
41. R.S. Lokhande, P.U. Singare and M.H. Dole, Radiochemistry, **49(5)**, 519, (2007).
42. J.A. Kitchener, Methuen's monographs on Chemical Subjects, Ion-Exchange Resins, (Methuen & Co Ltd, London, 1961). P. 60.
43. G. Schulze, Z. Physik. Chem., **89**, 168, (1951).
44. R. Kunin, R.J. Myers, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2874, (1947).
45. D. Reichenberg, *J. Am. Chem.* Soc., **75**, 589, (1953).
46. A.W. Adamson, J.J. Grossman, J. Chem. Phys., **17**, 1002, (1949).
47. G. Dickel, A. Meyer, Z. Electrochem., **57**, 901, (1953).
48. R. Schlogl, F. Helfferich, *J. Chem.* Phys., **26**, 5, (1957).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1787–1791

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.614.2

EFFECT OF TUNGSTEN- COVERAGE ON THE PROPERTIES OF DIAMOND THICK FILMS

© 2008 Xin-yuan Sun*, Ling-ping Zhou**, Wen-feng Wang*, Ben-jing Chen**

*Department of Physics, Jinggangshan University, Ji'an, 343009, China

**College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China

E-mail: sxy@5306@126.com

Received 06 August, 2007

Abstract – According to physical properties of individual tungsten and tantalum and their carbides, a layer of tungsten thin films covered around three tantalum filaments at the current of 750 A is defined as tungsten-covered experiment by us for the first time. The diamond thick films were deposited in a HFCVD reactor by tantalum filaments before and after the tungsten-covered experiment, respectively. The success of tungsten-covered experiment is verified by SEM of these filaments. The remarkable discrepancies in thermal conductivity, colors of diamond thick films, and the EDS of the films ascertain the success of the tungsten-covered experiment, too. The effect of tungsten-covered experiment on the quality of diamond films were evaluated by Raman spectra finally.

INTRODUCTION

Research into the chemistry of metastable diamond synthesis has been going on for several decades. During this period, many techniques such as hot filament-assisted CVD, microwave plasma-assisted CVD, RF plasma-assisted CVD and DC plasma-assisted CVD so on have been used to generate the atomic hydrogen needed in such research [1, 2]. In the last two decades the HFCVD method attracts much attention due to its advantages such as simple instrument, easier operation and economic factors, particularly in large-scale deposition [3].

It is suggested that the optimum conditions for HFCVD diamond deposition, which requires an active filament surface free from carbon coatings, the carbon concentration in the gas phase and the filament temperature are the two fundamental parameters. During deposition, the filament is heated to over 2000 for activation of mixed gas. Tungsten (W) coil was initially used for the filament. However, the filament was deformed as a result of carburization during deposition, which lessens the stability of the deposition process [4]. The problem of filament deformation was overcome by usage of rhenium (Re) and tantalum (Ta) filaments. Re filament is preferred for freedom from distortion and embrittlement that plague W and Ta filaments due to the formation of carbide phases, but it is hardly used for its high price [5–7]. However, carbon coating which leads to breakage of filaments usually is observed in the case of Ta filament, as reported by Okoli et al. [8], they also pointed out the disadvantage that the Ta filament becomes brittle when the metal Ta fully converts to carbides. Weissenbacher et al. found that Ta filaments by pre-nitridation can increase its stability [9]. More recent development of the filament used for deposition of diamond films can be found in our previous reported paper and the cited papers [10].

Physical properties of metal W and Ta and their carbides are listed in Table 1. Melting point of tungsten is higher than that of tantalum, while melting points of Ta carbide are much higher than those of W carbides, which allowing for higher operating temperature for Ta carbide, resulting in a high deposition rate for diamond films [4]. On the other hand, vapor pressure of tantalum is one order of magnitude higher than that of tungsten at high temperature. This means volatilization of tantalum is easier than that of tungsten at high temperature. For some applications, impurity levels are important

Table 1. Physical properties of tungsten and tantalum and their carbides

Materials	Melting point (t, °C)	Vapor pressure, Pa	Thermal conductivity, W/(cm K)
W	3395 ± 15	1.33×10^{-3} (2554°C) 1.33×10^{-2} (2767°C)	1.65
WC	2867		
W_2C	2857		
Ta	3000 ± 50	1.33×10^{-2} (2599°C) 1.33×10^{-1} (2820°C)	0.57
TaC	3877		
Ta_2C	3400		
Diamond			20

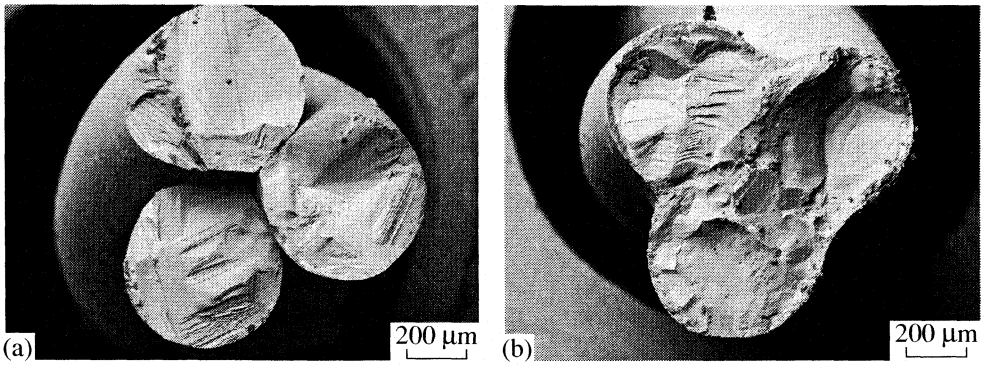


Fig. 1. SEM photographs of tungsten-covered experiment at 670 (a) and 750 A (b).

since many of diamond's exquisite, intrinsic properties are sensitive to contamination. The role of the filament as a source of contamination of deposited films has been investigated recently [11, 12]. For example, Hinneberg and coworkers [12] used RBS to characterize diamond film impurity levels due to W and Ta filaments. They observed a temperature-dependent contamination of 30 to 6100 ppm-m for tungsten filaments; for tantalum, the impurities were approximately tenfold higher, unless the Ta filament was fully carburized. To make full use of the advantages of W and Ta filaments, a layer of tungsten thin film was covered around three tantalum filaments successfully for the first time, which is defined as tungsten-covered experiment by us, and the effect of tungsten-covered experiment on diamond thick films were discussed in details.

Table 2. Conditions for deposition of diamond films

Parameter	Values
Carbon/Hydrogen ratio	7–9%
Total pressure	6.0–8.0 kPa
Hydrogen flow	≤1000 sccm
Filament temperature	2350–2450°C
Substrate temperature	850–900°C
Distance between filament and substrate	6–8 mm

Table 3. Thermal conductivity of diamond thick films

Filaments	Thickness, μm	Thermal conductivity, W/(cm K)
After tungsten-covered experiment	550	7.66
Before tungsten-covered experiment	480	3.20

EXPERIMENTAL

Tungsten-covered experiments were made under large current in the range of 650–750 A. The diamond films were deposited in a hot filament CVD reactor, using acetone and hydrogen as gas mixture, according to the conditions in Table 2.

Scanning Electronic Microscope (SEM) using a JSM-5600LV Model microscope revealed the microstructure of tungsten-covered experiment filaments. Thermal conductivity of diamond thick films was measured by a laser PTDS-2 type thermal conductivity tester. The Energy Dispersion Spectra (EDS) of diamond thick films were obtained by a Noran-Vautage 4105 spectrum instrument. The quality of diamond thick films were evaluated by a Jobin-Yvon type Raman scattering apparatus.

RESULTS AND DISCUSSION

SEM Photographs of Tungsten-Covered Experiment

The SEM photographs of tungsten-covered experiment under various current are shown in Fig.1. The SEM shown in Fig. 1a indicates the failure of Tungsten-covered experiment under 670 A current, where the tantalum can be differentiated one another. In contrast, the success under 750 A can be seen clearly from Fig. 1b, where the tungsten were melted completely and covered around tantalum filaments as integrality.

Effect of tungsten-covered experiment on diamond thermal conductivity

The thermal conductivity of diamond thick films are listed in Table 3. The thermal conductivity of diamond thick films deposited by Ta filaments after tungsten-covered experiment is two times more than that before tungsten-covered experiment.

Thermal conductivity of diamond films increases rapidly with its thickness initially, but it gets slower when it exceeds a critical thickness such as 400 μm [13]. The main reason for the discrepancy of thermal conductivity in Table 3 is apparently not its thickness,

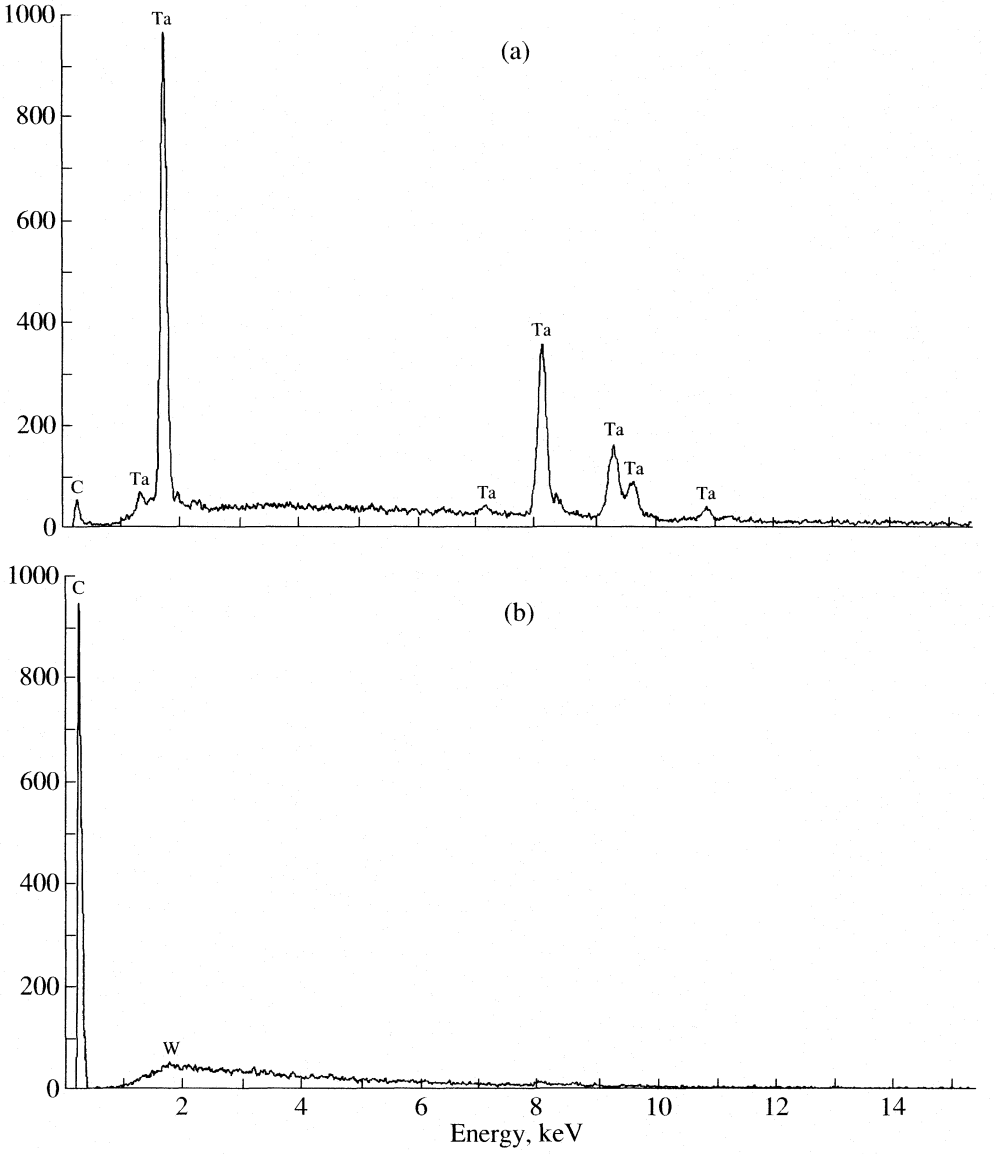


Fig. 2. EDS on growth surface of diamond thick films deposited by Ta filaments before (a) and after tungsten-covered experiment (b).

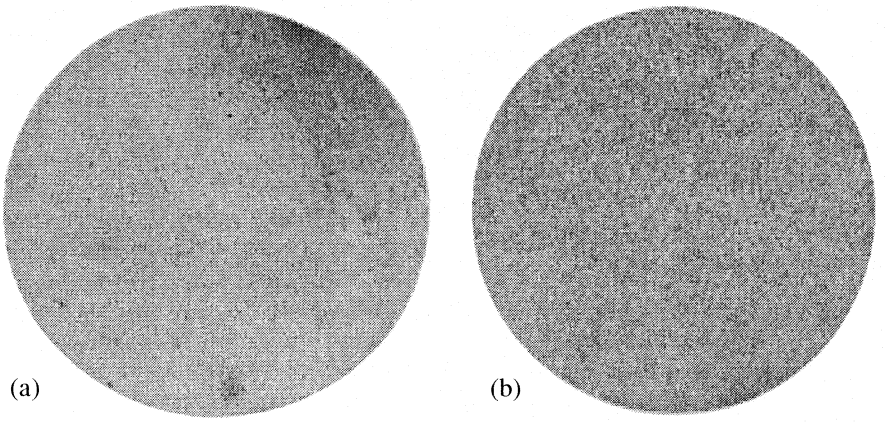


Fig. 3. Digital picture of diamond thick films deposited by Ta filaments before (a) and after tungsten-covered experiment (b).

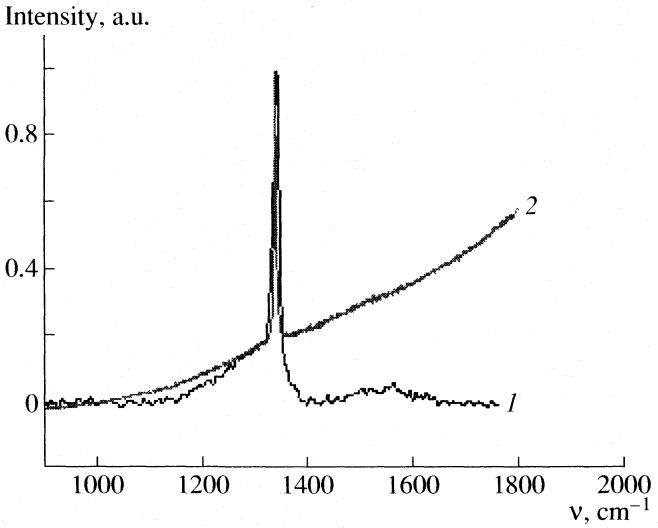


Fig. 4. Normalized Raman spectra of diamond thick films deposited by tantalum filaments before (*1*) and after (*2*) tungsten-covered experiment.

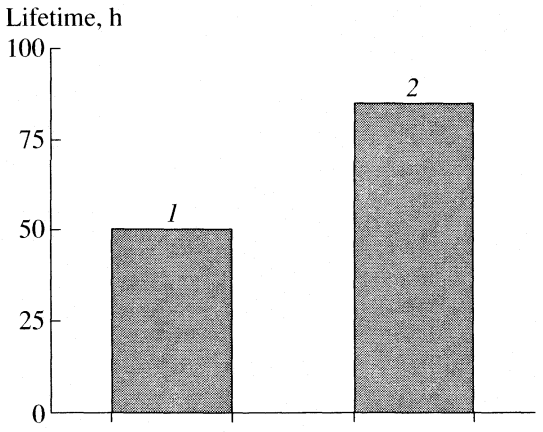


Fig. 5. Comparative lifetime of tantalum filaments before (*1*) and after (*2*) tungsten-covered experiment.

but its contamination by the used filaments. Before tungsten-covered experiment, the Ta filament is easily volatilizating and heavily contaminates the growth surface of diamond films, thus alleviates its thermal conductivity for the lower thermal conductivity of Ta shown in Table 1. While the volatilization of Ta filaments after tungsten-covered experiment is less one order of magnitude, which slightly contaminated it and cause its thermal conductivity larger. The EDS of diamond thick films are shown in Fig. 2. In Fig. 2a, high tantalum content with a little content of diamond is detected in the diamond thick films deposited by Ta filaments before tungsten-covered experiment. In contrast, high diamond content with a little amount of tungsten instead of tantalum is detected in the diamond thick films deposited by Ta filament after tungsten-covered experiment presented in Fig. 2b.This phenomena further confirms the success of tungsten-covered experiment.

The discrepancy in color of diamond thick films deposited by Ta filaments before and after tungsten-covered experiment is another evidence for the success of tungsten-covered experiment. The diamond films deposited by Ta filaments before tungsten-covered experiment exhibits slight yellow, while the films exhibits gray color deposited by Ta filaments after tungsten-covered tantalum, as shown in Fig. 3. The result indicates that Ta filaments without tungsten-covered experiment was more volatilized and heavily contaminated the diamond films, thus lowers its quality.

Normalized Raman spectra of diamond thick films deposited by Ta filaments before and after tungsten-covered experiment are presented in Fig. 4. The peak located around 1332 cm^{-1} are characteristic of diamonds, the FWHM (full width at half maximum) of diamond films deposited after tungsten-covered experiment is smaller than that before tungsten-covered experiment, which demonstrate higher quality of diamonds can be obtained after tungsten-covered experiment. When the filament treated with tungsten-covered experiment, the volatilization of tungsten is small, the inside tantalum can't volatilize, so the quality of diamond is better. While the tantalum filaments without tungsten-covered experiment volatilize easier, and contamination is heavy, so the quality of diamond films is bad. Not only the quality of the diamond films is influenced by the tungsten-covered experiment, but also does the lifetime of the filaments. As shown in Fig. 5, average lifetime of Ta filaments after tungsten-covered experiment is increased 75% from previous 50 hours to 85 hours now. It is of significance for deposition of large-scale diamond thick films in industry.

CONCLUSIONS

Tungsten-covered experiments were made successfully at the current of 170 A. The remarkable effects of tungsten-covered experiment lie in both the quality of diamond films and lifetime of the Ta filaments itself.

It is found that the thermal conductivity of diamond thick films deposited by filaments after tungsten-covered experiment is two times more than that of before tungsten-covered experiment. The variable contamination of Ta filaments should be attributing to this: Before tungsten-covered experiment, the Ta filament is easily volatilizating and heavily contaminates the diamond films, thus alleviates its thermal conductivity. While after tungsten-covered experiment, the volatilization of Ta filament is less one order of magnitude, which slightly contaminates it and causes its thermal conductivity larger. The discrepancies in their colors, EDS and Ramma spectra further affirm this variable contamination of Ta filaments.

It is also found that lifetime of tantalum filament with tungsten-covered experiment is increased about 75% from previous 50 hours to 85 hours now.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the National Science Foundation of Jinggangshan University (grant JZ0616).

REFERENCES

1. S.T. Lee, Zhangda Lin, and Xin Jiang, Mater. Sci. and Eng. **25**, 123 (1999).
2. C.T. Kuo, J.Y. Wu, C.H. Lin, et al., Mater. Chem. and Phys. **72**, 114 (2001).
3. J. Zimmer and K.V. Raavi, Diamond and Related Materials **15**, 229 (2006).
4. H. Matsubara, T. Sakuma **25**, 4472 (1990).
5. M. Sommer and F.W. Smith, J. Mater. Res. **5**, 2433 (1990).
6. D.M. Li, T. Mantyla, R. Hernberg, et al. Diamond and Related Materials **5**, 350 (1996).
7. T. Tsutsumoto, Thin Solid Films **317**, 371 (1988).
8. S. Okoli, R. Haubner, and B. Lux, Surface and Coatings Technology **47**, 585 (1991).
9. R. Weissenbacher, R. Haubner, K. Aigner, et al., Diamond and Related Materials **11**, 191 (2002).
10. Xin-Yan Sun, Ling-Ping Zhou, Yu-Nong Li, et al., Powder Metallurgy Industry (in Chinese) **6**, 26 (2005).
11. P. Mthta Menon, A. Edwards, C.S. Feigerle, et al., Diamond and Related Materials **8**, 101 (1999).
12. H.J. Hinneberg, M. Eck, and K. Schmidt, Diamond and Related Materials **1**, 810 (1992).
13. Changzhi Gu, Zengsun Jin, Xiangyi Lu, et al., Thin Solid Films **311**, 124 (1997).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1792–1795

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

THERMAL STUDY OF SOME SCHIFF BASES DERIVED FROM α-NAPHTHYL AMINE

© 2008 Shipra Baluja, Nirmal Pandya, Nayan Vekariya

Department of Chemistry, Saurashtra University, Gujarat (India)

E-mail: shkundal_adl@sancharnet.in

Received September, 3, 2007

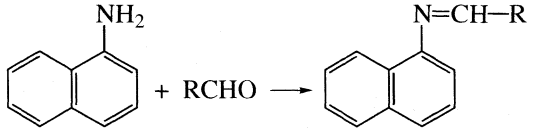
Abstract – Thermal analysis of some Schiff base derived from α-napthyl amine have been carried out by DSC, TG and DTA techniques. From the observed thermo grams, various kinetic parameters such as order of degradation (n), energy of activation (E), frequency factor (A) and entropy change (ΔS) have been determined using Freeman–Carroll method.

INTRODUCTION

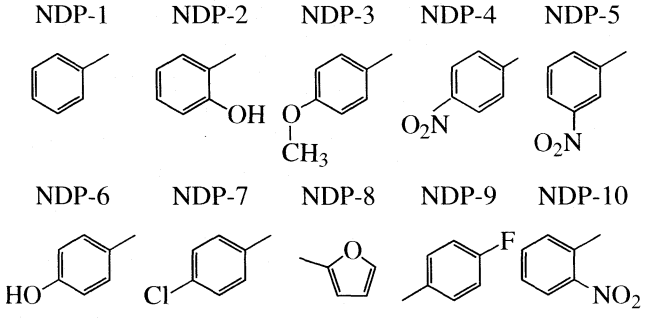
Thermal analysis has become an established method in the study of thermal behavior of materials and finds wide applications in diverse industrial and research fields [1–5]. Thermal analysis of a number of materials such as drug, ceramics, composites, geological materials, biological materials, polymers, polyurethanes and other organic and inorganic compounds have been reported [6–12]. Various kinetic informations can also be obtained from different thermal analysis [13, 14]. In the present paper, thermal properties of some Schiff-bases of α-naphthyl amine have been reported.

EXPERIMENTAL

The various Schiff bases have been synthesized by the condensation of α-napthyl amine with different aldehydes



where R =



All the synthesized compounds were characterized by IR, NMR and mass spectral data.

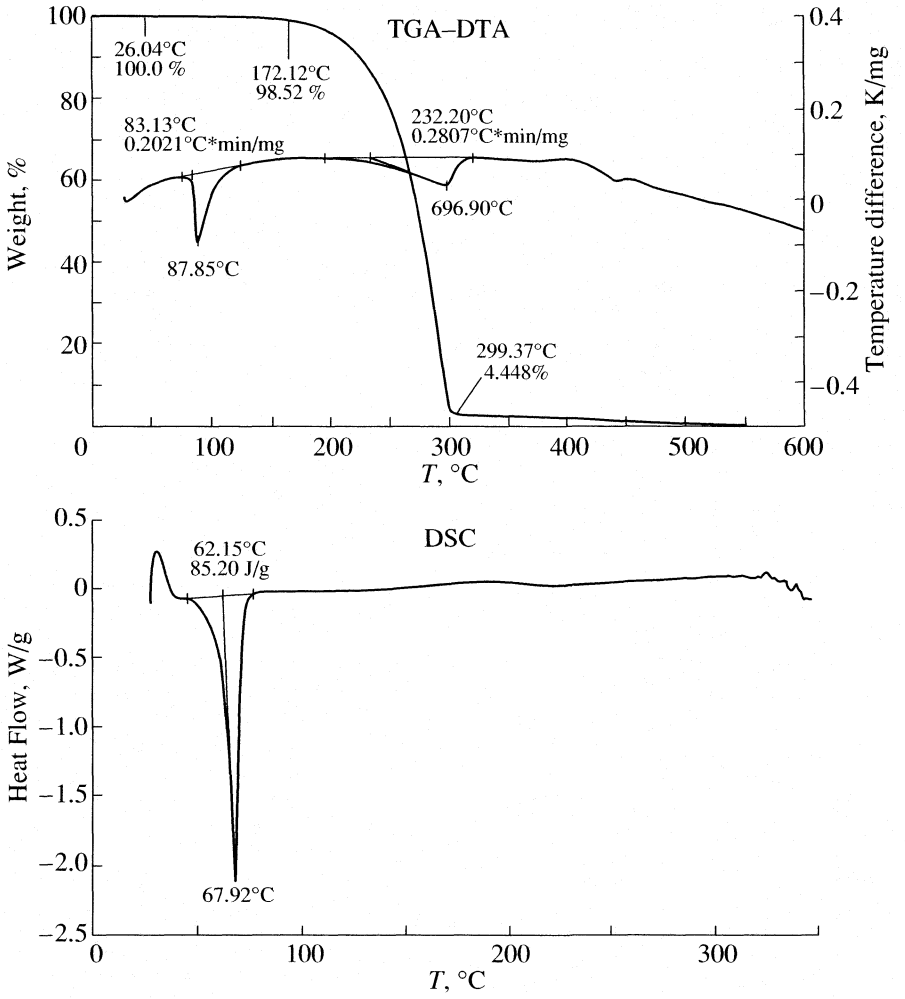
The differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA) measurements of all the Schiff bases were taken on the instrument "Universal V 2.6D TA Instrument" at the heating rate of 10 K/min in nitrogen atmosphere.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure shows TG/DTA and DSC thermo gram for the NDP-1. Various thermal properties such as initial decomposition temperature, the decomposition temperature range and the maximum degradation along with the percentage weight loss and exothermic/endothermic transitions of all the synthesized Schiff bases are reported in Table 1. Further, the experimental melting points are given for comparison.

It is observed from the Table 1 that the initial decomposition temperature is minimum for NDP-1 and maximum for NDP-8. However, weight loss is minimum for NDP-3 and NDP-7. Maximum weight loss is observed for NDP-8. Only NDP-8 decomposes in two steps. The weight loss decreases in the order: NDP-8 > > NDP-6 > NDP-10 > NDP-1 > NDP-5 > NDP-9 > > NDP-2 > NDP-4 > NDP-3, NDP-7. Thus, NDP-8, which appears to be thermally stable loses maximum weight upon decomposition. The temperature of maximum degradation is highest for NDP-5 followed by NDP-8. NDP-7 and NDP-9 have the lowest temperature of maximum degradation. Overall, all Schiff bases show maximum degradation between 274.7 and 342.2°C. The thermal stability of a compound depends upon type of groups and structure. In the studied Schiff bases, the central moiety is same but side chains are different. In NDP-8, side chain is furfurlaldehyde whereas it is benzaldehyde in NDP-1. So, the presence of benzaldehyde decreases the stability.

The experimental melting points are also compared with those observed by DSC and DTA analysis. It is observed that for some Schiff bases, values are in good



TGA/DTA and DSC graph of NDP-1

agreement with those observed by DSC and DTA analysis.

Further the following Freeman and Carroll equation [15] was used to determine the kinetic parameters:

$$\ln(dC/dt)/\ln(1 - C) = n - E/R[(1/T)/(\Delta\ln(1 - C)], \quad (1)$$

where dC/dT is the rate of conversion of initial material, C is the degree of conversion, n is the order of degradation reaction, E is the energy of activation and T is the temperature in absolute scale. A plot of the left hand side against $\Delta(1/T)/[\Delta\ln(1 - C)]$ gives a straight line with a slope equal to $-E/R$ and the intercept equal to n.

The frequency factor (A) and entropy change (ΔS) are determined by the equations:

$$\ln E - \ln(RT_s^2) = \ln A - \ln\beta - E/RT_s^2, \quad (2)$$

where T_s is the temperature of maximum decomposition and β is the rate of heating;

$$A = (k_B T/h)e^{\Delta S/R}, \quad (3)$$

where k_B is the Boltzmann constant and h is the Planck constant. Other symbols have their usual meanings.

The kinetic parameters, such as the order of degradation (n), the energy of activation (E), frequency factor (A) and entropy change (ΔS) are reported in Table 2 along with correlation coefficients (γ). Table 2 shows that for all the Schiff bases, the order of reaction (n) is greater than one and is maximum for NDP-2. The energy of activation decreases in the following order: NDP-3 > > NDP-7 > NDP-9 > NDP-10 > NDP-2 > NDP-5 > > NDP-8 (first step) > NDP-6 > NDP-4 > NDP-1. The frequency factor A is also observed to be maximum for NDP-3 and NDP-7 and minimum for NDP-1. Overall, wide range of A is observed. It follows the same order as energy of activation. The change in entropy (ΔS) for all the Schiff bases is positive, which indicates that the transition state is in less ordered state. The entropy of Schiff bases decreases in the following order: NDP-7 > > NDP-3 > NDP-9 > NDP-10 > NDP-2 > NDP-5 > > NDP-8 (first step) > NDP-6 > NDP-4 > NDP-1.

Table 1. Thermal data for the Schiff bases (T_m is the experimental melting point)

Compound	Weight, mg	Decomposition range, °C	Weight loss, %	Weight loss, mg	Transition	T, °C (DSC)	T, °C (DTA)	T_m, °C
NDP-1	11.84	139.81–279.06	13.29	1.5736	Endo Endo	67.92	68.19 270.97	85
NDP-2	13.04	172.12–299.37	4.45	0.5799	Endo Endo	85.94	87.85 296.90	89
NDP-3	10.77	186.41–298.07	0.83	0.0890	Endo Endo	148.37	148.93 296.77	144
NDP-4	10.38	207.40–321.82	0.90	0.0931	Endo Endo	82.10	85.20 320.11	80
NDP-5	13.02	192.90–342.22	12.58	1.6374	Endo Endo	138.88	141.20 334.65	130
NDP-6	10.48	212.38–295.48	64.94	6.8088	Endo	214.77	217.70	204
NDP-7	10.36	163.04–274.70	0.83	0.0860	Endo Endo	126.69	127.50 273.81	122
NDP-8	10.13	220.17–333.13	76.76	7.7776	Endo	179.73	215.08	193
NDP-9	12.04	173.42–274.70	8.94	1.0757	Endo Endo	89.85	98.71 269.26	85
NDP-10	13.18	179.91–311.06	22.32	2.9421	Exo Endo	78.10	83.48 82.21	104

Table 2. Kinetic parameters for Schiff bases

Compound	n	E, kJ	A, s^{-1}	ΔS	γ
NDP-1	2.44	8.85	0.11	231.92	0.95
NDP-2	5.57	266.26	9.07×10^{23}	708.97	0.98
NDP-3	3.64	494.78	1.52×10^{45}	1115.26	1.00
NDP-4	3.41	14.23	0.40	243.15	0.97
NDP-5	3.25	233.30	2.23×10^{19}	621.32	0.98
NDP-6	3.11	36.09	131.05	290.82	0.99
NDP-7	1.56	486.83	2.41×10^{46}	1137.90	1.00
NDP-8	Step-I 3.72 Step-II 2.31	105.24 33.47	1.9×10^{8} 5.06	409.29 266.48	0.99 0.98
NDP-9	1.25	423.32	1.85×10^{40}	1020.82	1.00
NDP-10	3.16	288.66	3.1×10^{25}	738.51	0.99

Thus, the thermal properties suggest that thermal stability depends upon the type of substituents present. The presence of benzaldehyde as a side chain decreases the stability whereas the presence of 4-hydroxy benzaldehyde increases the stability.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors are thankful to Head of Chemistry Department for providing necessary facilities.

REFERENCES:

1. S.R. Bharadwaj, R. Mishra, M. Ali, D. Das, A.S. Kerkar and S.R. Dharwadkar, J. Nucl. Mater. **275**, 201 (1999).
2. L. Bond, S. Allen, M.C. Davis, C.J. Roberts, A.P. Shivji, S.J.B. Tendler, P. M. Williams and J. Zhang, Int. J. Pharma. **243**, 71 (2002).
3. K. Six, J. Murphy, I. Wents, D.Q.M. Craig, G. Verreck, J. Peeters, M. Brewester, G.V.D. Mooter, Pharma. Res. **20**, 135 (2003).

4. M. Gaber, M.M. Ayad and Y.S.Y. El Sayad, Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectros. **62**, 694 (2005).
5. P.G. Avaji, S.A. Patil and P.S. Badami, J. Trans. Met. Chem. **32**, 379 (2007).
6. D.F. Giron, C. Goldbronn and P. Piechon, J. Pharma. Boimed. Anal. **7**, 1421 (1989).
7. H. Y. Low and H. Ishida, J. Poly. Sci., Part B: Polym. Phys. Mech. **36**, 1935, (1998).
8. N. Ozpozan, H. Arslan, T. Ozpozan, M. Mrdivan and N. Kulcu, J. Therm. Ana. Calori., **61,** 955 (2000).
9. R. Mandali, J. Gangopadhyay and S. C. Lahiri, Z. Phy. Chem. **218**, 551 (2004).
10. R.K. Verma, L. Verma, M. Chandra and A. Bhusan, J. Therm. Ana. Calori. **80**, 351 (2005).
11. I. Cianga and M. Ivanolu, Eur. Poly. J. **42**, 1922 (2006).
12. Z. Chu and W. Huang, J. Mol. Struct. **837**, 15 (2007).
13. M. D. Taylor, and R. Panayappan, J. Therm. Anal. **6**, 673 (1974).
14. R.H. Still, Brit. Polym. J. **11**, 101, (1979).
15. E.S. Freeman and B. Carroll, J. Phys. Chem. **62**, 394 (1958).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 9, с. 1796–1800

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

О ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ К ЖИДКОМУ МЕТИЛГЕПТИЛКЕТОНУ

© 2008 г. В. А. Атоян

Армянский государственный университет, Степанакерт

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.

Показана подчиняемость метилгептилкетона закону соответственных состояний по скорости звука и адиабатической сжимаемости. Приведена эмпирическая формула для вычисления температуры инверсии в зависимости от числа атомов углерода и водорода в молекуле жидкости данной группы. Определены температуры инверсии 11 жидких кетонов и их критические температуры, полученные на основе температур инверсии. Приведены значения адиабатической сжимаемости в интервале температур 273–473 K и при давлениях от 0.1 до 160 МПа.

Скорость звука в метилгептилкетоне (табл. 1) и его плотность (табл. 2) экспериментально исследованы импульсным комплексным методом на ультразвуковой установке по изобарам и изотермам с точностью 0.2 и 0.3% соответственно. Скорость звука и адиабатическая сжимаемость в ряду кетонов подчиняются закону соответственных состояний (рис. 1 и 2) [1]. При проверке выполнения данной закономерности для исследованных нами жидких кетонов использована мето-

Таблица 1. Зависимость скорости звука (c, м/с) в метилгептилкетоне от температуры в интервале p от 0.1 до 160 МПа

T, K	0.1	20	40	60	80	100	120	140	160
273	1445	1524	1590	1660	1728	1792	1852	1908	1966
283	1407	1491	1561	1633	1702	1767	1828	1884	1942
293	1368	1457	1532	1606	1676	1741	1803	1859	1918
303	1330	1424	1503	1579	1650	1716	1778	1835	1893
313	1291	1391	1474	1553	1624	1691	1754	1811	1867
323	1252	1357	1445	1526	1598	1665	1729	1786	1845
333	1214	1324	1416	1499	1572	1640	1705	1762	1821
343	1176	1290	1387	1472	1546	1615	1680	1738	1797
353	1137	1257	1358	1445	1520	1589	1656	1713	1772
363	1099	1224	1329	1418	1494	1564	1631	1689	1748
373	1060	1190	1300	1391	1468	1539	1607	1665	1724
383	1022	1157	1271	1364	1442	1513	1582	1640	1700
393	983	1123	1242	1337	1416	1488	1557	1616	1675
403	945	1090	1213	1311	1390	1463	1533	1592	1651
413	906	1057	1184	1284	1364	1437	1508	1567	1627
423	868	1024	1155	1257	1338	1412	1484	1543	1603
433	829	990	1126	1230	1312	1387	1459	1519	1579
443	790	957	1097	1203	1286	1361	1435	1494	1554
453	752	923	1068	1176	1260	1336	1410	1470	1530
463	714	890	1039	1149	1234	1311	1386	1446	1506
473	–	856	1010	1122	1208	1285	1361	1421	1482

Таблица 2. Зависимость плотности $\rho \times 10$ (кг м$^{-3}$) метилгептилкетона от температуры в интервале p от 0.1 до 160 МПа

T, K	0.1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160
273	8377	8435	8486	8535	8574	8625	8675	8716	8765	8797	8833	8870	8902	8941	8978	8961	9033
283	8288	8350	8407	8460	8504	8557	8610	8654	8703	8738	8777	8815	8849	8888	8927	8961	8994
293	8200	8266	8329	8386	8435	8495	8545	8598	8643	8680	8720	8760	8795	8836	8876	8911	8945
303	8112	8182	8251	8312	8365	8423	8480	8530	8583	8623	8663	8705	8743	8784	8825	8861	8887
313	8023	8099	8173	8238	8296	8356	8415	8468	8522	8563	8607	8650	8686	8731	8774	8811	8843
323	7934	8015	8093	8162	8226	8289	8351	8406	8463	8506	8550	8594	8634	8679	8722	8761	8792
333	7846	7932	8016	8089	8156	8223	8287	8343	8403	8447	8494	8539	8580	8626	8671	8711	8743
343	7756	7848	7937	8016	8086	8155	8222	8282	8341	8388	8437	8484	8526	8574	8620	8662	8700
353	7669	7764	7859	7942	8017	8088	8158	8220	8280	8330	8380	8429	8472	8521	8519	8612	8651
363	7581	7681	7781	7866	7947	8022	8093	8158	8220	8272	8324	8377	8418	8469	8516	8562	8602
373	7493	7597	7702	7793	7877	7954	8029	8096	8159	8213	8267	8318	8364	8416	8466	8512	8553
383	7404	7514	7624	7716	7807	7890	7964	8034	8099	8155	8211	8264	8311	8364	8314	8462	8504
393	7316	7430	7546	7643	7736	7811	7900	7972	8039	8097	8134	8207	8257	8312	8364	8412	8456
403	7227	7346	7468	7570	7666	7755	7835	7910	7978	8038	8097	8154	8202	8259	8311	8362	8407
413	7139	7263	7389	7497	7596	7688	7770	7848	7918	7980	8041	8097	8149	8207	8260	8312	8358
423	7050	7179	7308	7423	7526	7619	7706	7786	7857	7922	7984	8042	8095	8154	8210	8262	8309
433	6962	7095	7228	7348	7457	7554	7641	7724	7797	7863	7927	7987	8041	8102	8159	8213	8261
443	6873	7012	7154	7273	7386	7487	7577	7662	7736	7805	7870	7932	7988	8049	8108	8164	8212
453	6785	6928	7075	7198	7316	7419	7512	7600	7676	7747	7814	7876	7934	7998	8056	8113	8163
463		6845	6997	7124	7250	7352	7448	7538	7615	7688	7758	7821	7880	7944	8005	8062	8114
473		6761	6915	7050	7176	7285	7383	7476	7555	7650	7701	7766	7826	7892	7954	8013	8065

дика [2]: так как экспериментально трудно определить скорость звука в жидкости с большой точностью при критической температуре, необходимо выбрать скорость звука c_0 в данной жидкости с молекулярной массой μ при некоторой температуре T и постоянном давлении p, и к ней относить скорости звука в данной жидкости в исследованном интервале температур (в нашем случае 273–473 K), т.е.

$$c_{\mu_1}/c_{0\mu_1} = c_{\mu_2}/c_{0\mu_2} = \ldots c_{\mu_k}/c_{0\mu_k}.$$

Выбранные скорости звука $c_{0\mu_1}$, $c_{0\mu_2}$, ..., $c_{0\mu_k}$ с большой точностью экспериментально можно получить при приведенной температуре $T/T_k = \Theta$ для всех жидкостей данной группы. В данном случае для группы жидких кетонов нами выбрана $\Theta = 0.54$ [1] (в том числе и для метилгептилкетона).

В литературе отсутствуют данные, характеризующие физико-химические свойства метилгептилкетона. Критическую температуру определяли на основе температуры инверсии данной жидкости. Кроме того, интересно проверить степень точности соотношений (1) и (2) из [1]:

$$t_k = 2t_{ch_3} + nt_{ch_2} + (n-1)t_{ch_2}/2 + t_{c0}$$

при изменении формы изотермы от выпуклой к вогнутой. Нами исследованы жидкости ряда кетонов и выявлены зависимости исследованных величин от числа атомов углерода и водорода в молекуле и температуры инверсии от данных чисел. На основе полученных данных выведена эмпирическая формула:

$$T_u^{\mu_k} = T_u^{\mu_1} + Bn(\mu_C - 2\mu_H), \qquad (1)$$

где $T_u^{\mu_k}$ и $T_u^{\mu_1}$ – температуры инверсии любого и первого члена в ряду кетонов соответственно, B – коэффициент пропорциональности, величина, постоянная для ряда кетонов и равная 2×10^3 кг$^{-1}$ K моль, n – разность чисел атомов углерода в молекулах кетонов с молекулярными массами μ_k и μ_1, она принимает значения 0, 1, 2, ..., k, $k = n + 1$, μ_C и μ_H – молярные

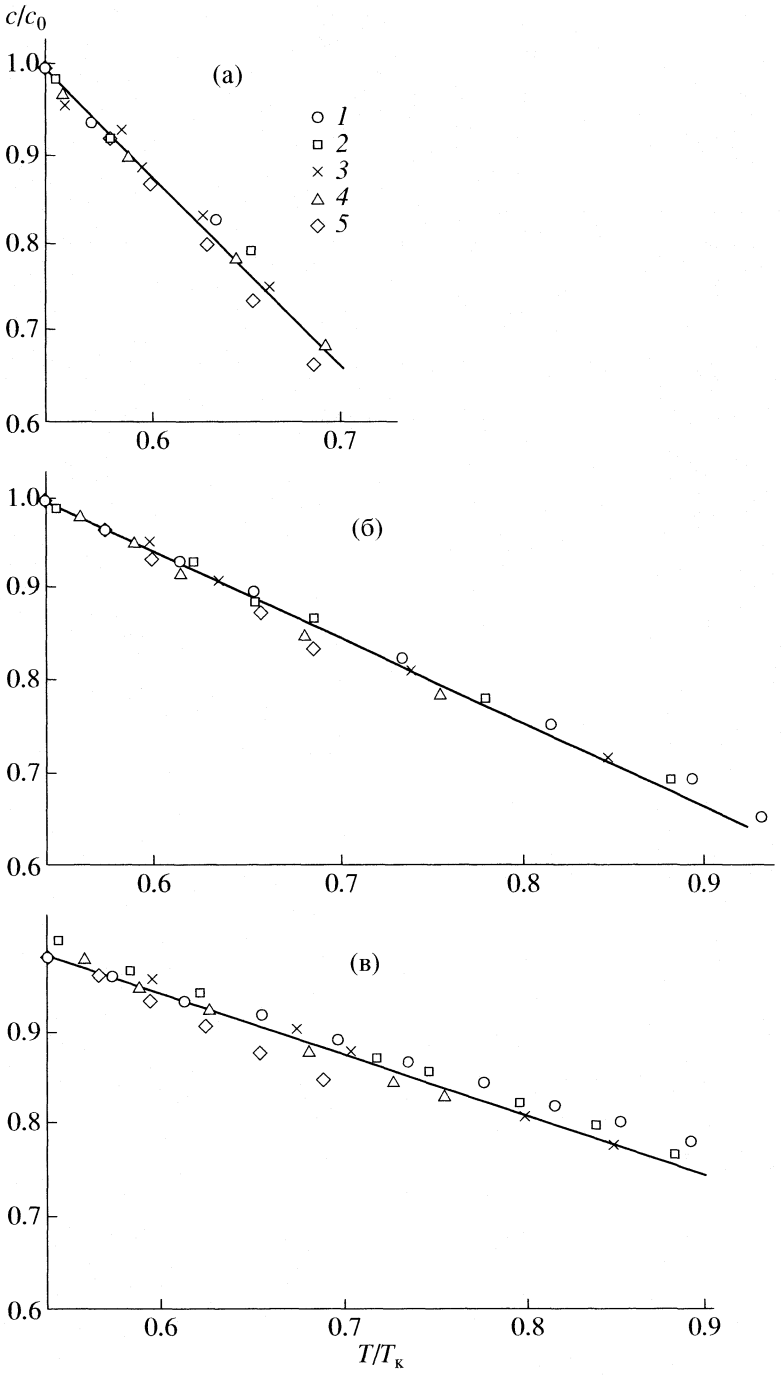


Рис. 1. Проверка выполнения закона соответственных состояний для скорости звука в кетонах (*1* – диметилкетон, *2* – метилэтилкетон, *3* – диэтилкетон, *4* – метилгексилкетон, *5* – метилгептилкетон) при 0.1 (а), 100 (б), 160 МПа (в).

массы углерода и водорода соответственно. По уравнению вычислены температуры инверсии жидких насыщенных кетонов ряда кетонов (табл. 1).

Используя температуру инверсии, легко вычислить критическую температуру (табл. 3). По приведенной температуре инверсии

$$\tau_и = (T_к - T_и)/T_к, \quad (2)$$

$$T_к = T_и/(1 - \tau_и) \quad (3)$$

получена величина $\overline{\tau}_и = 0.154$, которая является постоянной для ряда кетонов [1].

Из данных табл. 3 следует, что критические температуры насыщенных кетонов в жидкой фазе, вычисленные по нашей формуле (3), отклоня-

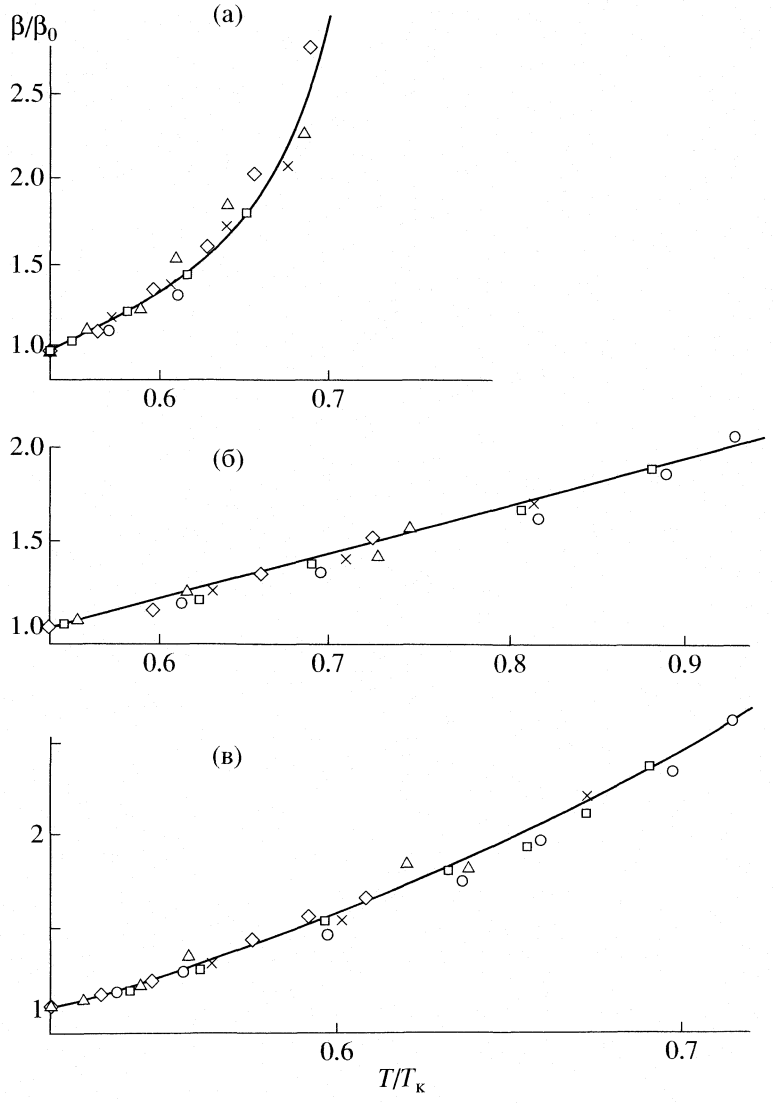


Рис. 2. Проверка выполнения закона соответственных состояний для адиабатической сжимаемости кетонов при 0.1 (а), 100 (б), 160 МПа (в). Обозначения: см. рис. 1.

ются от данных [3] максимум на 2.5%, а от значений критических температур, определенных по формуле из [1], на 4.5%. Таким образом, значения критических температур насыщенных кетонов, вычисленных по соотношениям (2), (3), согласуются с литературными данными. Следовательно, если экспериментальные значения критических температур в литературе отсутствуют, то соотношения (2) и (3) можно использовать для вычисления критических температур других групп жидкостей.

По известным экспериментальным значениям скорости звука в метилгептилкетоне и его плотности вычислены значения адиабатической сжимаемости в исследованном интервале температур и давлений по формуле

$$\beta_s = 1/\rho c^2. \qquad (4)$$

Результаты вычисления приведены в табл. 4 и на рис. 1, 2. Из данных рис. 1, 2 следует, что характер кривых для изученных образцов совпадает с видом кривых для других исследованных нами насыщенных кетонов.

Критическая температура метилгептилкетона, вычисленная по формуле (3), нами использована при проверке применимости закона соответственных состояний к скорости звука в данной жидкости и ее адиабатической сжимаемости (рис. 1, 2). Как видно из рис. 1, 2, данный закон удовлетворительно выполняется для скорости звука и адиабатической сжимаемости при 0.1, 100 и 160 МПа. Таким образом, с помощью данного закона можно получить значения скорости распространения звука и адиабатической сжимаемости для метилгептилкетона при любых дав-

Таблица 3. Сравнение критических температур и температур инверсии с литературными данными

Кетон	Формула	$T_и$, по (1)	$T_к$, по (3)	Δ	
				от [3]	от [1]
Диметилкетон	C_3H_6O	433	508 (521)	2.5	0
Метилэтилкетон	C_4H_8O	453	532.94 (538)	0.9	0.9
Диэтилкетон	$C_5H_{10}O$	473	564.44 (560)	3	0.8
Метилбутилкетон	$C_6H_{12}O$	493	582.94 (571)	4.5	2
Дипропилкетон	$C_7H_{14}O$	513	606.58	3.2	–
Метилгексилкетон	$C_8H_{16}O$	533	630.21	3.7	–
Метилгептилкетон	$C_9H_{18}O$	553	653.85	0.9	–
Метилоктилкетон	$C_{10}H_{20}O$	573	677.5	–	–
Метилнонилкетон	$C_{11}H_{22}O$	593	701.14	–	–
Додеканкетон	$C_{12}H_{24}O$	613	724.78	–	–
н-Дигексилкетон	$C_{13}H_{26}O$	633	748.42	–	–

Обозначения: Δ – отклонение, %. В скобках приведены значения $T_к$ по данным [3].

Таблица 4. Зависимость адиабатической сжимаемости $\beta_s \times 10^{13}$ ($м^2$ $н^{-1}$) метилгептилкетона от температуры в интервале *p* от 0.1 до 160 МПа

T, K	0.1	10	20	40	60	80	100	120	140	160
273	572	560	520	462	418	382	353	328	306	286
293	652	620	580	505	454	412	380	342	326	304
313	748	695	645	555	493	445	406	374	348	324
333	864	789	722	620	537	482	438	390	362	340
353	1008	908	805	677	587	523	473	461	398	362
373	1188	1042	917	760	644	569	511	463	420	392
393	1414	1205	1050	850	708	620	554	500	450	420
413	1707	1416	1200	950	785	685	602	540	493	445
433	2092	1689	1390	1075	880	745	656	584	535	485
453	2604	2033	1625	1210	980	800	720	640	580	523
473	–	2481	1973	1366	1075	907	787	690	623	565

лениях и температурах. В особенности этот закон позволяет получить значения вышеуказанных параметров при температурах, близких к критическим, и температурам затвердевания, а также по полученным значениям скорости звука и адиабатической сжимаемости вычислить значения плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Атоян В.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1519.
2. *Ноздрев В.Ф.* Применение ультраакустики к исследованию веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
3. *Бачинский А.И.* Избранные труды. М.: Наука, 1969.

Сдано в набор 17.03.2008 г. Подписано к печати 01.07.2008 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 6.7 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.5
Тираж 261 экз. Зак. 469

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