ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 3

Март 2010

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

журналу 80 лет

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 3 2010 Март

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

Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2010 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2010 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 3, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость и термодинамические функции 4,4'-диметилбифенила и 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила
А. А. Ефимова, Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина, Н. В. Человская, Е. С. Ткаченко, И. А. Нестеров, Т. Н. Нестерова 405

Расчет термодинамических свойств растворов диметилсульфоксид – вода на основе кластерной модели сольватации
В. В. Сергиевский, Д. С. Скоробогатько, А. М. Рудаков 412

Термодинамические свойства ε-капролактона
В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, Е. Н. Степурко, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева 418

Элементы топологии области существования метастабильных состояний двухкомпонентного пара
М. П. Анисимов, Е. Г. Фоминых, С. В. Акимов, А. В. Трилис 427

Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия–вода–диэтиламин
К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов, В. Ф. Курский 434

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Молекулярный распад олефинов: кинетические параметры и геометрия переходного состояния
Т. С. Покидова, Е. Т. Денисов, А. Ф. Шестаков 439

Зависимость закономерностей газофазного горения от конкуренции реакций продолжения и обрыва цепей
В. В. Азатян, И. А. Болодьян, В. Ю. Навценя, Ю. Н. Шебеко 447

Кинетика катализируемого аминами окисления антрона кислородом в апротонных растворителях
А. А. Сердюк, М. Г. Касянчук, И. А. Опейда 456

Кислотно-основные свойства активных центров поверхности скелетного никеля и промотированного скелетного никелевого катализатора
Д. В. Филиппов, А. В. Кравченко, М. В. Улитин, М. А. Рязанов 460

Дегидратация бутиловых спиртов на медьсодержащих ортофосфатах циркония
А. И. Пылинина, И. И. Михаленко, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, В. И. Петьков 465

Catalytic Properties of $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}M_{0.5}O_3$ (M = Co, Ni, Cu) in Methane Combustion
Wu Yue-hui, Luo Lai-tao, Liu Wei 471

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Константы ионизации бороновых кислот и их комплексообразование с диолами
Г. А. Бектенова 475

Коэффициенты распределения витамина B_2 в системах гидрофильный органический растворитель – водно-солевой раствор
Я. И. Коренман, Н. Я. Мокшина, А. В. Зыков 482

Влияние β-циклодекстрина на протолитические и комплексообразующие свойства *п*-аминобензойной кислоты
Н. В. Роик, Л. А. Белякова 486

Ультразвуковой метод концентрирования поверхностно-активных веществ из водных растворов
В. Б. Акопян, М. В. Бамбура, Е. Р. Давидов, А. Ю. Ступин, О. И. Чубатова 493

Density and Viscosity Studies of Symmetrical Tetra-*n*-alkylammonium Bromides in Water–Ethanol Mixtures at 303.15 K
M. Hasan, T. B. Pawar, and A. B. Sawant 498

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Геометрия и электронная структура ионного дефекта в цепи молекул воды, соединяющей донор и акцептор
А. Н. Исаев 503

Дигидрат 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты: кристаллическая структура, колебательные спектры, протонная проводимость и термическая устойчивость
А. В. Писарева, Г. В. Шилов, А. И. Карелин, Ю. А. Добровольский, Р. В. Писарев 514

ЯМР ^{1}H-криопорометрия набухших сверхсшитых полимеров
Т. А. Бабушкина, Т. П. Климова, В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, А. В. Пастухов, З. К. Блинникова 531

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Политермическое разложение соединения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, синтезированного в пустотах фотонного кристалла на основе SiO_2
А. Н. Захаров, А .Ф. Майорова, М. Л. Ковба, М. А. Быков 538

Термическая устойчивость нанопорошков алюминия, молибдена, вольфрама, хрома и их смесей
А. П. Ильин, Л. О. Толбанова, С. В. Матренин 545

Закономерности хроматографического удерживания фенолов на микродисперсном спеке детонационных наноалмазов в водно-органических элюентах
О. Н. Федянина, П. Н. Нестеренко 550

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Термодесорбция водорода из Ni–Cu–Cr-катализатора на носителе $(\theta + \alpha)$-Al_2O_3, модифицированном церием
К. Досумов, Н. М. Попова, Р. Х. Салахова, С. А. Тунгатарова, А. А. Шаповалов, А. К. Умбеткалиев 555

Кинетика обмена ионов с различной подвижностью на амфотерном неорганическом ионите
Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественская, С. Л. Василюк, В. Н. Беляков 559

Гидратационные характеристики хемосорбционного волокна вион КН-1 в никелевой и цинковой формах
А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, В. Д. Копылова, К. А. Попова 566

Особенности адсорбции паров органических соединений на углеродном адсорбенте CARBOPACK Y, модифицированном гептакис-(2,3,6-три-*о*-метил)-β-циклодекстрином
С. Ю. Кудряшов, К. А. Копытин, М. Ю. Павлов, Л. А. Онучак, Ю. Г. Кураева 570

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние строения сложных эфиров на термодинамические характеристики адсорбции и хроматографическое удерживание в ВЭЖХ
Т. А. Глухова, Т. И. Куликова, Н. П. Макаренко, И. Л. Федюшкин, С. Н. Ланин 578

Термодинамическая работа разделения и разделительная способность ступени каскада
В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин 585

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Физические свойства низкотемпературной ионной жидкости
бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – пентабромид тантала
Е. П. Гришина, Н. О. Кудрякова 589

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Особенности рассеяния света в водных растворах тетрагидрофурана
М. Н. Родникова, Ю. А. Захарова, Д. Б. Каюмова, И. А. Солонина 594

Агрегация молекул родаминовых красителей
в смешанных пленках Ленгмюра–Блоджетт
Н. Х. Ибраев, А. Р. Тенчурина 597

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 405–411

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ 4,4'-ДИМЕТИЛБИФЕНИЛА И 4,4'-ДИ-*трет*-БУТИЛБИФЕНИЛА

© 2010 г. А. А. Ефимова*, Р. М. Варущенко*, А. И. Дружинина*, Н. В. Человская*, Е. С. Ткаченко*, И. А. Нестеров, Т. Н. Нестерова****

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*
***Самарский государственный технический университет*
E-mail:varusch@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 29.01.2009 г.

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость ($C_{p,m}$), 4,4'-диметилбифенила и 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила в интервале температур 8–373 K и определены термодинамические характеристики твердофазных переходов 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры, энтальпии и энтропии плавления и чистота образцов исследованных веществ. Рассчитаны основные термодинамические функции веществ в конденсированном состоянии при 298 K.

Производные бифенила – перспективные компоненты органических полупроводников и жидкокристаллических материалов. Сочетание полупроводниковых свойств (электронной и дырочной проводимости) со способностью к самоорганизации в мономолекулярные слои позволяет использовать их для построения электронных устройств нового типа [1–4].

Литературные данные по термодинамическим свойствам производных бифенила малочисленны. В работе [5] исследован триморфизм 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомикроскопии в интервале температур 300–410 K. Триклинная ($M_{Тр}$) модификация 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила (табл. 1) получена из горячего насыщенного раствора метанол-вода. Моноклинная модификация (M_{M1}) кристаллизовалась из различных растворителей (метанол, этанол, диоксан, диметилформамид) при комнатной температуре. Вследствие трудностей выделения кристалла M_{M2} в исследованиях использовался коммерческий образец вещества. Методом потенциала межатомного взаимодействия рассчитаны плотности (ρ) и потенциальные энергии упаковки (E) кристаллических модификаций 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила (табл. 1). Проведен конформационный анализ 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила методом теории функционала плотности на уровне B3LIP/cc-pVDZ. Рассчитана потенциальная энергия внутреннего вращения молекулы по центральной связи C_{Ar}–C_{Ar}. На основе полученных данных проведено обсуждение термодинамических и кинетических аспектов стабильности полиморфных модификаций вещества. По данным ДСК кристаллы $M_{Тр}$ и M_{M1} наиболее стабильны в области температур 323–400 и 300–323 K, соответственно. При нагревании кристаллы M_{M1} и M_{M2} переходят в модификацию $M_{Тр}$, которая образуется также при охлаждении расплава 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила.

В работе [6] методами калориметрии сгорания и микрокалориметрии Кальве определены энтальпии образования и сублимации 4-метил-, 4,4'-диметилбифенилов и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина.

В настоящей работе впервые определены температурные зависимости теплоемкостей, термо-

Таблица 1. Кристаллографические и физические свойства полиморфных модификаций 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила [5]

Модификация	Пространственная группа	Z	V, нм^3	$T_{пл}$, K	ρ, г/см^3	E, кДж/моль
$M_{Тр}$	$P1$	2	0.4294	402	1.030	–106.8
M_{M1}	$P2_1/c$	4	0.4268	–	1.034	–110.7
M_{M2}	$C2/c$	48	0.4251	–	1.041	–

Обозначения: Z – число молекул в решетке; V – молярный объем решетки, нм^3; E – потенциальная энергия упаковки.

Таблица 2. Чистота соединений I и II по данным ГЖХ-анализа (мас. %) и ДСК (мол. %)

Соединение	ГЖХ	ДСК
I	99.99	99.99
II	99.65	99.87

динамические характеристики твердофазных переходов и плавления и рассчитаны термодинамические функции: энтропии, энтальпии и энергии Гиббса 4,4'-диметилбифенила (I) и 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила (II) в кристаллическом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые вещества синтезированы и очищены в Самарском государственном техническом университете на кафедре технологии органического и нефтехимического синтеза. Образец вещества I получен двухстадийным синтезом, включающим йодирование толуола и конденсацию полученного 4-иодтолуола по Ульману [7]. Образец вещества II синтезирован исчерпывающим алкилированием бифенила в растворе циклогексана в присутствии нитробензольного комплекса $AlCl_3$ при температурах 340–345 K. Вещества очищены ректификацией под вакуумом ($p_{ост}$ = 0.6–0.8 кПа) и последующей перекристаллизацией из этанола (ректификат).

Чистоту веществ определяли методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и ДСК (табл. 2). Данные о чистоте веществ, полученные двумя методами, согласуются в пределах погрешностей. Образцы веществ I и II представляли собой кристаллические порошки белого цвета.

Низкотемпературные теплоемкости производных бифенила измеряли в автоматизированном адиабатическом калориметре, работающем совместно с компьютерно-измерительной системой (АК-6.25). Устройство установки и калориметрическая методика аналогичны описанным в работе [8]. Калориметрическая ячейка состоит из титанового цилиндрического контейнера ($V \sim 1$ см^3), медной муфты с нагревателем для контейнера и адиабатической оболочки. Контейнер закрывали титановой крышкой и герметизировали с помощью индиевой прокладки, уплотняемой вручную посредством цанги. Температуру калориметра измеряли миниатюрным родиево-железным термометром сопротивления ($R_0 \sim 50$ Ом), градуированным по Международной термодинамической шкале (ITS-90). Точность измерений температуры составляет $\pm 5 \times 10^{-3}$ K. Термометр размещен на внутренней поверхности адиабатической оболочки для уменьшения теплоемкости пустого контейнера. Разность температур между контейнером и адиабатической оболочкой измеряли четырехспайной (медь + 0.1 мас. % Fe) – хромель-термопарой и поддерживали в пределах $\pm(1–3) \times 10^{-3}$ K во всей исследуемой области температур.

Калориметрическую ячейку помещали стационарно в криостате, единственная съемная ее часть – контейнер. Криостат, медный цилиндр с угольным адсорбером, герметизировали с помощью пасты КПТ-8 (силикон/нитрид бора). Автоматическое измерение теплоемкости осуществляли с использованием АК-6.25-системы под управлением PC. Адиабата калориметра поддерживалась цифровым регулированием системой АК = 6.25 с точностью $\pm(1–3) \times 10^{-3}$ K. Компьютерная программа реализовывала импульсный (дискретный) метод ввода энергии, сохраняя постоянный "шаг" по температуре или энергии. Благодаря малым размерам, криостат с калориметрической ячейкой погружали непосредственно в транспортные сосуды Дьюара с жидким гелием или азотом. Высокий вакуум внутри криостата достигали методом криосорбции посредством угольного адсорбера. Метрологические характеристики калориметра проверяли путем измерения теплоемкости меди особой чистоты 99.995 мас. %, марки ОСЧ 11–4. Полученные $C_{p,m}$-данные в области температур 5–300 K согласуются с прецизионными литературными [9] в среднем в пределах ~0.2%.

Теплоемкости веществ I и II измеряли при давлении насыщенного пара в области температур 8–373 K (рис. 1 и 2). Перед измерением теплоемкости образец I охлаждали до температуры жидкого азота (77.4 K) и закаливали при этой температуре в течение 12 ч для получения стабильной кристаллической фазы. На кривой теплоемкости вещества I фазовых переходов не обнаружено.

Кривая теплоемкости вещества II содержит две неизотермические аномалии. В предварительных опытах по определению теплоемкости наблюдалось слабое тепловыделение в кристалле II, что свидетельствовало о продолжении процесса кристаллизации. Для получения стабильной кристаллической фазы образец II подвергали следующей тепловой обработке: быстро охлаждали от комнатной температуры до 77.4 K и закаливали в течение ~12 ч. Затем для завершения кристаллизации вещество II выдерживали при температуре на ~25 K ниже температуры первой твердофазной аномалии $T_{trs}^{II'-II}$ в течение ~24 ч и медленно охлаждали со средней скоростью 4×10^{-4} K/с до 77.4 K.

В табл. 3 приведены термодинамические характеристики твердофазных переходов и плавления исследованных производных бифенила. За твердофазные аномалии принимали температуры T_{trs}, при которых теплоемкости пиков имели максимальные значения. Теплоемкости в этих опытах измеряли с "шагом" по температуре ≤1 K.

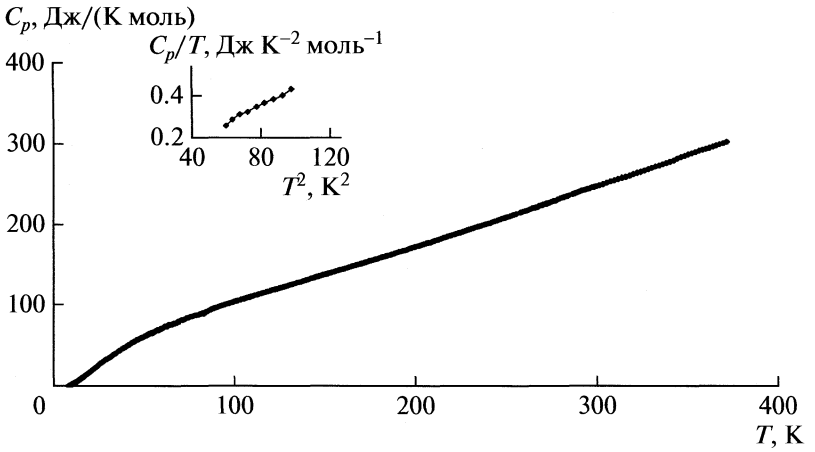


Рис. 1. Зависимость от температуры теплоемкости 4,4'-диметилбифенила и зависимость $C_{p,m}/T = f(T^2)$ в гелиевой области температур.

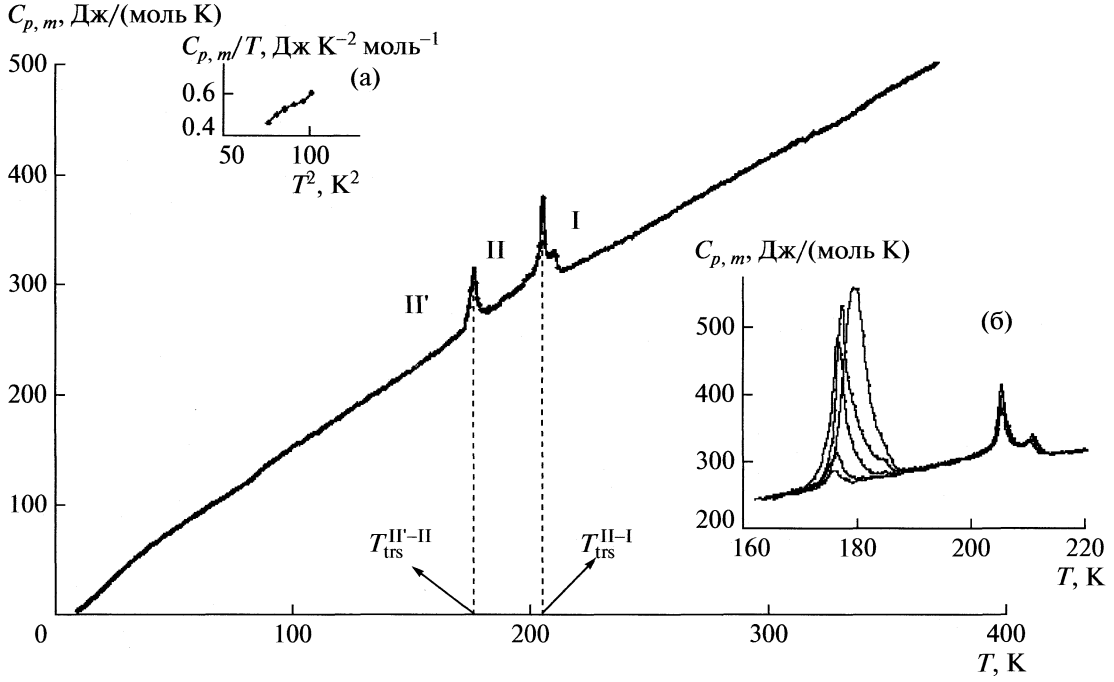


Рис. 2. Зависимость от температуры теплоемкости 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила; II', II и I – кристаллические модификации. На вставках: а – зависимость $C_{p,m}/T = f(T^2)$ в гелиевой области температур; б – $C_{p,m} = f(T)$ в области термических аномалий.

Энтальпию высокотемпературного твердофазного превращения кристалл II – кристалл I 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила определяли калориметрическим методом непрерывного ввода энергии, необходимой для перехода вещества из одного состояния в другое. Величину $\Delta_{trs}H_m^{II-I}$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{trs}H_m^{II-I} = \Delta H - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3), \qquad (1)$$

где ΔH – изменение энтальпии при нагревании контейнера от начальной температуры калориметра ($T_н$) до конечной ($T_к$); ΔH_1 – изменение энтальпии при нагревании кристалла в невозмущенном (гипотетическом) состоянии II от $T_н$ до температуры перехода (T_{trs}); ΔH_2 – энтальпия нагревания кристалла в невозмущенном состоянии I от T_{trs} до $T_к$ и ΔH_3 – энтальпия нагревания пустого калориметра от $T_н$ до $T_к$. Энтальпию низкотемпературного превращения кристалл II' ⟶ кри-

Таблица 3. Термодинамические характеристики твердофазных переходов и плавления 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила, полученные методами адиабатической калориметрии (АК) и ДСК (в скобках)

Свойство	АК (ДСК)	Свойство	АК (ДСК)
$T_{trs}^{II'-II}$, K	176.4 ± 1	$\Delta_{trs}H_m^{II-I}$, Дж/моль	835.3 ± 16
$\Delta C_{p,m}^{II'-II}$, Дж/(К моль)	0.7	$\Delta_{fus}H_m$, кДж/моль	(19.97 ± 0.4)
T_{trs}^{II-I}, K	205.5 ± 0.6	$\Delta_{trs}S_m^{II'-II}$, Дж/(К моль)	2.21 ± 0.2
$\Delta C_{p,m}^{II-I}$, Дж/(К моль)	−13.2	$\Delta_{trs}S_m^{II-I}$, Дж/(К моль)	4.06 ± 0.08
T_{fus}, K	(400.8 ± 0.1)	$\Delta_{fus}S_m$, Дж/(К моль)	(49.8 ± 1)
$\Delta_{trs}H_m^{II'-II}$, Дж/моль	389.4 ± 20		

сталл II ($\Delta_{trs}H_m^{II'-II}$) определяли суммированием соответствующих величин в каждой экспериментальной точке исследованного интервала температур.

Так как температуры плавления веществ I и II выходили за допустимый предел температурных измерений адиабатической калориметрии (5–373 K), термодинамические характеристики плавления и чистоту веществ определяли методом ДСК в дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Mettler, предназначенном для измерений в интервале температур 130–870 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При определении теплоемкости 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила вид кривой $C_{p,m} = f(T)$ (рис. 2) и характеристики низкотемпературной аномалии изменялись в зависимости от скорости охлаждения вещества в процессе формирования фазы II. Температурный интервал аномалии и изменение энтальпии находятся в пределах 170–189 K и 315.8–1968.0 Дж/моль. В отдельных опытах при минимальных скоростях охлаждения тепловыделения в фазе II не наблюдалось, а температура аномалии и изменение энтальпии имели минимальные значения (табл. 3). Так как теплоемкость низкотемпературной аномалии изменялась непрерывно, можно заключить, что аномалия обусловлена небольшими структурными изменениями в кристалле II'.

Кривая теплоемкости и термодинамические характеристики высокотемпературной аномалии воспроизводились при многократных определениях. Переход кристалл II – кристалл I сопровождался падением теплоемкости $\Delta C_{p,m} = -13.2$ Дж/(К моль), и изменением энтальпии и энтропии изменялись непрерывно, что позволяет отнести этот переход к фазовым превращениям первого рода по классификации Эренфеста [10]. Для интерпретации твердофазных переходов привлечены данные [5] по изучению полиморфизма 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила, хотя условия формирования фаз и p,T-параметры их состояния отличаются от реализованных в настоящей работе. Высокотемпературный твердофазный переход при измерении теплоемкости можно объяснить изменением сингонии кристаллической решетки от моноклинной (кристалл II) до триклинной (кристалл I). Принимая во внимание возможность существования двух моноклинных модификаций 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила M_{M1} и M_{M2} [5], низкотемпературный переход кристалл II' – кристалл II можно объяснить изменением отдельных параметров (точечных групп) моноклинной кристаллической решетки.

Теплоемкости производных бифенила обрабатывали степенными полиномами вида:

$$C_{p,m} = \sum A_i((T - A_k)/B_k)^i, \qquad (2)$$

где $(T - A_k)/B_k$ – нормирующий член, A_i – коэффициенты полинома, i – степень полинома от 4 до 11. Экстраполяцию $C_{p,m}$ к 0 K проводили по закону кубов Дебая в области температур 7.63–9.58 и 8.68–10.33 K для веществ I и II соответственно:

$$C_{p,m}/T = \alpha T^2, \qquad (3)$$

где коэффициенты α равны $(4.492 \pm 0.071) \times 10^{-3}$ и $(6.013 \pm 0.109) \times 10^{-3}$ Дж/(K^4 моль), коэффициенты регрессии составляют 0.983 и 0.965 соответственно. Среднеквадратичные отклонения значений теплоемкости, вычисленных по уравнению (3), от экспериментальных находятся в пределах 4.2–4.5%. Так как зависимость $C_{p,m}$ от T в области 8–10 K подчиняется закону кубов Дебая, величины $C_{p,m}(0)$ и $S_m^\circ(0)$ для I и II можно принять равными нулю. Характеристические температуры $\Theta_D = 73.3 \pm \pm 0.5$ и 64.3 ± 0.3 K для веществ I и II соответственно оценены с использованием функции Дебая при $n = 3$:

$$C_{p,m} = nD(\Theta_D/T). \qquad (4)$$

Основные термодинамические функции: изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса рассчитаны на основе данных о теплоемкостях, аппроксимированных уравнениями (2) и (3), и ве-

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций 4,4'-диметилбифенила в конденсированном состоянии

T, K	$C_{p,m}$, Дж/(K моль)	S°_m, Дж/(K моль)	$H^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)$, кДж/моль	$-\{G^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)\}$, кДж/моль
5	0.5615	0.1872	0.00070	0.00024
10	4.492	1.497	0.01123	0.00374
15	10.94	4.754	0.04973	0.0216
20	18.69	8.946	0.1235	0.0554
25	27.15	14.02	0.2380	0.1125
30	34.81	19.67	0.3935	0.1966
35	41.90	25.56	0.5851	0.3095
40	48.92	31.63	0.8127	0.4525
45	53.40	37.77	1.074	0.6257
50	60.78	43.89	1.364	0.8305
55	65.96	49.93	1.681	1.065
60	71.01	55.89	2.024	1.329
65	75.33	61.74	2.390	1.623
70	79.59	67.48	2.777	1.947
75	83.85	73.12	3.186	2.298
80	87.19	78.64	3.614	2.677
85	91.51	84.04	4.059	3.084
90	95.80	89.40	4.528	3.518
95	99.48	94.68	5.016	3.979
100	103.0	99.87	5.522	4.465
110	109.8	110.0	6.587	5.513
120	116.4	119.8	7.718	6.658
130	122.9	129.4	8.914	7.908
140	129.4	138.8	10.18	9.252
150	136.0	147.9	11.50	10.69
160	142.5	156.9	12.89	12.21
170	149.0	165.7	14.35	13.82
180	155.5	174.4	15.87	15.52
190	162.1	183.0	17.46	17.31
200	168.9	191.5	19.12	19.18
210	175.7	199.9	20.84	21.14
220	182.7	208.2	22.63	23.17
230	189.9	216.5	24.50	25.30
240	197.3	224.8	26.43	27.52
250	204.7	233.0	28.44	29.81
260	212.4	241.1	30.53	32.16
270	220.2	249.3	32.69	34.62
280	228.2	257.5	34.93	37.17
290	236.1	265.6	37.25	39.77
298.15	242.26	272.23	39.20	41.96
	±0.48	±2.0	±0.21	±0.64
300	243.6	273.7	39.65	42.46
310	250.7	281.8	42.12	45.24
320	257.5	289.9	44.67	48.10
330	264.8	297.9	47.28	51.03
340	272.8	306.0	49.96	54.08
350	281.0	314.0	52.73	57.17
360	288.4	322.0	55.58	60.34
370	295.2	330.0	58.50	63.60

Таблица 5. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила в конденсированном состоянии

T, K	$C_{p,m}$, Дж/(К моль)	S°_m, Дж/(К моль)	$H^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)$, кДж/моль	$-[G^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)]$, кДж/моль
		Кристалл II'		
5	0.7516	0.2805	0.00094	0.00046
10	6.013	2.064	0.01503	0.00561
15	14.26	6.820	0.06769	0.0346
20	24.52	12.31	0.1643	0.0819
25	34.99	18.91	0.3132	0.1596
30	44.91	26.18	0.5133	0.2721
35	54.05	33.80	0.7610	0.4220
40	62.50	41.57	1.053	0.6098
45	70.43	49.40	1.385	0.8380
50	77.87	57.21	1.756	1.105
55	85.41	64.97	2.164	1.409
60	92.34	72.70	2.608	1.754
65	99.25	80.37	3.087	2.137
70	105.7	87.96	3.600	2.557
75	112.6	95.49	4.145	3.017
80	119.4	103.0	4.726	3.514
85	128.4	110.5	5.345	4.048
90	137.5	118.1	6.010	4.619
95	145.5	125.7	6.718	5.224
100	152.6	133.4	7.464	5.876
110	166.0	148.6	9.057	7.289
120	180.1	163.6	10.79	8.842
130	194.2	178.6	12.66	10.56
140	208.0	193.5	14.67	12.42
150	222.2	208.3	16.82	14.43
160	238.2	223.1	19.12	16.58
170	254.0	238.0	21.58	18.88
176.4	264.2	247.7	23.25	20.45
		Кристалл II		
176.4	263.5	249.9	23.64	20.45
190	288.0	270.3	27.37	23.99
200	305.9	285.5	30.34	26.76
205.5	315.9	294.0	32.06	28.37
		Кристалл I		
205.5	302.7	298.0	32.89	28.36
220	318.2	319.2	37.39	32.83
230	329.7	333.6	40.63	36.10
240	340.3	347.8	43.98	39.49
250	352.7	361.9	47.44	43.04
260	365.8	376.0	51.04	46.72
270	378.1	390.1	54.76	50.57
280	390.0	404.0	58.60	54.52
290	402.3	417.9	62.56	58.63
298.15	412.41	65.88	429.23	62.10
	±0.82	±0.36	±3.2	±1.0
300	414.6	431.8	66.64	62.90
310	425.9	445.6	70.85	67.29
320	436.1	459.3	75.16	71.82
330	447.1	472.8	79.57	76.45
340	460.4	486.4	84.11	81.27
350	474.6	499.9	88.78	86.19
360	486.9	513.5	93.59	91.27
370	498.6	527.0	98.52	96.47

Таблица 6. Термодинамические функции образования I и II в кристаллическом состоянии при 298.15 K

Функция	I	II
$\Delta_f S_m^\circ$, Дж/(K моль)	−722.1 ± 2.0	−1383.0 ± 3.2
$\Delta_f H_m^\circ$, кДж/моль	16.2 ± 2.9 [6]	−142.1 ± 2.4 [12]
$\Delta_f G_m^\circ$, кДж/моль	231.5 ± 3.0	270.2 ± 2.6

личин энтальпий и энтропий твердофазных переходов. В табл. 4 и 5 приведены сглаженные значения теплоемкостей и основных термодинамических функций исследованных веществ. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой оставляют ±0.45 и ±0.88 Дж/(K моль) для веществ I и II соответственно.

На основе абсолютных энтропий веществ I и II, углерода C(граф) и водорода H_2(г) [11] рассчитаны абсолютные энтропии образования исследованных производных бифенилов, соответствующие уравнениям реакций:

$$14C(граф) + 7H_2(г) = C_{14}H_{14}(кр), \quad (5)$$

$$20C(граф) + 13H_2(г) = C_{20}H_{26}(кр). \quad (6)$$

Энергии Гиббса образования веществ I и II в кристаллическом состоянии (табл. 6) рассчитаны с использованием величин $\Delta_f S_m^\circ$ и $\Delta_f H_m^\circ$ [6, 12] по формуле:

$$\Delta_f G_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ - T\Delta_f S_m^\circ. \quad (7)$$

В соответствии с молекулярной массой соединений, энтропия образования и энергия Гиббса образования 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила больше, чем 4,4'-диметилбифенила.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-08-00014-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jin Y-D., Chen H-Z., Heremans P.L. et al.* // Synthetic Metals. 2002. V. 127. P. 155.
2. *Palilis L.C., Murata H., Uchida M., Kafafi Z.H.* // Org. Electronics. 2003. V. 4. P. 113.
3. *Kan Y., Wang L., Gao Y. et al.* // Synthetic Metals. 2004. V. 141. P. 245.
4. *Maldonado J.-L., Bishop M., Fuentes-Hernandez C. et al.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 1994.
5. *Näther Ch., Jeß I., Havlas Z. et al.* // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 859.
6. *Ribeiro da Silva M.A.V., Matos M.A.R., do Rio Carolina M.A., Morais V.M.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 3061.
7. *Бюллер К., Пирсон Д.М.* Органические синтезы. М.: Мир, 1973. Т. 1.
8. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
9. *Александров В.В., Борзяк А.Н., Новиков И.И.* // Сб. "Физико-механические и теплофизические свойства металлов и сплавов". М.: Мир, 1976. С. 22.
10. Физика и химия твердого состояния органических соединений. Пер. с англ. под. ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967.
11. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA. Key Values for Thermodynamics. N. Y.; W.; Philadelphia; L.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
12. *Melkhanova S.V., Pimenova S.M., Chelovskaya N.V. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2009. V. 41. P. 561.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 412–417

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.21

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД – ВОДА НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ СОЛЬВАТАЦИИ

© 2010 г. В. В. Сергиевский, Д. С. Скоробогатько, А. М. Рудаков

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
E-mail: vserg@mail333.com

Поступила в редакцию 09.02.2009 г.

В рамках кластерной модели сольватации, учитывающей распределение кластеров по числам сольватации, проведен анализ термодинамических функций смесей диметилсульфоксида с водой во всей области составов. Показано, что в предположении о гидратации диметилсульфоксида уравнения модели адекватно описывают зависимость давления насыщенного пара, избыточных энтальпии и объема от концентрации. Установлено, что числа гидратации диметилсульфоксида и дисперсии распределения гидратов по стехиометрическим числам возрастают при уменьшении температуры.

Растворы диметилсульфоксида (ДМСО) в воде обладают уникальными физико-химическими и биологическими свойствами [1, 2]. Эти растворители неограниченно смешиваются. Зависимости от состава различных свойств смесей проходят через минимум или максимум в области мольных долей (x) диметилсульфоксида 0.3–0.4 и проявляют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля. При математическом описании избыточных свойств часто используют различные уравнения для различных концентрационных диапазонов одного и того же раствора [3, 4], также часто используются и чисто эмпирические уравнения.

Сведения о природе взаимодействий и стехиометрии соединений, обусловливающих неидеальность смесей ДМСО с водой, противоречивы. По данным о дифракции рентгеновских лучей состояния компонентов различаются в трех областях составов. В области высоких содержаний ДМСО компоненты имеют ту же структуру, что и в чистых растворителях, а при больших содержаниях воды молекулы ДМСО ассоциируют за счет диполь-дипольного взаимодействия, образуя небольшие кластеры. Для промежуточной области характерно постепенное изменение радиальной функции распределения [5]. По результатам исследования фазового равновесия установлено образование в определенных условиях устойчивого гидрата состава ДМСО · $3(H_2O)$ [6]. По данным измерения вязкости смесей сделан вывод [7], что максимальное количество молекул воды, взаимодействующих с ДМСО, равно 3. Вместе с тем, исследование методом молекулярной динамики привело к выводу о существовании в смесях соединений состава ДМСО · $2(H_2O)$ и 2ДМСО · H_2O [8]. По данным моделирования методом молекулярной динамики с учетом силового поля всех атомов сделан вывод, что CH_3-группы ДМСО могут взаимодействовать с атомами кислорода молекул воды и ДМСО. В результате могут образовываться ассоциаты $(ДМСО)_m(H_2O)_n$ [9]. Таким образом, помимо гидратов различного состава предполагается образование и гидратированных ассоциатов ДМСО.

Можно полагать, что сложность описания концентрационных зависимостей термодинамических свойств системы ДМСО – вода может быть обусловлена образованием молекулярных кластеров различного состава. Цель настоящей работы – описание свойств этой системы (давление пара, энтальпии смешения, избыточные объемы, плотность) во всей области составов уравнениями кластерной модели, предложенной ранее [10].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В рамках кластерной модели гидратации предполагается, что неидеальность растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля обусловлена взаимодействиями вида

$$A + iH_2O = A(H_2O)_i, \qquad (1)$$

в результате которых образуются стехиометрические кластеры – гидраты с разными числами стехиометрической гидратации $i = 0, 1, 2, \ldots$ В этом случае необходимо учитывать существование распределения гидратов по стехиометрическим числам гидратации i, математическим ожиданием которого является среднее число гидратации h [10, 11]:

$$h = \sum_{i=0} in_i/n = \sum_{i=0} ix_i/x, \qquad (2)$$

n и x – количество вещества и мольная доля гидратированного компонента.

В приближении идеального ассоциированного раствора [12] было установлено [10, 11], что уравнение, описывающее зависимость числа гидратации от концентрации, имеет вид:

$$h = h_1(1-x)^r = h_1 x_w^r, \quad (3)$$

где $r = D_1/h_1$; h_1 и D_1 – число гидратации и дисперсия распределения гидратов по числам гидратации в стандартном состоянии, x_w – мольная доля воды. Решением уравнения Гиббса–Дюгема для бинарных растворов неограниченно смешивающихся веществ с учетом уравнения (3) получены следующие выражения для рациональных коэффициентов активности растворенного вещества (f) и воды (f_w) [10, 11]:

$$\ln f = \frac{h_1}{r} x_w^r (r(1-x_w) - 1),$$
$$\ln f_w = -h_1 x_w^{r-1}(1-x_w)^2. \quad (4)$$

С учетом определения избыточной мольной функции Гиббса:

$$G^E = RT(x_w \ln f_w + x \ln f) \quad (5)$$

и уравнений (4) для G^E рассматриваемой системы имеем

$$G^E/RT = -h_1 x_w^r x/r. \quad (6)$$

Из уравнения Гиббса–Гельмгольца и (6) при условии независимости r от T и в предположении о том, что присоединение любой молекулы воды к гидрату согласно квазихимическому процессу (1) сопровождается одинаковым изменением стандартной энтальпии ΔH°_{st}, получено следующее уравнение для избыточной мольной энтальпии H^E:

$$H^E = \Delta H^\circ_{st} h_1 x_w^r x. \quad (7)$$

Исходя из (5) и (6) зависимость избыточной мольной энтропии от состава смесей получена в виде

$$S^E = R\frac{x_w^r x}{r}\left(h_1 + D_1 \frac{\Delta H^\circ_{st}}{RT}\right). \quad (8)$$

При допущении о независимости r от давления и в предположении о том, что присоединение любой молекулы воды к гидрату сопровождается одинаковым изменением стандартного мольного объема ΔV°_{st}, выражение для избыточного мольного объема V^E имеет вид:

$$V^E = \Delta V^\circ_{st} h_1 x_w^r x. \quad (9)$$

Рассмотрим результаты применения приведенных уравнений для анализа экспериментальных данных, полученных при измерении различных свойств смесей ДМСО–вода.

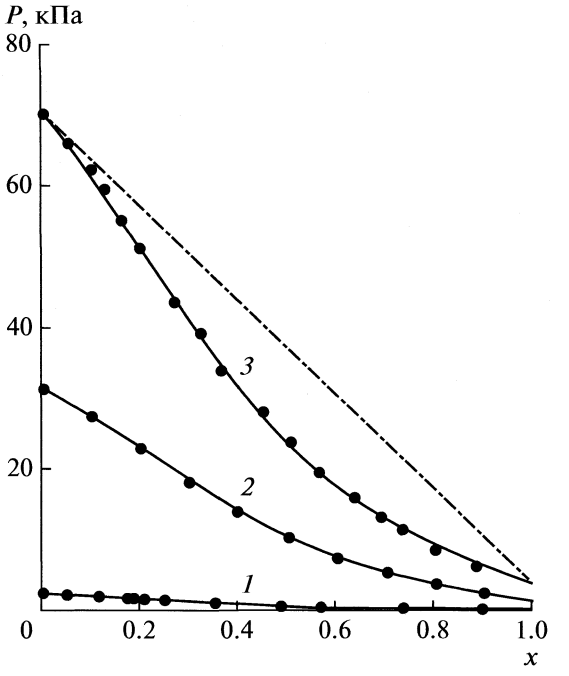


Рис. 1. Зависимости давления пара в системе ДМСО – вода при $T = 293.15$ (*1*) [13], 343.15 (*2*) [15], 363.15 K (*3*) [16] от концентрации ДМСО. Сплошная линия – расчет по уравнению (12), растворитель – вода.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При описании экспериментальных данных уравнениями модели оценки параметров находились минимизацией стандартных отклонений σ:

$$\sigma = \left[\sum_{j=1}^{v}((Y^E_{j,exp} - Y^E_{j,calc})^2/(v-b-1))\right]^{1/2}, \quad (10)$$

где $Y^E_{j,exp}$ и $Y^E_{j,calc}$ – экспериментальное и расчетное значения термодинамических свойств в j-й точке, v – количество экспериментальных точек, b – число параметров в уравнении.

Давление паров над растворами. В рамках модели ключевыми параметрами являются h_1 и D_1. Оценку их значений проводили при описании экспериментальных данных по давлению пара над растворами (P). Для рассматриваемой системы имеются многочисленные результаты измерений P при различных температурах [13–16]. В предположении об идеальности паровой фазы для общего давления над растворами можно записать

$$P = P^\circ_w x_w f_w + P^\circ(1-x_w)f, \quad (11)$$

где P°_w и P° – давление пара над чистой водой и ДМСО соответственно.

В растворах ограниченно растворимых веществ в качестве растворителя принимается то

Таблица 1. Результаты моделирования концентрационной зависимости давления насыщенного пара над растворами ДМСО в воде при различных температурах

T, K	Ссылка	Число точек	Растворитель	h_1	D_1	σ
293.15	[13]	13	ДМСО	1.91	1.56	0.04, Торр
			вода	6.10	11.08	0.04, Торр
296.09	[14]	47	ДМСО	2.29	2.08	0.35, кПа
			вода	4.33	6.41	0.13, кПа
298.15	[15]	11	ДМСО	1.74	1.48	0.35, кПа
			вода	4.25	6.71	0.08, кПа
298.15	[13]	13	ДМСО	2.28	2.09	0.06, Торр
			вода	4.35	6.72	0.03, Торр
298.15	[14]	47	ДМСО	2.18	2.01	0.37, кПа
			вода	3.95	5.73	0.17, кПа
303.15	[13]	13	ДМСО	2.01	1.80	0.07, Торр
			вода	4.30	6.87	0.04, Торр
343.15	[15]	11	ДМСО	1.28	1.12	1.96, кПа
			вода	2.56	3.60	0.68, кПа
363.15	[16]	18	ДМСО	1.26	1.13	0.73, кПа
			вода	2.41	3.39	0.50, кПа

Таблица 2. Результаты моделирования концентрационной зависимости избыточных молярных объемов смесей ДМСО – вода при различных температурах

T, K	Ссылка	Число точек	$-\Delta V^{\circ}_{st}$, см^3/моль	σ_V, см^3/моль	$\sigma_\rho \times 10^{-3}$, г/см^3
293.15	[18]	13	0.96	0.048	2.17
298.15	[17]	23	1.24	0.060	2.13
298.15	[21]	39	3.16	0.330	12.00
303.15	[19]	24	1.20	0.056	1.98
303.15	[20]	23	1.28	0.072	2.38
308.15	[19]	24	1.22	0.034	1.31
313.15	[21]	39	2.43	0.070	2.55
313.15	[18]	11	1.09	0.050	1.37
318.15	[19]	24	1.32	0.044	1.64
333.15	[21]	39	2.64	0.046	1.79

вещество, которое присутствует в избытке. С точки зрения происходящих в системе взаимодействий, растворитель выступает либо как сольватирующий компонент, либо как среда, в которой происходит ассоциация растворенного вещества. По аналогии можно принять, что для растворов неограниченно смешивающихся веществ в случае отрицательного отклонения от закона Рауля растворителем является сольватирующее вещество. Поскольку уравнения для коэффициентов активности компонентов (4) различны, выбор того или иного компонента в качестве растворителя может быть сделан по результатам, например, моделирования давления насыщенных паров над раствором.

Так, при выборе в качестве растворителя воды уравнение (11) с учетом (4) примет вид

$$P = P^{\circ}_w x_w \exp(-h_1 x_w^{r-1}(1-x_w)^2) + \\ + P^{\circ}(1-x_w)\exp\left(\frac{h_1}{r}x_w^r[(1-x_w)r-1]\right). \quad (12)$$

Уравнение (12) правильно передает ход зависимостей давления пара от состава раствора (рис. 1). Оценки параметров модели, источник экспериментальных данных, количество точек и значения σ в зависимости от того, какое из веществ выбрано в качестве растворителя, приведены в табл. 1.

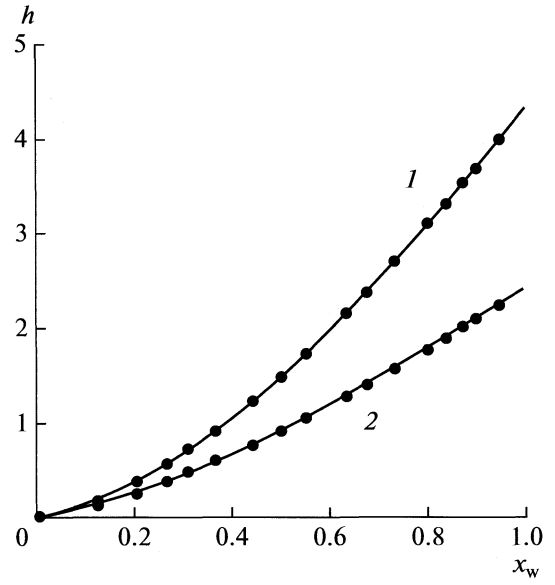


Рис. 2. Зависимости средних чисел гидратации от мольной доли воды при 296.09 (*1*) и 363.15 K (*2*)

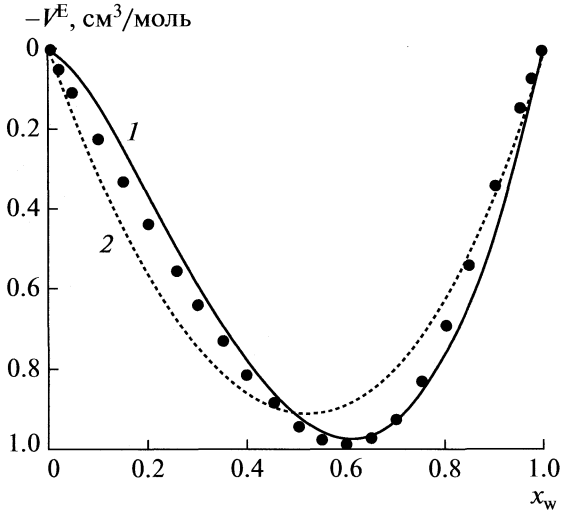


Рис. 3. Сопоставление экспериментальной [17] и рассчитанных по уравнениям: *1* – (9), *2* – (13) зависимостей избыточного молярного объема системы ДМСО – вода от состава при 298.15 K.

Значения стандартных отклонений σ заметно увеличиваются при замене воды как растворителя на ДМСО. При низких температурах значения σ близки к погрешности эксперимента. При более высоких температурах значения σ возрастают, что может быть связано с ростом неидеальности паровой фазы. В соответствии с рассматриваемой моделью, можно полагать, что вода является растворителем. В ее растворах с ДМСО образуются молекулярные кластеры, в которых молекула ДМСО взаимодействует с несколькими молекулами воды. Водородные связи между компонентами ослабляются с ростом температуры, поэтому значения h_1 и D_1 уменьшаются с ростом температуры. Средние степени гидратации ДМСО, вычисленные по уравнению (7), относительно невелики и нелинейно зависят от состава системы (рис. 2).

Дополнительное обоснование выбора воды в качестве растворителя следует из описания других термодинамических свойств растворов.

Зависимость избыточных молярных объемов от состава. В литературе имеются обширные экспериментальные данные по плотности растворов ДМСО – вода, полученные при разных температурах [17–21]. Для описания зависимостей избыточных молярных объемов при выборе в качестве растворителя воды использовали уравнение (9), а в случае, когда ДМСО предполагается растворителем, уравнение

$$V^E = \Delta V^\circ_{st} h_1 (1 - x_w)^r x_w. \qquad (13)$$

На примере описания данных [17] можно видеть, что при выборе ДМСО в качестве растворителя уравнение (13) по сравнению с уравнением (9) хуже передает зависимость V^E от состава системы при T = 298.15 K (рис. 3). Этот вывод остается справедливым и для других температур. Поэтому в табл. 2 для нескольких температур приведены параметры описания плотности и избыточного объема этой системы с помощью уравнения (9), т.е. когда в качестве растворителя берется вода. Большие значения σ_ρ объясняются тем, что сами экспериментальные результаты измерены с точ-

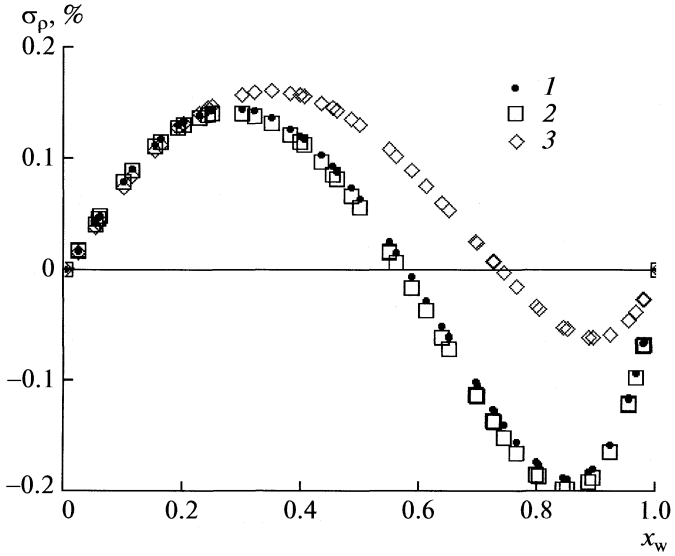


Рис. 4. Относительные погрешности описания плотности растворов ДМСО – вода (σ_ρ) уравнением (9): *1* – [22], *2* – [20], *3* – [19].

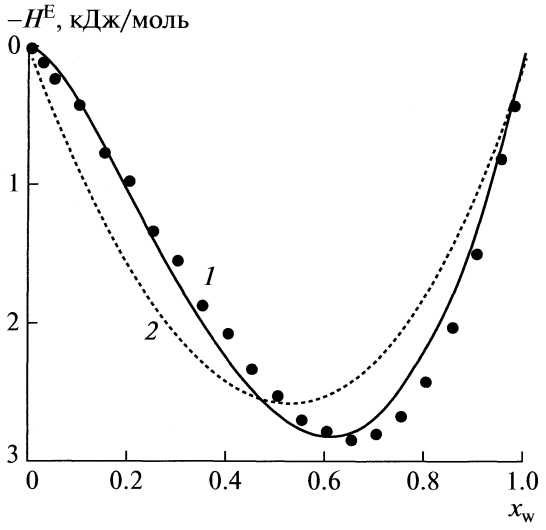


Рис. 5. Сопоставление зависимостей экспериментально определенных в [17] при $T = 298.15$ K энтальпий системы ДМСО – вода от состава с результатами описания уравнениями модели; растворитель – вода (*1*) и ДМСО (*2*).

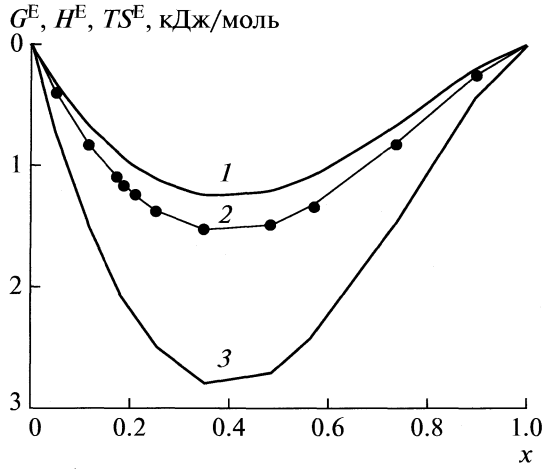


Рис. 6. Зависимости избыточных термодинамических функций от состава системы ДМСО – вода при 298.15 K: *1* – G^E, *2* – TS^E (точки – расчет по уравнению (8), линия – расчет по определению $G^E = H^E - TS^E$); *3* – H^E.

ностью, которая, по крайней мере, на порядок выше, чем декларируемая в работах погрешность измерений. Это наглядно следует из значительных расхождений данных различных авторов для одной и той же температуры, например [19, 20, 22], и иллюстрируется рис. 4. Тем не менее, качество описания вполне приемлемо для практических расчетов. Отметим, что математически адекватное описание данных по плотности и избыточным объемам получено в работах [19, 21] с использованием эмпирических формул. Так, в работе [21] в этих целях использован полином шестой степени, а в работе [22] состав системы разбит на два участка, для описания которых использованы два полинома (четвертой и пятой степени).

Зависимость энтальпии смешения от состава. Для описания зависимостей избыточных энтальпий при выборе в качестве растворителя воды использовали уравнение (7), а в случае, когда ДМСО предполагается растворителем, – уравнение

$$H^E = \Delta H^\circ_{st} h_1 (1 - x_w)^r x_w. \qquad (14)$$

Данные представлены на рис. 5. Можно видеть, что правильно вид зависимостей передает только уравнение (7). Параметры, представленные в табл. 3, свидетельствуют о хорошем описании данных уравнением (7).

Таблица 3. Результаты моделирования концентрационной зависимости избыточных энтальпий от состава смесей ДМСО – вода при 298.15 K

Ссылка	Число точек	Растворитель	$-\Delta H^\circ_{st}$, кДж/моль	σ, кДж/моль
[14]	31	ДМСО	4.72	0.45
		вода	3.76	0.21
[17]	23	ДМСО	4.31	0.43
		вода	3.58	0.13

Данные, приведенные в табл. 1 и 3, использованы для расчета избыточных термодинамических функций для системы ДМСО – вода по уравнениям (6), (7) и (9). Кроме того, значения энтропии вычислены по определению $G^E = H^E - TS^E$. Результаты, приведенные на рис. 6 показывают, что значения TS^E, вычисленные двумя методами, практически совпадают.

Таким образом, описание зависимостей термодинамических функций уравнениями модели свидетельствует о том, что основной вклад в неидеальность рассматриваемой системы обусловлен образованием кластеров ДМСО$(H_2O)_h$, состав которых нелинейно зависит от мольной доли воды.

Для сравнения качества описания данных по давлению пара уравнениями кластерной модели с другими моделями были выбраны уравнения модели NRTL. Коэффициенты модели NRTL G_{12}, G_{21}, τ_{12}, τ_{21} и стандартное отклонение результатов описания от экспериментальных данных приведены в табл. 4. Можно видеть, что уравнения кластерной модели (два параметра) описывают дан-

Таблица 4. Параметры модели при описании давления пара над растворами уравнениями модели NRTL (программа ThermoSolver)

T, K	Ссылка	NRTL					σ (12)
		G_{12}	G_{21}	τ_{12}	τ_{21}	σ	
293.15	[14]	2.0928	0.7583	−2.1771	0.8158	0.038	0.04 Торр
296.06	[14]	1.5513	0.8170	−2.8831	1.3270	0.193	0.13 кПа
298.15	[15]	1.5166	0.8233	−2.8813	1.2451	0.049	0.03 Торр
298.15	[14]	1.4979	0.8276	−2.8158	1.3185	0.218	0.17 кПа
298.15	[13]	1.7646	0.7838	−2.2304	0.9566	0.149	0.08 кПа
303.15	[15]	1.6048	0.8077	−2.5179	1.1366	0.055	0.04 Торр
343.15	[13]	1.5053	0.8290	−1.8749	0.8597	0.624	0.68 кПа
363.15	[16]	0.8275	1.4799	0.8943	−1.8516	0.458	0.50 кПа

ные практически так же, как и уравнения трехпараметрической модели NRTL.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimethyl Sulfoxide / Ed. by S.W. Jacobs, E.E. Rosenbaum, D.C. Wood. N. Y.: Marcel Dekker, 1971.
2. *Martin D., Hauthal H.G.* Dimethyl Sulfoxide. N. Y.: Wiley, 1975.
3. *Davis M.I.* // Thermochim. Acta. 1983. V. 63. P. 67.
4. *Chalaris M.* // J. Mol. Liq. 2002. V. 98–99. P. 399.
5. *Koga Y., Kasahara Y., Yoshino K., Nishikawa K.* // J. Solut. Chem. V. 30, № 10. P. 885.
6. *Rasmussen D.H., Mackenzie A.P.* // Nature. 1968. V. 220. P. 1315.
7. *Schott H.* // J. Pharmaceutical Sci. 2006. V. 69. № 4. P. 369.
8. *Borin I.A., Skaf M.S.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6412.
9. *Lei Y., Han S.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. P. 542.
10. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 2026.
11. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд. ЛКИ, 2008. С. 341–416.
12. *Prigogin I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. L.: Longman, 1967.
13. *Chan T.C., Hook A.V.* // J. Solut. Chem. 1975. V. 5. № 2. P. 107.
14. *Lai J.T.W., Lau F.W., Robb D. et al.* // Ibid. 1995. V. 24. № 1. P. 89.
15. *Qian X., Han B., Liu Y. et al.* // Ibid. 1995. V. 24. № 11. P. 1183.
16. *Tochigi K.* // J. Chem. Eng. Data 1999. V. 44. P. 588.
17. *Miyai L., Nakamura M., Tamura K., Murakami S.* // J. Solut. Chem. 1997. V. 26. № 10. P. 973.
18. *Palaiologou M.M., Arianas G.K., Tsierkezos N.G.* // Ibid. 2006. V. 35. P. 1551.
19. *Grande M.C., Julia J.A., Garcia M., Marscho C.M.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 1049.
20. *Tamura K., Nakamura M.* // J. Solut. Chem. 1997. V. 26. № 12. P. 1199.
21. *Pruett D.J., Felker L.K.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30., P. 452.
22. *Zarei H.A., Lavasani M.Z., Iloukhani H.* // Ibid. 2008. V. 53. № 2. P. 578.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 418–426

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.29-314

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ε-КАПРОЛАКТОНА

© 2010 г. В. Н. Емельяненко*, С. П. Веревкин*, Е. Н. Степурко, Г. Н. Роганов**, М. К. Георгиева*****

**Ростокский университет, Германия*
***Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь*
**** Болгарская академия наук, Институт органической химии, София*
E-mail: roganov@tut.by

Поступила в редакцию 17.02.2009 г.

Методом калориметрии сгорания определены величины энтальпий сгорания и образования ε-капролактона. Измерены давления паров лактона в интервале 283–353 K, найдена величина энтальпии испарения лактона с использованием метода переноса. Выполнен конформационный анализ и проведены расчеты равновесных структур, моментов инерции, совокупностей фундаментальных колебаний квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*), составным методом G3MP2 найдены полные энергии наиболее устойчивых конформеров лактона, оценена $\Delta_f H^\circ$(г). На основании имеющихся экспериментальных ИК-спектров и рассчитанных частот колебаний сформирована совокупность фундаментальных колебаний для наиболее устойчивого конформера соединения. Определены величины термодинамических свойств ε-капролактона в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 K. Сформирована совокупность надежных и взаимосогласованных термодинамических данных ε-капролактона. Выполнен термодинамический анализ процесса жидкофазной полимеризации ε-капролактона в интервале 220–500 K.

ε-Капролактон является одним из наиболее широко используемых в органическом синтезе и полимерной промышленности соединений [1]. Легкость раскрытия семичленного цикла с последующей полимеризацией обуславливает использование соединения как при получении гомополимеров, так и сополимеров (например, с лактидами, гликолидом, сложными эфирами), среди которых термопластические полиуретаны, клеи и другие синтетические материалы с заданными свойствами [2]. Вместе с тем, ε-капролактон представляет и теоретический интерес как гетероциклическое соединение с циклом среднего размера. Экспериментальные измерения величин его свойств, оценка конформационного состояния, напряжения цикла, возможность прогнозирования термодинамических свойств расчетными методами позволяет не только установить взаимосвязь строения со свойствами, но и рекомендовать использованные расчетные методы для оценки свойств других сходных по структуре соединений.

Термодинамические свойства ε-капролактона ранее изучались несколькими группами исследователей. Энтальпия образования соединения определялась двумя различными методами: из равновесия реакции его гидролиза [3], и калориметрически [4], однако полученные величины существенно различаются (на 10.8 кДж/моль). Давления паров и энтальпия испарения, измеренные в двух непересекающихся интервалах температур эбулиометрическим [3] (395–496 K) и статическим (283–343 K) [5] методами, также не согласуются между собой. Величина абсолютной энтропии найдена по измерениям температурной зависимости теплоемкости, включая и криогенную область [6, 7].

В настоящей работе выполнены комплексные исследования термодинамических свойств ε-капролактона: определены энтальпии сгорания и образования методом калориметрии сгорания, методом переноса измерены давления паров и получена величина энтальпии испарения, изучено конформационное состояние и на основе спектральных и молекулярных данных выполнены расчеты термодинамических свойств в состоянии идеального газа. Выполнен термодинамический анализ процесса жидкофазной полимеризации лактона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образца. Коммерческий образец ε-капролактона (фирма "Fluka", ≥99.0%) дополнительно очищался фракционной перегонкой при пониженном давлении, затем вакуумировался для удаления следов воды. Содержание основного компонента в образцах (>99.95%) определялось методом капиллярной хроматографии, содержание воды (850.01 ppm) – методом кондуктометрического титрования.

Калориметрический эксперимент. Теплоту сгорания лактона (ρ = 1.071 г/см^3) измеряли в модифицированном калориметре B-08MA с изотерми-

Таблица 1. Результаты типичного калориметрического эксперимента по сжиганию ε-капролактона ($T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ МПа)

m (вещества), г	m' (хлопка), г	m'' (ампулы), г	ΔT_c, K	$-(\varepsilon_{calor}) \times (-\Delta T_c)$, Дж	$-(\varepsilon_{cont}) \times (-\Delta T_c)$, Дж	$\Delta U_{decomp}(HNO_3)$, Дж	ΔU_{corr}, Дж	$-m'\Delta_c u'$, Дж	$-m''\Delta_c u''$, Дж	$-\Delta_c u^\circ$(liq), Дж/г
0.338434	0.001062	0.321891	1.67665	24828.2	31.06	44.20	8.60	18.00	14921.10	29156.0
0.372425	0.001083	0.314404	1.72048	25477.2	31.95	45.39	8.95	18.35	14574.04	29166.7
0.357626	0.001220	0.316583	1.69842	25150.5	31.52	46.59	8.77	20.67	14675.05	29167.2
0.336113	0.001290	0.328293	1.69219	25058.4	31.38	43.60	8.69	21.86	15217.86	29150.1
0.358782	0.001045	0.341399	1.77767	26324.1	33.15	44.20	9.23	17.71	15825.38	29156.4
0.395213	0.000976	0.280782	1.65986	24579.5	30.71	47.48	8.69	16.54	13015.51	29154.0

Примечание. Расшифровка символов в [9].

ческой 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 погрешностью $\pm 1 \times 10^{-6}$ г. Процедура и особенности проведения эксперимента описаны ранее [8]. Тепловое значение калориметра устанавливали по теплоте сгорания эталонной бензойной кислоты NIST SMR 39j: $\Delta_c U = 26434 \pm 3.0$ Дж/г. По результатам двенадцати опытов тепловое значение составило 14808.2 ± 0.9 Дж/К. Полнота сгорания определялась по отсутствию CO в продуктах сгорания путем пропускания газового содержимого бомбы через индикаторные трубки.

Экспериментальные данные по определению энергии сгорания лактона представлены в табл. 1. Вычисление стандартной энтальпии сгорания и образования проводилось по методике [9]. Атомные веса взяты из [10], а величины стандартных энтальпий образования воды и CO_2 из [11].

Определения давлений паров и энтальпии испарения. Давление насыщенного пара и энтальпия испарения ε-капролактона определены методом переноса, методика проведения которого описана в [12, 13]. Навеска вещества массой около 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 от 1 до 7.5 дм^3/ч. Перенесенное за время опыта вещество конденсировалось в охлажденной до 243 K ловушке. Масса сконденсировавшегося вещества определялась методом ГЖХ с использованием внешнего стандарта (*н*-нонан) и в каждом опыте составляла ~2–4 мг. Анализ выполнялся на хроматографе Hewlett Packard 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 ε-капролактона, определенные в интервале температур 283–353 K, приведены в табл. 2.

РАСЧЕТЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Конформационный анализ лактона, оптимизация геометрии, расчет частот нормальных колебаний и моментов инерции каждого устойчивого конформера производились методом функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-311++G(3*df*,3*pd*) с использованием программы GAUSSIAN 03 [14]. Определение относительных энергий наиболее устойчивых конформеров и оценка величины энтальпии образования соединения в газовой фазе было выполнено составным методом G3MP2 [15].

По результатам конформационного анализа ε-капролактон представлен равновесной смесью пяти пар зеркально-изомерных конформеров. Устойчивые конформеры ε-капролактона и их относительные энергии приведены на рис. 1.

Совокупность частот фундаментальных колебаний лактона была сформирована на основе имеющихся экспериментальных [16] и расчетных ИК-спектров. В табл. 3 приведены расчетные частоты нормальных колебаний и интерпретация экспериментального спектра для наиболее стабильного конформера (k1 на рис. 1), выполненная на основании сравнения экспериментальных и рассчитанных частот, а также характеристичности отдельных типов колебаний при сравнении их

Таблица 2. Результаты измерения давления пара и энтальпий испарения ε-капролактона методом переноса

T, K	m, мг	$V(N_2)$, дм^3	w_{N_2}, дм^3/ч	p, Па	$p_{эксп} - p_{расч}$, Па	$\Delta_l^g H_m$, кДж/моль
283.2	0.87	8.238	7.846	2.29	0.00	61.49
285.2	2.03	15.823	7.846	2.77	0.03	61.35
288.3	1.19	7.192	7.846	3.57	–0.05	61.14
293.2	1.19	4.838	7.846	5.26	–0.28	60.80
298.2	1.47	3.661	7.846	8.62	0.20	60.46
303.3	2.61	4.446	7.846	12.61	–0.06	60.11
308.2	3.63	4.093	4.634	18.97	0.48	59.78
313.3	3.37	2.746	7.846	26.40	–0.61	59.43
317.7	2.89	1.545	4.634	39.82	2.81	59.13
323.2	2.98	1.171	2.342	54.69	0.58	58.75
328.3	3.04	0.859	2.342	76.10	0.17	58.40
333.1	2.83	0.586	2.342	104.19	0.93	58.07
338.3	2.97	0.448	1.074	142.79	0.38	57.71
343.3	3.01	0.340	1.074	190.30	–1.56	57.37
348.2	3.15	0.269	1.074	252.92	–1.47	57.04
353.3	4.10	0.269	1.074	328.97	–8.83	56.69

Примечание. Величина $\Delta_l^g H_m$ (298.15 K) = (60.5 ± 0.8) кДж/моль, $\ln p = \frac{289.0}{R} - \frac{80884.7}{RT} - \frac{68.5}{R}\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$, где p в Па, T в K.

со спектрами родственных соединений. Недостающие в измеренном спектре лактона волновые числа взяты из совокупности расчетных фундаментальных частот для наиболее устойчивой конформации (k1 на рис. 1), которые хорошо воспроизводят экспериментальные. Масштабирующий множитель для интервала частот от 0 до 1700 см$^{-1}$ был найден равным 0.9883, для частот выше 1700 см$^{-1}$ – 0.9473. Моменты инерции молекулы ε-капролактона, использованные для определения термодинамических функций, найдены из полученных экспериментально микроволновых спектров [17] $I_A I_B I_C = 71292.55 \times 10^{-117}$ г^3 см^6.

Определения величин термодинамических функций по молекулярным и спектральным данным проводились по методике [18, 19] для наиболее устойчивого конформера ε-капролактона. Функции смешения стереоизомерных форм найдены по методике [18]. При этом составы равновесных смесей стереоизомеров для различных температур получены с учетом их относительных энергий при допущении равенства энтропий. Экстраполяция значений энтальпий и энергии Гиббса образования на широкий температурный интервал выполнена с использованием термодинамических функций элементов из [20]. Результаты расчета представлены в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение полученных в данной работе и в работе [3] температурных зависимостей давления пара ε-капролактона указывает на их хорошее согласие (рис. 2). Совместно данные формируют надежную совокупность давлений пара лактона в широком температурном интервале (283–436 K). Систематическое существенное отличие величин давлений пара, измеренных в [5], вероятно, обусловлено использованием в эксперименте коммерческого образца лактона без его предварительной очистки и осушки.

Результаты калориметрического эксперимента по сжиганию согласуются с данными из [3], но имеют меньшую погрешность (табл. 5), и значительно отличаются от полученных в [4]. Дополнительная оценка надежности полученной в данной работе величины энтальпии образования прово-

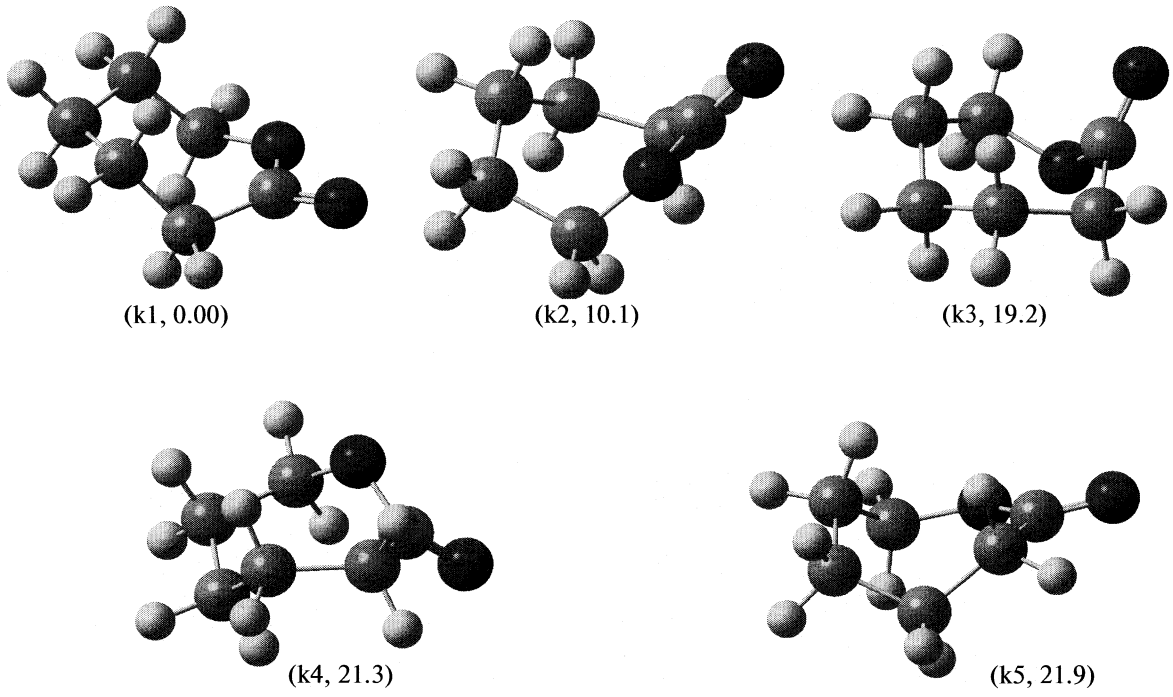


Рис. 1. Относительные энергии (ΔE, кДж/моль, величины в скобках) и геометрическое строение наиболее устойчивых конформеров ε-капролактона (представлено по одной хиральной форме).

дилась с использованием квантово-химических методов. Энергия наиболее устойчивого конформера лактона вычислена составным методом G3MP2, величины энтальпии образования в газовой фазе оценивались с использованием методик "из реакции атомизации (AT)" и "из реакции разделения связей (BS)". В последнем случае применялись следующие реакции:

$$C_6H_{10}O_2 + 12CH_4 = 2H_2O + 9C_2H_6, \quad (1)$$

$$C_6H_{10}O_2 + 10CH_3OH = 2H_2O + 7C_2H_6. \quad (2)$$

Величины стандартных энтальпий образования участников реакций взяты из [20, 21]. Расчетные величины энтальпий образования близки к значениям, полученным в данной работе и в [3] (табл. 5), что указывает на их надежность.

Рассчитанная по молекулярным и спектральным данным величина абсолютной энтропии ε-капролактона (S°_m(г, 298.15) = 357.17 Дж/(К моль), табл. 4) хорошо согласуется с экспериментальной величиной из [6, 7], пересчитанной на газовую фазу с использованием измеренных в данной работе величин энтальпии испарения и давлений паров: S°_m(г, 298.15) = 358.04 Дж/(К моль).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ε-КАПРОЛАКТОНА

Полученные нами и имеющиеся в литературе термодинамические данные по ε-капролактону и поли(ε-капролактону) позволяют выполнить тер-

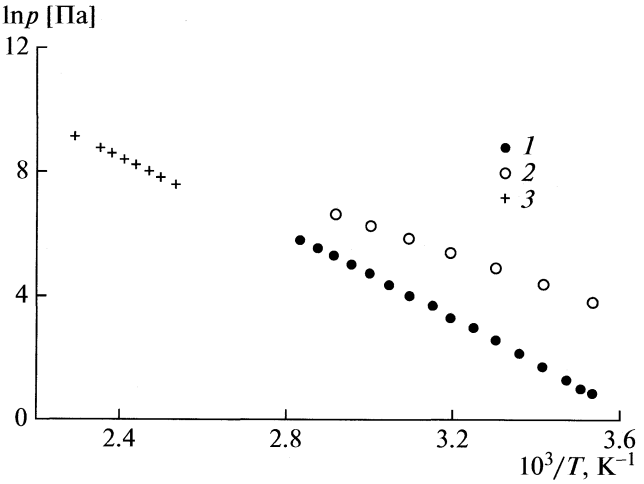


Рис. 2. Сравнение экспериментально измеренных давлений пара ε-капролактона; *1* – данная работа, *2* – [5], 3 – [3].

Таблица 3. Экспериментальные ($\nu_э$) и расчетные ($\nu_р$) частоты нормальных колебаний для наиболее устойчивого конформера (k1) ε-капролактона, $см^{-1}$

$\nu_р$	Отнесение	$\nu_э$	$\nu_р$	Отнесение	$\nu_э$
3119.4	$\nu^{as}_{C^2H_2}$	2945[а]	1245.7	$\delta^{tors}_{CH_2}$, γ_{CCC}, ν_{C-C}, $\delta_{OC=O}$	1226[б]
3106.4	$\nu^{as}_{C^6H_2}$		1187.0	$\delta^{tors}_{CH_2}$, γ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	1167[а]
3070.1	$\nu^{as}_{CH_2}$	2891[а]	1181.2	$\delta^{tors}_{CH_2}$, γ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	
3064.4	$\nu^{as}_{CH_2}$		1111.3	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	1109[а]
3056.0	$\nu^{as}_{CH_2}$		1101.3	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	
3035.1	$\nu^{s}_{CH_2}$	2867[а]	1075.0	δ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	1061[а]
3029.0	$\nu^{s}_{CH_2}$		1022.6	δ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	1016[а]
3024.3	$\nu^{s}_{CH_2}$		1000.9	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	987[б]
3023.5	$\nu^{s}_{CH_2}$		972.9	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	962[а]
3005.2	$\nu^{s}_{C^4H_2}$		897.4	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	892[б]
1804.6	$\nu_{C=O}$	1725[а]	872.1	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	853[б]
1515.4	$\delta^{sciss}_{CH_2}$	1474[а]	858.4	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	849[б]
1500.1	$\delta^{sciss}_{CH_2}$		818.6	δ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	819[б]
1491.8	$\delta^{sciss}_{CH_2}$		737.4	δ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	734[б]
1482.3	$\delta^{sciss}_{CH_2}$		697.5	δ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	696[б]
1476.4	$\delta^{sciss}_{CH_2}$		574.2	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	571[б]
1419.4	$\delta^{wagg}_{CH_2}$, ν_{C-C}, ν_{C-O}	1390[а]	492.1	γ_{CCC}, $\gamma_{OC=O}$	490[б]
1394.6	$\delta^{wagg}_{CH_2}$, ν_{C-C}, ν_{C-O}		487.2	δ_{CCC}, $\delta_{OC=O}$	458[а]
1393.5	$\delta^{wagg}_{CH_2}$, ν_{C-C}	1375[а]	383.2	τ_{sk}	–
1383.1	$\delta^{wagg}_{CH_2}$, ν_{C-C},		341.3	τ_{sk}	–
1356.5	$\delta^{tors}_{CH_2}$, ν_{C-C},	1348[б]	313.1	τ_{sk}	–
1318.7	$\delta^{tors}_{CH_2}$, ν_{C-C}, δ_{CCC}	1294[а]	243.0	τ_{sk}	–
1308.8	$\delta^{tors}_{CH_2}$, ν_{C-C}, δ_{CCC}		176.8	τ_{sk}	–
1276.5	$\delta^{tors}_{CH_2}$, γ_{CCC}, ν_{C-C}, $\delta_{OC=O}$	1252[б]	88.9	τ_{sk}	–

Обозначения: [а] ИК-спектр в KBr; [б] ИК-спектр в тонкой пленке; 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.

модинамический анализ процесса полимеризации лактона.

Необходимые для этого величины энтальпий образования полимера в кристаллическом и аморфном состояниях при 298.15 K получены в [4] на основе величины энтальпии полимеризации ε-капролактона при 350 K, измеренной непосредственно в калориметре [7], и пересчитанной на 298.15 K с использованием экспериментальных теплоемкостей [6, 7], и энтальпии

Таблица 4. Термодинамические свойства ε-капролактона, идеальный газ

T, K	C_p°	S_m°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	$\Delta_f G_m^\circ$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	362.32	−362.32
100	40.23	234.51	35.44	199.08	376.44	−334.84
150	54.66	266.62	41.29	225.33	382.22	−312.76
200	70.90	291.82	48.43	243.39	387.67	−288.78
273.16	117.86	346.39	68.68	277.71	395.34	−251.33
298.15	128.69	357.17	73.26	283.91	397.80	−238.05
300	129.50	357.97	73.60	284.37	397.98	−237.05
400	173.04	401.23	93.05	308.17	406.47	−182.07
500	212.18	444.16	113.06	331.09	412.79	−125.20
600	244.82	485.81	132.38	353.43	417.17	−67.24
700	271.49	525.61	150.40	375.21	419.90	−8.68
800	293.33	563.31	166.92	396.39	421.27	50.48
900	311.36	598.91	181.98	416.93	421.52	109.13
1000	326.38	632.49	195.66	436.82	420.85	168.07
1100	338.99	664.17	208.11	456.07	419.46	226.90
1200	349.66	694.11	219.45	474.67	417.49	285.58
1300	358.74	722.45	229.80	492.65	415.04	344.09
1400	366.50	749.30	239.27	510.03	412.30	402.32
1500	373.18	774.80	247.96	526.84	409.28	460.38

Примечание. Величины $\Delta_f H_m^\circ$ и $\Delta_f G_m^\circ$ – кДж/моль, остальные функции – Дж/(моль K).

Таблица 5. Энтальпийные характеристики ε-капролактона, 298.15 K, кДж/моль

$-\Delta_c H_m^\circ$ (ж)	$-\Delta_f H_m^\circ$ (ж)	$\Delta_l^g H_m$	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)$_{расч}$		
3331.9 ± 1.0	458.3 ± 1.3	60.5 ± 0.8	397.8 ± 1.5	AT	BS (1)	BS (2)
–	458.2 ± 2.1 [3]	62.0 ± 1.3 [3]	396.2 ± 2.5 [3]	401.6	399.4	400.0
3342.7 ± 2.1 [4]	447.5 ± 2.2 [4]	–	387.0 ± 2.3[a]			

[a] Величина получена из энтальпии образования в жидкой фазе из [4] с использованием энтальпии испарения, полученной в настоящей работе.

образования мономера из [4]. Поскольку значение энтальпии образования ε-капролактона из [4] подвергнуто ревизии, нами проведена соответствующая корректировка величины энтальпии образования полимера при 298.15 K (табл. 6). Экстраполяция энтальпии образова-

Таблица 6. Термодинамические свойства ε-капролактона и поли(ε-капролактона) в расчете на моль повторяющегося звена полимера

T, K	Физическое состояние	$-\Delta_f H^\circ_m$	S°_m	$-\Delta_f H^\circ_m$	S°_m
	ε-капролактон			Поли(ε-капролактон)	
220	кр.	455.6	136.9	487.8, 498.3	164.0, 136.2
230	кр.	456.0	142.7	486.0, 497.1	172.1, 141.7
240	кр.	456.3	148.5	484.1, 495.7	180.0, 147.1
250	кр.	456.7	154.2	482.2, 494.4	187.7, 152.5
298.15	ж	458.1	235.6	472.6, 487.1	223.8, 181.7
310	ж	458.4	241.9	470.1, 485.2	230.8, 184.0
320	ж	458.6	248.2	468.0, 483.5	237.4, 189.1
330	ж	458.8	254.5	465.9, 481.7	243.8, 194.1
340	ж	459.0	260.6	463.7, 479.9	250.1, 199.2
350	ж	459.1	266.7	472.4	258.1
400	ж	459.6	295.4	460.9	290.0
450	ж	459.5	321.6	448.8	321.9
500	ж	459.0	345.4	435.9	353.7

Примечание. Для поли(ε-капролактона) в интервале температур 220–340 K первое значение относится к высокоэластичному состоянию полимера, второе – к кристаллическому; в интервале 350–500 K полимер находится в жидком состоянии.

ния поли(ε-капролактона) в разных фазовых состояниях на другие температуры выполнена с привлечением величин теплоемкостей из [6, 7] (табл. 6).

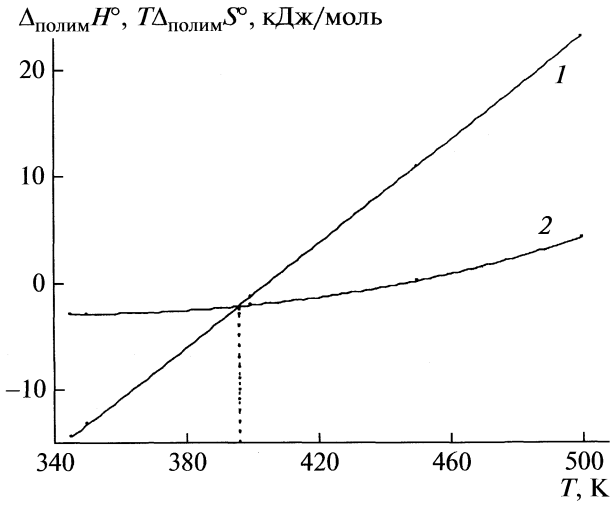


Рис. 3. График зависимости $\Delta_{полим}H^\circ$ (*1*) и $T\Delta_{полим}S^\circ$ (*2*) от температуры для определения предельной температуры полимеризации.

Энтропии полимера в различных фазовых состояниях найдены в работе [7] из экспериментальных измерений теплоемкости в интервале 13.8–350 K и третьего закона термодинамики; по этим данным нами получены температурные зависимости энтропии в высокоэластичном, кристаллическом и жидком состояниях, причем для жидкого состояния выполнена экстраполяция энтропии на более высокие температуры.

Значения энтропий ε-капролактона, найденные по молекулярным и спектральным данным и пересчитанные на жидкую фазу с использованием значений измеренных нами энтальпии испарения и давлений паров, практически совпадают со значениями жидкофазных энтропий мономера, полученных экспериментально в интервале 271.83–350 K [6, 7] и экстраполированных до 500 K, что дополнительно указывает на достоверность найденных нами термодинамических величин в состоянии идеального газа (табл. 6).

С использованием совокупности полученных свойств мономера и полимера (табл. 6) найдены значения энтальпий, энтропий, энергий Гиббса и констант равновесия процесса полимеризации в интервале 220–500 K (табл. 7). Как следует из табл. 7, полимеризация ε-капролактона термоди-

Таблица 7. Термодинамические характеристики и константы равновесия полимеризации ε-капролактона

T, K	Мономер	$-\Delta_{полим}H°$	$\Delta_{полим}S°$	$-\Delta_{полим}G°$	$K_{полим}$
220	кр.	32.3, 42.8	27.0, –0.8	38.2, 42.6	1.2×10^9, 1.3×10^{10}
230	кр.	30.0, 41.1	29.3, –1.0	36.8, 40.8	2.2×10^8, 1.9×10^9
240	кр.	27.8, 39.4	31.5, –1.4	35.3, 39.1	4.9×10^7, 3.2×10^8
250	кр.	25.5, 37.7	33.5, –1.7	33.9, 37.2	1.2×10^7, 6.0×10^7
298.15	ж	14.5, 29.0	–11.8, –53.9	10.9, 12.9	83.4, 30.5
310	ж	11.7, 26.8	–11.1, –58.0	8.3, 8.8	24.9, 9.3
320	ж	9.4, 24.9	–10.9, –59.2	5.9, 5.9	9.3, 3.0
330	ж	7.1, 22.9	–10.7, –60.3	3.6, 3.0	3.7, 1.0
340	ж	4.7, 21.0	–10.5, –61.5	1.2, 0.1	1.5, 0.8
350	ж	13.3	–8.6	10.3	33.9
400	ж	1.4	–5.4	–0.8	0.78
450	ж	–10.8	0.2	–10.7	0.06
500	ж	–23.1	8.3	–18.9	0.01

Примечание. В интервале температур 220–340 K первое значение относится к высокоэластичному состоянию полимера, второе – к кристаллическому; в интервале 350–500 K полимер находится в жидком состоянии.

намически разрешена на всем интервале рассматриваемых температур. Результаты термодинамического анализа хорошо согласуются с выводами работы [4], в которой термодинамические данные по полимеризации лактона ограничиваются температурой 350 K.

Термодинамические характеристики и параметры полимеризации реального полимера в высокоэластическом состоянии, имеющего при различных температурах соответствующую степень кристалличности, могут быть найдены по данным табл. 7 по парциальным вкладам высокоэластичной и кристаллической модификации.

Верхняя предельная температура полимеризации ε-капролактона найдена как точка пересечения на графике кривых, отражающих зависимости $\Delta_{полим}H°$ и $\Delta_{полим}S°T$ [22] от температуры в области 342–500 K, соответствующей жидкофазному состоянию мономера и полимера ($T_{пред} \approx 395$ K (рис. 3)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yue B., Yang J., Huang C.Y. et al.* // Powder Technol. 2004. V. 146. P. 32.
2. *Chrissafis K., Antoniadis G., Paraskevopoulos K.M. et al.* // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. P. 2165.
3. *Wiberg K.B., Waldron R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 20. P. 7697.
4. *Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 974.
5. *Biazus T.F., Cezaro A.M., Borges G.R. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 40. P. 437.
6. *Lebedev B.V., Yevstropov A.A.* // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. P. 115.
7. *Лебедев Б.В., Естропов А.А., Лебедев Н.К. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. А20. С. 1974.
8. *Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1.
9. *Sunner S., Mansson M.* Experimental Chemical Thermodynamics. V. 1: Combustion Calorimetry, Pergamon Press, 1979.
10. Atomic Weights of the Elements 1995, IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
11. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* // CODATA Key Values for Thermodynamics. N. Y.: Hemisphere, 1989.
12. *Verevkin S.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 946.
13. *Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A.* // Ibid. 2001. V. 46. P. 1593.
14. *Frisch M.J.* // Gaussian 03, Revision B.04; Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
15. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. et al.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110(10). P. 4703.

16. http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/ (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access).
17. *Olonso J.L.* // J. Mol. Spectroscopy. 1987. V. 122. № 2. P. 247.
18. *Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л.* Термодинамика и равновесия изомеров. Мн.: Университетское, 1986. 224 с.
19. *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) V. 1. 1994.
20. *Pedley J.P., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1986.
21. *Afeefy H.Y., Liebman J.F., Stein S.E.* "Neutral Thermochemical Data" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 6.9 / Ed. by P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, http://webbook.nist.gov, (retrieved October 28, 2008).
22. *Савада Х.* Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979. 312 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 427–433

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 620.181

ЭЛЕМЕНТЫ ТОПОЛОГИИ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПАРА

© 2010 г. М. П. Анисимов, Е. Г. Фоминых, С. В. Акимов, А. В. Трилис

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения, Новосибирск
E-mail: anisimovmp@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2009 г.

Качественно построены полные области метастабильных состояний для бинарной и однокомпонентной систем. Утановлено, что области включают температурные интервалы от предела абсолютного нуля до критических температур и от равновесия пар – конденсат до условий спинодального распада пересыщенного пара в системе. Представлены алгоритмы определения областей метастабильных состояний. Отмечено, что полученные на их основе данные на качественном уровне совпадают с известными результатами. В работе использованы ранее найденные корреляции для расчетов критических давлений и температур для бинарных систем.

В настоящее время границы областей существования метастабильных состояний, приводящих к зародышеобразованию, определены фрагментарно. В большинстве случаев границы определяются экспериментально достижимыми условиями. Обычно эмпирический объем на много порядков меньше всей области возможных метастабильных состояний, приводящих к генерации зародышей новой фазы. Достоверной информации далеко недостаточно, чтобы получить полное представление о топологии области метастабильных состояний в пространстве физических параметров. Эти утверждения в полной мере справедливы для пара.

Качественное рассмотрение известных экспериментальных результатов, с использованием полуэмпирических построений поверхностей скоростей зародышеобразования над диаграммами фазовых равновесий [1], позволяет установить новые элементы топологии областей метастабильных состояний. В рамках данной работы рассматриваются области метастабильных состояний бинарной системы, охватывающие температурный интервал от предела абсолютного нуля до критической температуры, а по давлению – от равновесия пара и конденсата до условий спинодального распада пересыщенного пара.

Для n-компонентного пара к осям: давление (p), удельный объем (v) и температура (T), добавляется $n - 1$ координатных осей, отображающих содержание компонентов. Отсюда следует, что полное состояние системы может быть представлено в $(n + 2)$-мерном пространстве, а область метастабильных состояний n-компонентной системы является подпространством с размерностью $n + 1$. Для конструирования областей существования метастабильных состояний принято ряд допущений, которые дополняют скудную эмпирическую информацию. В работе приводятся результаты построения областей существования для метастабильного однокомпонентного пара, и конструируются элементы трехмерных областей существования метастабильных бинарных паров.

Примеры областей существования метастабильного однокомпонентного пара

Рассмотрим области существования метастабильного однокомпонентного пара. Качественные построения областей существования метастабильных состояний для переходов пар–конденсат в окрестности тройной точки значительно облегчены эмпирическими результатами работы [1], где показано, что пары глицерина могут конденсироваться независимо в жидкокапельную и более упорядоченную (кристаллическую) фазу [1]. Для детектирования смены фаз в конденсате использован общеизвестный результат из молекулярно-пучковых экспериментов, где установлено, что вероятность аккомодации налетающих на поверхность молекул зависит от ее (поверхности) фазового состояния. Отсюда следует, что кластеры, имеющие различающиеся фазовые состояния, растут с неодинаковой скоростью в среде пересыщенного пара, поскольку различаются вероятности прилипания налетающих молекул. Очевидно, что простые измерения размера частиц, выросших в идентичных условиях, позволяют обнаружить различие в исходных фазовых состояниях кластеров.

В работе [1] найдены два неперекрывающихся пика в распределении по размерам частиц, полученных из пересыщенного пара глицерина в ат-

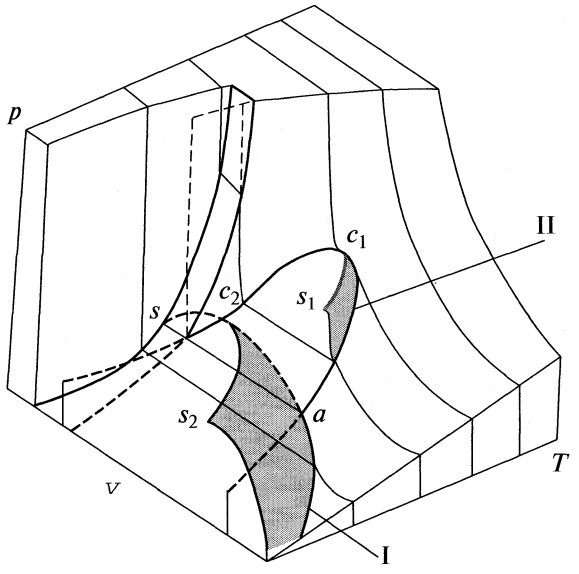


Рис. 1. Диаграмма pTv с линией трехфазных равновесий: ac_1 – линия равновесий (бинодаль) пар–жидкость; c_1, c_2 – критические точки; c_2a – линия неустойчивых равновесий пар–кристалл; c_1s_1 и c_2s_2 – фрагметы спинодалей для переходов пара в жидкость и в твердое состояние; серым цветом показаны фрагменты областей метастабильных состояний для переходов пара в жидкокапельное и кристаллическое состояния; I – бинодаль пар–кристалл, II – бинодаль пар–жидкость.

мосфере азота. Это обстоятельство означает, что критические кластеры увеличиваются в размере, сохраняя исходное фазовое состояние. Частицы, при изменении фазового состояния, должны приобретать промежуточный размер, являющийся результатом смешения сценариев роста. На основании результатов работы [1] можно обоснованно предполагать, что фазовая принадлежность зародышей конденсата проявляется не позднее момента возникновения кластера критического размера.

На рис. 1 приведена схематично pTv-диаграмма для однокомпонентной системы. Трехфазные равновесия представлены прямой линией sa. Равновесия (бинодаль) пар–жидкость показаны линией ac_1 с критической точкой c_1. Общеизвестно, например [2], что эта бинодаль может быть продолжена в область неустойчивых равновесий пара и жидкости ниже тройной точки. Аналогично, линия бинарных равновесий пар–кристалл продолжены линией неустойчивых равновесий (ac_2s) в область существования равновесной жидкой фазы. Возможность существования метастабильного равновесия пар–кристалл выше тройной точки остается дискуссионной [2, 3]. Окончание линии равновесия пар–кристалл в тройной точке будет нарушать симметрию по отношению к общеизвестному равновесию, например, переохлажденной воды в жидком состоянии с водяным паром. Вариант "ухода на бесконечность", для метастабильного равновесия пар–кристалл, видимо, исключается, поскольку из физических соображений должен существовать предельный перегрев для переходов кристалла в жидкую и/или паровую фазу.

Скрейнемакерс [3] указывает на возможность реализации равновесий всех метастабильных фаз в области существования стабильной третьей фазы для унарной (однокомпонентной) системы за тройной точкой. Подтверждением гипотезы существования метастабильного продолжения равновесий пар–кристалл [3] являются недавно опубликованные результаты [1]. В этой работе выше температуры тройной точки зарегистрированы два типа фазовых состояний зародышей конденсата, генерируемых из переохлажденного пара. Можно ожидать, что линия неустойчивого равновесия кристалл–пар имеет окончание, обозначенное на рис. 1 символом c_2, что нуждается в эмпирическом подтверждении.

Участки спинодальных состояний пара для переходов в жидкое или твердое состояние обозначены отрезками c_1s_1 и c_2s_2 соответственно. Серым цветом показаны фрагменты поверхностей метастабильных состояний пара, примыкающих к точкам c_1 и c_2. В случае отсутствия окончания линии неустойчивого равновесия пар–кристалл отрезок sc_2a будет иметь разрыв, а паровая спинодаль не будет пересекаться с метастабильной бинодалью пар–кристалл. Это повлечет соответствующее изменение области метастабильных состояний пара для переходов пар–кристалл.

Линии бинодалей и спинодалей, связанные с переходами пара в кристаллическое состояние или жидкость, как легко увидеть на рис. 1, не совпадают вне зависимости от существования или отсутствия точки c_2. Эмпирически определенные линии бинодалей и спинодалей могут быть продолжены до предела абсолютного нуля температуры с использованием, обычных для таких случаев, экспоненциальных аппроксимаций. На рис. 2 схематично приведены проекции pTv-диаграммы на pT-плоскость, соответствующие метастабильным состояниям пара в интервале от критической температуры до предела абсолютного нуля для случая существования точки c_2.

Критическая линия бинарных систем

В бинарных растворах к осям: температура и давление, добавляется ось, соответствующая от-

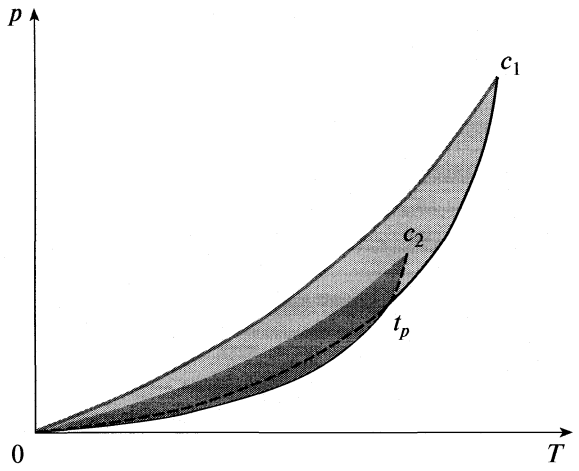


Рис. 2. Схематичное pT-представление метастабильных состояний пара в интервале от критической температуры до предела абсолютного нуля. Сплошные линии – равновесия пар–конденсат; пунктирные продолжения – метастабильные равновесия фаз; серым цветом показаны спинодали; t_p – тройная точка.

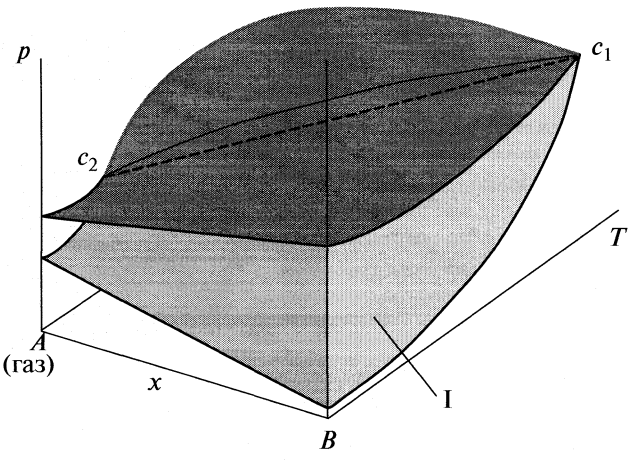


Рис. 3. Фрагмент области метастабильных состояний (I) для двухкомпонентной системы (упрощенно).

носительному содержанию компонентов x. Общеизвестно, что фазовые равновестия бинарной системы порождают поверхность. Аналогично, т.е. поверхностью, могут быть представлены условия спинодального распада. Очевидно, что метастабильным состояниям бинарного пара соответствует пространство, ограниченное поверхностью равновесия фаз и поверхностью спинодального распада. Для индивидуальных компонентов раствора линии равновесий пар–жидкость и паровая спинодаль, как известно, смыкаются в критических точках, ограничивая область метастабильных состояний паров этих компонентов. Достаточно очевидно, что поверхности равновесных и спинодальных условий для бинарных систем начинаются от критической линии и продолжаются до предела абсолютного нуля температуры. Разумно предположить, что поверхности фазовых равновесий и лабильных (спинодальных) условий смыкаются в пределе абсолютного нуля температуры, т.е. при нулевом давлении. Упрощенно часть области метастабильных состояний бинарной системы (без предела к абсолютному нулю температуры) приведена на рис. 3.

Критические линии паро-жидкостных систем, могут быть вычислены на основе использования известных эмпирических корреляций. Приведем некоторые из них. Для оценки критической температуры смеси (T_{cT}), может быть использована корреляция, предложенная Ли [4]. Отметим, что в бинарных смесях критические параметры системы определяются составом и зачастую не являются линейными функциями мольных составляющих критических параметров чистых компонентов. Предполагается [4], что если состав системы x_j можно выразить через функцию

$$x_j = \frac{y_j v_{cj}}{\sum_i y_i v_{ci}},$$

то критическая температура смеси может быть вычислена по уравнению

$$T_{cT} = \sum_j x_j T_{cj},$$

где y_j – мольная доля j-го компонента; v_{cj} – критический объем j-го компонента; T_{cj} – критическая температура j-го компонента, T_{cT} – критическая температура смеси. По оценке Ли [4] средняя погрешность такого расчета составляет <4 K. Для многокомпонентных углеводородных смесей ошибка возрастает до 10 K.

Для расчетов критических объемов смеси может быть применена корреляция Шика и Праусница [4]. Критический объем смеси (v_{cT}) в этом случае вычисляется по уравнению:

$$v_{cT} = \sum_j \theta_j v_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \upsilon_{ij},$$

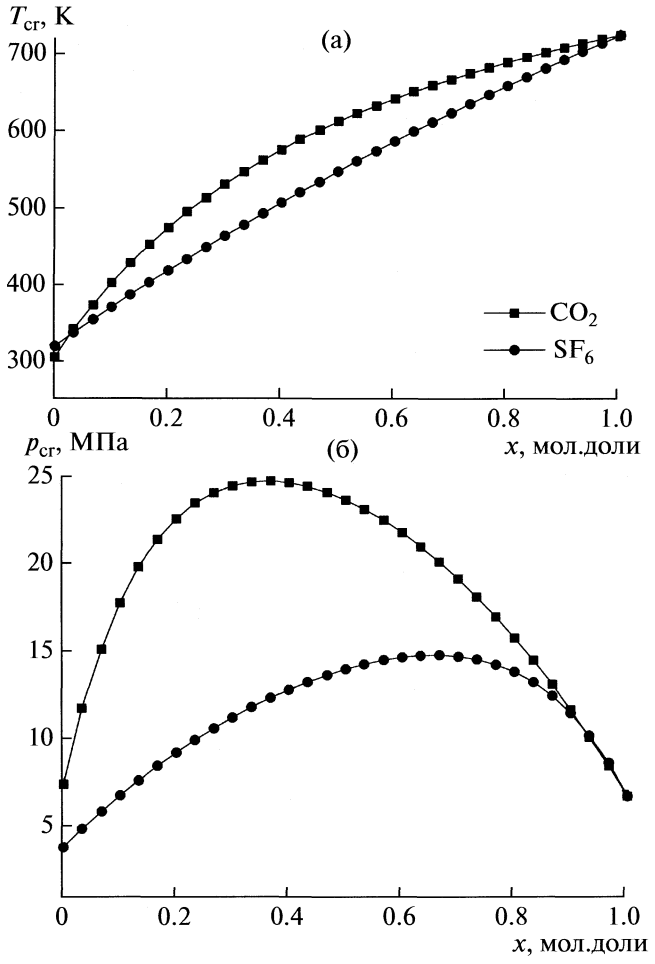


Рис. 4. Зависимости критических температур, T_{cr} (а), и давлений, p_{cr} (б), бинарных систем от мольной доли глицерина (x).

где υ_{ij} – параметр взаимодействия, причем $\upsilon_{ii} = 0$, а значение υ_{ij} $(i \neq j)$ может быть рассчитано из следующих уравнений:

$$\varphi_v = A + B\delta_v + C\delta_v^2 + D\delta_v^3 + E\delta_v^4,$$

$$\varphi_v = \frac{2\upsilon_{ij}}{v_{ci} + v_{cj}}, \qquad (1)$$

$$\delta_v = \left| \frac{v_{ci}^{2/3} - v_{cj}^{2/3}}{v_{ci}^{2/3} + v_{cj}^{2/3}} \right|.$$

Поверхностную долю θ можно определить как

$$\theta_j = \frac{y_i v_{cj}^{2/3}}{\sum_i y_i v_{ci}^{2/3}}.$$

Для условия $0 \le \delta_v \le 0.5$ значения коэффициентов A, B, C, D, E в уравнении (1) приведены в [4]. Эта корреляция проверена на 23 бинарных углеводородных смесях и восьми бинарных смесях углеводорода с неуглеводородом. Отклонения рассчитанных величин критического объема от экспериментальных значений составили не более 10%.

Критические давления смесей могут быть посчитаны следуя работе Чью и Прауснице [4]. Авторы связали критическое давление p_{cT} с критическим объемом v_{cT} и критической температурой T_{cT} с помощью модифицированного уравнения состояния Редлиха–Квонга [4]:

$$p_{cT} = \frac{RT_{cT}}{v_{cT} - b_m} - \frac{a_m}{T_{cT}^{1/2} v_{cT}(v_{cT} + b_m)},$$

где T_{cT} и v_{cT} вычисляются в соответствии с приведенными выше приближениями. Коэффициенты смеси для определения критического давления p_{cT} находятся по уравнениям:

$$b_m = \sum_j y_j b_j = \sum_j \frac{y_j \Omega_{bj}^* T_{cj}}{p_{cj}},$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij},$$

при учете, что

$$\Omega_{bj}^* = 0.0867 - 0.0125\omega_j + 0.011\omega_j^2,$$

где ω_j – фактор ацентричности Питцера, табулированые значения которого можно найти в [4] для большой группы веществ

$$a_{ii} = \frac{\Omega_{ai}^* R^2 T_{ci}^{2.5}}{p_{ci}},$$

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{ai}^* + \Omega_{aj}^*) R T_{cij}^{1.5} (v_{ci} + v_{cj})}{4[0.291 - 0.04(\omega_i + \omega_j)]},$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci} T_{cj})^{1/2},$$

$$\Omega_{aj} = \left(\frac{RT_{cj}}{v_{cj} - b_j} - p_{cj}\right)\left(\frac{p_{cj} v_{cj}(v_{cj} + b_j)}{(RT_{cj}^2)}\right).$$

Значение параметра k_{ij} обычно колеблется в интервале от 0.1 до 0.01. Здесь, p_{cj} – критические давления индивидуальных компонентов, R – универсальная газовая постоянная. Расхождение между значениями p_{cT}, вычисленными по корреляции Чью–Прауснице и экспериментом, составляет ~0.2 МПа. На рис. 4 в качестве примера приведены оценки критических температур и давлений для бинарных растворов глицерина, растворенного в диоксиде углерода и в гексафториде серы.

Потеря монотонности и непрерывности поверхностей фазовых равновесий и спинодальных условий

Для прямой проверки влияния фазовых переходов первого рода на топологию поверхности скоростей зародышеобразования ранее были измерены скорости зародышеобразования в окрестности плавления в глицерине [5]. Скорость нуклеации определяется разностью химических потенциалов метастабильного пара и конденсата. Химический потенциал пара не имеет особенностей. Отсюда следует, что разрыв первой производной химического потенциала относится к вычитаемой величине, т.е. к химическому потенциалу конденсата, где имеется фазовый переход, связанный с плавлением. Этот результат показывает, что эмпирическим проявлением присутствия фазового перехода первого рода в зародыше конденсата является разрыв монотонности и непрерывности поверхности, представляющей скорость зародышеобразования.

Отметим, что размер критических зародышей уменьшается с углублением в метастабильную область от бесконечно большого кластера (вблизи условий равновесия) до кластера со штучным количеством молекул (атомов) при приближении к спинодальным условиям. Для области эмпирических измерений [5] в зародыше находится от 40 до 70 молекул глицерина. В статье [5] приводится подробный алгоритм измерений и обоснование возможности эмпирического определения числа молекул в критическом зародыше.

На рис. 5 показана зависимость активности паров глицерина, от температуры нуклеации в атмосфере CO_2 [5]. На этом рисунке хорошо виден еще один разрыв первой производной при температурах выше критической для чистой двуокиси углерода. Температура второго фазового перехода приближается к критической температуре CO_2 с повышением общего давления, что позволяет предполагать некоторый континуум фазовых переходов первого рода, включающий критические точки индивидуальных компонентов. Эмпирически найденные фазовые переходы имеют температуры в интервале 310–320 K, что ниже рассчитанной критической температуры бинарной системы более чем на 300 K при величине мольной доли глицерина в конденсате, находящейся в интервале 0.8–0.9. Природа этих фазовых переходов еще недостаточно понятна.

Линии фазовых переходов ограничивают некоторую (пока неопределенную теоретически и/или экспериментально) поверхность разрывов первых производных на изоскоростях нуклеации. Можно ожидать, что поверхности бинарных равновесий и спинодали имеют разрывы первой производной вдоль линий, которые соединяют критические точки индивидуальных компонентов. Подчеркнем, что критическая линия соприкасается с поверхностью разрывов первых производных только в критических точках индивидуальных компонентов. Эмпирические результаты свидетельствуют о росте температуры плавления с увеличением концентрации растворенной двуокиси углерода в глицерине, что можно связать с увеличением в конденсате доли растворенной двуокиси углерода.

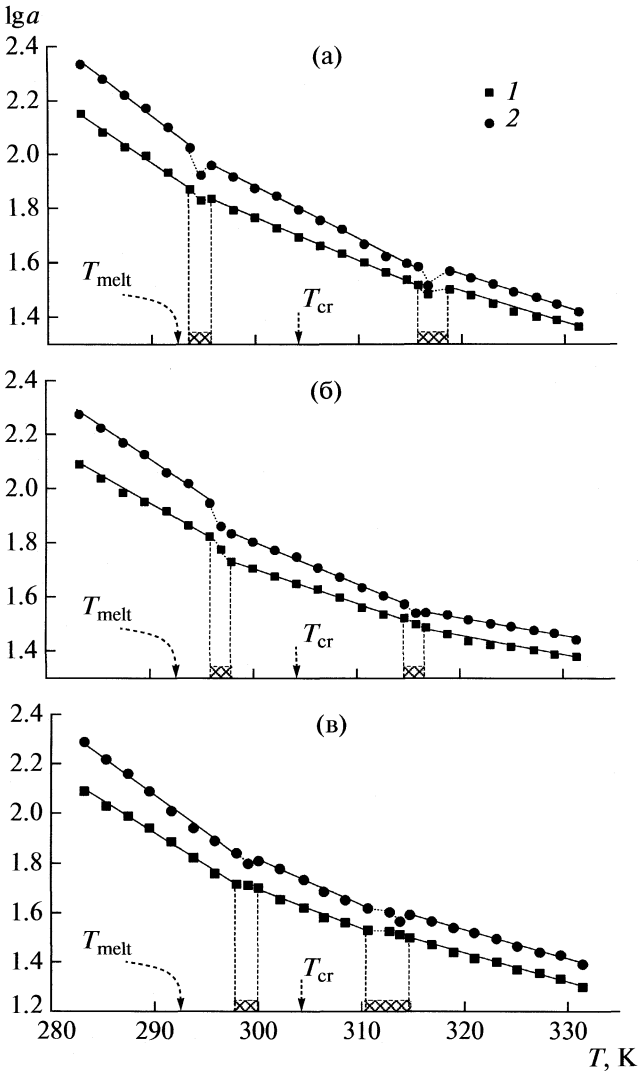


Рис. 5. Зависимости активности паров глицерина (a) от температуры нуклеации (T) при двух скоростях нуклеации (J) и общих давлениях (p) в смеси с диоксидом углерода: 0.10 (а); 0.20 (б) и 0.30 МПа (в); T_{melt} и T_{cr} – температура плавления глицерина и критическая температура для CO_2 соответственно; $\lg J$ = = 2.0 (*1*) и 4.0 (*2*).

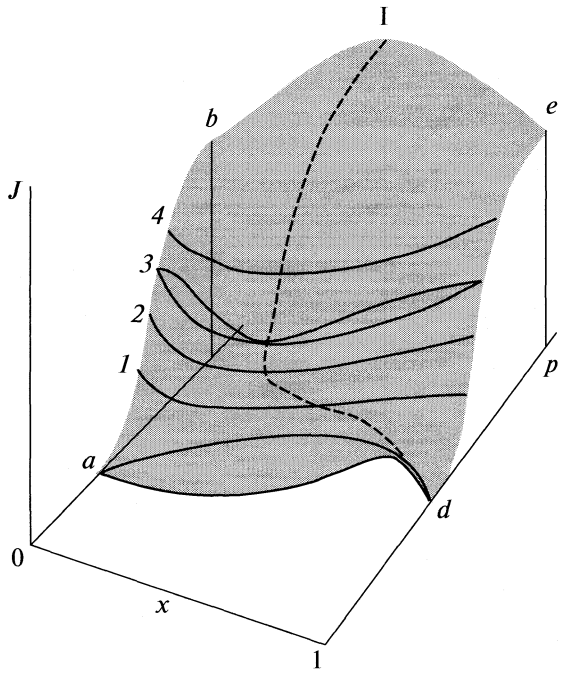


Рис. 6. Поверхность скоростей зародышеобразования (схематично) для системы этанол–вода при постоянной температуре нуклеации [6]; $\lg J = 0$ (*1*), 4 (*2*), 7 (*3*), 10 (*4*); I – линия азеотропов.

Эмпирические поверхности скоростей нуклеации

На рис. 6 схематично приведена поверхность скоростей зародышеобразования в пересыщенном бинарном паре этанол–вода, построенная по эмпирическим данным о скоростях нуклеации [6]. Диаграммы динамических равновесий фаз, введенные авторами работы [6], представляют собой сечения эмпирических поверхностей скорости зародышеобразования при фиксированных скорости нуклеации. Последовательность динамических диаграмм не характеризует термодинамическое равновесие фаз, но иллюстрирует трансформацию исходных диаграмм фазовых равновесий в области метастабильных состояний исходной фазы. Данные различных авторов в [6] приведены к одной температуре нуклеации. Из рисунка обнаруживается, что выпуклость вверх по давлению на диаграмме равновесий фаз трансформируется в диаграмму динамических равновесий с выпуклостью вниз уже при малых скоростях нуклеации. Рост скорости зародышеобразования приводит к увеличению отрицательного отклонения динамических диаграмм. Можно предполагать, что эта тенденция сохранится до условий спинодального распада.

На рис. 6 видно, что азеотропная точка сдвигается с ростом скорости зародышеобразования к значению мольной доли, равному 0.5. Аналогичная тенденция наблюдается для систем с ограниченной растворимостью компонентов [6], где эвтектическая точка также смещается к значению 0.5. Такой тренд позволяет предполагать возрастающую эквивалентность компонентов раствора с увеличением отклонения системы от равновесия. Общеизвестно, что для статических фазовых диаграмм бинарных систем увеличение межмолекулярного взаимодействия приводит к увеличению отрицательного отклонения системы от идеального раствора. Можно предполагать, что по этой же причине общее давление пара меньше аддитивной величины в нашем рассмотрении эмпирических данных по скорости нуклеации.

Моделирование изоскоростей нуклеации бинарных систем не вызывает особых трудностей. При расчете фазовых диаграмм бинарной системы в рамках одножидкостной модели в уравнении состояния (например, Ван-дер-Ваальса) вводится подгоночный параметр бинарного взаимодействия, определяющий межмолекулярное притяжение молекул различных компонентов [7–9]. Изоскорости нуклеации пара или динамические фазовые диаграммы можно интерпретировать как диаграммы, определяемые значениями параметра бинарного взаимодействия. Для метастабильного состояния граница устойчивости однородности фазы задается условием обращения в нуль упругости $(\partial P/\partial V)$ пара на изотерме состояния, т.е. спинодалью. В работе [5] показана эволюция фазовых диаграмм, связанная с увеличением параметра бинарного взаимодействия. Рост параметра приводит к уменьшению общего давления в системе, т.е. поведение динамических фазовых диаграмм, аналогично поведению обычных фазовых диаграмм, вызванного увеличением межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, можно сделать вывод что, полуэмпирический подход, дает качественно правильное представление о метастабильных состояниях систем. Данный подход является универсальным и подходит для получения представления о топологии областей метастабильных состояний любых бинарных систем. Отметим, что полные области существования метастабильных систем могут быть получены в настоящее время преимущественно полуэмпирическими методами. Эмпирические подходы позволяют охватить область параметров на несколько порядков меньше необходимого объема измерений, а теоретические подходы еще развиты недостаточно. Очевидно, что развитие углубленных подходов к полуэмпирическим построениям областей существования метастабильных состояний можно ожидать уже в недалеком будущем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 07-03-00587-а и 07-08-13529-офи_ц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anisimova L.M., Hopke P.K., Terry J.J.* // Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 9852.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. М.: Наука, 1964. 567 с.
3. *Скрейнемакерс Ф.А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. Пер. с англ. под ред. А.Н. Заварицкого. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 214 с.
4. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
5. *Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109(22). P. 10004.
6. *Анисимов М.П., Пармон В.Н.* // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 1. С. 57.
7. *Anisimov M.P., Shandakov S., Pinaev V.A. et al.* // 15th International Conference Rolla, Missoury. NY, 2000. P. 315.
8. *Ушенин И.Ю., Байдаков В.Г.* Метастабильные состояния и граница устойчивости бинарных растворов. Термодинамика и кинетика фазовых переходов: Сб. науч. трудов. Екатеринбург: Наука. Урал. отд-ние, 1992. 57 с.
9. *Пригожин И.* От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках . Пер. с англ. под ред. Ю.Л. Климонтовича. М.: Наука, 1985. 327 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 434–438

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ НАТРИЯ–ВОДА–ДИЭТИЛАМИН

© 2010 г. К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов, В. Ф. Курский

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Поступила в редакцию.12.03.2009 г.

Визуально-политермическим методом в интервале 10–150°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия–вода–диэтиламин, где пограничная двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). Установлено, что введение в систему вода–диэтиламин нитрата натрия приводит к значительному понижению ее НКТР (от 146.1 до 22.9°C) и уменьшению взаимной растворимости компонентов. Рассчитаны коэффициенты распределения диэтиламина между водной и органической фазами монотектического равновесия при различных температурах. Показано, что эффект высаливания диэтиламина из водных растворов нитратом натрия усиливается с повышением температуры. Сделан вывод, что построенные изотермы фазовых состояний системы подтвердили обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием. Сравнены результаты высаливающего действия нитратов натрия, калия и цезия на двойную систему вода–диэтиламин.

Настоящая работа продолжает исследования [1–3] влияния соли и температуры на равновесие жидкость–жидкость в тройных системах соль–бинарный растворитель, где пограничная двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). Установлено, что введение нитратов калия и цезия в систему вода–диэтиламин [1, 2] и нитрата калия в систему вода–метилдиэтиламин [3] приводит к понижению НКТР этих двойных систем и уменьшению взаимной растворимости, т.е. соли обладают высаливающим действием. Выявлены закономерности изменения топологической структуры диаграмм растворимости изученных тройных систем с температурой, подтвердившие разработанную нами обобщенную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием [4].

Данная работа посвящена политермическому исследованию фазовых равновесий и критических явлений в ранее не изучавшейся тройной системе нитрат натрия–вода–диэтиламин. Цель работы – выявить влияние соли, обладающей меньшим по сравнению с нитратами калия и цезия размером катиона, на критические параметры системы вода–диэтиламин и подтвердить указанную схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы $NaNO_3$–H_2O–$(C_2H_5)_2NH$ изучали визуально-политермическим методом [5] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур 10–150°C. Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [6]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью ±0.1 K и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными ртутными термометрами. Методики эксперимента и подготовки к работе воды и диэтиламина изложены в [1, 7]. Нитрат натрия квалификации "ч.д.а." (Реахим, содержание основного вещества 99.8 мас. %) готовили аналогично нитрату цезия [7].

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу $NaNO_3$. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы описана в [7]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ±0.5–1.0%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав изучаемой тройной системы $NaNO_3$–H_2O–$(C_2H_5)_2NH$ входят три двойные системы. В системе H_2O–$(C_2H_5)_2NH$ осуществляется расслаивание с НКТР, равной 146.1°C [1]. Диаграмма растворимости системы $NaNO_3$–H_2O характеризуется эвтектическим равновесием при –17.4°C, твердыми фазами которого являются лед и нитрат натрия [8]. Эта соль хорошо растворима в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [9]. Количественных данных по растворимости $NaNO_3$ в диэтиламине не обнаружено; проведенное нами исследование показало, что нитрат натрия в нем практически не растворим.

В системе $NaNO_3$–H_2O–$(C_2H_5)_2NH$ политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по 13 сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I–IX характеризовались переменным содержанием нитрата натрия и постоянным соотношением масс диэтиламина и воды: 8 : 92 (I), 16 : 84 (II), 24 : 76 (III), 35 : 65 (IV), 46 : 54 (V), 57 : 43 (VI), 70 : 30 (VII), 82 : 18 (VIII), 91 : 9 (IX). Смеси компонентов по сечениям X–XIII характеризовались переменным содержанием диэтиламина и постоянным соотношением масс соли и воды: 35 : 65 (X), 47.5 : 52.5 (XI), 53 : 47 (XII), 74 : 26 (XIII). Для всех сечений построены политермы фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Изучение смесей компонентов сечения XIII показало, что при 22.9°C в системе осуществляется трехфазное нонвариантное равновесие двух идентичных жидких фаз в критическом состоянии с кристаллами соли. На диаграмме растворимости тройной системы этому нонвариантному равновесию отвечает критическая нода монотектического состояния [4]. Температура образования критической ноды монотектики и является температурой начала расслаивания в системе.

Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в интервале 22.9–146.1°C. С этой целью исследовали смеси компонентов четырех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс диэтиламина и воды. На рис. 1 представлены зависимости содержания нитрата натрия и диэтиламина в критических растворах от температуры. Критические кривые начинаются при 146.1°C в точке *K*, отвечающей составу критического раствора двойной системы H_2O–$(C_2H_5)_2NH$, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (22.9°C) в критической конечной точке, соответствующей составу жидкой фазы критической ноды *KS* (*S* – твердая фаза, отвечающая нитрату натрия). С повышением температуры содержание $NaNO_3$ в критическом растворе уменьшается и при 146.1°C равно нулю, а содержание диэтиламина увеличивается.

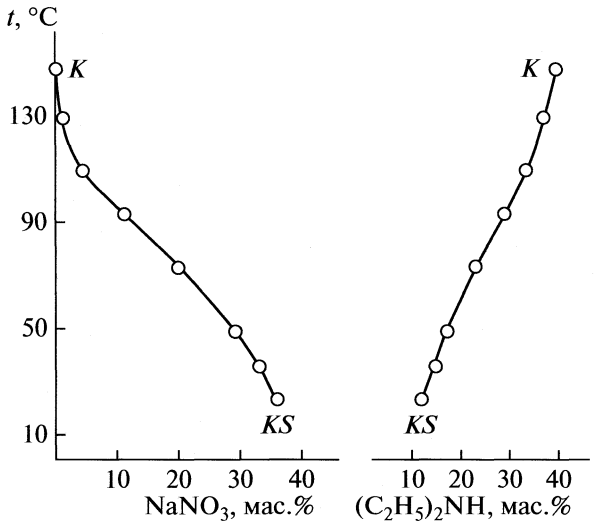


Рис. 1. Зависимости содержания нитрата натрия и диэтиламина в критических растворах от температуры в системе нитрат натрия–вода–диэтиламин.

Известно, что нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [10, 11]. Из рис. 1 видно, что введение нитрата натрия в смесь критического состава двойной системы вода–диэтиламин приводит к значительному понижению ее НКТР – от 146.1 до 22.9°C. Нитрат калия понижает НКТР этой двойной системы до 48.1°C [1], а нитрат цезия – до 69.3°C [2]. Очевидно, большее понижение НКТР нитратом натрия обусловлено меньшей величиной кристаллографического радиуса катиона [12] и, следовательно, большей степенью его гидратации. Таким образом, соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, понижают НКТР двойных систем и обладают высаливающим действием. Причем введение соли с меньшим радиусом катиона при одинаковом анионе в двойную систему приводит к большему понижению ее НКТР.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые (рис. 1) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2 изображены изотермы фазовых состояний при семи температурах, позволившие выявить топологическую

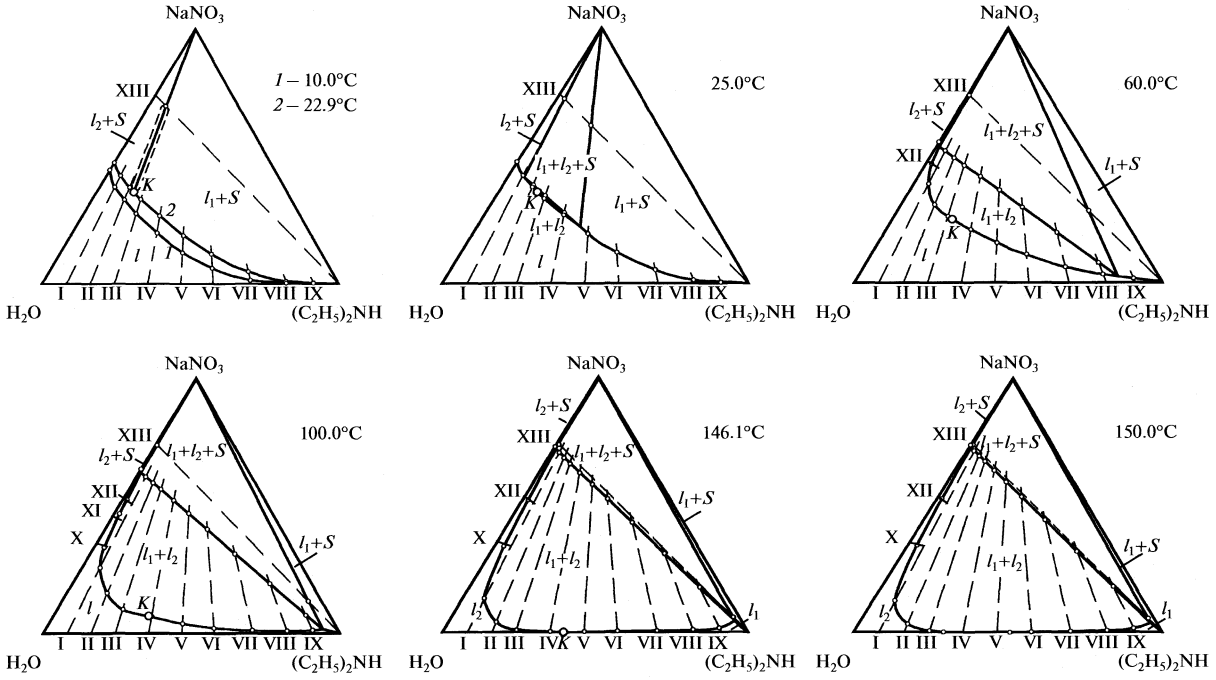


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас. %) системы нитрат натрия–вода–диэтиламин при различных температурах.

трансформацию фазовой диаграммы тройной системы. Результаты определения растворимости компонентов приведены в табл. 1. В интервале 10.0–22.9°C фазовая диаграмма системы (рис. 2) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния l и насыщенных растворов $l + S$. При 22.9°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. В критической конечной точке K две жидкие фазы l_1 (органическая) и l_2 (водная) идентичны по составу и свойствам. Состав критической жидкой фазы K определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 22.9°C.

С повышением температуры происходит распад критического раствора, и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 25.0°C (рис. 2) располагается треугольник монотектического равновесия $l_1 + l_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $l_1 + S$ и $l_2 + S$ и узким полем расслоения $l_1 + l_2$ с критической точкой K. В интервале 22.9–146.1°C изотермы фазовых состояний системы аналогичны (см. изотермы при 60.0 и 100.0°C). Но с повышением температуры размер поля монотектического состояния сначала увеличивается, затем уменьшается, а размеры полей насыщенных растворов уменьшаются. Размер поля расслоения с повышением температуры увеличивается; при этом оно приближается к стороне концентрационного треугольника H_2O–$(C_2H_5)_2NH$ и при 146.1°C касается своей критической точкой K этой стороны в точке, отвечающей критическому составу двойной системы вода–диэтиламин (рис. 2). При температурах выше 146.1°C диаграмма растворимости тройной системы характеризуется высаливанием двойной гетерогенной системы H_2O–$(C_2H_5)_2NH$ (изотерма при 150.0°C).

Коэффициенты распределения K_p диэтиламина, рассчитанные как отношение концентраций диэтиламина в органической и водной фазах монотектического равновесия при различных температурах, приведены в табл. 2. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания диэтиламина из водных растворов нитратом натрия. Очевидно, это связано с разрушением гидратов диэтиламина [13] и значительным увеличением концентрации $NaNO_3$ в водной фазе. Увеличение коэффициента распределения диэтиламина с возрастанием температуры отмечалось и в системах с нитратами калия и цезия [1, 2].

Сравнительный анализ результатов политермического исследования фазовых равновесий и критических явлений в системах нитрат щелочного металла (Na, K, Cs)–вода–диэтиламин выявил аналогию в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры и полностью подтвердил обобщенную

Таблица 1. Растворимость компонентов тройной системы нитрат натрия(I)–вода(II)–диэтиламин(III) (состав насыщенного раствора, мас. %)

I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10.0°C						90.0°C					
44.6	55.4	0.0	11.8	47.6	40.6	62.1	37.9	0.0	11.0	57.8	31.2
37.5	57.5	5.0	6.0	40.4	53.6	52.2	46.2	1.6	7.2	50.1	42.7
33.0	56.3	10.7	1.3	29.6	69.1	33.6	62.4	4.0	3.7	41.4	54.9
27.2	55.3	17.5	0.6	17.9	81.5	28.5	65.8	5.7	2.5	29.2	68.3
20.0	52.0	28.0	0.2	9.0	90.8	20.4	66.9	12.7	1.9	17.7	80.4
20.0°C						15.8	64.0	20.2	1.6	8.9	89.5
46.7	53.3	0.0	17.0	44.8	38.2	12.3*	59.3*	28.4*			
40.9	54.4	4.7	10.4	38.5	51.1	100.0°C					
36.6	53.3	10.1	3.9	28.8	67.3	64.3	35.7	0.0	7.1*	61.6*	31.3*
31.8	51.8	16.4	0.8	17.9	81.3	52.2	46.3	1.5	6.8	60.6	32.6
25.4	48.5	26.1	0.2	9.0	90.8	46.6	51.5	1.9	4.0	51.8	44.2
22.9°C						33.8	62.7	3.5	2.3	42.0	55.7
47.3	52.7	0.0	18.0	44.3	37.7	25.7	68.4	5.9	1.5	29.5	69.0
41.2	54.1	4.7	11.5	38.1	50.4	15.8	70.7	13.5	1.2	17.8	81.0
37.8	52.2	10.0	4.8	28.6	66.6	9.4	68.9	21.7	1.5	8.9	89.6
35.8*	52.0*	12.2*	1.0	17.8	81.2	120.0°C					
33.1	50.8	16.1	0.2	9.0	90.8	68.6	31.4	0.0	1.7*	63.9*	34.4*
26.6	47.7	25.7				52.2	46.3	1.5	1.2	53.4	45.4
25.0°C						33.9	62.9	3.2	0.9	42.6	56.5
47.6	52.4	0.0	18.6	44.0	37.4	18.7	74.8	6.5	0.7	29.8	69.5
41.8	53.5	4.7	12.2	37.8	50.0	8.5	76.9	14.6	0.8	17.9	81.3
37.9	52.2	9.9	5.3	28.4	66.3	3.5	73.3	23.2	1.4	8.9	89.7
35.5*	51.9*	12.6*	1.1	17.8	81.1	1.9	62.4	35.7			
33.2	50.8	16.0	0.4	9.0	90.6	146.1°C					
26.8	47.6	25.6				72.7	27.3	0.0	0.00*	60.70*	39.30*
60.0°C						52.3	46.3	1.4	0.2	53.9	45.9
54.9	45.1	0.0	20.9	51.4	27.7	33.9	63.0	3.1	0.4	42.8	56.8
46.6	51.4	2.0	14.9	46.0	39.1	13.2	79.9	6.9	0.5	29.8	69.7
38.4	56.7	4.9	10.9	38.3	50.8	3.9	80.7	15.4	0.6	17.9	81.5
30.6	58.3	11.1	7.1	27.9	65.0	0.9	75.3	23.8	1.6	8.9	89.5
26.1	56.2	17.7	3.3	17.4	79.3	0.1	64.9	35.0			
24.9*	55.3*	19.8*	1.3	8.9	89.8	150.0°C					
						73.4	26.6	0.0	0.0	71.4	28.6
						52.3	46.3	1.4	0.0	50.0	50.0
						34.0	63.0	3.0	0.2	42.9	56.9
						12.5	80.5	7.0	0.4	29.9	69.7
						3.1	81.4	15.5	0.4	17.9	81.7
						0.5	75.6	23.9	1.3	8.9	89.8

* Критическая точка растворимости.

Таблица 2. Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым $NaNO_3$ (мас. %), и коэффициенты распределения K_p диэтиламина в тройной системе нитрат натрия(I)–вода(II)–диэтиламин(III)

t, °C	I	II	III	I	II	III	K_p
	водная фаза			органическая фаза			
22.9	35.8	52.0	12.2	35.8	52.0	12.2	1.0
25.0	41.1	53.3	5.6	22.0	44.7	33.3	5.9
60.0	53.2	45.5	1.3	2.6	13.0	84.4	64.9
90.0	60.3	38.9	0.8	2.4	6.1	91.5	114.4
100.0	62.6	36.7	0.7	2.5	5.8	91.7	131.0
120.0	66.9	32.5	0.6	2.8	3.5	93.7	156.2
146.1	71.6	27.9	0.5	3.6	2.4	94.0	188.0
150.0	72.4	27.1	0.5	3.7	2.0	94.3	188.6

схему топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 421.
2. *Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г.* // Там же. 2008. Т. 82. № 12. С. 2260.
3. *Курский В.Ф., Ильин К.К., Черкасов Д.Г.* // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 25.
4. *Ильин К.К.* Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов: Сарат. ун-т, 2000. 48 с.
5. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
6. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция: Пер. с англ. под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
7. *Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 146.
8. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
9. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. В.В. Кафарова. Т. 1. Кн. 1. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
10. *Moolel M., Schneider H.* // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). 1971. B. 74. № 3–6. S. 237.
11. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов: Пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. М.: Мир, 1979. 712 с.
12. Химическая энциклопедия / Ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т. 1–5.
13. *Николаев А.В., Яковлев И.И.* Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 191 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 439–446

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.515:547.21.024

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ РАСПАД ОЛЕФИНОВ: КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ГЕОМЕТРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

© 2010 г. Т. С. Покидова, Е. Т. Денисов, А. Ф. Шестаков

Российская академия наук, Институт проблем химической физики Черноголовка Московской области

E-mail: det@icp.ac.ru

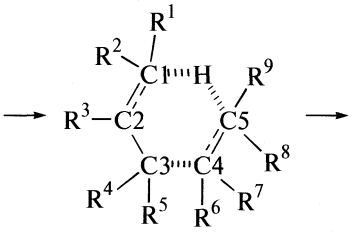
Поступила в редакцию 28.01.2009 г.

Экспериментальные данные по молекулярному распаду олефинов (пент-1-енов) различного строения на два олефина в газовой фазе проанализированы с использованием метода пересекающихся парабол. Для 18 реакций вычислены энтальпии и кинетические параметры, характеризующие такой распад. Установлено, что распад олефинов, представляющий собой двухцентровую концертную реакцию, характеризуется очень высоким классическим потенциальным барьером термонейтральной реакции (197.4 кДж/моль). В рамках метода пересекающихся парабол вычислены кинетические параметры (энергия активации и константа скорости) 15 обратных реакций образования олефинов из двух алкенов. Обсуждены факторы, влияющие на энергию активации реакций распада и образования олефинов. Проведен квантово-химический расчет энергии и геометрии переходного состояния для шести реакций распада олефинов.

Распад органических соединений при высоких температурах протекает либо цепным путем с участием свободных радикалов, либо через распад одной молекулы на две или несколько молекул [1, 2]. В наших предыдущих работах мы проанализировали распад различных радикалов [3–6], а также молекулярный распад спиртов [7], ненасыщенных кислот [8], простых и сложных эфиров [9, 10], используя метод пересекающихся парабол (МПП) [11–13], и определили факторы, которые влияют на энергию активации такого распада. Настоящая работа посвящена анализу экспериментальных данных по кинетике распада олефинов (пент-1-енов) различного строения, который протекает мономолекулярно, не сопровождается образованием свободных радикалов и не ускоряется стенкой реакционного сосуда [2]. Этот анализ выполнен также в рамках МПП [11–13].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Распад олефинов (пент-1-енов различного строения) в газовой фазе при $T \geq 650$ K проходит мономолекулярно путем согласованной перегруппировки связей через шестичленное переходное состояние (ПС) [2]:



(ПС)

$$R^1R^2HCCR^3{=}CR^4R^5 + CR^6R^7{=}CR^8R^9$$

(a)

В результате такого распада в ПС происходят следующие изменения: рвутся связи C5–H и C3–C4, образуется связь C1–H, π-связь C1–C2 перемещается и образуется двойная связь C2=C3, а также образуеся π-связь C4–C5. В рамках МПП, как было показано ранее [14], ПС можно рассматривать как пересечение потенциальных кривых, описывающих валентное колебание любой пары изменяющихся связей. Мы рассматривали данную реакцию распада как результат пересечения потенциальных параболических кривых двух связей: разрывающейся C5–H-связи и образующейся C1–H-связи.

Реакция молекулярного распада олефинов характеризуется в рамках МПП следующими параметрами [10, 11]:

1) классической энтальпией (ΔH_e), которая связана с энтальпией реакции (ΔH) соотношением: $\Delta H_e = \Delta H + \Delta\Delta H_e$, в случае распада олефинов $\Delta\Delta H_e = 0.5hN_A(\nu_{C-H} - \nu_{C-H}) = 0$, так как частоты

валентных колебаний рвущейся и образующейся связей одинаковы, следовательно, $\Delta H_e = \Delta H$; h и N_A – постоянная Планка и число Авогадро соответственно;

2) классическим потенциальным барьером реакции E_e, который, кроме энергии активации, включает энергию нулевого колебания рвущейся связи, среднюю кинетическую энергию движения атома Н и связан с энергией активации E соотношением: $E_e = E + \Delta E_e$, $\Delta E_e = 0.5hN_A\nu_{C-H} - 0.5RT$, где R – газовая постоянная, T – температура в К;

3) расстоянием r_e, которое разделяет минимумы двух пересекающихся парабол и характеризует удлинение реагирующих связей в ПС;

4) параметром b ($2b^2$ – силовая постоянная рвущейся связи), параметром b_f ($2b_f^2$ – силовая постоянная образующейся связи), и коэффициентом $\alpha = b/b_f$, для распада олефинов $b = b_f$ и коэффициент $\alpha = 1$;

5) экспериментальной энергией активации $E_{эксп}$, которую определяли по уравнению Аррениуса: $E_{эксп} = RT\ln(nA/k)$, где A – эмпирический предэкспоненциальный множитель, постоянный для реакций одного класса, k – эмпирическая константа скорости реакции, n – число эквиреакционно способных С–Н-связей, участвующих в реакции.

Распад олефина представляет собой реакцию с согласованным разрывом одних и образованием других связей. В таких реакциях предэкспоненциальный множитель A в аррениусовском выражении для константы скорости реакции зависит от энергии активации распада E и числа одновременно разрываемых связей (m). Согласно осцилляционной модели согласованного распада, эта зависимость описывается формулой [15]:

$$A = A_0(m/2^{(m-1)})(mRT/\pi E)^{(m-1)/2}. \quad (1)$$

Рассматриваемые реакции представляют собой пример концертной двухцентровой реакции, где одновременно рвутся две связи (С–Н и С–С). Уравнение для константы скорости распада олефина (согласованный распад с участием двух связей, $m = 2$) приобретает следующий вид:

$$k = A_0(2RT/\pi E)^{1/2}\exp(-E/RT). \quad (2)$$

Поскольку в этой формуле от T зависит и предэкспоненциальный множитель, то с экспериментальной энергией активации $E_{эксп} = RT^2d\ln k/dT$ энергия активации распада E связана следующим соотношением:

$$E = E_{эксп} - 0.5RT, \quad (3)$$

($\ln k = \text{const} + (1/2)\ln T - E/RT$, тогда $E_{эксп} = RT^2d\ln k/dT = RT^2(0.5T^{-1} + E/RT^2) = 0.5RT + E$, откуда получаем уравнение (3)).

Перечисленные выше параметры в МПП связаны следующим соотношением [10, 11]:

$$br_e = \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}. \quad (4)$$

Параметр br_e характеризует классический потенциальный барьер термонейтральной реакции E_{e0} для класса реакций с $\alpha = 1$, $r_e = \text{const}$ и $b = \text{const}$ [11]:

$$E_{e0} = (br_e)^2/(1 + \alpha)^2 = 0.25(br_e)^2. \quad (5)$$

Если параметр br_e известен, то для каждой индивидуальной реакции этого класса можно вычислить энергию активации по формуле [12]:

$$E_e = (br_e/2 + \Delta H_e/2br_e)^2, \quad (6)$$

Это уравнение справедливо, если для рассматриваемой реакции соблюдается условие: $\Delta H_{e\,min} < \Delta H_e < \Delta H_{e\,max}$. Значения $\Delta H_{e\,max}$ и $\Delta H_{e\,min}$ для реакций распада олефинов вычисляются по формулам [12]:

$$\Delta H_{e\,max} = (br_e)^2 - 2br_e(0.5hN_A\nu_{C-H})^{1/2}, \quad (7)$$

$$\Delta H_{e\,min} = -(br_e)^2 + 2br_e(0.5hN_A\nu_{C-H})^{1/2}. \quad (8)$$

Последовательность расчета кинетических параметров для реакций распада олефинов различного строения была следующей. Энтальпия реакции распада олефинов (ΔH) находилась как разность между энтальпиями образования продуктов реакции и исходного олефина при соответствующей температуре. Значения энтальпий взяты из [16–17], для некоторых соединений – вычислены с использованием энтальпийных инкрементов [16–18].

Экспериментальную энергию активации $E_{эксп}$ распада олефинов вычисляли по формуле Аррениуса, используя предэкспоненциальный множитель распада олефинов в газовой фазе: $A_1 = 1.0 \times 10^{12}$ с$^{-1}$ (получен как усредненное значение из экспериментальных значений A в расчете на одну реагирующую связь), и величин констант скорости k, найденных в эксперименте [19–21]. По формуле (3) вычисляли E. Используя вычисленные значения E, по формуле (2) находили A_0. Таким образом, вычисляли все кинетические параметры реакции. Далее по формуле (4) рассчитывали параметр br_e для реакций распада олефинов. При этом использовали следующие вычисленные по спектральным данным значения параметров: $\alpha = 1$, $b = 37.47 \times 10^{10}$(кДж/моль)$^{1/2}$ м$^{-1}$ и $0.5hN_A\nu = 17.4$ кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распад олефинов. Молекулярный распад олефинов (пент-1-енов) изучен на примере трех олефинов

Таблица 1. Кинетические ($k_{эксп}$, E, br_e) и термодинамические (ΔH) параметры реакций распада алкенов ($\alpha = 1$, $A = 1.0 \times 10^{12}$ с$^{-1}$)

Реакция	ΔH	T	$k_{эксп}$	$E_{эксп}$	E	br_e	$A_0 \times 10^{-12}$	Литература
	кДж/моль	K	с$^{-1}$	кДж/моль		(кДж/моль)$^{1/2}$	с$^{-1}$	
1	87.7	1000–1200	12.67 (1100 K)	239.5	234.9	28.38	3.83	[19]
2	82.3	673–753	2.97×10^{-5} (710 K)	237.6	234.7	28.13	4.82	[20]
3	61.0	996–1080	16.48 (1040 K)	220.7	216.4	27.78	3.82	[21]

[19–21]: 1) CH_2=CHPr → CH_2=CH_2 + + MeCH=CH_2, 2) CH_2=$CHCH_2CMe_3$ → → CMe_2=CH_2 + MeCH=CH_2, 3) CH_2=$CMeCH_2CHMeEt$ → CMe_2=CH_2 + + MeCH=CHMe (см. табл. 1). Используя приведенные в табл. 1 экспериментальные данные, рассчитали значения $E_{эксп}$, E, ΔH и br_e для распада олефинов в газовой фазе. Как видно из табл. 1, молекулярный распад олефинов на два алкена является процессом эндотермичным ($\Delta H > 0$, диапазон изменения ΔH от 61.0 до 87.7 кДж/моль) и протекает с очень высокой энергией активации, которая варьирует в диапазоне от 216.4 до 234.9 кДж/моль. Значение параметра $br_e = 28.10 \pm 0.25$ (кДж/моль)$^{1/2}$ в пределах ошибки постоянно для всех приведенных выше реакций (см. табл.1), что позволяет отнести их к одному классу. Значение энергии классического потенциального барьера термонейтральной реакции E_{e0} = 197.4 кДж/моль. Видно, что даже в термонейтральных условиях ($\Delta H_e = 0$) реакция распада олефинов протекает с очень высоким классическим потенциальным барьером, что является характерным для реакций согласованного распада [9, 10]. Предэкспоненциальный множитель реакции согласованного распада $A_0 =$ $= 3.83 \times 10^{12}$ с$^{-1}$ (см. табл. 1) был рассчитан по уравнению (2).

Сопоставление с опытом. Вычисленный по экспериментальным данным параметр br_e был использован нами для расчета энергий активации E_e (уравнение (6)), далее E и констант скорости k (1100 K) (уравнение (2)) для ряда индивидуальных реакций, принадлежащих к данному классу: 1–3 (см. ранее), 4) CH_2=CHBu → CH_3CH=CH_2 + + MeCH=CH_2, 5) CH_2=CMePr → CH_2=CH_2 + + Me_2C=CH_2, 6) CH_2=CHCHMeEt → CH_2=CH_2 + + MeCH=CHMe(*цис*), 7) CH_2=CHCHMeEt → → CH_2=CH_2 + MeCH=CHMe(*транс*), 8) MeCH=CHPr → CH_2=CH_2 + EtCH=CH_2, 9) Me_2C=CHPr → CH_2=CH_2 + Me_2CHCH=CH_2, 10) Me_2C=CMePr → CH_2=CH_2 + + CH_2=$CMeCHMe_2$, 11) CH_2=$CHCH_2CHMe_2$ → → MeCH=CH_2 + MeCH=CH_2, 12) MeCH=CH-Bu → MeCH=CH_2 + EtC=CH_2, 13) MeCH=$CHCH_2CHMe_2$ → MeCH=CH_2 + + EtCH=CH_2, 14) Me_2C=CMeBu → MeCH=CH_2 + CH_2=$CMeCHMe_2$, 15) CH_2=$CMeCH_2CMe_3$ → → Me_2C=CH_2 + Me_2C=CH_2, (см.табл. 2).

Для реакций, представленных в табл. 2, предэкспоненциальный множитель $A_0 = 3.83 \times 10^{12}$ с$^{-1}$ (см. выше). Как видно из табл. 2, наряду с описанными в литературе реакциями рассчитывались кинетические параметры и для неизученных ранее реакций распада олефинов. Сопоставление полученных результатов с опытом показало, что среднее значение $\Delta E = |E_{расчет} - E_{опыт}| = 0.4$–$8.5$ кДж/моль (см. табл. 1

Таблица 2. Термодинамические (ΔH) и кинетические параметры (k, E) реакций распада алкенов, рассчитанные по методу МПП ($\alpha = 1$, $\Delta E_e = 12.8$ кДж/моль, $A_0 =$ $= 3.83 \times 10^{12}$ с$^{-1}$, $T = 1100$ K, $br_e = 28.10$ (кДж/моль)$^{1/2}$)

Реакция	ΔH (1100 K)	E	k (1100 K)
	кДж/моль		с$^{-1}$
1	87.7	230.9	19.8
2	82.3	226.2 (710K)	1.01×10^{-4} (710 K)
3	61.0	216.0 (1040 K)	16.7 (1040 K)
4	74.5	223.6	29.9
5	81.0	227.2	29.9
6	75.6	224.2	41.8
7	74.4	223.5	45.2
8	101.6	238.6	5.6
9	98.6	237.0	10.0
10	90.2	232.3	16.9
11	80.3	226.8	62.5
12	85.6	229.7	15.1
13	94.0	234.4	26.8
14	78.8	226.0	22.7
15	67.7	219.9	202.5

Примечание. Значение $|\Delta E|$ для реакций 1, 2 и 3 равно 4.0, 8.5 и 0.4 кДж/моль соответственно.

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические энтальпия (ΔH) и энергия активации (E) реакций распада олефинов ($T = 298$ K), кДж/моль

Реакция	ΔH	E	ΔH	E	ΔH	E
	I		II		III	
1	93.4	232.4	93.7	236.2	70.2	214.5
4	81.8	226.0	84.4	232.0	54.9	213.5
5	94.8	233.2	90.1	228.6	62.6	208.8
6	93.8	232.6	94.5	237.7	61.3	216.1
7	93.8	232.6	89.7	230.4	55.6	203.8
11	90.2	230.6	94.7	240.1	58.6	214.7

Обозначения: I – МПП, II – CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G*, III – B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-31G*.

Таблица 4. Термодинамические (ΔH) и кинетические параметры (k, E) реакций образования алкенов, рассчитанные по методу МПП, $A_{0b} = 6.4 \times 10^5$ л/(моль с), $T = 1100$ K

Реакция	$-\Delta H$	E	$k(1100\text{K}) \times 10^2$
	кДж/моль		л/(моль с)
$CH_2{=}CH_2 + MeCH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CHPr$	87.7	143.2	6.1
$MeCH{=}CH_2 + Me_2C{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CMe_3$	82.3	143.9 (710 K)	5.7
$Me_2C{=}CH_2 + MeCH{=}CHMe \longrightarrow CH_2{=}CMeCH_2CHMeEt$	61.0	155.3 (1040 K)	1.1
$CH_2{=}CH_2 + Me_2C{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CMePr$	81.0	146.2	8.7
$CH_2{=}CH_2 + MeCH{=}CHMe \longrightarrow CH_2{=}CHCHMeEt$ (*цис*)	75.6	148.6	3.3
$CH_2{=}CH_2 + MeCH{=}CHMe \longrightarrow CH_2{=}CHCHMeEt$ (*транс*)	74.4	149.1	3.1
$CH_2{=}CH_2 + EtCH{=}CH_2 \longrightarrow MeCH{=}CHPr$	101.6	137.0	8.2
$CH_2{=}CH_2 + Me_2CHCH{=}CH_2 \longrightarrow Me_2C{=}CHPr$	98.6	138.4	3.5
$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CMeCHMe_2 \longrightarrow Me_2C{=}CMePr$	90.2	142.1	2.3
$MeCH{=}CH_2 + MeCH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CHMe_2$	80.3	146.5	4.2
$MeCH{=}CH_2 + MeCH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CHBu$	74.5	149.1	3.1
$MeCH{=}CH_2 + EtC{=}CH_2 \longrightarrow MeCH{=}CHBu$	85.6	144.1	3.7
$MeCH{=}CH_2 + EtCH{=}CH_2 \longrightarrow MeCH{=}CHCH_2CHMe_2$	94.0	140.4	5.6
$MeCH{=}CH_2 + CH_2{=}CMeCHMe_2 \longrightarrow Me_2C{=}CMeBu$	78.8	147.2	1.3
$Me_2C{=}CH_2 + Me_2C{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CMeCH_2CMe_3$	67.7	152.2	4.5

и 2), т.е. имеет место достаточно хорошее согласие расчета с опытом.

Факторы, влияющие на активационный барьер распада олефинов. Ранее в рамках анализа МПП было показано, что высокий классический потенциальный барьер термонейтральной реакции молекулярного распада сложных и простых эфиров (более 190 кДж/моль) обусловлен тем, что в ПС синхронно реализуются *два реакционных центра*, что требует значительной концентрации энергии на каждом из них [9, 10]. Молекулярный распад олефинов, как показано выше, также характеризуется высоким значением потенциального барьера термонейтральной реакциии (197.4 кДж/моль). При распаде олефинов в ПС реакции также реализуются *два реакционных центра*: 1) C...H...C, где атом H отрывается от атома C5 и присоединяется к атому C1; 2) C...C, где разрывается связь C3–C4. На примере распада эфиров показано, что классический потенциальный барьер термонейтральной двухцентровой реакции близок к сумме энергий таких барьеров реакций отрыва H и разрыва C–C связи: $E_{e0} \approx E_{e0}$ (отрыв H) + E_{e0} (разрыв C–C связи). Такое же соотношение мы наблюдаем и в рассматриваемых реакциях. Действительно, реакции отрыва H от C–H-связи алкильными радикалами протекают с E_{e0} = 74.8 кДж/моль [12], а барьер E_{e0} (разрыв C–C-связи) = E_{e0} (присоединение $R^{\bullet}$ + C=C) = = 113.2 кДж/моль [22]. В сумме E_{e0} (отрыв H) + E_{e0}

(разрыв С–С-связи) = 188.0 кДж/моль, что отличается от E_{e0} согласованного распада всего на 9.4 кДж/моль.

Влияние энтальпии. Как видно из данных табл. 1 и 2, в пределах данного класса реакций чем выше энтальпия реакции, тем выше энергия активации распада олефина, но при этом отношение $(E_e - E_{e0})/\Delta H_e \approx 0.5$ для всех реакций. Этот вывод следует и из уравнений (4) и (5), которые после преобразования приобретают вид:

$$(E_e - E_{e0})/\Delta H_e = 0.5 + \Delta H_e/4br_e^2. \quad (9)$$

В нашем случае, при $br_e = 28.10$ (кДж/моль)$^{1/2}$ и соответствующих значениях ΔH_e (см. табл. 2) величина отношения $\Delta H_e/4br_e^2$ варьирует в пределах всего от 0.02 до 0.03, поэтому ею можно пренебречь, отсюда $(E_e - E_{e0})/\Delta H_e \approx 0.5$.

Квантово-химический расчет. Для квантово-химического исследования были выбраны следующие реакции молекулярного распада олефинов: 1, 4, 5, 6, 7 и 11 (см. выше). Геометрия стационарных точек на поверхности потенциальной энергии системы находилась в результате оптимизации гибридным методом функционала плотности B3LYP с использованием базиса 6-31G*. Полученные геометрические параметры использовались для расчета энергии системы методами B3LYP или CCSD(T) с использованием 6-311++G** базиса и учетом энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении на уровне B3LYP/6-31G*. Как показало предыдущее исследование родственной реакции распада виниловых эфиров [10], подход CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* дает незначительные различия в энтальпиях и энергиях активации, а также в геометрических параметрах по сравнению с более точным и гораздо более трудоемким подходом CCSD(T)/6-311++G**//CCD/6-311++G**.

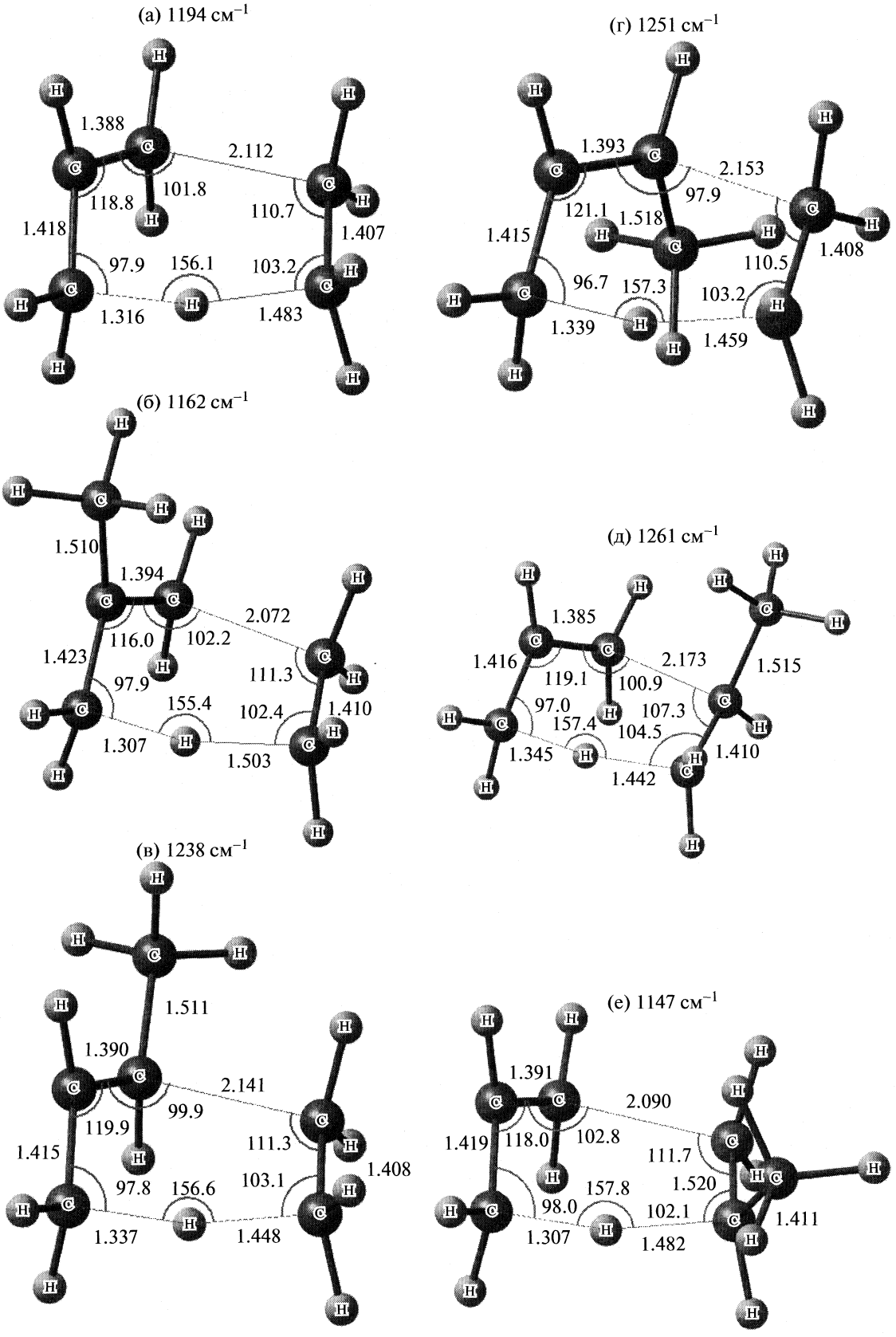
Для всех расчетов использовалась программа GAUSSIAN 03 [23]. Стандартная энтальпия реакции и энергия активации с учетом тепловых поправок находились из статистических сумм в модели гармонический осциллятор – жесткий ротатор. Геометрия ПС и профили поверхности потенциальной энергии для различных подходов не сильно отличались между собой. Полученные энергетические характеристики реакций сопоставлены с данными параболической модели в табл. 3.

Все рассмотренные реакции эндотермичны и ПС для них имеют поздний характер по отношению к разрыву С–С-связи. В то же время фрагмент Н..С..Н циклического шестичленного ПС почти симметричен (см. рисунок) как и в рассмотренном ранее случае распада виниловых эфиров [10]. Единственное отличие состоит в характере асимметрии Н..С..Н-группировки: атом водорода в ПС распада олефина находится на большем расстоянии от атома С образующегося этилена (или пропилена). Колебание с мнимой частотой в ПС находится в интервале 1147–1251 см$^{-1}$ и соответствует небольшой эффективной массе (~1.5). Это указывает, что прохождение через потенциальный барьер связано, в основном, с движением именно атома водорода от метильной к метиленовой группе. Как показывает анализ координаты реакции распада виниловых эфиров [10], разрыв С–О-связи происходит на предварительном этапе в области подъема потенциальной кривой. Аналогичную ситуацию можно ожидать и для разрыва С–С-связи в случае распада олефинов. Поэтому в методе МПП следует использовать пересечение парабол, связанных с рвущимися и образующимися связями С–Н.

Геометрия переходных состояний для распада пентена-1 и его различных метильных производного очень схожа. Можно отметить что сумма соответствующих С–Н расстояний в ПС почти постоянна и меняется в меньшей степени, чем С–Н-расстояния по отдельности. Еще менее меняются длины образующихся двойных связей в ПС для всех систем. Наибольшие вариации (до 0.1 Å) наблюдаются для длины разрывающейся С–С-связи (см. рисунок 1). Данные квантово-химического расчета CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-31G* и МПП хорошо согласуются друг с другом: средние различия в ΔH, E составляют 3 и 6 кДж/моль соответственно.

В методе пересекающихся парабол имеется монотонное возрастание энергии активации по мере роста энтальпии реакции. Для результатов теоретического расчета такая тенденция также в целом имеется. Однако, при сопоставлении конкретных пар олефинов, не всегда увеличение энтальпии реакции сопровождается увеличением энергии активации. В основном эту тенденцию нарушает реакция распада гексена-1. Только в этом случае, по-видимому, происходит наиболее сильное возмущение реакционного С...Н...С центра, так как метильная группа оказывается присоединенной непосредственно к атому углерода, от которого отрывается атом Н.

Реакция образования олефинов из двух алкенов. Реакциями, обратными по отношению к реакциям распада олефинов (**a**), являются реакции соединения двух алкенов, в результате которых образуются олефины (**b**). При этом реализуется та-



Геометрия ПС распада пентена-1 (а), 2-метилпентена-1 (б), 3-метилпентена-1 с образованием *транс*-бутена-2 (в) и *цис*-бутена-2 (г), 4-метилпентена-1 (д) и гексена-1 (е). Расстояния указаны в Å, углы в градусах. Волновые числа относятся к частотам мнимого колебания в переходном состоянии.

кое же шестичленное ПС, как и при распаде олефинов:

$$\mathbf{a} \longrightarrow \text{ПС} \longrightarrow \mathbf{b}.$$

Результаты, полученные методом МПП для реакций распада олефинов, позволяют нам рассчитать кинетические параметры для многочисленного ряда реакций образования олефинов при присоединении двух алкенов. Как показано ранее (см. табл. 2), реакции распада олефинов являются эндотермичными, следовательно, обратные реакции их образования будут экзотермичными и $\Delta H_b = -\Delta H_a$, при этом энергия активации реакции присоединения $E_b = E_a - \Delta H_a$.

Расчет констант скорости реакций образования олефинов k (1100 K) был так же, как и в случае распада олефинов, выполнен по уравнению (2), при этом предэкспоненциальный множитель $A_{0b} = 6.4 \times 10^5$ л/(моль с) для реакций образования олефинов был рассчитан из константы равновесия K реакции: $CH_2{=}CH_2 + MeCH{=}CH_2 \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow CH_2{=}CHPr$. С одной стороны, $K = \exp(\Delta S/R)\exp(-\Delta H/RT)$, а с другой, $K = k_b/k_a = (A_b/A_a)\exp[-(E_b - E_a)/RT]$ и $A_b = A_a\exp(\Delta S/R)$. При 1100 K значение $S°(CH_2{=}CH_2) = 311.2$ Дж/(моль K), $S°(MeCH{=}CH_2) = 405.0$ (Дж/моль K), $S°(CH_2{=}CHPr) = 584.4$ Дж/(моль K) [17]. Изменение энтропии в этой реакции присоединения $\Delta S° = 584.4–311.2–405.0 = -131.8$ Дж/(моль K), отсюда отношение $A_b/A_a = \exp(\Delta S/R) = 1.30 \times 10^{-7}$ л/моль и $A_b = A_a\exp(\Delta S/R) = 1.0 \times 10^{12} \times 1.3 \times 10^{-7} = 1.3 \times 10^5$ л/(моль с). Поскольку реакция присоединения – двухцентровая, то, в соответствии с [15] и уравнением (1), $A_b = A_{0b}(2RT/\pi E)^{1/2}$ и $A_{0b} = 6.4 \times 10^5$ л/(моль с). Результаты расчета энтальпий (ΔH), энергий активации (E) и констант скорости реакции образования олефинов (k, 1100 K) приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, соединение олефинов должно проходить с высокой энергией активации (диапазон изменения $E_b = 137.0–155.3$ кДж/моль). Причем меньшие энергии активации соответствуют реакциям, в которых атом водорода атакует необремененные заместителями атомы углерода алкена. Это хорошо видно на примере реакции $CH_3CH{=}CH_2 + CH_3CH{=}CH_2$. Если водород пропена атакует атом C3 другого пропена, не имеющий заместителей, то $E = 146.5$ кДж/моль, а константа скорости реакции $k = 4.2 \times 10^{-2}$ л/(моль с) (1100 K). В случае атаки по атому C2, имеющему метильный заместитель, энергия активации $E = 149.1$ кДж/моль, а константа скорости в 1.3 раза меньше, $k = 3.1 \times 10^{-2}$ л/(моль с) (1100 K).

Сравнивая константы скорости распада и образования олефинов (прямой и обратной реакций, см. табл 2 и 3), можно считать, что равновесие для этих реакций при прочих равных условиях сдвинуто в сторону распада олефина на две молекулы. Например, для реакции: $CH_2{=}CH_2 + MeCH{=}CH_2 \Leftrightarrow CH_2{=}CHPr$, константа равновесия $K(1100\ K) = 3.08 \times 10^{-3}$ л/моль. Это обусловлено большим увеличением энтропии при распаде олефина (в данном случае $\Delta S° = -131.8$ Дж/(моль K), см. выше).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важной особенностью реакции распада олефинов является *синхронная концентрация энергии на двух реакционных центрах*. Это значительно увеличивает E_{e0} по сравнению со значениями для реакции радикального отрыва и распада, протекающих с одним реакционным центром. В пределах одного класса реакций чем выше энтальпия реакции, тем выше энергия активации распада олефина и $\Delta E/\Delta\Delta H = 0.5$. Вычисленные МПП кинетические параметры позволяют рассчитать энергии активации и константы скорости разнообразных реакций распада олефинов и обратных реакций их образования.

Значения энергий активации и энтальпий реакций распада олефинов, полученные в результате квантово-химического расчета и МПП, хорошо согласуются друг с другом. Мнимые частоты колебаний в ПС находятся в интервале 1147–1251 $см^{-1}$ и соответствуют небольшой эффективной массе (~1.5). Это указывает, что прохождение системы через потенциальный барьер связано, в основном, с движением атома водорода от метильной к метиленовой группе. Поэтому вполне обосновано в МПП использование пересечения парабол, связанных именно с рвущимися и образующимися связями C–H.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов Н.Н.* Избранные труды. Т. 3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука, 2004.
2. Comprehensive Chemical Kinetics. Decomposition and isomerisation of organic compounds / Ed by C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. V. 5. Amsterdam: Elsevier, 1972. P. 443.
3. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 2. С. 100.
4. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 6. С. 33.
5. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 2. С. 83.
6. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф.* // Там же. 2008. Т. 48. № 3. С. 1.
7. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф.* // Там же. 2009. Т. 49. № 5. С. 363.

8. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Бутлеровские сообщения (Казань). 2008. Т. 14. № 4. С. 29.
9. *Покидова Т.С., Шестаков А.Ф.* // Журн. физ. химия. 2009. Т. 83. № 11. С. 2049.
10. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 663.
11. *Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S.* Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons Ltd., 2003. 879 p.
12. *Денисов Е.Т.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
13. *Denisov E.T.* // General Aspects of the Chemistry of Radicals / Ed. by Z.B. Alfassi Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1999. P. 79.
14. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 805.
15. *Александров И.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 299.
16. NIST Standard Reference Database 19A. Positive Ion Energetics. Version 2.02. Gaithersburg, 1994.
17. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М. : Мир, 1971.
18. *Domalski E.S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 2. P. 805.
19. *Tsang W.*// Int. J. Chem. Kinet. 1978. V. 10. P. 599.
20. *Tsang W.*// Ibid. 1973. V. 5. P. 929.
21. *Lodhi Z.H., Walker R.W.*// J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 681.
22. *Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 333.
23. *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., Iyengar 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., and Pople J.A.* Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2003.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 447–455

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.7+541.11

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГАЗОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ ОТ КОНКУРЕНЦИИ РЕАКЦИЙ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

© 2010 г. В. В. Азатян*, И. А. Болодьян, В. Ю. Навценя**, Ю. Н. Шебеко****

**Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка Московской области*

***ФГУ ВНИИПО МЧС России, Балашиха Московской области*

E-mail: vniipo@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2009 г.

Показана важная роль конкуренции между реакциями продолжения и обрыва цепей в процессах газофазного горения. Проанализированы условия, при которых эта конкуренция во многом определяет критические условия воспламенения и скорость процесса. Рассмотрены примеры, показывающие, что игнорирование роли реакций продолжения в реализации обрыва и разветвления цепей в разветвленно-цепных процессах приводит к выводам, противоречащим экспериментальным данным.

Известно, что воспламенение и развивающееся горение – химические реакции, протекающие в кинетическом режиме усиливающегося во времени самоускорения, приводящего к большим скоростям процесса и сопровождающегося выделением энергии. В таком режиме одновременно выполняются следующие соотношения [1–6]:

$$dW/dt > 0, \quad d^2W/dt^2 > 0, \tag{1}$$

где W – скорость реакции, t – время.

Эффективность химического управления горением и взрывом во многом зависит от правильного учета, физико-химических факторов, в том числе основных стадий механизма реакции, определяющих закономерности этих процессов. Один из факторов, определяющих протекание воспламенения и горения, – положительная обратная связь между скоростью реакции и саморазогревом реакционной системы. Воспламенение, вызванное этим фактором и называемое тепловым, реализуется, если тепловыделение от химической реакции превалирует над теплоотводом, и при этом с повышением температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод [2–4]:

$$q_+ \geq q_-, \tag{2}$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT. \tag{3}$$

Здесь q_+ – скорость тепловыделения в результате химического процесса, равная произведению теплового эффекта и скорости реакции; q_- – скорость теплоотвода из реакционной системы, T – температура.

Открытие Н.Н. Семеновым разветвленно-цепных реакций означало выявление нового, отличного от саморазогрева фактора, также способного обеспечить газофазное горение [1–3]. Этот фактор представляет собой лавинное размножение активных промежуточных продуктов – свободных атомов и радикалов – в их многократно повторяющихся быстрых реакциях с исходными реагентами, а также между собой. Периодически чередующиеся реакции активных промежуточных частиц, в которых они регенерируются и в ряде случаев также размножаются, образуют реакционные цепи [1–3]. В результате размножения активных частиц цепи являются разветвленными.

Длительное время кинетические закономерности цепного горения изучали при давлениях, в сотни раз ниже атмосферного, что обеспечивало протекание процесса практически в отсутствие саморазогрева. Это оказалось весьма плодотворным для выяснения особенностей химических факторов, приводящих к усиливающемуся самоускорению реакций. При более высоких давлениях цепное горение сопровождается значительным саморазогревом. Считалось, что в газофазном горении роль цепной лавины существенна только при давлениях, в десятки и сотни раз ниже атмосферного, практически в изотермических условиях [4–10]. Даже в настоящее время реакцию горения часто представляют одной стадией, делаются попытки отрицать разветвленно-цепной характер процесса, например, модельного процесса – горения H_2 с O_2 при атмосферном давлении. Анализ некоторых таких работ приведен ниже.

К настоящему времени на базе экспериментальных и теоретических исследований установлено, что в процессе горения водорода и большинства водородсодержащих соединений в воздухе (в кислороде) конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей является определяющей не только при давлениях, сотни раз ниже ат-

мосферного, но и при более высоких давлениях. Саморазогрев становится значительным лишь в ходе развившегося цепного горения и усиливает цепную лавину [11–15]. Менее известно то, что закономерности горения, в том числе критические условия воспламенения и распространения пламени, весьма часто определяются конкуренцией обрыва цепей не только с разветвлением, но и с продолжением. Правильная интерпретация роли продолжения цепей в процессах горения важна как для теории, так и для химического управления горением. Настоящая работа посвящена анализу роли конкуренции реакций продолжения и обрыва цепей в разных режимах процессов горения: в воспламенении, распространении пламени, взрыве и детонации. В отличие от воспламенения при взрыве выделение энергии, рост температуры и давления происходят настолько быстро, что фронт высокого давления распространяется из зоны реакции со сверхзвуковой скоростью с формирующейся ударной волной. Поскольку закономерности всех режимов горения и, в том числе распространения пламени, взрыва и детонации [12, 15] определяются, прежде всего, кинетикой реакции, то в данной работе рассматриваются в основном кинетические аспекты.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ СТАДИЙ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ И КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Образование активных промежуточных частиц в реакциях, протекающих при участии только исходных молекулярных реагентов или других таких же малоактивных компонентов, является зарождением цепей [1–3, 7, 16]. Реакции этого типа могут протекать как гомогенно, так и гетерогенно [2]. При горении H_2 с O_2 основные реакции зарождения [2, 7, 17]:

$$H_2 + O_2 = H + HO_2, \qquad (0')$$

$$H_2 + O_2 = OH + OH. \qquad (0'')$$

Образующиеся атомы и радикалы вступают в быстрые реакции с исходными молекулярными реагентами. При этом в силу сохранения свободной валентности образуются новые атомы и радикалы, которые, в свою очередь, способны приводить к регенерации активных частиц. Таким образом, после акта зарождения начинается реакционная цепь. В силу большой химической активности свободных атомов и радикалов, а также их регенерации и размножения в реакциях развития цепей, скорость расходования исходных регентов по цепному пути, т.е. скорость цепного процесса, на порядки больше, чем скорость расходования этих молекулярных реагентов в реакции зарождения цепей.

Многократно чередующиеся реакции активных частиц, в которых они регенерируются без увеличения числа свободных валентностей и образования новых ветвей, являются стадиями продолжения цепи. В окислении водорода стадия продолжения цепей:

$$OH + H_2 = H_2O + H. \qquad (I)$$

Реакции свободных атомов и радикалов, протекающие с размножением свободных валентностей, – начальный акт разветвления цепей, поскольку они приводят к возрастанию числа активных частиц, способных начинать новые ветви развивающейся цепи. Актом размножения свободных валентностей в горении водорода служит реакция

$$H + O_2 = OH + O, \qquad (II)$$

в которой вместо прореагировавшего атома H, образуются монорадикал OH и бирадикал O. В реакции

$$O + H_2 = OH + H \qquad (III)$$

число свободных валентностей не увеличивается, но образующиеся радикалы OH и атомы H вступают соответственно в реакцию регенерации (I) и размножения активных частиц (II), дающих начало новым ветвям, т.е. реализуют разветвление. Таким образом, разветвление осуществляется в дополняющих друг друга стадиях (II) и (III).

Отметим, что в пламени водорода, оксида углерода и углеводородов радикалы OH, так же как и атомы H и O непосредственно идентифицированы методами оптической, ЭПР- и масс-спектроскопии как при низких давлениях [18–21], так и при атмосферном давлении [22]. Определены также константы скорости приведенных выше основных стадий [17, 23].

В работах [1–3, 7, 14, 24] и в курсах химической кинетики обращается внимание на коренное отличие реакций зарождения от реакций развития цепей. Скорость образования активных частиц в акте зарождения несравненно меньше скорости их размножения в стадиях разветвления цепей. Очень медленная “реакция зарождения цепей имеет лишь значение спускового механизма разветвленного процесса” (см. например, [2], стр. 496, [3]). В развивающейся цепи акт зарождения не участвует. В силу своей функциональной роли и малой скорости акт зарождения фактически влияет только в период индукции воспламенения, причем в гораздо меньшей степени, чем реакции разветвления и обрыва цепей [2, 3]. Очевидно, что различие реакций зарождения и развития цепей в равной мере относится и к их гетерогенному протеканию.

Обрыв цепей происходит в реакции уничтожения свободных валентностей в результате рекомбинации или хемосорбции атомов и радикалов. В условиях второго предела воспламенения H_2 с O_2, к обрыву цепей приводит реакция

$$H + O_2 + M = HO_2 + M, \qquad (IV)$$

поскольку образующийся радикал HO_2 в этих условиях в основном вступает в реакции рекомбинации на поверхности. В развившемся же горении в силу высоких концентраций атомов H протекает также реакция регенерации активных частиц:

$$H + HO_2 = 2OH,$$

и поэтому реакция (IV) приводит к обрыву значительно реже, чем в начале воспламенения. В пламени водорода радикал HO_2, постулированный в [25], обнаружен методом лазерного магнитного резонанса [26].

Обычно за адсорбцией атомов и радикалов следует их рекомбинация, например,

$$H \longrightarrow H(адс), \qquad (Va)$$

$$H(адс) + H = H_2. \qquad (Vб)$$

В этих случаях адсорбция фактически является обрывом цепей. Из факта гетерогенной рекомбинации и из принципа детального равновесия следует, что на поверхности протекают также реакции, обратные рекомбинации, т.е. гетерогенное зарождение атомов и радикалов, рассмотренное в работах [2, 27]. Адсорбированные атомы и радикалы могут участвовать также в развитии цепей, вступая в реакции с газофазными молекулярными компонентами, в результате чего образуется новый носитель цепи, переходящий в газовую фазу [28–31].

Совокупность небольшого числа элементарных реакций, периодическое повторение которых образует реакционную цепь, называется звеном цепи. В приведенной выше реакционной схеме горения H_2 с O_2 звено цепи состоит из реакций (I), (II) и (III). В работе [32] путем численного моделирования показано, что при давлениях и температурах, превышающих соответственно 50 кПа и 900 K, реализуется также другое звено разветвленной цепи, состоящее из стадий (I), (IV) и реакций:

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H, \qquad (VI)$$

$$H_2O_2 + M = 2OH + M. \qquad (VII)$$

Если роль реакций активных частиц между собой несущественна, то скорости изменения их концентраций n в реакции описывается уравнением:

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n, \qquad (4)$$

где ω_0 – скорость зарождения, f и g – скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации активных частиц [1–3]. Из уравнения (4) видно, что концентрация активных частиц и скорость ее изменения находятся в обратной связи между собой. Устойчивость или неустойчивость (по Ляпунову) решений уравнения (4) зависит от знака разности $f - g$. При $f > g$ обратная связь положительна, и концентрация n прогрессивно возрастает во времени. Аналогичным образом возрастает скорость расходования исходных веществ, поскольку они реагируют в основном с активными частицами. Таким образом, превышение f над g соответствует прогрессирующему самоускорению процесса, вызванному лавинообразным размножением атомов и радикалов, т.е. цепному воспламенению. При отрицательных значениях $f - g$ с ростом n величина dn/dt асимптотически уменьшается до нуля. Поскольку величина ω_0 очень мала, то крайне малы также стационарные величины n и скорости расходования исходных реагентов. Если нет реакций между носителями цепей, приводящих к их размножению, то условие воспламенения определяется соотношением [1, 2]:

$$f \geq g. \qquad (5)$$

Если разветвление медленнее обрыва, но скорости их сравнимы, то тем не менее все закономерности процесса определяются законами разветвленно-цепных процессов.

Обратим внимание на то, что величина разности $f - g$ определяется только скоростями стадий развития и обрыва цепей. Скорость же зарождения цепей в отсутствие квадратичного разветвления не определяет ни характер обратной связи между dn/dt и n, ни критическое условие цепного воспламенения и ни максимальную скорость реакции в режиме горения (см., например, [2, 3, 16, 24, 29]). Это относится как к гомогенному, так и к гетерогенному зарождению. Таким образом, зарождение отличается от продолжения и разветвления не только своей очень малой скоростью, но и в большей мере своей принципиально другой функциональной ролью в цепном процессе.

ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ОТ КОНКУРЕНЦИИ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Очевидно, что если носитель цепей участвует в реакциях продолжения и обрыва цепей со сравнимыми скоростями, то скорость фактического обрыва цепей и, значит, величина g, входящая в выражения (4) и (5), зависят от соотношения скоростей этих конкурирующих между собой реакций. При рассмотрении воспламенения смесей H_2 с O_2 указанная конкуренция учитывается как в условиях заметной скорости реакции (VI) вблизи третьего предела самовоспламенения, так и в условиях гетерогенной гибели радикалов OH в области полуострова воспламенения [2, 7, 32–38]. При температурах ниже 800 K и давлениях ниже 10 кПа реакция (VI) в силу ее большой энергии активации (~210 кДж/моль) затруднена, и радикалы HO_2, образованные, например, в реакции (IV), в отсутствие горения приводят в основном к

уничтожению свободной валентности, адсорбируясь на поверхности:

$$HO_2 + \text{стенка} \longrightarrow \text{гибель}, \qquad \text{(VIII)}$$

или реагируя между собой с образованием H_2O_2 и O_2. Поэтому в указанных условиях фактически единственное следствие тримолекулярной реакции (IV) – обрыв цепей. При этих температурах выше определенного давления обрыв, вызванный реакцией (IV), превалирует над разветвлением, и воспламенение невозможно. Это – второй предел самовоспламенения (от ≈1.5 до 15 кПа в зависимости от начальной температуры [2, 7]). Очевидно, что чем выше температура и давление, тем в большей мере реакция регенерации атомарного водорода (VI) превалирует над реакцией гибели радикалов HO_2 (VIII), и тем меньшая доля реакций (IV) приводит в итоге к обрыву цепей. В стехиометрической смеси H_2 с O_2 при температурах выше 850 K второй и третий пределы не наблюдаются, поскольку реакция (VI) протекает настолько быстрее реакции (VIII), что практически полностью нивелирует обрыв цепей, вызванной реакцией (IV) [2, 35, 38]. Таким образом, несмотря на то, что реакция (VI) – продолжение, а не разветвление цепей, ее конкуренция с реакциями уничтожения свободных валентностей радикалов HO_2 определяет скорость обрыва и этим влияет на критические условия воспламенения.

Конкуренцией реакций продолжения и обрыва цепей с участием HO_2 вызвано также повышение второго предела воспламенения H_2 с O_2 под влиянием малых присадок гидразина [39]. Кинетическими методами, комбинированными с ЭПР-спектроскопией, показано [39, 40], что это – результат быстрой реакции продолжения цепей:

$$HO_2 + N_2H_4 = H_2O_2 + N_2H_3, \qquad \text{(IX)}$$

и такого же быстрого распада радикала N_2H_3, регенерирующего атомарный водород:

$$N_2H_3 = N_2 + H_2 + H. \qquad \text{(X)}$$

В результате реакций (IX) и (X) уменьшается доля стадий (IV), приводящих к уничтожению свободной валентности. Эффективность повышения второго предела, т.е. промотирования, определяется большими величинами констант скорости реакций (IX) и (X) [17, 23, 40].

Другой пример влияния продолжения цепей на условия воспламенения – ингибирование (например, углеводородами) горения водородо-воздушных смесей, бедных H_2, в котором наряду с обрывом цепей, вызванным реакцией

$$H + RH = H_2 + R, \qquad \text{(XI)}$$

конкурирующей с актом размножения свободных валентностей (II), важную роль играет также конкуренция реакции продолжения цепей (I) с реакцией:

$$OH + RH = H_2O + R. \qquad \text{(XII)}$$

В этой реакции активный носитель цепей – радикал OH так же, как и атом H в реакции (XI), заменяется на радикал R, приводящий в основном к обрыву [33].

На основе схемы, включающей стадии (0)–(VI) и (VIII), Н.Н. Семенов методом квазистационарных концентраций получил уравнение критических условий цепного самовоспламенения, относящееся ко всем трем пределам [35]. Уравнение учитывает конкуренцию обрыва цепей не только с реакцией разветвления, но и с реакцией продолжения (VI). Уравнение трех пределов цепного воспламенения H_2 с O_2 с учетом конкуренции продолжения и разветвления цепей с обрывом было получено также в работе [32] методом, рассматривающим область воспламенения как область в параметрическом пространстве, где происходит прогрессирующее самоускорение реакция [41]. Метод определяет условие воспламенения как область положительных собственных значений матрицы Якоби и позволяет учитывать также реакции атомов и радикалов между собой. Все три предела, полученные в работе [32] аналитически и численным решением системы кинетических уравнений, находятся в согласии с экспериментальными данными.

Для рассмотрения критических условий цепного воспламенения удобен также метод, использующий одну из важнейших характеристик процесса – длину реакционной цепи (ν), т.е. среднее число звеньев цепи, приходящихся на один акт зарождения. Исходные реагенты расходуются в звене цепи и в акте зарождения. Поэтому скорость процесса (W) равна:

$$W = \omega_0 + \omega_0\nu. \qquad (6)$$

Соответственно изменение длины ν во времени и ее зависимость от начальных условий определяют закономерности процесса. Поскольку $\nu \gg 1$, то W с высокой точностью равна $\omega_0\nu$. Выраженная через вероятности реализации основных стадий, длина цепи в начальных стадиях горения описывается уравнением [14, 42]:

$$\nu_p = \frac{(\alpha/\beta)[(\alpha\delta h/\beta)^m - 1]}{\alpha\delta h/\beta - 1}, \qquad (7)$$

В этом выражении α, β, и δ – вероятности продолжения, обрыва и разветвления цепей соответственно; h – среднее число дополнительных ветвей, возникающих при одном разветвлении, величина m равна:

$$m = k_p[B]\alpha_1\delta t, \qquad (8)$$

где α_1 – вероятность того, что хотя бы две из активных частиц, образованных в акте их размно-

жения, вступят в реакции продолжения цепей, t – время. Из уравнений (7) и (8) видно, что если $\alpha\delta h/\beta > 1$, то величина ν во времени прогрессивно возрастает, и таким же образом самоускоряется цепной процесс, т.е. происходит воспламенение. Если же $\alpha\delta h/\beta < 1$, то процесс протекает в стационарном режиме, и длина цепи равна:

$$\nu_p = \frac{\alpha/\beta}{1 - \alpha\delta h/\beta}. \quad (9)$$

Заметим, что в частном случае, когда α и h равны единице, выражение (7) сводится к приведенной на стр. 451 монографии [2] формуле (2), относящейся только к случаю отсутствия горения. Таким образом, условие воспламенения:

$$\alpha\delta h/\beta \geq 1. \quad (10)$$

Поскольку, как было отмечено выше, разветвление реализуется при последовательном протекании реакций (II) и (III), то $\delta = \delta_2\delta_3$, где δ_2 и δ_3 – вероятности реакций (II) и (III) соответственно. В процессе горения смесей H_2 с O_2, не бедных водородом, цепи разветвляются в каждом звене, поскольку атомы О радикалы ОН вступают в реакцию практически только с H_2. Поэтому вероятности реакции продолжения (I) и второй стадии разветвления (III), протекающих с участием обеих этих активных частиц, т.е. величины α и δ_3 практически равны единице. Кроме того, при разветвлении число ветвей увеличивается на два, т.е. $h = 2$. Поэтому в таких смесях воспламенение определяется условием: $2\delta \geq \beta$.

Из выражения (7) видно, что при $\alpha\delta h/\beta > 1$ длина цепи и, следовательно, скорость цепного процесса даже при постоянной температуре возрастают во времени экспоненциально. Из выражений (5) и (6) следует также, что в условиях выполнения неравенства $\alpha\delta h/\beta > 1$ температурные зависимости длины цепи и скорости процесса содержат в показателе степени константу скорости разветвления цепи с ее фактором Больцмана. Таким образом, температурная зависимость скорости разветвленно-цепного процесса в режиме горения принципиально отличается от зависимости в стационарном режиме, определяемом выражением (9).

Поскольку в стехиометрической и богатых водородом смесях $\alpha = \delta_3 = 1$, то из схемы реакции очевидно, что вероятность разветвления цепей равна отношению скорости реакции (II) к сумме скоростей всех реакций атомарного водорода:

$$\delta = k_2[O_2]/(k_4 + k_2[O_2] + k_5[O_2][M]). \quad (11)$$

Вероятность же обрыва цепей равна сумме вероятностей параллельных реакций обрыва, вызванных реакцией (V) и той частью реакций (IV), за которыми следует уничтожение свободной валентности в последующих реакциях радикала HO_2. Ясно, что вероятность обрыва по реакции (IV) равна произведению вероятности стадии (IV) и вероятности гибели радикалов HO_2 на поверхности. Таким образом,

$$\beta = \beta_4 + \beta_5 = \frac{k_4[O_2][M]}{k_2[O_2] + k_4[O_2][M] + k_5} \times \times \frac{k_8}{k_8 + k_6[H_2]} + \frac{k_5}{k_2[O_2] + k_4[O_2][M] + k_5}. \quad (12)$$

Подстановка величин δ и β в выражение (10) после деления обеих частей уравнения на $[O_2]$ приводит к выражению:

$$2k_2 \geq k_4[M]\frac{k_8}{k_8 + k_6[H_2]} + k_5, \quad (13)$$

что аналогично формуле, полученной в [35] путем решения системы кинетических уравнений. Левая и правая части уравнения (13) представляют собой величины f и g, входящие в выражение (5). Дробь в правой части учитывает зависимость предела воспламенения от конкуренции реакций продолжения и обрыва цепей, протекающих с участием радикалов HO_2. В условиях, в которых существенны также реакции активных частиц между собой, величины δ и β рассчитываются способом, аналогичным описанному выше. Роль этих реакций заметна в области третьего предела.

РЕАКЦИОННЫЕ ЦЕПИ В ГОРЕНИИ ВОДОРОДА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В области третьего предела скорости гетерогенной гибели атомов Н и радикалов HO_2 лимитированы скоростью их диффузии к стенкам реактора. И поскольку коэффициент диффузии и соответственно величины k_5 и k_8 обратно пропорциональны концентрации газа, то можем представить k_5 и k_8 в виде:

$$k_5 = k_5'/[M], \quad (14)$$

$$k_8 = k_8'/[M]. \quad (15)$$

Тогда выражение (11) можно представить в следующем виде:

$$2k_2 \geq \frac{k_5'}{[M]} + k_4\frac{k_8'}{k_8'/[M] + k_6[H_2]}. \quad (13а)$$

Из этого выражения следует, что в условиях, в которых величина $k_6[H_2]$ не меньше $k_8'/[M]$, при повышении начального давления смеси и, значит, величины $[H_2]$, правая часть (13а) уменьшается. Поэтому, если над вторым пределом величина $2k_2$ меньше правой части (13а), то при повышении давления выше определенного значения правая

часть (13а) становится меньше $2k_2$, смесь входит в область цепного самовоспламенения. Это давление и есть третий предел. К такому же результату приводит повышение начальной температуры при данном начальном давлении.

Измеренное давление на третьем пределе самовоспламенения смеси $2H_2 + O_2$ при 830 K в сферическом реакторе, предварительно промытом раствором KCl, равно 100 кПа [2, 7]. В этих условиях дробь в выражении (11), соответствующая известной из работ [17, 23] величине k_6 и величине k_7, рассчитанной с использованием коэффициента диффузии радикалов HO_2, не превышает 0.1. Поэтому с учетом известных величин констант скорости k_2 и k_6 нетрудно убедиться, что уже при незначительном повышении температуры или давления разветвление превалирует над обрывом, и происходит цепное самовоспламенение.

Одно из подтверждений цепного характера горения и детонации смесей H_2 и CO с O_2 при начальных давлениях в области 100 кПа – ингибирование [12–15]. В работе [15] заданная высокая начальная температура создавалась нагреванием горючей смеси за доли микросекунды с помощью падающей ударной волны. Было установлено, что смеси, воспламеняющиеся и детонирующие во всем интервале рассмотренных начальных температур, включая 1440 K, в отсутствие ингибиторов, становятся невоспламеняемыми в присутствии малых их примесей. Соответственно не происходит и детонации. Ингибиторы позволяют также при этих варьируемых начальных температурах регулировать переход дефлаграционного распространения пламени в детонацию. Ингибирование детонации частичного вызвано увеличением периода индукции воспламенения. Показано, что эффективность ингибирования зависит от способности присадки обрывать реакционные цепи [12, 15, 37].

Несмотря на то, что об ингибировании известно давно, в теории горения на это явление фактически не обращали внимания, в том числе, при отрицании роли цепной лавины в горении при давлениях выше десятка Торр [3–10]. Ингибированием пренебрегают также при представлении химического процесса в виде одностадийной реакции и отождествлении критического условия воспламенения с условием саморазогрева [43, 44]. Между тем, торможение горения показывает, что ингибитор, перехватывая активные частицы, обрывает реакционные цепи. В процессах горения активными частицами являются, например, радикалы OH и атомы H, регистрируемые в пламени, в том числе при 100 кПа. С учетом величин констант скорости реакций атомарного водорода нетрудно убедиться, что при давлениях в области 100 кПа и температурах горения H_2, углеводородов и синтез-газа стадия (II) является основной реакцией атомов H. За реакцией (II) следуют быстрые стадии (I) и (III), реализуя разветвление цепей. Таким образом, ингибирование горения при 100 кПа – один из однозначных показателей его разветвленно-цепного характера.

Высокая эффективность ингибирования горения и детонации [14, 15, 45] вызвана спецификой разветвленно-цепного механизма, определяющего наличие положительной обратной связи (4) между скоростью реакций активных частиц и их концентрациями при $f > g$, а также критический характер условий реализации этой обратной связи. Разветвленно-цепной механизм определяет также особый характер зависимости скорости разветвленно-цепного процесса от концентраций и температуры:

$$W/[O_2]n_0 = k_2 \exp \int_{t_0}^{t} \{ 2k_2^0[O_2] \exp(-E_2/RT) - \beta k_5[O_2][M] - k_{In}[In] \} dt, \quad (16)$$

где $[O_2]$, [M] и [In] – концентрации O_2, газовой смеси и ингибитора; t_0 – момент времени, после которого роль зарождения цепей в горении несущественна; n_0 – концентрация активных промежуточных частиц, соответствующая времени t_0; k_2^0 и E_2 – предэкспоненциальный множитель константы скорости и энергия активации реакции (II); k_{In} и k_5 – константы скорости реакций (V) и ингибирования [14, 15, 42].

Формула (16) относится к процессу в статических условиях, не осложненных градиентами концентраций и температуры так же, как, например, приведенные на стр. 499 формулы (8)–(10) работы [2]. Последние, однако, в отличие от (16), не учитывают изменения температуры и концентраций исходных реагентов, и поэтому относятся к самым начальным моментам. Из формулы (16) следует, что поскольку величина k_{In}[In] входит в разность удельных скоростей разветвления и обрыва цепей в показателе степени, скорость цепного процесса должна очень сильно зависеть от наличия ингибиторов. Формула (16), кроме того, показывает, что с повышением температуры скорость разветвленно-цепного процесса возрастает в результате не только ускорения разветвления, но и усиления темпа ускорения накопления активных частиц в соответствии с положительной обратной связью (4). Очевидно, что при наличии градиентов, например, в условиях распространения пламени, наряду со скоростью реакции следует учитывать также скорости процессов переноса.

На определяющую роль конкуренции разветвления и обрыва цепей в формировании концентрационных пределов распространении пламени

обращено внимание в работе [37], в которой показана также важная роль реакции (VI) в этой конкуренции. Ранее причиной концентрационных пределов считали лишь теплопотери [4–8]. Учет ведущей роли указанной конкуренции позволяет объяснить критические условия распространения пламени, в том числе характер их зависимости от ингибиторов и свойств поверхности [37]. Предсказанное в работе [29] участие адсорбированных атомов H в развитии цепей было подтверждено кинетическими и спектроскопическими методами, в том числе с использованием изотопов H_2 [46, 47]. Конкуренция рекомбинации адсорбированных атомов H с их реакцией с O_2, приводящей к регенерации активных частиц, влияет на кинетику горения.

ОБ ОШИБКАХ, ВЫЗВАННЫХ ОТРИЦАНИЕМ РОЛИ РЕАКЦИЙ КОНКУРЕНЦИИ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Приведенное выше рассмотрение, таким образом, показывает, что в той мере, в какой данный атом или радикал наряду с реакцией продолжения цепей вступает в реакцию обрыва, закономерности процесса определяются конкуренцией этих стадий. Вопреки очевидности указанной закономерности и объяснениям, приведенным в монографиях [2, 7, 24], в курсах химической кинетики и в работах [32, 35–37], авторы [48, 49] отрицают зависимость условия воспламенения от конкуренции реакций (VI) и (VII). Авторы [48] утверждают: "*Согласно [1], эта реакция не может быть ответственной за появление цепного предела воспламенения, поскольку она является реакцией продолжения, а не разветвления или гибели*". В [48] утверждается также, что реакция (VI) "*не вносит заметного вклада в горение водорода, так как, согласно механизму из [1, 20, 21], доля и роль разветвленных цепей ничтожны на третьем пределе, где скорость гибели цепей в газе почти на порядок выше скорости их разветвления*". (Номера ссылок [1, 20, 21] в [48] соответствуют номерам [2, 7, 24] в списке литературы настоящей работы.) Приведенные выше цитаты противоречат действительности: утверждения авторов [2, 7, 24] диаметрально противоположны приведенным в [48, 49]. А именно, в монографии [2] Н.Н. Семенов объясняет, что в области перехода второго предела на третий реакция (IV) редко завершается обрывом цепей, поскольку при повышении давления и температуры "*начинает идти с заметной скоростью реакция* $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$, *и образование* HO_2 *перестает вести к обрыву цепей*" (стр. 545–546 [2]). Ни в одной работе Н.Н. Семенова не сказано (и не могло быть сказано), что реакции продолжения цепей, конкурирующие с обрывом, не влияют на условия воспламенения. Не соответствуют действительности также вторая процитированная нами фраза из [48] и ссылка на [2]. На стр. 546 и 437 монографии [2], вопреки утверждениям авторов [48], отмечено, что в реакторах, промытых раствором KCl, третий предел является цепным. Также нереальны ссылки на монографии [7, 24] при отрицании вклада реакции (VI) в скорость обрыва. Например, вопреки [48], в работе [7] объяснено, что в результате реакции (VI) скорость обрыва цепей меньше, чем скорость реакции (IV), доля образованных в реакции (IV) радикалов HO_2, приводящих к обрыву цепей (стр. 38). В монографии [7] реакция между H_2 и O_2 под третьим пределом, вопреки утверждению авторов [48], рассматривается только на базе разветвленно-цепного механизма. Процитированные выше утверждения авторов [48] противоречат также известной статье [34] Н.Н. Семенова, которую они не упоминают.

Таким образом, авторы [48, 49] приписывают свои ошибочные высказывания работам других исследователей, в том числе монографиям [2, 7, 24], несмотря на то, что изложенное в этих трудах, диаметрально противоположно утверждениям [48, 49]. Неслучайно, что в ссылках на эти объемистые монографии не указаны номера страниц. Такой же характер имеет ссылка на состоящую из 895 стр. известную монографию [50] при утверждении, будто пары воды снижают эффективность гетерогенной гибели атомов H на нержавеющей стали. Гетерогенные реакции в цепных процессах мы рассмотрим отдельно.

Авторы [48, 49] отрицают и разветвленно-цепной характер горения H_2 при 100 кПа, в том числе, в распространении пламени и детонации. Их ошибка не только в отрицании уменьшения скорости обрыва цепей, вызванного реакцией (IV). Заявляя, что воспламенение и горение являются тепловым взрывом без разветвленных цепей, они сравнивают скорости реакций (II) и (IV) лишь при начальной температуре (830 K). Между тем легко убедиться, что после выгорания 3–4% H_2 температура превышает 1000 K, и величина $2k_2$ становится больше k_4[M], т.е. разветвление превалирует над реакцией (V), даже если бы стадии (VI) не было. Величина константы скорости гетерогенного зарождения, предлагаемая авторами [48] для объяснения воспламенения, в тысячи раз больше всех известных значений, в том числе полученных в их статьях. Кроме того, без размножения свободных валентностей не реализуются цепи, способные обеспечить тепловой взрыв в области третьего предела.

Все сказанное Н.Н. Семеновым в его Нобелевском докладе [51, 27] и о гетерогенном зарождении цепей в [52] подменено гетерогенным развитием цепей, о чем ни в указанном докладе, ни в [2] нет ни слова. Методике изучения цепных реак-

ций, в том числе монографии [2], авторы [52] приписывают ошибки собственной работы [53], проведенной на плохо откачанной установке. На это указывалось и ранее [54]. Статья [48] также без основания, приписывает авторам работ по ингибированию горения явно ошибочное утверждение об одинаковой эффективности воздействия ингибитора на горение при низких и высоких давлениях. Противоречит действительности также заявление авторов [48], будто данные по ингибированию не количественные. Их утверждения и заведомо нереальные ссылки, приведенные в [48, 49] вместо научной аргументации, могут дезориентировать читателей.

Работа выполнена при поддержке фонда Президиума РАН (№ 19П, 12П) и РФФИ (08-03-010301а), INTAS 05-1000005-7664.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
2. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
3. *Семенов Н.Н.* Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М.: Мысль, 1969.
4. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
5. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 594.
6. Физическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 267.
7. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. 592 с.
8. Химическая энциклопедия. М.: Большая росс. энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 682.
9. *Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. 351 с.
10. *Пурмаль А.П.* "А, Б, В ... химической кинетики". М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
11. *Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др.* // Горение и взрыв. М.: Наука, 1976. С. 526.
12. *Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатанов А.И.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
13. *Азатян В.В.* // Пожаровзрывобезопасность. 1994. Т. 3. № 4. С. 13.
14. *Азатян В.В.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 12. С. 1122.
15. *Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов В.А.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 48. № 6. С. 835.
16. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984. 334 с.
17. *Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
18. *Панфилов В.Н., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В.* // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 1. С. 233.
19. *Азатян В.В., Панфилов В.Н., Налбандян А.Б.* // Там же. 1961. Т. 2. № 2. С. 295.
20. *Азатян В.В., Акопян Л.А., Налбандян П.Б., Ожерельев Б.В.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 1. С. 129.
21. *Балахнин В.П., Гершензон Ю.М., Кондратьев В.Н., Налбандян А.Б.* // Там же. 1964. Т. 154. № 5. С. 1142.
22. *Korobeinichev O.P., Ribatskaya I.V. et al.* Inhibition of Atmospheric Pressure $H_2/O_2/N_2$ Flames by Trimethylphosphate over Range of Equivalence Ratio. Proceedings of Combustion Institute, 2009.
23. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al.* // Combustion and Flame. 1994. V. 98. № 1. P. 441.
24. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газовых реакций. М.: Наука, 1981. 258 с.
25. *Heiple H.R., Lewis B.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 8. P. 584.
26. *Азатян В.В., Гаганидзе К.Н., Колесников С.А., Трубников Г.Р.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 244.
27. *Семенов Н.Н.* О цепных реакциях и горения. М.: Знание, 1957. 31 с.
28. *Семенов Н.Н., Азатян В.В.* // Горение и взрыв. М.: Наука, 1971. С. 258.
29. *Азатян В.В., Семенов Н.Н.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 17.
30. *Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А.* // Там же. 1980. Т. 21. № 3. С. 583.
31. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 397.
32. *Иванова А.Н., Андрианова З.С., Азатян В.В.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 8. С. 91.
33. *Voevodskii V.V., Kondratyev V.N.* // Progress in Chemical Kinetics. 1961. V. 1. P. 42.
34. *Налбандян А.Б., Воеводский В.В.* Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР. 1948. 180 с.
35. *Семенов Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 81. № 4. С. 645.
36. *Азатян В.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 1.
37. *Азатян В.В., Болодьян И.А., Навценя В.Ю., Шебеко Ю.Н.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 775.
38. *Азатян В.В., Мержанов А.Г.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 11. С. 93.
39. *Азатян В.В., Мкрян Т.Г., Саркисян Э.Н., Чобанян С.А.* // Там же. 1991. Т. 10. № 10. С. 336.
40. *Саркисян Э.Н., Борисов А.А., Азатян В.В.* // Там же. 1999. Т. 18. № 5. С. 49.
41. *Иванова А.Н., Тернопольский Б.Л.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1541.
42. *Азатян В.В.* // Там же. 1977. Т. 18. С. 282.
43. *Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B.* // Proceedings of International Seminar on Nonequilibrium Processes. Moscow: Torus Press, 2005. P. 247.
44. *Kostenko S.S., Polianchuk E.V., Karnaukh A.A. et al.* // Ibid. P. 223.
45. *Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.Я. и др.* // Докл. АН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61.

46. *Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 583.

47. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 397.

48. *Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н.* // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 5. С. 44.

49. *Александров Е.Н., Кузнецов Н.М.* // Наука и технология в промышленности. 2007. № 1–2. С. 120.

50. *Вуд Р.* Физическая оптика. М.: Изд-во иностр. лит., 1934. (Wood R. Physics. Optical. 1933).

51. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.; Наука, 1996. С. 406, 410, 411.

52. *Александров Е.Н.* // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С. 10.

53. *Александров Е.Н., Арутюнов В.С., Дубровина В.В., Козлов С.Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2448.

54. *Азатян В.В., Арутюнян Г.А., Дзоценидзе З.Г. и др.* // Там же. 1987. Т. 61. № 12. С. 3151.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 456–459

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124-14.16:542.93.2

КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРУЕМОГО АМИНАМИ ОКИСЛЕНИЯ АНТРОНА КИСЛОРОДОМ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2010 г. А. А. Сердюк, М. Г. Касянчук, И. А. Опейда

Национальная академия наук Украины,

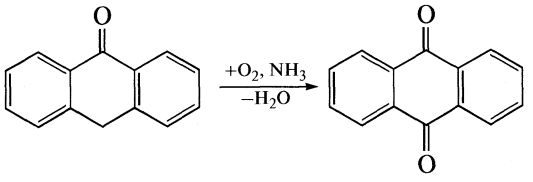
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

E-mail: ann.serdyuk@rambler.ru

Поступила в редакцию: 13.02.2009 г.

Изучена каталитическая активность ряда алифатических и ароматических аминов в жидкофазном окислении антрона молекулярным кислородом газоволюмометрическим и спектроскопическим методами. Показано, что изученные амины по своей каталитической активности располагаются в ряду: $NH_3 > RNH_2 > R^1R^2NH > R^1R^2R^3N > ArNR^2$. Предложена кинетическая схема процесса.

Окисление органических соединений эффективно и селективно происходит в присутствии катализаторов основной природы [1]. Антрон легко окисляется в присутствии щелочей и аммиака по ионному механизму.



Цель работы – исследование влияния структуры катализаторов аминной природы в реакции жидкофазного окисления антрона молекулярным кислородом и влияния среды на этот процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода волюмометрически, реакцию проводили в кинетическом режиме. Начальная концентрация антрона во всех опытах составляла 0.05 М, $T = 307$ K. ПМР-исследования проводили на приборе BRUKER Avance II (400 МГц).

Антрон в ДМСО без добавления амина кислородом не окисляется, равно как и амины в разных растворителях без антрона. В присутствии аммиака или алифатических аминов реакция происходит быстро. Кинетические кривые имеют вид кривых с насыщением, т.е. через некоторое время поглощение кислорода раствором прекращается. Соотношение количества поглощенного кислорода в конце реакции к количеству взятого до реакции субстрата является стехиометрическим (1:1). Антрон превращается в антрахинон при окислении практически полностью (что показано с помощью ПМР-спектроскопии: в ходе реакции пики на 4.5 ppm, соответствующий CH_2-группе кетона и на 10.25 ppm, соответствующий OH-группе енола исчезают. Остаются пики ароматических протонов антрахинона 7.8 и 8.3 ppm); наличие в ПМР-спектрах системы антрон–триэтиламин пиков на 6.8 ppm (3H, *t*) и 7.2 ppm (3H, *t*) свидетельствует об образовании незначительных количеств побочного продукта – биантрона [2].

Типичные кинетические кривые представлены на рисунке.

Кинетические кривые с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 > 0.98$) описываются кинетическим уравнением первого порядка

$$[O_2]_t = [O_2]_\infty(1 - \exp(-k_{ef}t)), \qquad (1)$$

где $[O_2]_t$ – объем кислорода, поглощенный в данный момент времени, см^3, $[O_2]_\infty$ – объем кислорода, который был бы поглощен, если бы реакцию проводили бесконечно долго, см^3, k_{ef} – эффективная константа скорости, с$^{-1}$, t – время, с.

Значения эффективных констант, а также другие кинетические параметры приведенные в табл. 1, получены из экспериментальных данных при использовании уравнения (1).

Частные порядки реакции по амину и антрону равны 0.5 и 1 соответственно. Как видно, наибольший каталитический эффект проявляют первичные амины, а наименьший – третичные. Логично было бы предположить, что каталитический эффект должен зависеть от основности катализатора. В общем такая тенденция прослеживается, однако строгой корреляции между скоростью окисления антрона и pK_a амина нет (табл. 2).

Среди свойств среды наиболее значимыми факторами, влияющими на кинетику и механизм реакции, считаются диэлектрическая проницаемость (ε), основность (*B*), полярность (μ), способность к комплексообразованию с молекулами субстрата. Сопоставление начальных скоростей

Таблица 1. Кинетические данные реакции жидкофазного окисления антрона в присутствии аминов разной концентрации (c)

c, М	$(k_{ef} \pm 0.001) \times 10^2$, c^{-1}	N_s/N_{O_2}	$(W_0 \pm 0.01) \times 10^5$, М/с
	трет-Бутиламин		
0.00024	0.028	1.0	1.20
0.0003	0.055	1.0	1.85
0.0006	0.067	0.9	3.31
0.0024	0.141	1.0	4.68
0.0095	0.132	1.0	5.91
	Диэтиламин		
0.0003	0.039	0.9	1.91
0.0006	0.071	1.0	2.57
0.0018	0.078	1.1	3.39
0.0024	0.097	1.1	4.07
0.0048	0.110	1.1	4.50
0.0095	0.105	1.1	4.95
	Триметиламин		
0.0002	0.003	1.0	0.26
0.0008	0.010	1.0	0.76
0.0016	0.014	1.0	0.99
0.0032	0.024	1.0	1.47
0.0080	0.036	1.0	1.86
0.0160	0.054	0.9	2.25
	Триэтиламин		
0.0001	0.008	1.0	0.53
0.0018	0.027	1.0	1.27
0.0036	0.056	1.0	1.36
0.0072	0.061	1.0	1.91
0.0090	0.074	1.0	3.25
0.0140	0.080	1.2	4.15

Обозначения: W_0 – начальная скорость поглощения кислорода раствором антрона; N_s/N_{O_2} – соотношение количества молей взятого субстрата и поглощенного кислорода после протекания реакции.

Таблица 2. Зависимость скорости от строения катализатора

Амин (0.005 М)	$W_0 \times 10^5$, М c^{-1}	t, °С	pK_a [3]
трет-Бутиламин	5.24	34	10.46
Диэтиламин	4.49		10.93
Триэтиламин	1.80		11.01
Триметиламин	1.61		9.8
п-Броманилин	0.45	80	3.91
п-Метиланилин	0.38		5.12
N,N-Диметиланилин	0.29		5.06

Примечание. Значения pK_a приведены для водных растворов соответствующего амина.

реакции окисления с известными из литературы свойствами использованных растворителей приведено в табл. 3.

Антрон существует в равновесии с его енольной формой, содержание которой зависит от способности растворителя к комплексообразованию с субстратом [6].

Как видно, изменение начальной скорости поглощения кислорода никак не коррелирует с полярностью, слабо коррелирует с диэлектрической проницаемостью ($R^2 = 0.73$), но лучше всего – с основностью ($R^2 = 0.99$) и равновесной частью енола ($R^2 = 0.97$).

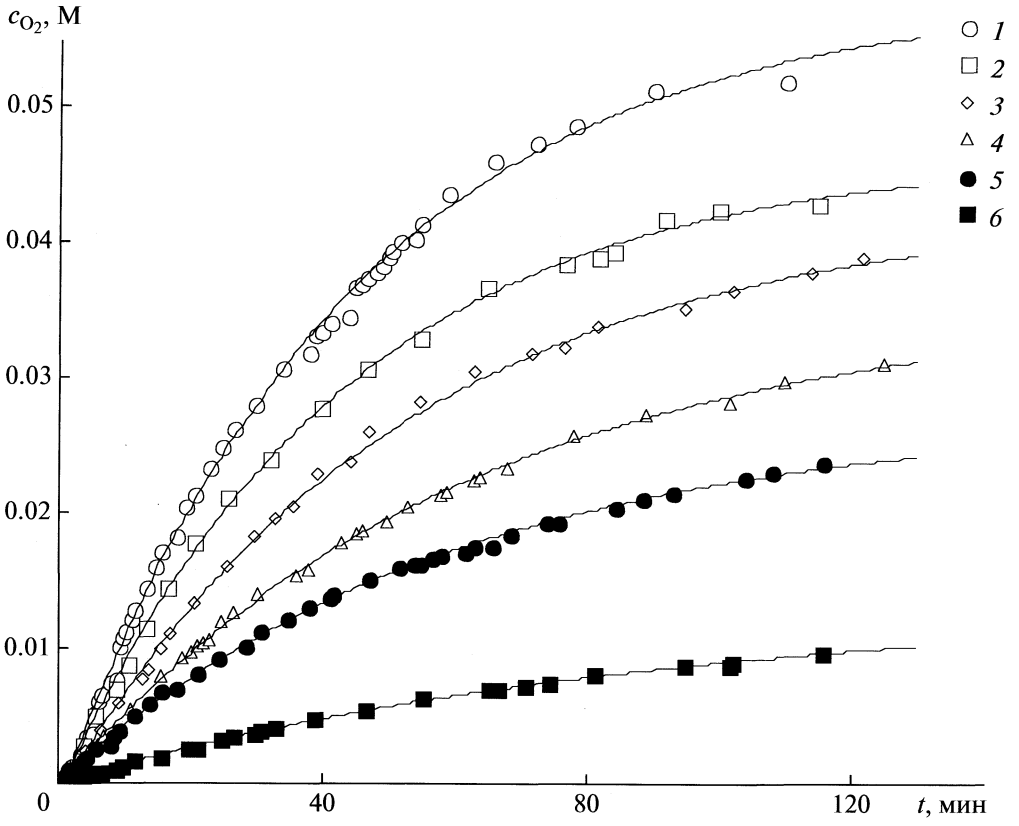
ПМР-спектр антрона в ДМСО-d_6 δ/ppm: 4.5 (s, $J = 0.02$ Гц, CH_2), в диапазоне от 7.4 до 8.3 пики соответствующие ароматическим протонам $J = 0.11$, 0.11, 0.11, 0.1, 10.25 (s, $J = 0.04$ Гц, OH). По соотношению интегральных интенсивностей рассчитано, что равновесная форма енольной формы составляет 76%. По прошествии суток не происходит заметных изменений.

По результатам ПМР-исследований можно утверждать, что в смесях ДМСО с ацетонитрилом в соотношении 1:1 и 2:1 установление таутомерного равновесия антрон-антрол происходит значительно медленнее, а количество енольной формы пропорционально меньше, что коррелирует со скоростью окисления.

Влияние парциального давления кислорода на начальную скорость окисления антрона в присутствии амина показано в табл. 4.

Частный порядок реакции по кислороду равен 1 как в ДМСО, так и в ДМФА.

Использование в качестве катализаторов аминов с ароматическим ядром возле аминогруппы (первичных, вторичных и третичных анилинов) приводило к резкому снижению скорости окис-



Кинетические кривые поглощения кислорода антроном в ДМСО в присутствии триметиламина (молярные концентрации: 0.0160 (*1*), 0.0080 (*2*), 0.0032 (*3*), 0.0016 (*4*), 0.0008 (*5*), 0.002 (*6*); 307 K, 760 мм. рт. ст.

ления антрона по сравнению с алифатическими аминами в качестве катализаторов.

На примере N,N-диметиланилина, *n*-метиланилина и *n*-броманилина (c = 0.001M) показано, что скорость окисления антрона остается постоянной, при этом каталитический эффект намного меньше выражен, чем в случае с алифатическими аминами. Скорость окисления антрона в ДМФА в присутствии N,N-диметиланилина не изменяется при изменении парциального давления кислорода (от 450 до 760 мм рт. ст.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные кинетические данные: порядок по антрону – 1, по кислороду –1, по амину – 0.5 согласуются со следующей брутто-схемой окисления:

$$2A + RN \rightleftharpoons A_2 \cdot NR, \quad k_1, k_{-1}, \qquad (2)$$

$$A_2 \cdot NR \rightleftharpoons A^- + ARN^+, \quad k_2, k_{-2}, \qquad (3)$$

$$A^- + O_2 \longrightarrow AOO^-, \quad k_3, \qquad (4)$$

$$AOO^- + RN^+ \longrightarrow AO + RN + H_2O, \quad k_4, \qquad (5)$$

Таблица 3. Начальные скорости поглощения кислорода раствором антрона (0.05 M) в присутствии триэтиламина (0.0072 M) в разных апротонных растворителях при 307 K и p_{O_2} = 760 мм рт. ст. (x – равновесная часть енола)

Растворитель	ε_{20} [4]	B, $см^{-1}$ [5]	μ	x, %	$W_0 \times 10^5$, M/c
ДМСО	49	362	3.96	76	1.9
ДМФА	38	291	3.82	22	1.4
Ацетонитрил	36	160	3.92	~0	0.5
Нитробензол	35	67	4.22	10	$<10^{-2}$
ГМФА	30	–	–	–	$<10^{-2}$
Толуол	2	58	0.36	–	$<10^{-2}$

где $A_2 \cdot NR$, ARN^+ – комплекс антрона с амином, RN – амин

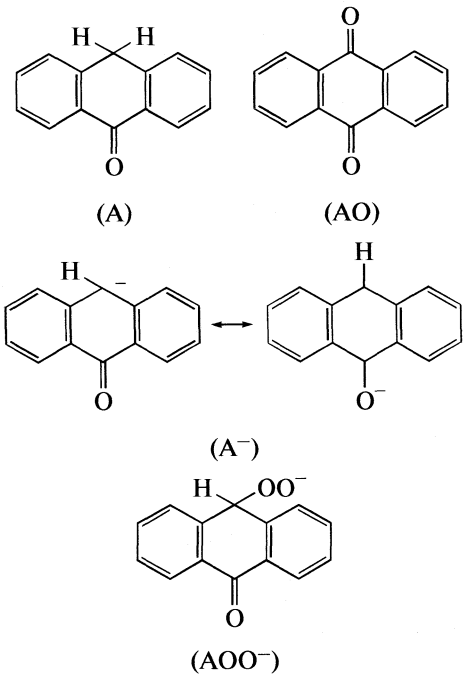


Таблица 4. Зависимость начальных скоростей поглощения кислорода антроном (0.05 М) в апротонных растворителях в присутствии триэтиламина (0.0072 М) от парциального давления кислорода при 307 K

p_{O_2}, мм рт. ст.	$(W_0 \pm 0.01) \times 10^5$, М/с	
	ДМСО	ДМФА
150	–	0.28
380	0.88	0.60
512	1.21	–
580	1.43	0.93
760	1.93	1.12

Скорость поглощения кислорода будет описываться уравнением $\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_3 c_{O_2} c_{A^-}$. По условиям эксперимента $c_A \gg c_{RN}$, поэтому $c_A \approx c_{A_0}$, $c_{A_2 \cdot N} = c_x$, тогда из (1) $c_{RN} = c_{N_0} - c_x$.

Если обозначить $K = k_1/k_{-1}$ и при условии $c_x \ll c_{N_0}$

$$c_x = K c_{A_0}^2 c_{N_0}.$$

Из уравнения (2) $c_{A^-} = \sqrt{c_x} = c_{A_0}(K c_{N_0})^{1/2}$,

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_{ef} c_{O_2} c_{A_0} \sqrt{c_{N_0}}, \quad \text{где} \quad k_{ef} = k_3 \sqrt{K}.$$

Амины разной природы и строения являются каталитически активными в реакции окисления антрона в апротонных растворителях. Амин выступает как общеосновный катализатор, облегчающий ионизацию антрона. Каталитический эффект аминов уменьшается в ряду: $NH_3 > RNH_2 > R^1R^2NH > R^1R^2R^3N > ArNR^2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anniina Erkkilä.* Advances in Amine Catalysis: Bronsted Acids in Iminium and Enamine Activation. Doctoral Dissertation. Helsinki University of Technology, 2007. 67 p.
2. *Harvey R.G., Hee Cho.* // JACS. 1974. V. 98. № 8. P. 2434.
3. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 200 с.
4. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
5. *Koppel I.A., Paju A.I.* // Organic Reactivity. 1974. V. XI. № 1(39). P. 121.
6. *Sterck H.* // Monatshäfte. Chem. 1969. B. 100. P. 916.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 460–464

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.8

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ И ПРОМОТИРОВАННОГО СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2010 г. Д. В. Филиппов*, А. В. Кравченко*, М. В. Улитин*, М. А. Рязанов**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Российская академия наук, Уральское отделение, Коми НЦ, Институт химии, Сыктывкар*

E-mail: physchem@isuct.ru

Поступила в редакцию 05.03.2009 г.

Сочетанием потенциометрического метода исследования и метода p*K*-спектроскопии изучены кислотно-основные и адсорбционные свойства активных центров поверхности скелетного никеля и промотированного никелевого катализатора в водных растворах. Установлено, что добавка титана в качестве промотора приводит к увеличению числа полос на p*K*-спектрах, что может свидетельствовать о более высокой химической активности промотированного катализатора. Показано, что увеличение pH среды вызывает смещение равновесий процессов с участием различных адсорбционных состояний в сторону образования более прочно связанных атомарных форм адсорбированного водорода.

Результаты ряда исследований [1–5] свидетельствуют о том, что адсорбционные взаимодействия в поверхностных слоях гетерогенных катализаторов сопровождаются образованием хемсорбционных состояний адсорбирующихся веществ или индивидуальных форм, различающихся по типу и энергии связи с активными центрами поверхности. В частности, именно наличие индивидуальных форм адсорбированного водорода определяет физико-химические свойства катализаторов на основе переходных металлов, например, катализаторов гидрогенизации. Ранее доказано [6–8], что между формами адсорбированного водорода в поверхностных слоях металлов устанавливается равновесие, а изменение внешних условий вызывает количественное перераспределение форм, например, вследствие протекания реакций гетеролитического распада.

Очевидно, что кинетические закономерности и механизм протекания реакций жидкофазной гидрогенизации определяют природа адсорбционных состояний водорода. Несомненно, изменения реакционной способности и поверхностных концентраций индивидуальных форм адсорбированного водорода под действием растворителя будут оказывать существенное влияние на скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации.

Адсорбционные центры никелевых катализаторов имеют различную кислотность и обладают различной адсорбционной способностью. Анализ результатов исследований авторов [1–5, 9] свидетельствует о том, что реакции с участием индивидуальных форм водорода в поверхностных слоях металлов в водных и неводных растворах протекают с участием свободных электронов металла, поэтому определяют закономерности изменения заряда двойного электрического слоя и потенциала поверхности границы раздела фаз. Выводы, полученные на основании экспериментальных исследований, получили достоверное подтверждение в результатах квантово-химических расчетов молекулярных моделей водорода, адсорбированного на кластерах металлов, показавших, что адсорбированный водород образовывал комплексы с переносом заряда с никеля на водород [10, 11].

Кроме того, активные центры поверхности гетерогенных катализаторов можно рассматривать как кислотные или основные центры типа Льюиса, которые связывают индивидуальные формы и отличаются по способности обмена электронами с адсорбированными молекулами.

Следовательно, индивидуальные формы адсорбированного водорода могут рассматриваться как особые центры, локализованные в поверхностном слое, которые способны принимать участие в реакциях кислотно-основного взаимодействия с ионами, содержащимися в объеме раствора. Тогда, в качестве основного метода исследования кислотно-основных свойств активных центров поверхности катализаторов гидрогенизации можно использовать потенциометрический метод, модифицированный для изучения закрытых гетерогенных систем.

В последние годы наблюдается целый ряд удачных попыток практического использования метода потенциометрического титрования в ис-

следованиях состояния и свойств поверхностных слоев твердых адсорбентов с ярко выраженными кислотно-основными свойствами [12–14]. Так, в работах [12, 13] приведены кривые потенциометрического титрования поверхностей оксидов кремния и алюминия в водных растворах. Полученные данные позволили авторам определить значения констант диссоциации и поверхностных концентраций активных центров границ раздела фаз, методом компьютерного моделирования рассчитать pK-спектры межфазных поверхностей и сделать важные выводы об их кислотно-основных свойствах.

Ранее нами [6–8] проведены потенциометрические исследования равновесий индивидуальных форм водорода в поверхностных слоях скелетного никелевого катализатора. Однако данные по влиянию кислотно-основных свойств активных центров поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе на закономерности адсорбции водорода в литературе практически отсутствуют.

Цель данной работы – изучение кислотно-основных свойств активных центров поверхности скелетного никеля и промотированного скелетного никелевого катализатора в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для установления влияния природы металла-катализатора, в частности, кислотно-основных свойств активных центров поверхности катализатора гидрогенизации и промотирующих добавок было проведено потенциометрическое титрование скелетного никеля и катализатора, содержащего добавки титана.

В работе использовался скелетный никелевый катализатор, который получали обработкой никель-алюминиевого сплава по стандартной методике [2, 3]. Промотированный никелевый катализатор получали аналогично из сплава, содержащего 8 мас. % титана. Установлено, что гранулометрический состав дисперсного катализатора не отличался от состава фракций исходного сплава. Готовый катализатор отмывали бидистиллятом до отрицательной реакции по фенолфталеину и хранили под водой не более суток. При проведении опытов необходимые количества катализатора с точностью ±0.001 г взвешивали под водой гидростатическим методом.

Параметры структуры катализаторов находили из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона. Активный катализатор, полученный по методике [2, 3], имел удельную поверхность и пористость, равные соответственно 90 ± 2 $м^2/г$ и 0.5 ± ± 0.06 $см^3/см^3$ Ni, с максимумом функции распределения объема пор по радиусу при среднем радиусе пор 2 нм. Следует отметить, что полученный в результате обработки промотированный никелевый катализатор не отличался от скелетного никеля по параметрам кристаллической структуры, составу поверхностных слоев, адсорбционным и каталитическим свойствам.

Для определения равновесной концентрации ионов водорода в ходе титрования измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М3. Также в ходе опыта фиксировался потенциал платинового электрода – суспензионного водородного электрода, по потенциалу которого можно судить о соответствии состояния каталитической системы условию равновесия обратимого водородного электрода в том же растворе. Потенциал стеклянного и платинового электродов контролировали pH-метром ИПЛ-311. Точность измерения потенциала составляла ±0.1 мВ. Конструкция установки позволяла проводить титрование при высокой интенсивности перемешивания суспензии катализатора без нарушения герметичности системы, как в атмосфере водорода, так и в инертной атмосфере, а также измерять количества выделившегося или поглощенного водорода волюмометрическим методом. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали постоянной с точностью до ±0.1 K. Перед снятием каждой кривой титрования электродную систему калибровали по стандартным растворам. Более подробно методики проведения потенциометрического эксперимента изложены в работах [6–8].

В результате получены кривые потенциометрического титрования скелетного и промотированного никелевого катализаторов в атмосфере водорода и аргона при температуре 303 K для водных растворов, которые представлены на рис. 1. Установлено, что состав газовой фазы в пределах погрешности измерений не оказывает влияния на вид потенциометрических кривых.

Возникновение двух скачков титрования на потенциометрических кривых скелетного никеля без промотирующих добавок подтверждает наличие на поверхности катализатора трех индивидуальных форм адсорбированного водорода: скачки соответствуют равновесным переходам индивидуальных форм при взаимодействии с титрантом. С другой стороны, кривые промотированного катализатора содержат лишь один скачок титрования. По нашему мнению, водород, адсорбированный на поверхности промотированного катализатора, находится в основном в виде атомарной прочносвязанной индивидуальной формы, а скачок соответствует равновесному переходу молекулярного водорода к атомарному.

Кислотно-основные свойства гетерогенных катализаторов могут быть охарактеризованы на основе разработанного авторами [12, 13] метода

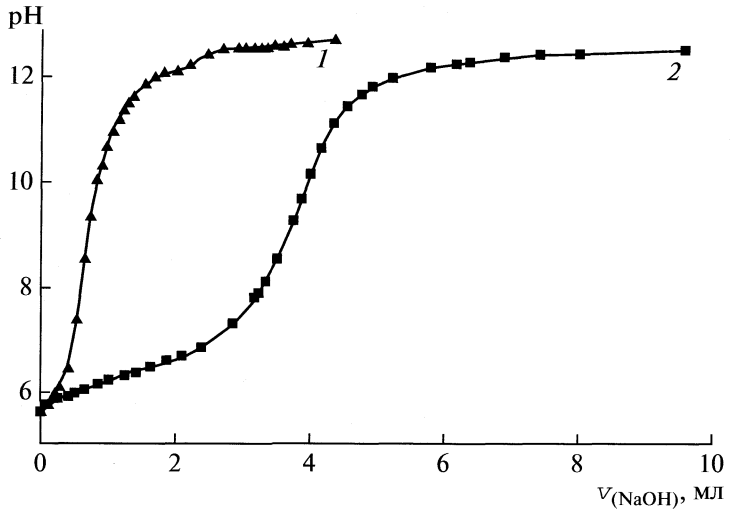


Рис. 1. Кривые титрования скелетного никелевого катализатора (*1*) и промотированного катализатора (*2*) в среде водорода.

pK-спектроскопии, который сводится к построению гистограммы или pK-спектра. При обработке кривых потенциометрического титрования получается зависимость концентрации кислотно-основной группы или активного центра поверхности от значения характеризующей ее величины pK. Подобная зависимость, построенная для всего интервала физически разумных величин pK, и получила название pK-спектра. Причем, площадь каждой полосы спектра равна вероятности того, что величина pK соответствующей i-ой кислотно-основной группы на поверхности лежит в интервале между pK_i и pK_i + ΔpK. Здесь величина pK – условная константа ионизации соответствующего кислотно-основного центра на поверхности катализатора.

При построении pK-спектра используются результаты потенциометрического титрования навески катализатора в растворе стандартным раствором кислоты или щелочи с фиксированием значения pH титруемого раствора в каждой точке титрования стеклянным электродом. Построение гистограммы производится с помощью специально разработанной программы [12]. Величина ΔpK может регулироваться исследователем и обычно лежит в интервале между 0.05 и 0.2. Таким образом, гистограмма является наглядной характеристикой кислотно-основных свойств изучаемой поверхности. Для учета погрешности эксперимента выполнялось несколько параллельных титрований, из которых рассчитывается среднее квадратичное отклонение для усредненной кривой титрования, точки которой вычисляются как средние арифметические значения точек параллельных кривых титрования при заданных значениях pH. Расчет гистограммы ведется таким образом, чтобы среднее квадратичное отклонение результатов расчета не превышало среднего квадратичного отклонения усредненной кривой титрования.

Полная адсорбция ионов водорода (ммоль/г) на поверхности рассчитывалась по уравнению:

$$\Gamma_H = n_b(\text{pH}) + n_H^0 = \\ = \frac{(c_{HA}V_0 - c_{BOH}V) - [H^+](V_0 + V)}{m} + n_H^0, \quad (1)$$

где c_{HA} – молярная концентрация сильной кислоты в исходном растворе (суспензии) изучаемого материала, V_0 – объем аликвоты (см^3), c_{BOH} – молярная концентрация добавляемого титранта, V – его объем (см^3), m – масса материала в аликвоте (г) и n_H^0 – количество ионов водорода, вносимое в аликвоту исходного раствора изучаемым материалом при его приготовлении.

Из результатов титрования экспериментально рассчитывается только первое слагаемое n_b(pH) уравнения (1), а величина n_H^0, играющая роль параметра данной модели обработки результатов титрования, подлежит определению. В данном случае n_H^0 можно интерпретировать как количество ионов водорода в ммоль/г, которое адсорбировано на активных центрах в точке pH_0 (так называемая точка нулевого полного заряда протонов *pznpc*), отвечающей равенству $n_b(\text{pH}_0) = 0$.

Результаты расчетов для скелетного и промотированного никеля можно проиллюстрировать с помощью зависимостей $n_b = f(\text{pH})$, представленных на рис. 2а и 2б соответственно.

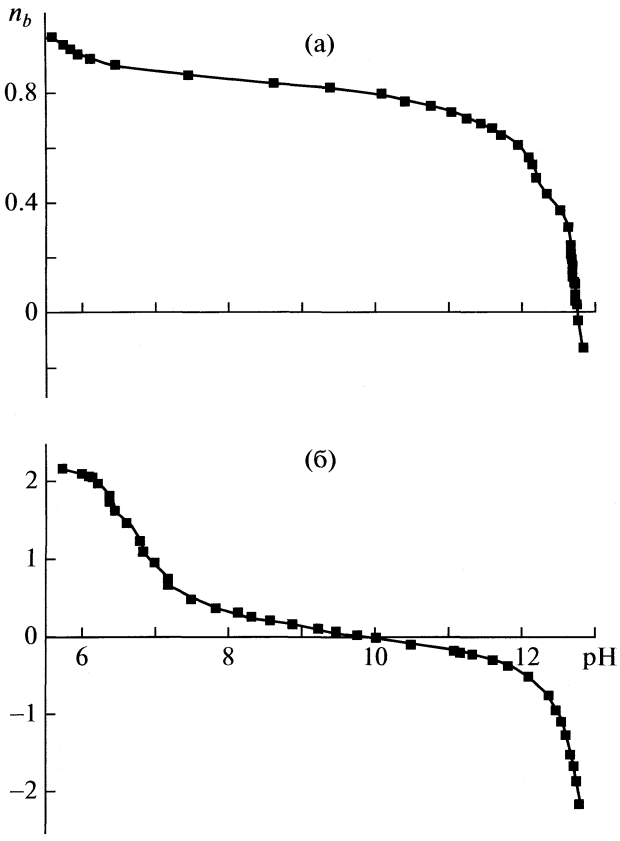


Рис. 2. Зависимости n_b (ммоль/г) от pH для скелетного никелевого (а) и промотированного (б) катализатора.

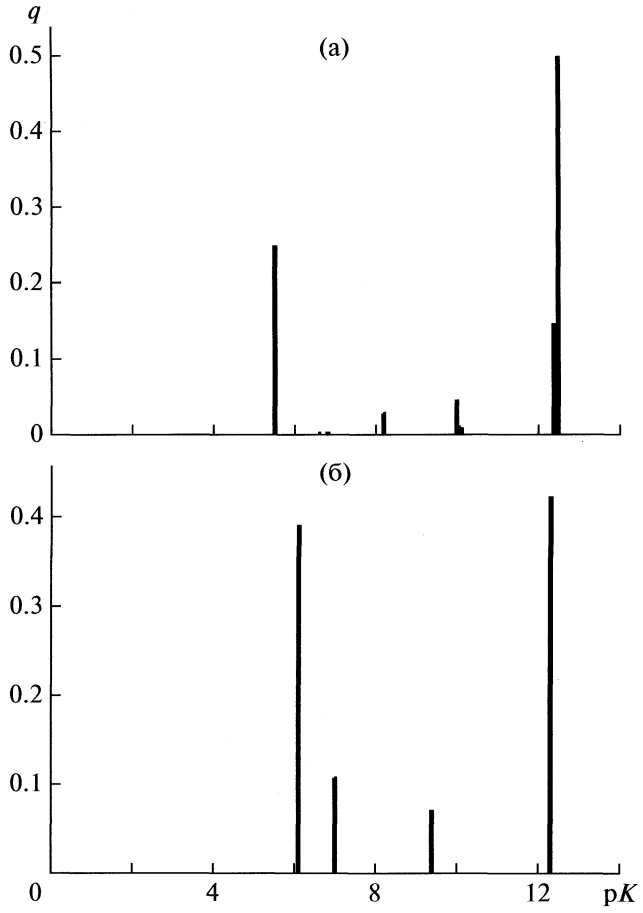


Рис. 3. pK-спектры: а – скелетного никелевого катализатора, б – никелевого катализатора с добавкой промотора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведены pK-спектры скелетного никеля и катализатора с добавками титана в водных растворах. Из полученных данных следует, что активные центры поверхности скелетных никелевых катализаторов обладают дискретными параметрами кислотности. Увеличение высоты полос на pK-спектрах катализатора с добавками титана по сравнению со скелетным никелем может свидетельствовать о большей энергетической неоднородности поверхности промотированного катализатора с точки зрения кислотно-основных свойств. Для него также характерно более высокое значение точки нулевого заряда протонов. Кроме того, добавка промотора приводит к смещению пика с pK = 5.5 в область более высоких значений.

Полученные данные могут быть объяснены с привлечением положений о существовании на поверхности переходных металлов индивидуальных форм адсорбированного водорода, различающихся по типу и энергии связи с активными центрами. Известно [1, 2, 6], что на скелетном никеле в равновесии находится три индивидуальных формы адсорбированного водорода: α-молекулярная форма $H_2^{\delta+}$, γ-атомарная H и β_2-атомарная прочносвязанная H^{σ}- форма. Согласно [1, 4, 6] поверхностные концентрации адсорбционных форм зависят не только от природы катализатора, но и свойств растворителя, а также pH среды. Активные центры поверхности катализатора можно считать особыми кислотно-основными центрами, кислотность или основность которых по Льюису отражает способность отдавать или принимать электроны. Именно кислотно-основные свойства активных центров поверхности будут определять возможность образования различных форм адсорбированного водорода. Очевидно, наличие пиков на pK-спектре связано с изменением кислотно-основных свойств индивидуальных форм водорода, связанных активными центрами поверхности.

Сопоставление полученных данных с результатами исследования адсорбции водорода [1–6] позволяют утверждать, что для скелетного никеля основный центр с pK = 12.5 способен образовывать атомарную прочносвязанную форму водорода с пе-

реносом электронной плотности с активного центра на атом адсорбата. Водород на центре с pK = 10.0 связывается в γ-атомарной, а с pK = 5.5 – в α-молекулярной $H_2^{\delta+}$ индивидуальной форме, выступающей в качестве акцептора электронов. Возникновение пиков в области pK = 8.1 для скелетного никеля и pK = 7.0 для промотированного катализатора связано с наличием дополнительных центров поверхности, причем концентрация таких центров для катализатора с добавкой титана в два раза выше. Эти центры также могут образовывать α_1-молекулярную форму адсорбированного водорода H_2, которая существует наряду с $H_2^{\delta+}$-формой в кислых и нейтральных средах [15]. Следовательно, pK-спектр скелетного никеля достаточно хорошо согласуется с данными по равновесиям индивидуальных форм адсорбированного водорода.

Таким образом, кислотно-основные свойства активных центров поверхности влияют на адсорбционные состояния водорода, связанного поверхностью никелевых катализаторов. Увеличение pH среды вызывает смещение равновесий процессов с участием различных адсорбционных состояний в сторону образования прочносвязанных атомарных форм в результате гетеролитического распада слабосвязанного молекулярно адсорбированного водорода. Следовательно, сочетание потенциометрического метода и метода pK-спектроскопии позволяет получить надежную информацию об адсорбционных и кислотно-основных характеристиках активных центров поверхности катализаторов гидрогенизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
2. *Улитин М.В., Барбов А.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2223.
3. *Улитин М.В., Барбов А.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
4. *Попова Н.М.* Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата: Наука, 1980. 132 с.
5. *Christmann K.R., Penka V., Behm R.I. et al.* // Solid State Communs. 1984. V. 51. № 7. P. 487.
6. *Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В., Барбов А.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 78. № 5. С. 880.
7. *Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В.* // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново, 2005. С. 57.
8. *Филиппов Д.В., Улитин М.В., Барбов А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 9. С. 28.
9. *Сокольский Д.В., Танеева Г.В.* // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата. 1971. С. 172.
10. *Kunz A.B., Guse M.R.* // U.S. Dep. Communs, Nat. Bur. Stand. Spec. Rubl. 1976. V. 455. P. 53.
11. *Melius C.F.* // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. № 2. P. 287.
12. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831.
13. *Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Андреева В.А* // Тр. Всерос. семинара "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Иваново: Плес, 2003. С. 54.
14. *Кротов В.В., Кругляков П.М., Кузьмин В.Л. и др.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 4. С. 510.
15. *Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Логинов С.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 329.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 465–470

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ДЕГИДРАТАЦИЯ БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОРТОФОСФАТАХ ЦИРКОНИЯ

© 2010 г. А. И. Пылинина*, И. И. Михаленко*, М. М. Ермилова*, Н. В. Орехова, В. И. Петьков*****

**Российский университет дружбы народов, Москва*
***Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, Москва*
****Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского*
E-mail: pylinina@list.ru

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.

Исследованы каталитические свойства тройных фосфатов циркония $Na_{1-2x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$ в превращениях бутиловых спиртов. Показано, что строение спирта и содержание меди ($x = 0$, 0.15, 0.25, 0.35) влияют на скорость и селективность реакции дегидратации. Установлено, что с увеличением содержания меди, замещающей ионы натрия, изменяются активность и селективность. В ряду бутанол-2 ⟶ изобутанол ⟶ бутанол-1 выявлено уменьшение общей конверсии спирта и селективности по отношению к реакции дегидратации, что может быть связано с изменением кажущейся энергии активации этой реакции, которая зависит от прочности связи спирта с поверхностью.

Дегидратация предельных одноатомных спиртов представляет путь для получения разнообразных олефинов. В большом числе случаев реакция дегидратации протекает параллельно с дегидрированием спирта, и наряду с олефинами образуются альдегиды и кетоны. Современные работы ориентированы на подбор эффективных каталитических систем с высокой активностью, селективностью и устойчивостью к дезактивации, а также на анализ элементарных стадий поверхностных процессов и природы активных центров [1–4].

Механизмы дегидратации наиболее изучены в случае оксидных катализаторов типа Al_2O_3, WO_3, TiO_2 и др., а также алюмосиликатов и алюмофосфатов [5, 6]. Активными центрами являются кислотные центры Льюиса, однако не исключено и участие основных центров на заключительной стадии реакции. В образовании олефинов участвуют поверхностные алкоксиды, водородно-связанные комплексы и карбениевые ионы, например, ион $^+CH_2–CH(CH_3)–CH_3$ при дегидратации изобутанола, которые идентифицируются *in situ* методами ИК-спектроскопии и ^{13}C ЯМР. По селективности разложения спиртов в олефины и карбонильные соединения можно тестировать природу активной поверхности катализатора – ее кислотные, основные или окислительно-восстановительные свойства. Большое значение имеет бифункциональное кислотно-основное действие. Можно считать установленной зависимость дегидратирующей способности оксидных катализаторов от числа и силы кислотных центров. При дегидратации первичных спиртов на более сильных, чем центры дегидратации, кислотных центрах возможно перемещение двойной связи в олефине.

В работах [7–11] синтезированы и охарактеризованы сложные цирконийсодержащие фосфаты семейства NASICON (Na-superionic conductor) и приведены данные об их каталитической активности в реакциях с участием спиртов. Эти системы проявили себя как избирательные катализаторы дегидратации и сочетают ряд важных физико-химических свойств, в том числе широкие возможности варьирования состава, термическую стабильность и наличие микропор – каналов ионной проводимости. Твердые электролиты данного типа представляют собой открытые кристаллические структуры, содержащие октаэдры ZrO_6 и тетраэдры PO_4, в пустотах которых находятся ионы проводимости (ионы-компенсаторы). От двойного фосфата $NaZr_2(PO_4)_3$ можно перейти к тройным системам, частично замещая ионы натрия катионной части или ионы циркония в анионном каркасе без изменения типа кристаллической решетки.

Настоящая работа продолжает исследования каталитических свойств NASICON. В работах [12, 13] анализируется изменение активности и селективности разложения бутанола-2 на медьсодержащих натрий-циркониевых фосфатах и кислотность поверхности, тестируемой по адсорбции пиридина после плазмохимической обработки в тлеющем разряде кислорода. Цель данной работы – определить влияние соотношения натрия и меди при одинаковом химическом составе анионного кар-

каса на активность и селективность NASICON-катализатора в дегидратации бутанола-1, бутанола-2 и изобутанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные в данной работе натрий-медь-цирконий фосфаты общей формулы $Na_{1-2x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$, ($x = 0, 0.15, 0.25, 0.35, 0.5$) получали золь–гель-методом. Методика синтеза, в котором использовали $NaNO_3$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZrCl_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и H_3PO_4 марки "х.ч.", приведена в [7, 9]. Рентгенофазовый анализ образцов до и после катализа проводили на дифрактометре ДРОН 3М (излучение CuK_α с Ni-фильтром). Он показал идентичность дифрактограмм образцов с различным содержанием меди, а также отсутствие влияния катализа на структуру NASICON (рис. 1). Положение и относительная интенсивность рефлексов согласуются с приведенными в [14, 15]. Удельная поверхность образцов $x = 0.15$, 0.25 и 0.35, определенная методом БЭТ по тепловой десорбции азота на анализаторе ГХ-1, составляла 50, 10 и 12 $м^2/г$ соответственно. Двойные фосфаты $Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $NaZr_2(PO_4)_3$ имели удельную поверхность 12.5 и 35 $м^2/г$ соответственно.

Пористость базового натрий-цирконий фосфата анализировали на комплексе Micrometrics ASAP 2020 методом капиллярной конденсации азота при 77 K. Установлено, что размеры микропор $NaZr_2(PO_4)_3$ лежат в интервале $r = 15–22$ Å, а поверхность пор, определенная по методу Дубинина, составляет 31–35 $м^2/г$.

Определение каталитической активности проводили в интервале температур 120–360°C на установке проточного типа с хроматографическим анализом реакционной смеси. Разделение веществ проводили при 125°C на колонке, заполненной Порапаком-Q длиной 3 м и диаметром 3×10^{-3} м, детектор – ДИП. Газ-носитель (гелий) со скоростью потока $\varpi = 1.1$ л/ч насыщали в барботере спиртом марки "х.ч.", после чего он поступал в микрореактор. Реактор представлял собой U-образную трубку диаметром 0.5 см из стекла Пирекс с впаянным высокопористым стеклянным фильтром ($d = 0.5$ см) с тонким слоем навески катализатора (30 мг). Объемная скорость составляла 1700–2000 $ч^{-1}$. В этих условиях каталитические превращения протекали в кинетической области. Скорость потока ϖ выбирали на основании зависимости конверсии спирта от $1/\varpi$, линейный участок которой соответствует нулевому порядку реакции. Перед началом каталитических опытов образцы выдерживали в токе гелия при 400°C в течение 1 ч. При постоянной температуре рассчитывали выход продуктов в единицу времени на единицу массы катализатора (n, моль/(ч г)) и селективность (S). Время достижения катализатором постоянной активности не превышало 10 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура спирта и состав катализатора существенно влияют на глубину превращения спирта и селективность реакции дегидратации (S). В таблице сопоставлены эти характеристики трех катализаторов для всех спиртов при двух значениях температур. Только изобутанол превращался в олефины со 100%-ной селективностью во всем интервале температур на образцах с $x = 0.15$ и 0.25. Максимальные селективности по олефинам S получены для бутанола-2 на образцах с $x = 0.15$ и 0.35. В случае бутанола-1 активность и селективность уменьшаются с увеличением содержания меди (x) в NZP-катализаторе от 0.15 до 0.35. На рис. 2 показаны температурные зависимости S, а на рис. 3 – температурные зависимости конверсии спиртов в олефины для $x = 0.35$ и зависимости выхода олефинов от обратной температуры.

Из рис. 2а видно, что селективность реакции дегидратации при $x = 0.15$ и 0.25 мало зависит от температуры, а для образца с $x = 0.35$ значения S уменьшаются с ростом температуры, наиболее резкое падение дегидратирующей способности катализатора в случае бутанола-1 (рис. 2б). Для определения влияния структуры спирта были проанализированы зависимости селективности реакции дегидратации от общей конверсии спиртов W. Для катализаторов с $x = 0.15$ и 0.25 селективность не зависела от W для бутанола-1 и бутанола-2 во всем интервале значений $W = 5–75\%$. Для катализатора с $x = 0.35$ селективность линейно уменьшалась с ростом конверсии для бутанола-2 и изобутанола в пределах на 7–10%, а для бутанола-1 селективность в реакции дегидратации (S) уменьшалась от 100 до 40 %, причем наибольшее уменьшение происходит при степенях превращения спирта 60–80% (рис. 2в). Отметим, что в области высоких конверсий дегидратирующая способность образца с $x = 0.35$ по отношению к бутанолу-1 существенно понижена по сравнению с бутанолом-2 и изобутанолом. Это можно объяснить более удобной координацией кислорода гидроксильной группы первичных спиртов с медьсодержащим центром. В случае изобутанола, по-видимому, проявляются стерические затруднения, связанные с влиянием метильной группы. Таким образом, адсорбированный бутанол-1 в меньшей степени способен к дегидратации. Этот результат подтверждается сравнением экспериментальных значений энергии активации реакции дегидратации (E_a), которые были определены из аррениуссовских зависимостей выхода олефи-

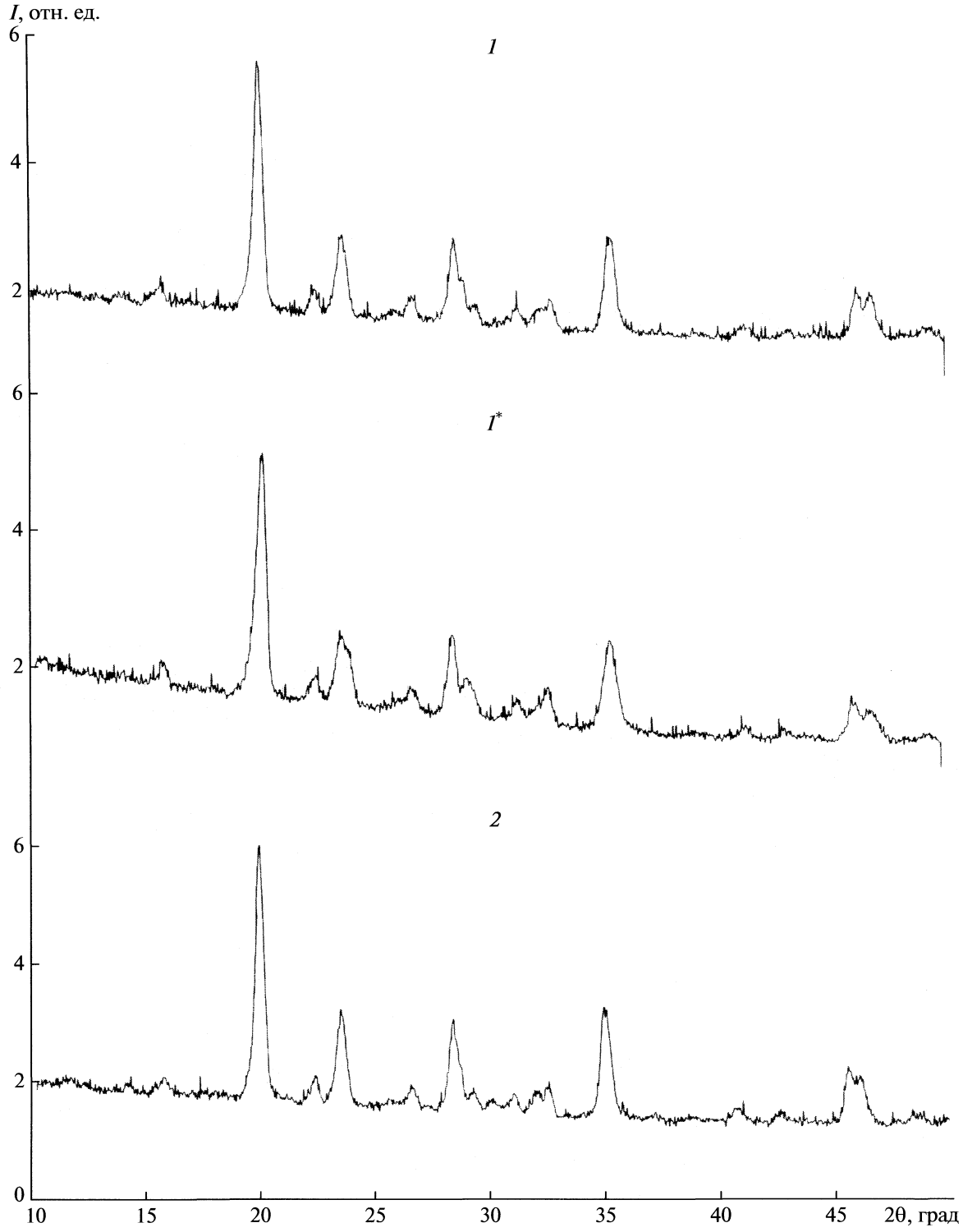


Рис. 1. Дифрактограммы натрий-цирконий фосфатов $Na_{1-2x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$: $x = 0.25$ (*1*), 0.35 (*2*) до и после (*) катализа.

нов при конверсиях спирта не более 30% с относительной ошибкой пределах 5–10%.

Бутанол-1 на всех образцах превращается в бутен(ы) и альдегид. Реакции дегидратации и дегидрирования, протекающие параллельно, начинаются при 240°C. Образец с содержанием меди $x = 0.15$ был наиболее активным, а на образцах с $x = 0.25$ и 0.35 суммарный выход продуктов практически

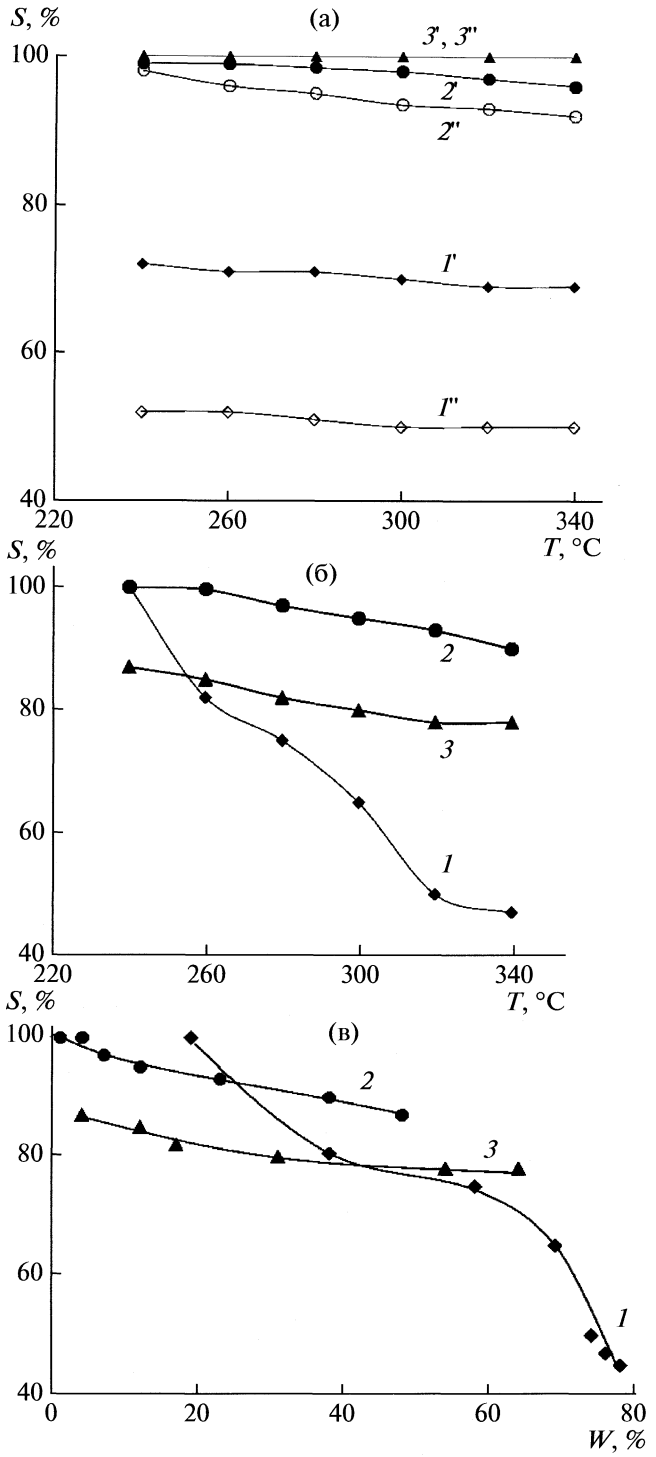


Рис. 2. Изменение селективности реакции дегидратации с увеличением температуры (а, б) и общей конверсии спиртов (в) на образцах NZP с $x = 0.15$ (*1'–3'*) и 0.25 (*1''–3''*) и 0.35 (*3*); *1–1''* – бутанол-1; *2–2''* – бутанол-2; *3–3''* – изобутанол.

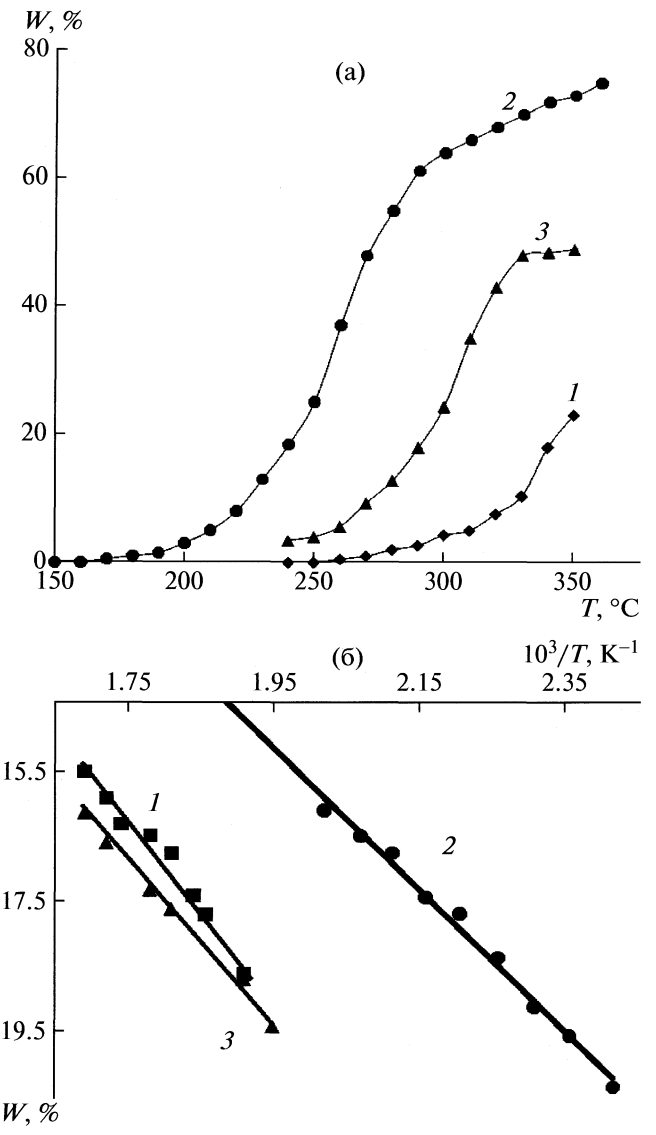


Рис. 3. Температурные зависимости: а – конверсии спиртов C_4 на образце с $x = 0.35$; б – выходов бутенов на $Na_{1-2x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$ с $x = 0.15$ в превращениях бутанола-1 (*1*), бутанола-2 (*2*) и изобутанола (*3*) в координатах уравнения Аррениуса.

одинаков. Выход обоих продуктов возрастает с ростом температуры реакции. Увеличение содержания меди в катализаторе благоприятствует протеканию реакции дегидрирования (таблица). Значения энергии активации дегидратации E_a, близки для образцов с $x = 0.15$ и 0.35, а наименьшее значение E_a при $x = 0.25$ (66 кДж / моль), что может быть связано с увеличением теплоты адсорбированного спирта на активных центрах реакции дегидратации, в состав которых входит медь.

Бутанол-2 на всех медьсодержащих образцах превращался в олефин (основной продукт) и метилэтилкетон. Отметим, что на контрольном образце (двойной фосфат $NaZr_2(PO_4)_3$) протекает только реакция дегидратации. Следовательно, в состав центров дегидрирования должны входить ионы меди. Конверсия спирта достигает 16% при 400°C. На образце с $x = 0.5$, в котором ионы меди

полностью замещают ионы натрия, наблюдается наименьшая способность к дегидратации, селективность этой реакции снижается до 60%.

Общая конверсия спирта на образце с $x = 0.15$ уменьшается, а селективность S возрастает в ряду бутанол-1 → бутанол-2 → изобутанол. Наибольшая общая конверсия спирта при одинаковых температурах и активность в реакции дегидратации у бутанола-2, наименьшая – у бутанола-1. Для дегидрирования ряд активности противоположный: бутанол-1 > изобутанол > бутанол-2. Следует отметить, что на двойном натрий-циркоций фосфате реакция дегидрирования не протекает [12].

Реакция дегидратации начинается при 120°C, и в области температур 120–300°C наибольшей активностью на единицу массы катализатора обладает катализатор с $x = 0.25$. При более высоких температурах значения выходов бутена на образцах с $x = 0.15$–0.35 становятся близкими между собой и мало зависят от температуры. В этих условиях максимальный выход олефинов составляет ~80%. При температурах выше 300°C наибольшей активностью обладает катализатор с $x = 0.35$.

На образце с $x = 0.25$ реакция дегидрирования спирта протекает параллельно с дегидратацией, начиная с 120°C, а на образцах с $x = 0.15$ и 0.35 образование метилэтилкетона регистрируется только при $T \geq 250$°C. С ростом содержания меди в катализаторе выход кетона возрастает и достигает 10% для образца с $x = 0.35$.

Были также сопоставлены значения энергии активации реакций дегидратации (E_{a1}) и дегидрирования (E_{a2}). Значение E_{a1} при дегидратации бутанола-2 немного увеличиваются с ростом содержания меди в образце (таблица), что можно объяснить увеличением прочности связи спирта с медьсодержащими центрами фосфата.

Изобутанол подвергается дегидратации и дегидрированию только в случае образца с максимальным содержанием меди. Температура начала реакций 240°C. На образцах с $x = 0.15$ и 0.25 протекает только дегидратации спирта, причем наибольшей активностью в этой реакции, как и в случае бутанола-2, обладал образец с $x = 0.25$. Конверсия спирта на $Na_{0.5}Cu_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$ достигала 90% при 360°C. При этом значения кажущихся энергий активации реакции дегидратации изобутанола для всех образцов были близки между собой (80–90 кДж/моль, таблица), а значения логарифма предэкспоненциального множителя составляли 2.1 ($x = 0.15$), 4.1 ($x = 0.25$) и 0.3 ($x = 0.35$). Следовательно, наибольшая активность образца с $x = 0.25$, по-видимому, связана с повышенным содержанием активных центров поверхности по сравнению с образцами с $x = 0.15$ и 0.35.

Общая конверсия спирта (W, %), селективность образования продуктов дегидратации спиртов (S, %) при 240 и 340°C и значения энергии активации реакции дегидратации на образцах $Na_{1-2x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$

x	W_{240}	W_{340}	S_{240}	S_{340}	E_a, кДж/моль	$\ln n_0$
Бутанол-1						
0.15	2	80	70	70	102	5.4
0.25	1	43	50	50	66	–3.4
0.35	1	38	0	47	105	4.1
Бутанол-2						
0.15	41	68	100	95	82	4.1
0.25	56	73	95	92	73	2.6
0.35	19	80	100	90	95	6.1
0.5	40	95	90	60	92	1.0
0	2	15	100	100	54	–5.2
Изобутанол						
0.15	2	35	100	100	89	2.1
0.25	6	87	100	100	94	4.5
0.35	4	63	87	78	78	0.3

Таким образом, установлено, что с увеличением содержания меди, замещающей ионы натрия, изменяются активность и селективность. В случае бутанола-2 с ростом x от нуля до максимально возможного (0.5) увеличивается глубина превращения спирта и уменьшается селективность в реакции дегидратации. Другая корреляция между активностью и селективностью имеет место для бутанола-1: с ростом x общая конверсия и селективность реакции дегидратации уменьшаются.

В ряду бутанол-2 → изобутанол → бутанол-1 уменьшаются общая конверсия спирта и селективность по отношению к реакции дегидратации, что может быть связано с изменением кажущейся энергии активации этой реакции, которая зависит от прочности связи спирта с поверхностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corma A.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 3. P. 1345.
2. *Arata K. Hino* // Bull M. Chem. soc. Jpn. 1980. № 53. P. 535.
3. *Tanabe K., Kayo A., Yamaguchi T.* // J. Chem. Soc. Chem.Commun. 1981. P. 602.
4. *Cheikhi N., Kacimi M., Rouimi M. et al.* // J. Catal. 2005. № 232. P. 257.
5. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. С. 272–275.

6. *Бремер Г., Вендландт К.-П.* Введение в гетерогенный катализ / Пер. с немецкого // М.: Мир, 1981. С. 90–97.
7. *Arsalane S., Ziyad M., Coudurier G., Vedrin J.C.* // J. Catal. 1996. V. 159. P. 162.
8. *Arsalane S., Kacimi M., Ziyad M. et al.* //Appl. Catal. A. 1994. V. 114. P. 243.
9. *Rocha G.M.S.R.O., Johnstone R.A.W., Neves M.G.P.M.S.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 187. P. 95.
10. *Tereshchenko G.F., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al.* // Catal. Today. 2006. № 118. P. 85.
11. *Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В. и др.* // Вестн. Нижегородск. ун-та. 2007. № 1. С. 89.
12. *Пылинина А.И., Доброва Е.П., Михаленко И.И., Ягодовская Т.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 650.
13. *Koroleva O.V., Pylinina A.I., Mikhalenko I.I.* // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. Suppl. 1. P. S.111.
14. *Петьков В.И., Орлова А.И., Дорохова Г.И., Федотова Я.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 36.
15. *Егорькова О.В., Орлова А.И., Петьков В.И. и др.* // Радиохимия. 1997. Т. 39. № 6. С. 491.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 471–474

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

CATALYTIC PROPERTIES of $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}M_{0.5}O_3$ (M = Co, Ni, Cu) IN METHANE COMBUSTION

© 2010 Wu Yue-hui[a], Luo Lai-tao[b], Liu Wei[b]

[a] Department of Materials Chemistry, Nanchang Hangkong University, Jiangxi Nanchang 330063 China
[b] Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Jiangxi Nanchang 330031 China
E-mail: <wuyuehui_c@sina.com>

Received Wareh 23.2009

Abstract – A set of perovskite-type catalysts of general formula $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}M_{0.5}O_3$ (M = Co, Ni, Cu) were prepared by alanine solution combustion method and used successfully for the methane combustion.The property of these materials were characterized by XRD and TPR measurements.The effects of transition-metal ions on site B on structure and performance of the catalysts were studied. The result indicated that the structure and catalytic activities of the catalysts can remarkably affect by transition-metal ions on site B, the decrease of the electrons filled in *d* orbitals in the atom on site B is propitious to increase the catalytic activity for methane combustion, and the sequences of catalysts activities are $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3 > Ce_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3 > Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$.

Due to more stringent legislation concerning emissions of NO_x, CO and HC during the last two decades, catalytic combustion has emerged as a very promising technique for gas turbine applications. Several reviews published in this area clearly show the potential of this technique to achieve ultra-low levels of emissions. The most common fuel for gas turbines is natural gas, which mainly consists of methane. Compared with flame combustion, the temperature needed for catalytic combustion of natural gas is lower, and this leads to a decrease the formation of thermal NO_x [1–5]. So far, the catalysts employed for catalytic combustion reactions are based on supported noble metals. However, besides being expensive, the latter easily sinterise and can form harmful volatile compounds. Among the possible substitutes for noble metals, perovskite-type transition metal mixed oxides, if prepared in the appropriate way, showed comparatively active, highly resistant to deactivation and much cheaper. Perovskites are mixed oxides of general formula ABO_3, where A is usually a lanthanide ion and B is a transition metal ion. Both A and B can be partially substituted [6–8], leading to a wide variety of compounds of general formula $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, characterised by structural and electronic defects, owing to their non-stoichiometry. For the complete oxidation reactions, such as the catalytic combustion, the metal B ion is considered the responsible of catalytic activity, while the cation A, especially when partially substituted with an ion A' of different valence, determines the formation of crystal lattice vacancies and can stabilise unusual oxidation states for B, leading to different catalytic performance.

The activity of perovskites has been ascribed to their ionic conductivity [9, 10], to oxygen mobility within the lattice, to their reducibility and to oxygen sorption property. All selected perovskite-type compositions, a priori expected to be good catalysts, comprise transition metal oxides that are well known to confer a high oxidation activity through their easy change between two oxidation states and a certain degree of oxygen nonstoichiometry.

In this paper, perovskite $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}M_{0.5}O_3$ (M = Co, Ni, Cu) mixed oxides were prepared by alanine solution combustion method and characterized by XRD and TPR measurements; their catalytic activities were determined in CH_4 combustion; in addition, effects of transition-metal ions on site B on structure and performances of the catalysts were studied.

EXPERIMENTAL

Catalyst Preparation. Alanine solution combustion method: Briefly, Lanthanum, strontium and cobalt nitrates in a desired molar ratio were dissolved in a deionized water with constant stirring. To this solution, DL-alanine was added, keeping the organic agent : cobalt nitrate mole ratio as 2.4 : 1. DL-alanine react with the metal nitrates and form complexes with metal cations in aqueous solution. This guarantees a good solution homogeneity, probably avoiding the preferential precipitation of ionic species. The overall combustion reactions can be written as follows:

$$0.8La(NO_3)_3 + 0.2Sr(NO_3)_2 + Co(NO_3)_3 + n C_3H_7NO_2 + (3.75n - 5.7)O_2 \longrightarrow La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3 + 3nCO_2 + 3.5nH_2O + (2.4 + 0.5n)N_2.$$

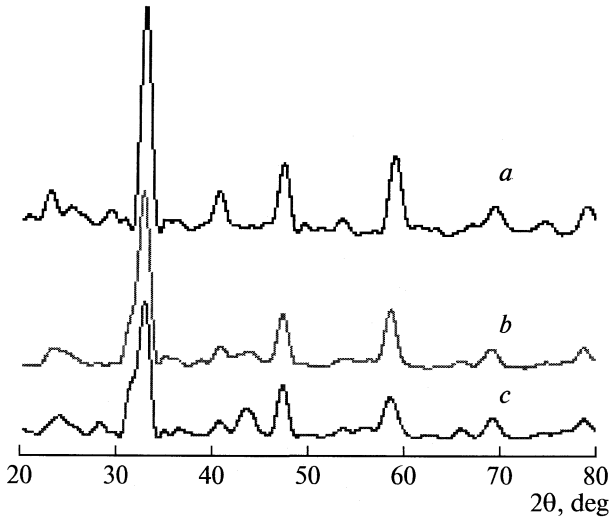


Fig. 1. XRD patterns of the catalysts; (*a*) $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$; (*b*) $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$; (*c*) $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$.

The prepared aqueous solutions were transferred into a ceramic dish and placed into an oven, preheated at 450°C for 1 h. Then the powdered catalysts were calcined at 700°C for 2 h. The synthesized powders were pressed and sieved to a size of 60–80 meshes for the activity evaluation.

Measurement of Catalytic Activities. The catalytic combustion of methane were performed in a continuous microreactor by feeding a gaseous mixture of CH_4 (2 vol. %), O_2 (12.5 vol. %) and N_2 (rest) over 100 mg catalyst with 20000 h^{-1} GHSV and 350–650°C reaction temperature. The gas composition was analyzed before and after the reaction by an online gas chromatography with thermal conductor detector (TCD), connected with a computer integrator system and Porapak Q column. The activity of the catalysts was assigned as CH_4 conversion.

Characterisation. Powder X-ray diffraction (XRD) data were obtained using an X-ray diffractometer (type D8/ADVNCE made in German) over the range $20° \leq 2\theta \leq 80°$, at room temperature, operating at 40 kV and 30 mA, using CuK_α radiation combined with the nickle filter.

Catalytic activity, apparent activation energy (E_a), average crystal size ($L(110)$) and lattice distortion ($(\varepsilon^2)^{1/2}$) of the catalysts

The catalysts	T_{50}	T_{100}	E_a, kJ/mol	$L(110)$, nm	$(\varepsilon^2)^{1/2} \times 10^3$
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	470	550	66.6	13.04	4.55
$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$	545	630	74.8	22.32	4.15
$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$	555	660	75.9	23.89	4.06

Temperature-programmed reduction (TPR) was carried out in an in-house apparatus over 0.1 g catalyst. The samples were heated from room temperature to 700°C in N_2 (35 ml/min) at a rate of 10 K/min in order to remove any impurities. After cooling to room temperature under N_2, a gas mixture consisting of H_2 and N_2 (5 : 95 v/v) was introduced into the system and heated at a rate of 10 K/min for recording the TPR spectra.

RESULTS AND DISCUSSION

Structure of the Catalysts. The X-ray diffraction patterns of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ mixed oxides are shown in Fig. 1. The diffraction peaks are observed with 2θ values of 23.4, 33.3, 40.9, 47.8 and 59.4°, which correspond to (012), (110), (202), (024) and (214) planes of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ mixed oxides, respectively. The results of XRD clearly indicate that all the samples with different transition-metal ions on site B have the rhombohedral distorted perovskite structure [11]. For the evaluation of average crystallite size, Scherrer equation $L = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ was used. Here, L is the average crystallite size, λ, the X-ray wavelength (0.154 nm), β, the half-peak width and θ, the diffraction angle. Table shows the average crystallite size of the catalysts. Comparing the catalysts with different transition-metal ions on site B, we find that the order of the X-ray particle size of catalysts are $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3 < La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3 < La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$, indicating the X-ray particle size of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ catalyst is the smallest.

H_2-TPR Studies. H_2-TPR can provide information concerning the reducibility of different chemical species presented in the catalyst as well as the degree of interaction between metal–metal and metal–support. The TPR profiles of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ mixed oxides are shown in Fig. 2 and there are two H_2-reduction peaks (α and β), respectively, the low temperature peak (α peak) and the high temperature peak (β peak). Because La^{3+} and Sr^{2+} of A-site were not reduced by H_2 in the scope of experiment, TPR profiles of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ provide useful information about the reducibility of transition-metal ions on site B in the catalysts. The peak α may be attributed to chemisorption oxygen and the partial reduction of Co^{3+}, Ni^{3+}, Cu^{3+}, i.e., $Co^{3+} \longrightarrow Co^{2+}$, $Ni^{3+} \longrightarrow Ni^{2+}$, $Ni^{2+} \longrightarrow Ni^0$, $Cu^{3+} \longrightarrow Cu^{2+}$, $Cu^{2+} \longrightarrow Cu^0$, with the catalysts still preserved in the perovskite-type phase structure as a whole. The temperature of α-peak reflects binding capacity between transition-metal ions on site B and oxygen. Most likely, peak β corresponds to the reduction of Co^{2+} to Co^0, which leads to the breakdown of the perovskite-type phase. Because Ni^{3+}, Cu^{3+} is more reducible than Co^{3+}. Clearly, however, the further detailed study of the correlation between the transition-

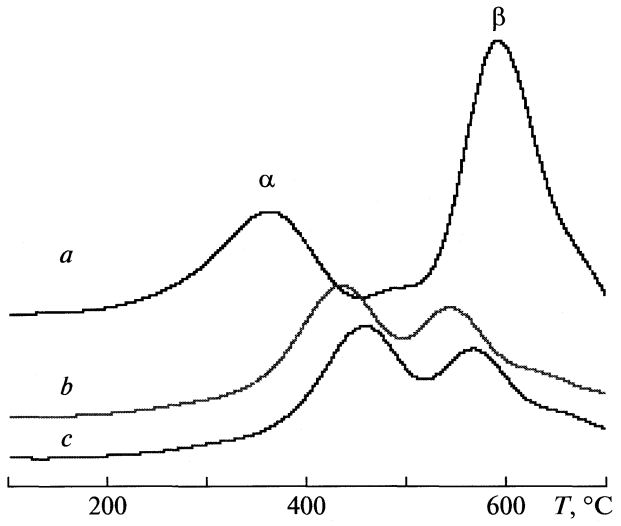


Fig. 2. H_2-TPR profiles of the catalysts; (*a*)–(*c*) – see Fig. 1.

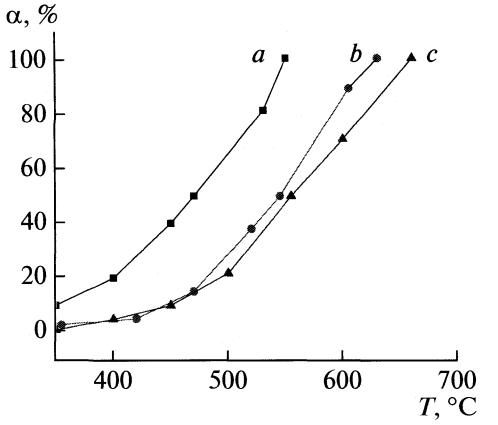


Fig. 3. CH_4 conversion α as a function of temperature over different catalysts; (*a*)–(*c*) – see Fig. 1.

metal ions on site B and the reducibility of the catalysts are necessary.

As illustrated in Fig. 2, the temperature of the α peaks of the catalyst increase gradually at the order of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$, demonstrating that the activities of oxygen vacancies and lattice oxygen over $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ catalysts are higher and the binding capacity between Co^{3+} and oxygen is lower. Thus, chemisorbed and lattice oxygen over $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ move easily, which is favorable to methane oxidation.

Activity in Methane Combustion. The conversion curves of CH_4 over these prepared samples are presented in Fig. 3 and the results of oxidation of CH_4 over $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$, catalysts are summarized in Table as the 50 and 90% conversion temperatures (T_{50}, T_{90}). By comparing T_{50}, T_{90} and conversion curves of CH_4, we find that the catalytic activities of the catalysts for oxidation of CH_4 improve gradually in the following order $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ > > $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ > $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$. The T_{50} values of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ catalysts is less by 75 and 85°C, respectively, as compared to $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ catalyst. The T_{90} for $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ catalyst is lower as compared to $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Cu_{0.5}O_3$ catalyst by 80 and 90°C, respectively.

It can be concluded that the catalytic activities of the catalysts can remarkably affect by transition-metal ions on site B, the decrease of the electrons filled in *d* orbitals in the atom on site B is propitious to increase the catalytic activity for methane combustion(Co : $3d^7$; Ni : $3d^8$; Cu : $3d^{10}$). According traditional electron-transfer theory [12], the $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}M_{0.5}O_3$ (M = Co, Ni, Cu)presence of partially filled 3*d* orbital in M^{3+} and empty 5*d* orbital in La^{3+} may provide help in electron-transfer process. Positive hole in $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}M_{0.5}O_3$ can accept electrons from carbon atom enhancing the total oxidation of methane. So, all these three catalysts show catalytic effect on the methane combustion. On the other hand, the catalytic activity is dependent on the X-Ray particle size of the catalyst. The smaller X-Ray particle size is the better catalytic activity will be. Thus, the more active of $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ is due to it's relate smaller X-Ray particle size which is the second place effect.

CONCLUSION

A set of perovskite-type catalysts of general formula $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}M_{0.5}O_3$ (M = Co, Ni, Cu) were prepared by alanine solution combustion method and used successfully for the methane combustion. The structure and catalytic activities of the catalysts can remarkably affect by transition-metal ions on site B, the decrease of the electrons filled in d orbitals in the atom on site B is propitious to increase the catalytic activity for methane combustion, and the sequences of catalysts activities are $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ > $Ce_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ > $Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$.

ACKNOWLEDGMENTS

The work described above was fully supported by a grant from Nanchang Hangkong University, P R China.

REFERENCES

1. Yin H., Zhou A., Chang N. et al. // Mater. Res. Bull. **44**(2), 377 (2009).
2. Deng J., Lei Z., Dai H.X. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. **299**(2), 60 (2009).

3. E. Arendt, A. Maione, A. Klisinska, et al. Applied Catalysis A: General **339**(2), 1 (2008).
4. D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia. Progress in Solid State Chemistry **35**(3), 501 (2007).
5. B. Levasseura and S. Kaliaguine. Journal of Solid State Chemistry **181**(11), 2953 (2008).
6. Hironobu S, Hajime K, Hisahiro E and Yasutake T. Catalysis Today **139**(12), 8 (2008).
7. Nina O., Mykola L., Pathak S. et al. Journal of Power Sources **182**(7), 230 (2008).
8. Belessi V.C., Ladavos A.K., Appl. Catal. B **31** (3), 183 (2001).
9. Guus R. Dave H. and Blank A. Nature Materials **27**(7), 270 (2008).
10. Patrick M. Complex perovskites: A chessboard at the nanoscale. Nature Materials **6**(6), 549 (2007).
11. Xiong G., Zheng L. Mater. Sci. Letter **16**(3), 1064 (1997).
12. A.A. Said, R. AI-Qusmi, Thermochim. Acta **83**, 275 (1996).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 475–481

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 577.158:541.49

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ БОРОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ДИОЛАМИ

© 2010 г. Г. А. Бектенова

Министерство образования и науки Республики Казахстан, Комитет науки, Институт химических наук им. А.Б.Бектурова, Алматы

E-mail: gbektenova@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.02.2009 г.

Спектрофотометрическим методом определены константы ионизации ряда бороновых кислот в водных растворах. Рассмотрено влияние различных заместителей на их кислотные свойства. Показано, что наиболее сильными кислотами являются производные фенилбороновой кислоты, содержащие нитрогруппу. Проведено модельное исследование взаимодействия бороновых кислот с поливиниловым спиртом в зависимости от pH для выявления оптимальных условий образования стабильного боронат-диольного комплекса.

Несмотря на ряд преимуществ, ковалентная иммобилизация ферментов через функциональные группы белковой матрицы часто приводит к изменению ее конформации и потере каталитической активности ферментов. Для ферментов гликопротеинов имеется возможность осуществить ковалентную иммобилизацию через полисахаридную часть фермента. При этом в качестве спейсеров – пространственных мостиков между ферментом и носителем – для ковалентной иммобилизации гликопротеинов могут использоваться бифункциональные производные фенилбороновой кислоты (ФБК). В этом случае отмечается максимальное сохранение нативной конформации фермента, и вероятность потери его каталитической активности уменьшается.

Взаимодействие с ферментом происходит путем образования комплекса полисахаридной части фермента с дигидроксиборильными группами спейсера (производного ФБК) [1–5]. Образование этого комплекса и его устойчивость зависят от кислотных свойств бороновых кислот. Поскольку бороновые кислоты являются относительно слабыми кислотами (для ФБК $pK = 8.86$ [6], образование стабильного боронат-диольного комплекса происходит в щелочной среде (при pH ~ 8 [1]), что не соответствует pH-оптимуму проявления максимальной активности ряда ферментов, в том числе глюкозооксидазы ($pH_{опт}$ 5.5–6.0) [7]. Представлялось важным при создании новых спейсеров на основе ФБК сдвинуть pH-оптимум образования боронат-диольных комплексов в более кислую область путем повышения констант ионизации бороновых кислот по сравнению с ФБК и 3-аминофенилбороновой кислотой (АФБК), используемой в качестве спейсера в [1].

С этой целью нами был синтезирован ряд ароматических производных борной кислоты [8] с учетом влияния различных заместителей на силу бороновых кислот и определены их константы ионизации. Ранее были определены константы ионизации ~30 бороновых кислот [6, 9, 10], в том числе нескольких интересующих нас соединений, таких как ФБК, *п*- и *м*-толилборная кислота (ТБК), *п*- и *м*-карбокси-ФБК. Константы ионизации бороновых кислот в указанных работах определялись потенциометрическим методом в водно-спиртовых растворах, так как растворимость этих соединений в воде ограничена. Последнее обстоятельство не является препятствием для более чувствительного спектрофотометрического метода определения констант ионизации арилборных кислот, который весьма удобен при определении pK_a труднорастворимых веществ [11]. Кроме того, данный метод был выбран в связи с тем обстоятельством, что для нас чрезвычайно важны были характеристики кислотности, полученные в воде, поскольку иммобилизация ферментов с помощью бороновых кислот осуществляется в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали производные фенилбороновой кислоты [8]. Индивидуальность и структура полученных

соединений были подтверждены жидкостно-хроматографическим и спектральными методами.

Для каждой бороновой кислоты с использованием универсальной буферной системы (смесь 0.04 М раствора борной, фосфорной и уксусной кислот и 0.2 М раствора NaOH) готовили серию растворов с разными значениями pH от 4.0 до 10.0 с шагом в 0.2 единицы pH. Все реактивы для приготовления буферных растворов соответствовали квалификации "х.ч.". Выбор интервала pH зависел от ожидаемого значения pK_a определяемой бороновой кислоты: крайние значения pH этого интервала не менее, чем на 2 единицы отличались от pK_a. Значения pH растворов бороновых кислот измеряли с точностью до ±0.03 единицы pH.

Спектры поглощения растворов регистрировали в односантиметровых кварцевых кюветах против буферного раствора с соответствующим значением pH. Выбор аналитической длины волны, соответствующей максимуму поглощения раствора бороновой кислоты, производили для каждого соединения отдельно. Аналитическая длина волны варьировалась от 218 до 238 нм. В используемой области концентраций бороновых кислот ($0.6–1.0 \times 10^{-4}$ М) соблюдался закон Бугера–Ламберта–Бера.

Расчет pK_a производили по одному из следующих уравнений [11]:

$$\text{если} \quad d_i > d_m, \quad \text{то} \quad pK_a = pH + \lg\frac{d_i - d}{d - d_m}, \qquad (1)$$

$$\text{если} \quad d_i < d_m, \quad \text{то} \quad pK_a = pH + \lg\frac{d_m - d}{d - d_i}, \qquad (2)$$

где d_i, d_m и d – оптическая плотность иона, нейтральной молекулы и их смеси соответственно при аналитической длине волны. Для соединений, содержащих помимо дигидроксиборильной группы вторую функциональную карбоксильную группу, определяли две константы ионизации. Для повышения статистической достоверности результатов определение величины pK_a проводили 4–6 раз для каждой бороновой кислоты. Ошибка определения не превышала ±0.02 единицы pH.

Исследование взаимодействия модифицированного циклогексаноном ПВС с бороновыми кислотами проводили в 0.1 М натрий-фосфатных буферных растворах. Для каждой бороновой кислоты готовили серию растворов с различными pH от 4.5 до 9.0 с интервалом 0.5 единицы pH. Концентрация бороновых кислот составляла $0.6–1.0 \times 10^{-5}$ М. В растворы помещали равные избыточные навески поливинилового спирта (ПВС). Полученную суспензию перемешивали 10 ч при комнатной температуре. Время достижения системой равновесного состояния, определенное предварительно, составляло 6–8 ч. Количество связанной бороновой кислоты определяли спектрофотометрическим методом по разности оптических плотностей раствора бороновой кислоты до и после взаимодействия при аналитической длине волны, соответствующей максимуму поглощения раствора. В качестве раствора сравнения при снятии спектра поглощения в УФ-области использовали буферные растворы с аналогичными значениями pH.

По результатам исследования строили графики зависимости относительного изменения оптической плотности раствора (пропорциональной концентрации) от pH (рисунок).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

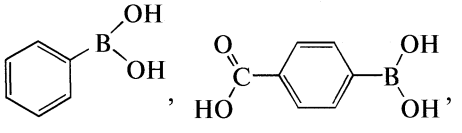
Результаты спектрофотометрического титрования всего ряда синтезированных производных ФБК приведены в таблице 1. Больше всего нас интересовали бифункциональные бороновые кислоты (БК), которые могут использоваться в качестве спейсеров при иммобилизации ферментов.

Как известно [12], под действием электроотрицательных заместителей сила кислот существенно увеличивается в ряду $COOH < Br < Cl < F < NO_2$. Показано, что введение нитрогруппы позволяет почти на порядок увеличить константу ионизации ФБК, причем наибольшее влияние должна оказывать нитрогруппа в *орто*-положении.

Квантово-химические расчеты энергии протонирования (E_{H^+}, кДж/моль) группы $B(OH)_2$ модельных борсодержащих систем, проведенные нами ранее [13], показывают, что в зависимости от природы заместителя она уменьшается в ряду:

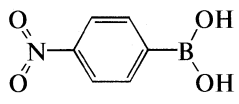
$$\underset{1394}{(HO)_3SiOB(OH)_2} > \underset{1379}{H_3CB(OH)_3} > \underset{1376}{HOB(OH)_2} > \underset{1342}{FB(OH)_2} > \underset{1184}{O_2NB(OH)_2}$$

что коррелирует с соответствующим увеличением кислотности. Аналогичная зависимость для E_{H^+} сохраняется и при переходе к ряду молекул фенилбороновых кислот:

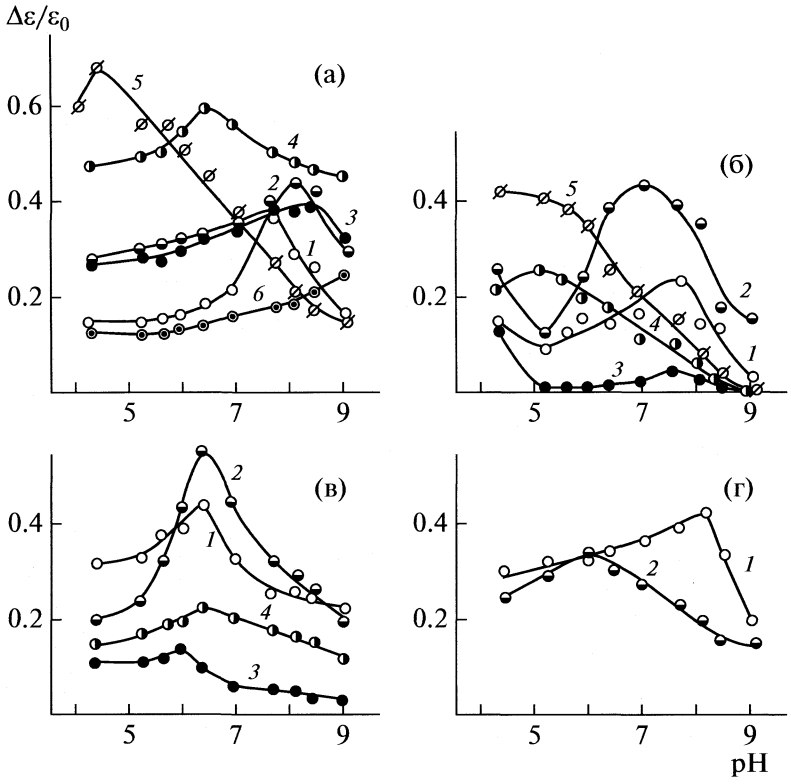


1344

1300



1269



Зависимости относительного изменения оптической плотности растворов бороновых кислот до и после взаимодействия с поливиниловым спиртом от pH; а: *1* – ФБК, *2* – 4-ТБК, *3* – 3-ТБК, *4* – 3-NO_2-4-ТБК, *5* – 3-NO_2-4-Вг-ФБК, *6* – ω-Вг-4-ТБК; б: *1* – 4-COOH-ФБК, *2* – 3-COOH-ФБК, *3* – 2-NO_2-4-COOH-ФБК, *4* – 3-COOH-5-NO_2-ФБК, *5* – бензойная кислота; в: *1* – 4-$COOCH_3$-ФБК, *2* – 3-$COOCH_3$-ФБК, *3* – 2-NO_2-4-$COOCH_3$-ФБК, *4* – 3-$COOCH_3$-5-NO_2-ФБК; г: *1* – 3-NH_2-ФБК, *2* – 3-CO-NH-C_6H_4-NH_2-5-NO_2-ФБК.

Таким образом, квантово-химические расчеты также указывают на повышение кислотности $-B(OH)_2$-группы при наличии у ароматического кольца ФБК заместителей –COOH и $-NO_2$.

Введение электроноакцепторной карбоксильной группы в молекулу ФБК должно повышать константу ионизации дигидроксиборильной группы в результате смещения электронной плотности в бензольном кольце и увеличения избыточного заряда δ+ на атоме бора. Однако в области ионизации дигидроксиборильной группы (pH > 6) карбоксильная группа, как следует из значений ее pK_a для различных соединений, полностью ионизирована (pK_{a1}), и бороновая кислота существует в виде карбоксилат-иона ФБК-COO^-, что, очевидно, и приводит к подавлению ионизации соединений по $-B(OH)_2$-группе (pK_{a2}). Поэтому для *п*- и *м*-карбоксипроизводных ФБК мы получили более низкие значения второй константы ионизации, чем можно было ожидать. Для доказательства этого предположения была изучена ионизация метиловых эфиров названных соединений. Как видно из табл. 1, "защита" карбоксильной группы обеспечивает независимость ионизации $-B(OH)_2$-группы, в результате увеличивается кислотность последней (в метиловых эфирах *п*- и *м*-карбокси-ФБК) почти на порядок.

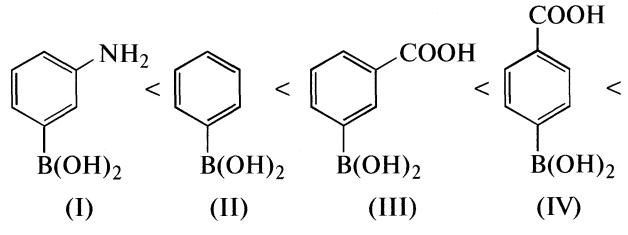
Как и ожидалось, значительно повышены кислотные свойства бороновых кислот, содержащих нитрогруппу. Введение нитрогруппы в молекулу *п*-ТБК позволило на два порядка увеличить константу ионизации (соединения 3 и 14, табл. 1). Эффект нитрогруппы значительно ослабляет даже влияние ионизированной –COOH-группы, и кислотность 3-COOH-5-NO_2-ФБК приближается к значению для ее метилового эфира. Особенно эффективно введение нитрогруппы с другими электроноакцепторными заместителями (соединения 13, 16).

С учетом влияния различных заместителей и их положения в молекуле бороновой кислоты можно предположить, что сила бифункциональных производных ФБК должна увеличиваться в ряду:

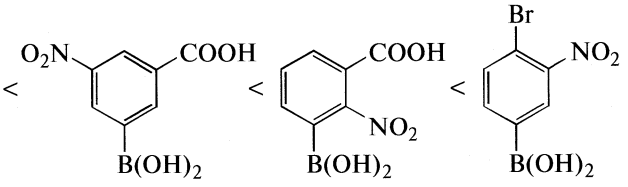
Таблица 1. Константы ионизации бороновых кислот в 0.1 М универсальном буферном растворе при 298 K

№	Производные ФБК	pK_a		K_a	
		COOH	$B(OH)_2$	COOH	$B(OH)_2$
1	ФБК*		8.90		1.26×10^{-9}
2	3-NH_2-ФБК*		9.15		7.08×10^{-10}
3	4-ТБК		9.26		5.50×10^{-10}
4	4-COOH-ФБК	3.95	8.56	1.12×10^{-4}	2.75×10^{-9}
5	4-$COOCH_3$-ФБК		7.69		2.04×10^{-8}
6	3-ТБК		9.00		1.00×10^{-9}
7	3-COOH-ФБК	4.04	8.56	9.12×10^{-5}	2.75×10^{-9}
8	3-$COOCH_3$-ФБК		7.94		1.15×10^{-8}
9	2-NO_2-4-COOH-ФБК	3.42	8.79	3.72×10^{-4}	1.62×10^{-9}
10	2-NO_2-4-$COOCH_3$-ФБК		8.36		4.35×10^{-9}
11	3-COOH-5-NO_2-ФБК	3.43	6.85	3.80×10^{-4}	1.41×10^{-7}
12	3-$COOCH_3$-5-NO_2-ФБК		6.59		2.57×10^{-7}
13	3-CO-NH-C_6H_4-NH_2-5-NO_2-ФБК		6.45		3.55×10^{-7}
14	3-NO_2-ТБК		7.70		2.00×10^{-8}
15	ϖ-Br-4-ТБК		9.49		3.24×10^{-10}
16	3-NO_2-4-Br-ФБК*		5.52		3.06×10^{-6}

Примечание. Значение pK_a (COOH) = 3.95, 4.04, 3.42 и 3.43 для соединений 4, 7, 9 и 11 соответственно. Звездочкой отмечены соединения, полученные в ИОХ УРО РАН.



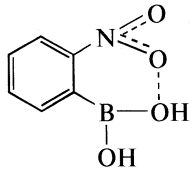
(I) < (II) < (III) < (IV)



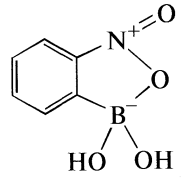
(V) < (VI) < (VII)

(Для общности ФБК II также внесена в этот ряд).

Это предположение полностью подтверждается экспериментальными данными, исключение составляет соединение VI. Его аномально низкая кислотность, по-видимому, объясняется взаимодействием нитро- и дигидроксиборильной групп. В литературе рассматриваются различные типы такого взаимодействия. Например, в [14] обсуждается вероятность образования водородной связи за счет неподеленной пары атома азота и свободной орбитали атома бора. Однако необходимость для такого типа взаимодействия наличия электронодонорных групп у атома азота заставила нас принять точку зрения авторов [10], которые рассматривают возможность образования водородной связи между кислородом нитрогруппы и водородом (структура 1) либо бором (структура 2) путем образования цикла дигидроксиборильной группы:



(1)



(2)

Таблица 2. Сравнительные данные по константам ионизации некоторых бороновых кислот, определенным потенциометрическим (I) и спектрофотометрическим (II) методами и в разных растворителях при 298 K

Соединение	Растворитель	K_a		$\frac{K_a(H_2O)}{K_a(EtOH)}$
		I	II	
ФБК	вода	1.37×10^{-9}	1.26×10^{-9}	6.4–6.9
	25% EtOH	1.97×10^{-10}	–	
п-ТБК	вода	–	5.50×10^{-10}	5.5
	25% EtOH	1.00×10^{-10}	–	
м-ТБК	вода	–	1.00×10^{-9}	7.1
	25% EtOH	1.40×10^{-10}	–	
п-СООН-ФБК	вода	–	1.12×10^{-4} (K_{a1})	
		–	2.75×10^{-9} (K_{a2})	
	25% EtOH	3.06×10^{-5} (K_{a1})		3.7
		1.90×10^{-10} (K_{a2})		14.5
м-СООН-ФБК	вода	–	9.12×10^{-5} (K_{a1})	
		–	2.75×10^{-9} (K_{a2})	
	25% EtOH	2.22×10^{-5} (K_{a1})	–	4.1
		1.12×10^{-10} (K_{a2})	–	24.5

Полученные нами данные ПМР-спектральных исследований также указывают на наличие взаимодействия $-NO_2$- и $-B(OH)_2$-групп в этом соединении. В результате такого взаимодействия электронная плотность на атоме бора увеличивается, и кислотные свойства дигидроксиборильной группы уменьшаются. Вторая константа ионизации 2-NO_2-4-СООН-ФБК ($K_{a2} = 1.62 \times 10^{-9}$) даже несколько меньше константы ионизации исходной *п*-СООН-ФБК ($K_{a2} = 2.75 \times 10^{-9}$).

Влияние электронодонорных заместителей проявилось, как и ожидалось, в уменьшении констант ионизации бороновых кислот. При сравнении (табл. 2) константы ионизации ФБК, определенной ранее потенциометрическим методом в воде [9], с нашими данными, полученными спектрофотометрическим методом, видно, что результаты вполне сопоставимы и очень близки. Однако константы ионизации, определенные в водном и водно-спиртовом [6, 9] растворах при 298 K, как показано в табл. 2, существенно различаются, что свидетельствует о важной роли растворителя в процессе ионизации.

Следует отметить, что спектрофотометрический метод является удобным, достаточно точным и дающим воспроизводимые результаты определения констант ионизации бороновых кислот. Из 16 исследованных соединений семь бифункциональны и могут быть использованы в качестве спейсеров для иммобилизации гликопротеинов по диольным группам. Сопоставляя полученные новые данные по константам ионизации и оптимальные значения pH-оптимума действия ферментов, можно для любого гликопротеина подобрать спейсер и проводить иммобилизацию в условиях наименьшей потери каталитической активности.

Далее были рассмотрены наиболее благоприятные условия комплексообразования. С этой целью систему БК–диол исследовали в статических условиях. При этом появляется возможность изучения стационарного равновесного состояния, не осложненного кинетическими факторами. В качестве диола использовали ПВС. Хотя данный полимер представляет собой 1,3-полидиол, использование его в качестве модельного соединения для наших исследований правомерно, поскольку механизмы комплексообразования БК с

Таблица 3. Зависимость pH максимального взаимодействия ПВС с бороновыми кислотами от кислотности $B(OH)_2$-группы

№	pK_a	$pH_{опт}$
1	8.90	7.70
2	9.15	8.20
3	9.26	7.90
4	8.56	7.70
5	7.69	6.35
6	9.00	8.40
7	8.56	6.95
8	7.56	6.35
9	8.79	7.65
10	8.36	5.95
11	6.85	5.20
12	6.59	5.20
13	6.45	6.00
14	7.70	6.35
16	5.52	4.36

Примечание. Для бензойной кислоты $pK_a = 4.12$; номера соединений см. табл. 1.

1,2- и 1,3-диолами одинаковы [15]. Удобство применения ПВС обусловлено также тем, что он представляет собой полимер регулярной структуры, содержащий равноценные гидроксильные группы, связанные с вторичными углеродными атомами [16], вследствие чего реакции с ПВС протекают более закономерно и дают более четкие результаты, чем, например, реакции с целлюлозой, содержащей OH-группы, связанные как с первичными, так и со вторичными углеродными атомами и обладающие различной реакционной способностью.

Предварительно была рассмотрена математическая модель комплексообразования, соответствующая случаю образования простейшего боронат-диольного комплекса, когда две OH-группы БК взаимодействуют с гидроксилами одной молекулы диола. Было получено выражение для оптимального значения pH, при котором происходит образование стабильного боронат-диольного комплекса:

$$pH_{опт} = (1/2)pK_a - (1/2)pK_D + 7. \quad (3)$$

Полученное уравнение не только подтверждает наше предположение о зависимости значения $pH_{опт}$ от константы ионизации бороновой кислоты и диола, но и указывают на его смещение в более кислую область относительно pK_a бороновой кислоты.

Экспериментальное исследование комплексообразования бороновых кислот с диолом в статических условиях проводили, используя модель системы БК–ПВС, сшитой циклогексаноном. Мерой прочности комплекса являлось относительное изменение оптической плотности раствора до и после взаимодействия. Полученные зависимости представляют собой практически однотипные кривые, имеющие максимумы, лежащие в более кислой области, чем pK_a соответствующей кислоты. Результаты исследования приведены на рисунке и в табл. 3.

Таким образом, на основании проведенного экспериментального исследования, которое в основном соответствует предложенной модели, можно достаточно точно подобрать оптимальные условия иммобилизации гликопротеинов с использованием в качестве спейсеров производных ФБК. Так, для глюкозооксидазы (pH-оптимум действия 5.5–6.0) наиболее подходят в качестве спейсеров более сильные бороновые кислоты при проведении иммобилизации в кислой среде. Для иммобилизации ацетилхолинэстеразы (pH-оптимум действия 7.5–8.0), которая также является гликопротеином, содержащим ~3% карбогидратной части, наиболее благоприятно использование более слабых бороновых кислот в щелочной среде. Полученные данные могут быть полезны при создании чувствительных элементов биосенсорных устройств, а также при создании различных систем молекулярного распознавания на основе полимеров и бороновых кислот [3–5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Narasimhan K., Wingard L.B.* // Anal. Chem. 1985. V. 58. № 14. P. 2984.
2. *Lorand J.P., Edwards J.O.* // J. Org. Chem. 1959. V. 54. P. 769.
3. *Ivanov A.E., Galaev I.Yu., Mattiasson B.* // Macromol. Biosci. 2005. V. 5. P. 795.
4. *Ivanov A.E., Galaev I.Yu., Mattiasson B.* // J. Mol. Recognit. 2006. V. 19. P. 322.
5. *Ivanov A.E., Panahi H.A., Kuzimenkova M.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 7204.
6. *Branch J.E.K., Yabroff D.L., Bettmann B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 937.

7. *Гулый М.Ф., Билай В.И., Пищетичко Н.М. и др.* Фермент глюкозооксидаза и его применение. Киев: Наукова думка, 1964. 144 с.
8. *Бектенова Г.А., Халилова С.Ф., Юсупова Ф.Г.* // Хим. журн. Казахстана. 2008. № 1. С. 124.
9. *Yabroff D.L., Branch J.E.K., Bettmann B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 1850.
10. *Bettmann B., Branch G.E.K., Yabroff D.L.* // Ibid. 1934. V. 56. P. 1865.
11. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Наука, 1964. 179 с.
12. *Джерард В.* Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966. 320 с.
13. *Бектенова Г.А., Дильмухамбетов Е.Е., Тулегенов А.С.* // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2007. № 1 (45). С. 409.
14. *Lauer M., Bohnke H., Grottelen R.* // Chem. Ber. 1985. B. 118. № 1. S. 246.
15. *Грень А.Е., Кузнецов В.В.* Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. 160 с.
16. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М.; Л.: Наука, 1960. Т. 1. 552 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 482–485

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 542.61:615.857.064.12

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА B_2 В СИСТЕМАХ ГИДРОФИЛЬНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР

© 2010 г. Я. И. Коренман*, Н. Я. Мокшина, А. В. Зыков***

**Воронежская государственная технологическая академия*

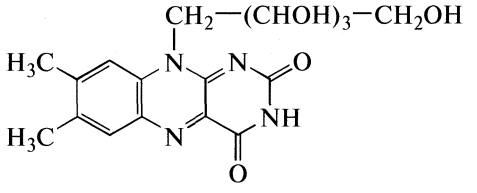
***Военный авиационный инженерный университет, Воронеж*

E-mail: korenman@vgta.vrn.ru

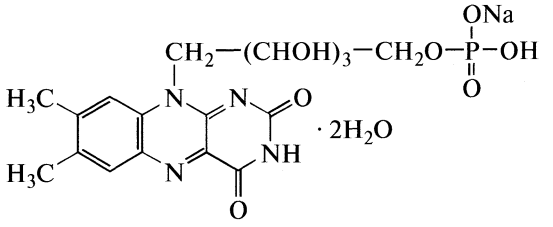
Поступила в редакцию 04.02.2009 г.

Рассчитаны коэффициенты распределения витамина B_2 в системах гидрофильные растворители (*н*-бутиловый и изопропиловый спирты, ацетон, этилацетат) или их смеси – водно-солевой раствор (высаливатели – хлорид калия, фторид натрия, сульфат аммония). Установлены синергетический эффект и оптимальные соотношения компонентов смеси растворителей для повышения эффективности экстракционных систем при извлечении витамина B_2 из водных растворов.

Для извлечения биологически активных веществ из водных растворов широко применяется жидкостная экстракция. Витамин B_2 в формах рибофлавина (**1**) и рибофлавина-мононуклеотида (**2**)



(**1**)



(**2**)

долгое время относился к практически неэкстрагируемым соединениям [1]. Оба вещества идентичны по внешнему виду (желто-оранжевый кристаллический порошок), имеют одинаковый спектр светопоглощения в УФ-области, но различаются углом вращения плоскополяризованного монохроматического света [2]. Цель исследования состоит в изучении распределения витамина B_2 между гидрофильными растворителями или их смесями и водными растворами. Для образования двухфазных систем в водный раствор до экстракции вводили высаливатель [3].

Высаливающее действие электролитов по отношению к органическим соединениям объясняется уменьшением количества несвязанной воды в водном растворе [4]. Высаливатель способствует обмену молекул воды из ближайшего окружения экстрагируемого иона на молекулы органического растворителя. Эффективность действия высаливателя зависит как от природы электролита, так и от свойств распределяемого вещества. Соли влияют на диэлектрическую проницаемость среды, ионную силу раствора, способствуют образованию самостоятельной органической фазы, повышают количественные характеристики экстракции (коэффициенты распределения и концентрирования, степень извлечения) [3].

Экстракция синергетическими смесями растворителей часто приводит к значительному возрастанию коэффициентов распределения по сравнению с аддитивными величинами, это один из известных способов повышения эффективности экстракции органических веществ разных классов [5–7]. Синергетический эффект объясняется различными причинами: отклонением свойств смеси растворителей от законов Рауля, изменением степени ассоциации одного из компонентов смеси, взаимодействием растворителей друг с другом, образованием комплексов распределяемого вещества с обоими компонентами смеси растворителей [8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подготовки витамина B_2 к экстракции навески рибофлавина и рибофлавина-мононуклеотида (0.01 и 0.02 мг соответственно) помещали в колбы вместимостью 100 $см^3$ и растворяли в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Добавляли высаливатель до получения насыщенного раствора (17 г хлорида калия, 2 г фторида натрия или 38 г сульфата аммония [10]) и доводили до метки насы-

щенным водно-солевым раствором. В качестве экстрагентов применяли растворители разных классов с повышенной растворимостью в воде (*н*-бутиловый и изопропиловый спирты, ацетон, этилацетат) и их смеси.

В градуированные пробирки с пришлифованными пробками помещали 20 см^3 водно-солевого раствора витамина B_2, 2 см^3 (при соотношении объемов фаз 1:10) или 4 см^3 (при соотношении объемов фаз 1:5) органического растворителя и экстрагировали в течение 5 мин на вибросмесителе. Предварительные исследования показали, что этого времени достаточно для установления межфазного равновесия: фаза 1 содержит витамин B_2, воду и высаливатель, фаза 2 – органический гидрофильный растворитель (*н*-бутиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон, этилацетат) или смесь гидрофильных растворителей. Температурный интервал при экстракции витамина B_2 устанавливали на уровне 21 ± 0.5°C. После расслаивания системы (2 мин) измеряли соотношение объемов равновесных фаз ($r = V_в/V_0$), которое изменялось вследствие частичной растворимости экстрагентов в воде. Затем водную фазу отделяли от органической и анализировали методом УФ-спектрофотометрии. В кварцевой кювете ($l = 1$ см, $\lambda = 445$ нм) измеряли оптическую плотность водно-солевого раствора, по градуировочному графику находили концентрацию витамина B_2 в водном растворе.

Коэффициент распределения (D) и степень извлечения витамина после первой экстракции (R_I, %) рассчитывали по формулам:

$$D = \frac{c_0}{c_в} r, \quad R_I = \frac{D}{D+r} \times 100\%,$$

где c_0 и $c_в$ – концентрации витамина B_2 в органической и водной фазах.

Для достижения максимальных экстракционных характеристик проводили повторную экстракцию в тех же условиях. Степень извлечения рибофлавина после двукратной экстракции ($R_{общ}$, %) рассчитывали по формуле:

$$R_{общ} = \frac{(100 - R_I)R_{II}}{100} + R_I,$$

где R_{II} – степень извлечения витамина B_2 после повторной экстракции.

Таблица 1. Коэффициенты распределения и степень извлечения витамина B_2 гидрофильными растворителями и их смесями, высаливатель – сульфат аммония

I	II	III	x	D	R_I, %	$R_{общ}$, %
Рибофлавин-мононуклеотид						
1.0	–	–	1 : 10	1.43	11.5	–
			1 : 5		21.5	–
–	1.0	–	1 : 5	0.82	12.6	–
0.2	0.8	–	1 : 5	1.12	16.5	–
0.4	0.6	–	1 : 5	1.78	25.5	44.5
0.6	0.4	–	1 : 5	1.60	23.5	–
0.8	0.2	–	1 : 5	1.49	22.2	–
0.4	0.3	0.3	1 : 5	0.75	12.7	–
0.6	0.2	0.2	1 : 5	0.90	14.6	–
Рибофлавин						
1.0	–	–	1 : 10	19.90	64.8	–
			1 : 5		79.0	95.4
–	1.0	–	1 : 10	15.70	57.3	–
			1 : 5		74.1	93.2
0.2	0.8	–	1 : 10	17.20	59.6	–
0.4	0.6	–	1 : 10	25.50	68.5	–
			1 : 5		82.3	96.8
0.6	0.4	–	1 : 10	21.20	66.3	–
0.8	0.2	–	1 : 10	20.20	65.1	–

Обозначения: I – ацетон, II – изопропиловый спирт, III – эпилацетат; x – соотношение органической и водной фаз, D – коэффициент распределения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения двух форм витамина B_2 из водно-солевых растворов гидрофильными растворителями (табл. 1). Оптимальные параметры экстракции достигаются в системах с сульфатом аммония. Эта соль оказывает наибольшее высаливающее действие на витамин B_2 по сравнению с другими изученными солями вследствие более высокой растворимости в воде [11]. С повышением растворимости соли возрастает конкурирующее влияние соответствующих ионов. Это приводит к уменьшению гидратации, следовательно, растворимости вещества в воде и усилению высаливающего действия [9].

Установлено, что наиболее эффективным экстрагентом по отношению к витамину B_2 является ацетон. Его экстрагирующие свойства обусловлены высоким дипольным моментом карбонильной группы, положительным зарядом С-атома и поляризуемостью двойной связи [12]. Эффективность ацетона как экстрагента объясняется его высокой гидрофильностью. Ацетон образует протонированный гидрат растворителя, отличающийся повышенной реакционной способностью [13]. Несмотря на принадлежность к одному классу соединений, изопропиловый спирт более эффективный экстрагент витамина B_2, чем *н*-бутиловый спирт. Это связано с тем, что с возрастанием числа атомов С в молекулах растворителей-гомологов их экстрагирующая активность по от-

Таблица 2. Коэффициенты синергетности рибофлавина (**1**) и рибофлавин-мононуклеотида (**2**) при экстракции витамина B_2 смесями ацетон – изопропиловый спирт; высаливатель – сульфат аммония

[Ацетон], мол. доля	K_c (**1**)	K_c (**2**)
0.1	0.002	0.033
0.2	0.017	0.075
0.3	0.111	0.163
0.4	0.166	0.216
0.5	0.109	0.166
0.6	0.065	0.130
0.7	0.045	0.086
0.8	0.025	0.057
0.9	0.011	0.031

ношению к органическим соединениям разных классов систематически снижается [14].

Значительные различия в коэффициентах распределения рибофлавина и рибофлавина-мононуклеотида в одних и тех же экстракционных системах обусловлены различной растворимостью этих веществ в воде [2]. Рибофлавин-мононуклеотид содержит полярную эфирную группировку фосфорной кислоты, которая придает рибофлавин-мононуклеотиду характер сильнополярного соединения и большую растворимость в воде. По этой причине экстракция органическими растворителями по сравнению с рибофлавином затруднена.

Установленные нами коэффициенты распределения и степень извлечения витамина B_2 в системах с индивидуальными гидрофильными растворителями не позволяют успешно решать задачи, связанные с более или менее полным его извлечением из водных растворов. Для повышения количественных характеристик экстракции применяли бинарные и тройные синергетические смеси гидрофильных растворителей (табл. 1). Для количественной оценки синергизма рассчитывали коэффициенты синергетности K_c, предложенные М. Таубе и С. Сикерски [4]:

$$K_c = \lg(D_{см}/D_{адд}),$$

где $D_{см}$ и $D_{адд}$ – коэффициенты распределения витамина B_2 в системе смесь экстрагентов – водно-солевой раствор и аддитивное значение коэффициента распределения соответственно.

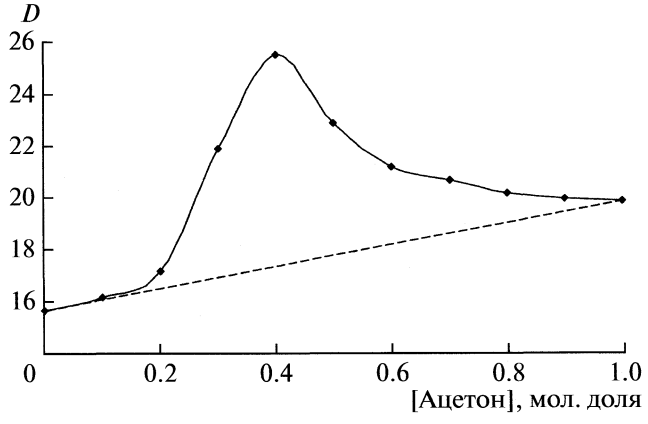
Коэффициент $D_{адд}$ вычисляли по уравнению:

$$D_{адд} = D_1 n_1 + D_2(1 - n_1),$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения витамина B_2 в системах с индивидуальными экстрагентами; n_1 – мольная доля одного из растворителей смеси.

Приводим установленные в идентичных условиях коэффициенты синергетности рибофлавина и рибофлавина-мононуклеотида в системе бинарная смесь экстрагентов – водно-солевой раствор (табл. 2). Наибольшие коэффициенты K_c характерны для витамина B_2 при экстракции смесью ацетон – изопропиловый спирт (0.4 : 0.6).

Изотерма экстракции рибофлавина (рисунок) имеет синергетический характер и иллюстрирует зависимость коэффициентов распределения от содержания отдельных компонентов в смеси. Одна из причин синергизма – образование смешанных сольватов рибофлавина с обоими компонентами смеси гидрофильных растворителей. Влияние равнонаправленных факторов (синергизм и высаливание) на межфазное распределение витамина B_2 проявляется в повышении коэффициента распределения при экстракции смесью ацетон – изопропиловый спирт (0.4 : 0.6), что подтверждается рассчитанными коэффициентами синергетности (табл. 2). Применение тройной смеси ацетон – изопропиловый спирт – этилацетат менее эффективно. Это связано с тем, что этилацетат относится к апротонным растворителям и способствует ослаблению межмолекулярных водородных связей в смеси ацетон – изопропиловый спирт (протонные растворители) [4].



Изотерма экстракции рибофлавина смесями ацетон – изопропиловый спирт в присутствии сульфата аммония; пунктиром указана линия аддитивности.

С целью достижения практически полного извлечения витамина B_2 из водных растворов применена двухкратная экстракция (табл. 1). При этом степень извлечения рибофлавина достигает 93–96.8%, рибофлавина-мононуклеотида – 44.5%. Наиболее эффективны системы, содержащие ацетон или смесь ацетон – изопропиловый спирт в соотношении 0.4 : 0.6.

Таким образом, установлена принципиальная возможность экстракционного извлечения двух форм витамина B_2 гидрофильными растворителями из водных растворов. Разработаны условия

(соотношения объемов фаз и компонентов синергетических смесей) для эффективного извлечения витамина B_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коренман Я.И.* Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. 336 с.
2. *Беликов В.Г.* Фармацевтическая химия: в двух томах. Пятигорск: 1996. Т. 2. 608 с.
3. *Мокшина Н.Я.* Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 246 с.
4. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г.А. Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
5. *Минасянц В.А.* Дис...канд. хим. наук. М.: ВЗИПП, 1988. 158 с.
6. *Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А.* // Хим. технология. 2005. № 5. С. 44 .
7. *Смольская Е.Л., Вострикова О.М., Егуткин Н.Л.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 686.
8. *Коренман И.М.* // Физико-химические методы анализа. Горький. 1979. № 4. С. 13.
9. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
10. Свойства органических веществ. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Ленинград: Химия, 1984. 520 с.
11. Справочник химика / Под. ред. Б.П. Никольского. М.: Госхимиздат, 1963. Т. 2. 1168 с.
12. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир. 1991. 763 с.
13. *Пахомова О.А.* Дис...канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 151 с.
14. *Коренман Я.И.* Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд-во, 1973. 216 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 486–492

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.362+544.31

ВЛИЯНИЕ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА *n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

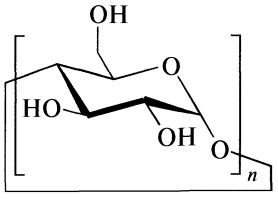
© 2010 г. Н. В. Роик, Л. А. Белякова

Национальная академия наук Украины,
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев
E-mail: roik_nadya@ukr.net

Поступила в редакцию 02.03.2009 г.

С помощью УФ-спектроскопии изучены протолитические свойства и определены константы ионизации *n*-аминобензойной кислоты в присутствии β-циклодекстрина. Доказано образование супрамолекулярных структур состава 1 : 1. Рассчитаны константы устойчивости комплекса включения β-циклодекстрин – *n*-аминобензойная кислота, а также термодинамические параметры (ΔG°, ΔH° и ΔS°) его образования. Установлено, что процесс комплексообразования между β-циклодекстрином и *n*-аминобензойной кислотой протекает самопроизвольно в изученном температурном интервале, сопровождается выделением энергии и приводит к уменьшению энтропии системы.

Циклодекстрины (CD) – соединения углеводной природы, состоящие из глюкопиранозных циклов, соединенных между собой α-(1 → 4)-связями. Наиболее распространены три первых представителя полимергомологического ряда $(C_6H_{10}O_5)_n$ с $n = 6, 7, 8$, которые характеризуются фиксированной конформацией и обозначаются α-, β-, γ-CD соответственно:



Олигосахаридные кольца CD имеют торообразную форму с первичными гидроксильными группами, расположенными на узком конце тора, и вторичными гидроксильными группами – на широком. Внутренняя полость CD, состоящая из метиленовых звеньев и пиранозного кислорода, гидрофобна. Благодаря такому строению CD могут образовывать комплексы включения с биологически активными органическими соединениями, молекулы которых имеют подходящие геометрические размеры и содержат в своей структуре гидрофобные участки. Это свойство CD широко используется для создания лекарственных форм с пролонгированным действием.

Известно, что *n*-аминобензойная кислота (*p*-ABA) играет важную роль в процессах, протекающих в растительных и животных тканях; она является промежуточным продуктом синтеза бактериями фолиевой кислоты. *p*-ABA применяется при задержке роста и развития, фолиеводефицитной анемии, артритах, склеродерме, витилиго, герпесе, светочувствительности кожи, раннем поседении волос [1–6]; она обладает антиоксидантной, антимутагенной и противоопухолевой активностью [7–9].

В данной работе методом УФ-спектроскопии изучено влияние β-циклодекстрина на протолитические и комплексообразующие свойства *p*-ABA.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали β-CD фирмы "Fluka" и *p*-ABA фирмы "Merk" с содержанием основного вещества не менее 99%, лимонную кислоту (Китай) марки "х.ч.", двузамещенный фосфорнокислый натрий фирмы "Реахим" (Россия) марки "х.ч." без дополнительной очистки. Для изучения протолитических свойств *p*-ABA использовали 0.001 М водный раствор *p*-ABA, 0.012 М водный раствор β-CD и буферные растворы с pH в диапазоне 2.17–6.90, полученные путем смешивания в различных соотношениях 0.1 М раствора лимонной кислоты и 0.2 М раствора двузамещенного фосфорнокислого натрия. Для приготовления растворов с $pH < 2$ и $pH > 12$ использовали серную кислоту и едкий натр [10, 11]. Все растворы готовили непосредственно перед началом эксперимента с использованием бидистиллированной воды.

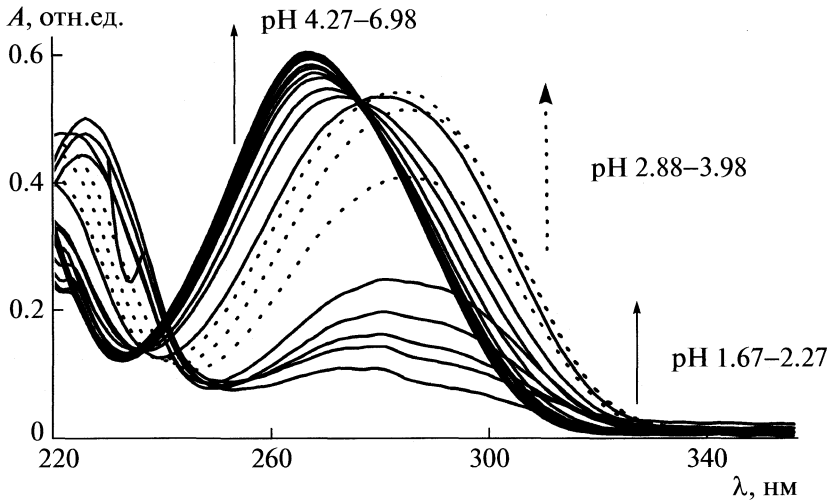


Рис. 1. Электронные спектры поглощения буферных растворов *p*-ABA при pH 1.67–6.98, $c_{p\text{-ABA}} = 0.2$ ммоль/л.

Для определения констант устойчивости комплекса β-CD – *p*-ABA готовили 0.0001 M водный раствор *p*-ABA, 0.01 M раствор β-CD с pH 3.60 и буферный раствор с pH 3.60. Анализируемые растворы объемом 10 мл содержали 1 мл *p*-ABA, 1–7 мл β-CD и 8–2 мл буферного раствора с pH 3.60. Для достижения равновесия их выдерживали при 289, 292 или 313 K в течение 24 ч, затем анализировали спектрофотометрически. Растворами сравнения служили аналогично приготовленные растворы, в которых 1 мл 0.0001 M *p*-ABA заменяли 1 мл бидистиллированной воды.

УФ-спектры поглощения растворов *p*-ABA регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 в интервале 220–350 нм в кварцевых кюветах ($l_1 = 0.2$ см и $l_2 = 2$ см). Значения pH растворов измеряли с помощью иономера И-120.1. Константы ионизации *p*-ABA определяли спектрофотометрическим титрованием [12] по изменению интенсивности поглощения (разность в поглощении протонированной и анионной форм максимальна) при аналитических длинах волн 267 и 266 нм для *p*-ABA в присутствии β-CD и без него соответственно.

Константы устойчивости комплекса β-CD – *p*-ABA рассчитывали по уравнению Кетелара [12]:

$$\frac{1}{A - A_0} = \frac{1}{a} + \frac{1}{aK_s[\beta\text{-CD}]_0}, \qquad (1)$$

где A и A_0 – оптическая плотность раствора *p*-ABA в присутствии β-CD и без него соответственно; a – константа; K_s – константа устойчивости комплекса β-CD – *p*-ABA; $[\beta\text{-CD}]_0$ – исходная концентрация β-CD в растворе.

При оценке абсолютных ошибок определения констант устойчивости комплекса β-CD – *p*-ABA использовали уравнение Кетелара, представленное в виде:

$$\frac{1}{A - A_0} = A' + B\frac{1}{[\beta\text{-CD}]_0}, \qquad (2)$$

Из линейной зависимости спектральных характеристик *p*-ABA от содержания β-CD в координатах $1/(A - A_0) = f(1/[\beta\text{-CD}]_0)$ уравнения Кетелара по методу наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты A' и B, а также их абсолютные ошибки ΔA и ΔB соответственно, при доверительной вероятности 0.95. Согласно теореме, представленной в работе [13], предельная абсолютная ошибка функции равна произведению абсолютной величины ее производной и предельной абсолютной ошибки аргумента. Поскольку константа устойчивости является функцией коэффициентов A' и B ($K_s = A'/B$), то оценку абсолютной ошибки определения константы устойчивости комплекса β-CD – *p*-ABA (ΔK_s) осуществляли согласно уравнению [14]:

$$\Delta K_s = \left[\left(\frac{1}{B}\right)^2 \Delta A'^2 + \left(\frac{A'}{B}\right)^2 \Delta B^2\right]^{1/2} = \frac{A'}{B}\left[\left(\frac{\Delta A'}{A'}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2\right]^{1/2}. \qquad (3)$$

Термодинамические параметры процесса комплексообразования *p*-ABA с β-CD определяли с использованием уравнения Вант-Гоффа. Измене-

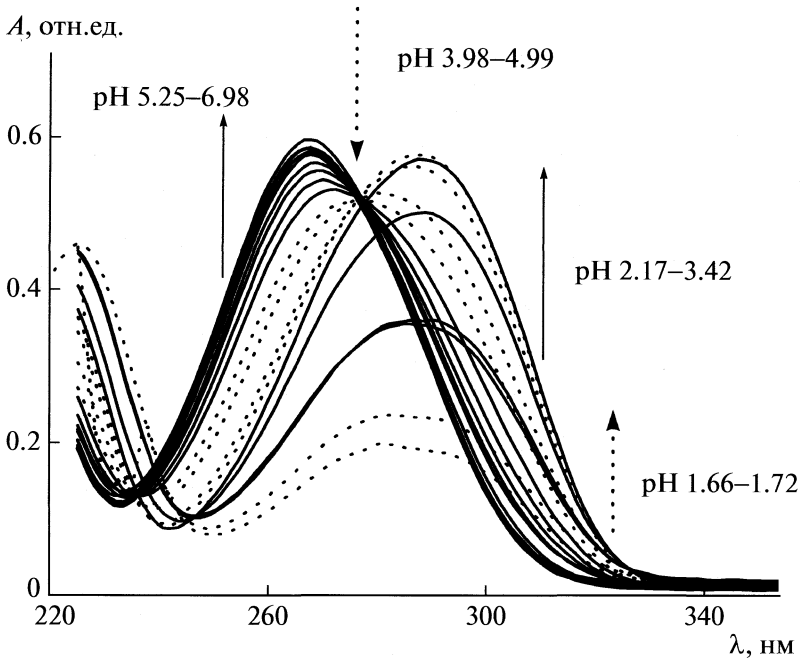


Рис. 2. Электронные спектры поглощения буферных растворов *p*-ABA в присутствии β-CD при pH 1.66–6.98, $c_{p\text{-ABA}}$ = = 0.2 ммоль/л, $c_{\beta\text{-CD}}$ = 2.4 ммоль/л.

ние энергии Гиббса (ΔG°) рассчитывали по формуле:

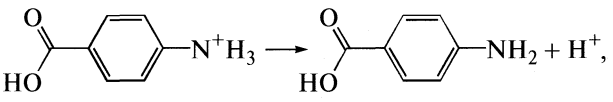
$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_s, \quad (4)$$

а изменение энтропии (ΔS°) и энтальпии (ΔH°) графически с помощью уравнения:

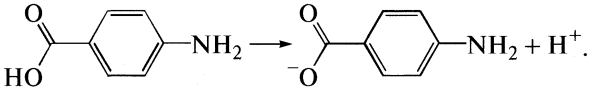
$$\ln K_s = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT. \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения протолитических форм *p*-ABA представлены на рис. 1. При pH 2.88–3.98 положение максимума полосы поглощения λ_{max} = = 284 нм соответствует максимуму полосы спектра *p*-ABA в неполярном растворителе (циклогексане) [15]. Очевидно, в этом диапазоне pH *p*-ABA находится в молекулярной форме. При увеличении pH наблюдаются гипсохромный сдвиг полосы поглощения (λ_{max} = 266 нм) и увеличение ее интенсивности (A = 0.60). Это свидетельствует о переходе карбоксильных групп молекул *p*-ABA в ионизированное состояние [16]. Увеличение кислотности среды также приводит к сдвигу полосы поглощения (рис. 1) в область меньших длин волн (λ_{max} = 272 нм), но ее интенсивность значительно уменьшается (A = 0.11). По-видимому, это связано с протонированием аминогруппы *p*-ABA [17–19] (в результате чего электронная пара атома азота теряет способность взаимодействовать с π-электронной системой ароматического кольца), а также с подавлением ионизации карбоксильной группы. Таким образом, в электронном спектре *p*-ABA положение максимума полосы поглощения и ее интенсивность (при постоянной концентрации *p*-ABA) определяются содержанием в растворе ионной (катионной/анионной) и молекулярной форм:



pK_{a1}



pK_{a2}

Присутствие β-CD оказывает существенное влияние на равновесие между катионной, молекулярной (незаряженной) и анионной формами *p*-ABA (рис. 2). В изученном интервале pH наблюдается батохромный сдвиг полос поглощения протолитических форм *p*-ABA (280, 288 и 267 нм) и увеличение их интенсивности по сравнению с электронными спектрами растворов *p*-ABA, не содержащих β-CD (272, 284 и 266 нм) (рис. 1). Эти изменения спектральных характеристик *n*-ами-

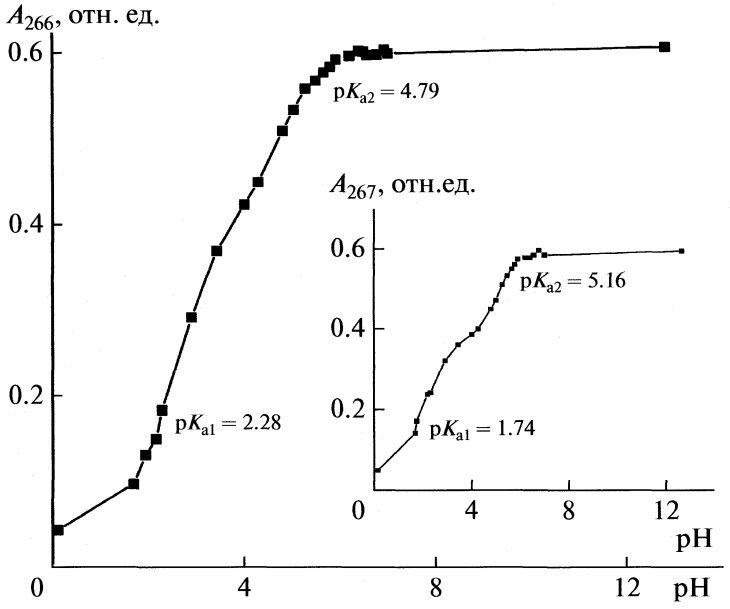


Рис. 3. Зависимости интенсивности поглощения *p*-ABA при $\lambda_{max} = 266$ нм и *p*-ABA в присутствии β-CD при $\lambda_{max} = 267$ нм от pH раствора, $c_{p\text{-ABA}} = 0.2$ ммоль/л, $c_{\beta\text{-CD}} = 2.4$ ммоль/л.

нобензойной кислоты являются следствием образования комплексов включения типа "хозяин – гость" в результате локализации молекул *p*-ABA в гидрофобной полости β-CD.

Следует отметить, что полосы поглощения катионной и молекулярной форм *p*-ABA смещены в длинноволновую область в большей мере, чем анионной. Поэтому логично предположить, что предпочтительнее образуются комплексы включения β-CD с протонированной и незаряженной формами *p*-ABA. Батохромное смещение полосы поглощения протонированной *p*-ABA ($\lambda_{max} = 280–282$ нм) при pH 1.66–1.72 обусловлено образованием комплекса включения с локализацией карбоксильной группы "гостя" в полости β-CD. По мере увеличения pH среды (pH 2.17–3.42) содержание в растворе протонированных аминогрупп *p*-ABA уменьшается, и в полости β-CD, по-видимому, располагаются незаряженные молекулы *p*-ABA. При pH ~ 6 в растворе преобладает анионная форма *p*-ABA, и в спектрах наблюдается смещение ее полосы поглощения в длинноволновую область ($\lambda_{max} = 267$ нм) (рис. 2).

Нами были построены pH-зависимости интенсивности поглощения буферных растворов *p*-ABA при длинах волн 266 и 267 нм (рис. 3). По изменению первой производной интенсивности поглощения были оценены значения констант кислотной ионизации для *p*-ABA (табл. 1). Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными, что указывает на незначительное влияние ионной силы раствора, создаваемой лимонным буфером, на протолитические свойства *p*-ABA. Уменьшение константы K_{a2} кислотной ионизации *p*-ABA в присутствии β-CD (табл. 1) происходит вследствие взаимодействия протона карбоксильной группы *p*-ABA с гидроксильными группами β-CD [21]. Наблюдаемое же увеличение K_{a1} свидетельствует о стабилизации протонированной аминогруппы *p*-ABA во внутренней полости β-CD [22].

Известно, что образование комплексов включения β-CD с органическими соединениями, содержащими в своей структуре кислотные или основные группы, в значительной мере зависит от pH среды [21, 23–25]. Возникновение положительного (или отрицательного) заряда при переходе молекулы "гостя" в протонированное (или ионизированное) состояние уменьшает стабильность комплекса включения. Более предпочтительна локализация в полости β-CD молекулярной формы "гостя", гидрофобность которой выше, чем заряженной. Поэтому нами было изучено

Таблица 1. Константы ионизации *p*-ABA при 292 K

Соединение	I, моль/л	pK_{a1}	I, моль/л	pK_{a2}
p-ABA	0.05	2.28	0.26	4.79
p-ABA [20]	0	2.41	0	4.87
β-CD–*p*-ABA	0.01	1.74	0.26	5.10

Таблица 2. Константа устойчивости комплекса включения β-CD–*p*-АВА (K_s) и стандартные термодинамические параметры его образования ($\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$) (I = = 0.27 моль/л)

T, K	K_s, л/моль	$-\Delta G°$, кДж/моль	$\Delta H°$, кДж/моль	$\Delta S°$, Дж/(моль K)
289	176 ± 28	12.4	−19.3	−24
292	158 ± 25	12.3		
313	97 ± 15	11.8		

комплексообразование *p*-АВА с β-CD в буферных растворах с pH 3.60 (95% *p*-АВА находится в молекулярной форме) при 289, 292 и 313 K. Буферные растворы использовали, чтобы концентрация водородных ионов была постоянной, а также для устранения изменений спектров поглощения растворов *p*-АВА, не связанных с комплексообразованием.

Авторами [26] методом калориметрии было установлено, что константа устойчивости комплекса включения лимонной кислоты (используемой в нашей работе для создания буферных растворов) с β-CD составляет лишь 16.4 моль$^{-1}$. Поэтому, несмотря на сильные комплексообразующие свойства лимонной кислоты по отношению к неорганическим катионам, она не может конкурировать с процессом взаимодействия *p*-АВА и β-CD. В спектрах поглощения буферных растворов *p*-АВА ($c_{p\text{-АВА}}$ = 0.01 ммоль/л) в присутствии увеличивающихся количеств β-CD ($c_{\beta\text{-CD}}$ = 0.001–0.007 моль/л) наблюдаются сдвиг полосы поглощения *p*-АВА в длинноволновую область (λ_{max} = 288 нм) и возрастание ее интенсивности. Это, по-видимому, обусловлено вхождением *p*-АВА в гидрофобную полость β-CD и образованием комплекса включения β-CD – *p*-АВА.

Линейная зависимость спектральных характеристик *p*-АВА от содержания β-CD (рис. 4) в координатах $1/(A - A_0) = f(1/[\beta\text{-CD}]_0)$ уравнения Кетелара с коэффициентом корреляции 0.997–0.999 в изученном температурном интервале подтверждает образование комплекса включения β-CD – *p*-АВА состава 1 : 1. С повышением температуры комплексообразования константа устойчивости соединения включения уменьшается (табл. 2).

Величина $\Delta G°$, рассчитанная по уравнению изотермы химической реакции Вант-Гоффа для стандартного состояния реагентов, имеет отрицательное значение (табл. 2), что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса комплексообразования во всем изученном температурном интервале. На рис. 5 представлена зависимость константы устойчивости соединения включения β-CD – *p*-АВА от температуры в координатах уравнения Вант-Гоффа, из которой рассчитаны изменения энтальпии и энтропии изучаемого процесса комплексообразования. Изменение энтальпии $\Delta H°$ = −19.3 кДж/моль (табл. 2). Следовательно, образование комплекса включения β-CD – *p*-АВА является экзотермическим процессом, который характеризуется низкоэнергетическими взаимодействиями, такими, как гидрофобные взаимодействия между *p*-АВА и внутренней полостью β-CD, высвобождение молекул воды из полости β-CD, образование водородных связей между молекулами "гостя" и "хозяина". Наблюдаемое

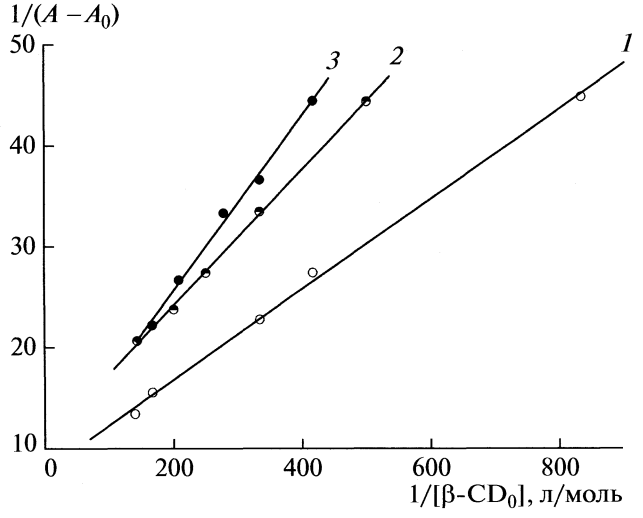


Рис. 4. Зависимости спектральных характеристик *p*-АВА от содержания β-CD в растворе при pH 3.60 и T = 289 (*1*), 292 (*2*) и 313 K (*3*).

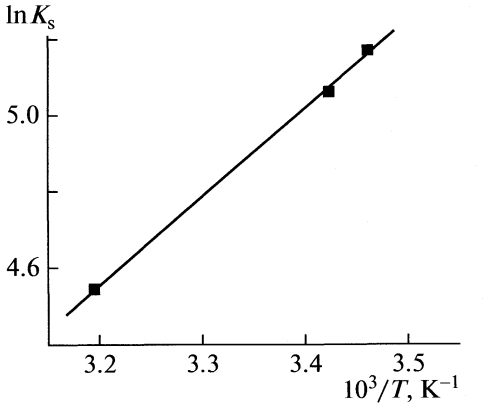
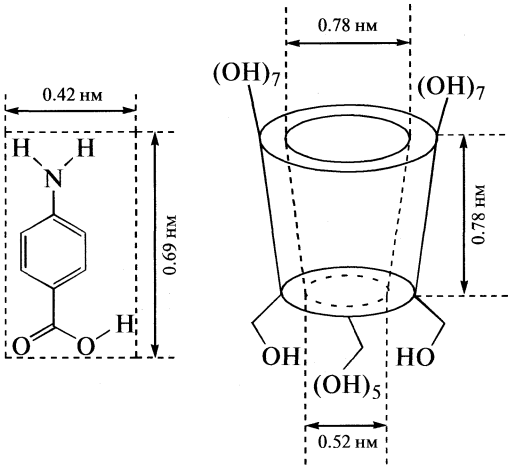
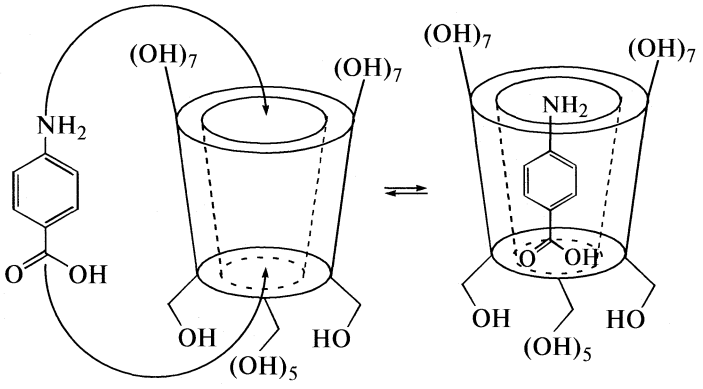


Рис. 5. Зависимость константы устойчивости комплекса β-CD – *p*-АВА от температуры в координатах уравнения Вант-Гоффа.

уменьшение ΔS° (табл. 2) свидетельствует о переходе системы в более упорядоченное состояние в результате локализации молекул *p*-ABA в гидрофобной полости β-CD и ограничения их вращательных и поступательных степеней свободы. Так как в присутствии β-CD наблюдается изменение обеих констант ионизации *p*-ABA, можно предположить, что в комплексе β-CD – *p*-ABA молекула "гостя" целиком находится в гидрофобном окружении полости β-CD. Возможность полного погружения *p*-ABA в полость β-CD подтверждают результаты, полученные путем оптимизации геометрии молекулы *p*-ABA с помощью программы Hyper Chem:



По-видимому, не существует никаких ограничений для вхождения *p*-ABA во внутреннюю полость молекулы β-CD как через верхний, так и через нижний ее край. По данным, полученным с помощью метода монокристаллической рентгеновской дифракции [27], аминогруппа молекулы "гостя" располагается в плоскости более широкого края тора β-CD, а карбоксильная группа – в плоскости узкого. Поэтому схему образования супрамолекулярного комплекса β-CD – *p*-ABA можно представить так:



Основными силами, удерживающими молекулу *p*-ABA в полости β-CD, являются дисперсионные и ван-дер-ваальсовы, а также водородные связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scholar E.M., Pratt W.B.* The Antimicrobial Drugs. Oxford: University Press, 2000. 607 p.
2. *Sieve B.F.* // Sci. 1941. V. 94. № 2437. P. 257.
3. *Serpone N., Salinaro A., Emeline A.V. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. V. 1. № 12. P. 970.
4. *Xavier S., MacDonald S., Roth J. et al.* // Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys. 2006. V. 65. № 2. P. 517.
5. *Акберова С.И., Леонтьева Н.А., Строева О.Г. и др.* // Антибиотики и химиотерапия. 1995. V. 40. № 10. С. 25.
6. *Акберова С.И., Леонтьева Н.А., Строева О.Г. и др.* // Вестн. офтальмологии. 1996. V. 112. № 4. С. 23.
7. *Zarafonetis C.J., Dabich L., Skovronski J.J. et al.* // Clin. Exp. Rheumatol. 1988. V. 6. № 3. P. 261.

8. *Pearson D., Shaw S.* Life Extension: A Practical Scientific Approach. N.Y.: Warner Books, 1982. 806 p.
9. *Goodwin J.F., Miller H., Wayne E.J.A.* // Lancet. 1949. V. 254. № 6592. P. 1211.
10. *Jorgenson M.J., Hartter D.A.* // J. Amer. Chem. Soc. V. 85. № 7. P. 878.
11. *Yagil G.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 4. P. 1034.
12. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973. 248 с.
13. *Гутер Р.С., Овчинский Б.В.* Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М.: Физматгиз, 1962. 356 с.
14. Практикум по физической химии / Под ред. Н.К. Воробьева М.: Химия, 1975. 368 с.
15. *Stalin T., Rajendiran N.* // Chem. Phys. 2006. V. 322. № 3. P. 311.
16. *Phaniraj P., Sinha H.K., Dogra S.K.* // J. Photochem. 1986. V. 34. № 2. P. 209.
17. *Rajamohan R., Nayaki S., Swaminathan M.* // Spectrochim. Acta. A. 2008. V. 69. № 2. P. 371.
18. *Rao R.V., Amurthy M.K., Dogra S.K.* // J. Photochem. 1986. V. 34. № 1. P. 55.
19. *Nayaki S.K., Swaminathan M.S.* // Spectrochim. Acta. A. 2001. V. 57. № 7. P. 1361.
20. *Martell A. E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. Vol. 3. Other Organic Ligands. N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. 495 p.
21. *Hergert L.A., Escandar G.M.* // Talanta. 2003. V. 60. № 2–3. P. 235.
22. *Enoch J.V.M.V., Swaminathan M.* // J. Lumin. 2007. V. 127. № 2. P. 713.
23. *Zhang Q.-F., Jiang Z.-T., Guo Y.-X. et al.* // Spectrochim. Acta. A. 2008. V. 69. № 1. P. 65.
24. *Du X., Zhou R., Tao X. et al.* // Acta Physico-Chimica Sinica. 2006. V. 22. № 9. P. 1065.
25. *Stalin T., Rajendiran N.* // J. Mol. Structure. 2006. V. 794. № 1–3. P. 35.
26. *Cermain P., Bilal M., de Brauer C.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 259. № 2. P. 187.
27. *Zhang Y., Yu S., Bao F.* // Carbohydr. Res. 2008. V. 343. № 11. P. 2504.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 493–497

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 534.29:615.473

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2010 г. В. Б. Акопян*, М. В. Бамбура*, Е. Р. Давидов*, А. Ю. Ступин*, О. И. Чубатова**

**ОАО "ГосНИИсинтезбелок", Москва*
E-mail: akopyan1941@mail.ru
*** ООО "Инвистра", "БИОМЕД" им. И.И. Мечникова, Московская область, Красногорский район, с. Петрово-Дальнее*
E-mail: invistra@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.

Установлено, что вещества, сконцентрированные за счет поверхностной сорбции на границе раздела жидкость–газ, можно выделить трансформацией поверхностного слоя жидкости высокочастотным фокусированным ультразвуком в аэрозоль и последующей его конденсацией. Показано, что при такой трансформации концентрация вещества из поверхностного слоя в конденсате в несколько раз выше, чем в исходном растворе. Эффект наиболее выражен при низких концентрациях поверхностно-активного компонента в исходном растворе.

Теоретически хорошо изученная и подтверждаемая многочисленными косвенными экспериментальными данными адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела жидкость–газ до настоящего времени так и не нашла прямого экспериментального подтверждения. Однако прямое подтверждение концентрирования ПАВ на свободной поверхности воды можно получить, трансформируя ультразвуком поверхностный слой раствора в аэрозоль, а затем вновь конденсируя его и сравнивая содержание ПАВ в модельном растворе и полученном из нее сконденсированном аэрозоле.

В соответствии с современными представлениями, существуют два основных механизма образования капель аэрозоля под действием ультразвука. Первый реализуется в результате отрыва частиц жидкости от гребней стоячих капиллярных волн конечной амплитуды на ее поверхности (рис. 1). Волны с частотой $f/2$ образуются на поверхности слоя жидкости, покрывающей пластину, колеблющуюся перпендикулярно своей плоскости с частотой f. Полученные капли аэрозоля имеют диаметр $d \approx 0.3\lambda_к$, где $\lambda_к$ – длина капиллярной волны, $\lambda_к = (8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3}$; σ – коэффициент поверхностного натяжения, ρ – плотность жидкости, f – частота ультразвука, обычно не превышающая 100 кГц при распылении в слое, и диаметр капель составляет десятки мкм.

Другой механизм обусловлен кавитацией в "фонтане", вызванном фокусированием ультразвука, направленного из глубины жидкости под ее поверхность. В этом случае поверхность жидкости над фокальным пятном поднимается за счет радиационного акустического давления в виде конусовидного образования – "фонтана" (рис. 2). Сходящийся пучок ультразвуковых волн обусловливает в фокальном пятне плотность энергии, достаточную для возбуждения кавитации. Расходящиеся за фокальным пятном ультразвуковые волны многократно отражаются от поверхности фонтана и в его объеме также создают поле с высокой плотностью энергии. Кавитационные пузырьки из фокального пятна уносятся акустическими потоками в фонтан, где порождают множество новых зародышей кавитации и, как полагают авторы [1], возбуждают стоячие капиллярные волны конечной амплитуды на поверхности фонтанирующей жидкости. Капиллярные волны возникают лишь при наличии кавитации в струе фонтана, так как непосредственной причи-

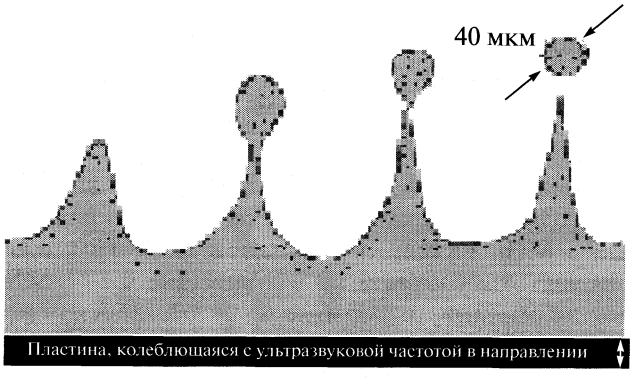


Рис. 1. Схематическое изображение формирования частиц аэрозоля в гребнях стоячих волн в слое жидкости на поверхности пластины, колеблющейся с ультразвуковой частотой f. Диаметр капель составляет десятки микрометров.

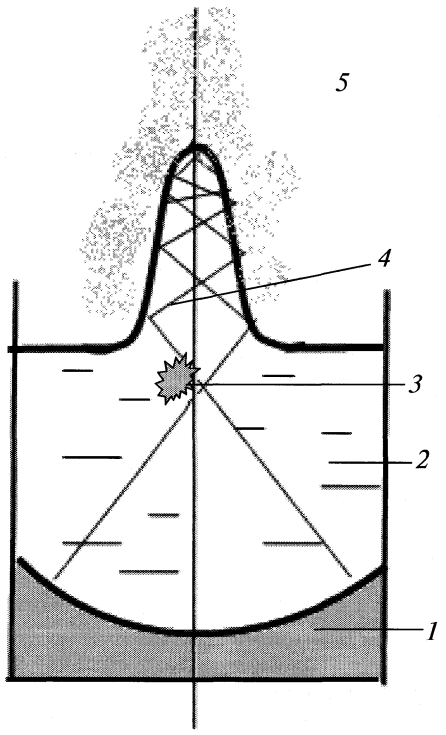


Рис. 2. Схематическое изображение получения аэрозоля в "фонтане"; *1* – излучатель, *2* – распыляемая жидкость, *3* – фокальная область, *4* – ультразвуковой фонтан, *5* – аэрозоль. Диаметр частиц аэрозоля составляет 1.5–5 мкм при частоте ультразвука 2.64 МГц.

ной их возбуждения являются периодические гидравлические удары при захлопывании кавитационных пузырьков [1]. Очевидно, что чем меньше резонансный радиус пузырька вблизи поверхности, тем меньше характерные размеры струй, обусловленных гидравлическими ударами, тем мельче частицы жидкости, возникающие при действии этих струй, тем выше в содержимом этих частиц растворенных в жидкости поверхностно-активных веществ, сорбированных поверхностью жидкости. Очевидно также, что размеры образующихся аэрозольных частиц уменьшаются со снижением поверхностного натяжения жидкости.

Для создания генератора аэрозолей в фонтане используют ультразвук с частотами в диапазоне 0.5–3 МГц. Размер резонансной полости в воде для частоты ультразвука в диапазоне 0.5–1 МГц можно оценить по формуле $R_{рез} \approx 3/f$, где $R_{рез}$ – резонансный радиус пузырька, мкм; f – частота ультразвука, МГц. Для $f > 1$ МГц значения $R_{рез}$ в связи с возрастающей ролью поверхностного натяжения оказываются несколько выше, чем вычисленные по приведенной формуле. Так, при частотах 1 и 5 МГц значение $R_{рез}$ в воде равно 3.6 и 0.95 мкм, в то время как, следуя формуле, получаем 3.0 и 0.6 мкм соответственно [2].

Следует отметить, что каковы бы не были механизмы образования ультразвуковых аэрозолей, во всех случаях микрокапли образуются из поверхностного слоя жидкости, сравнимого по толщине с характерными размерами кавитационных пузырьков. Этот слой либо обогащен за счет поверхностной сорбции поверхностно-активными компонентами раствора, либо обеднен компонентами, способными понижать его поверхностное натяжение [3, 4]. В ряде случаев поверхностные явления начинают оказывать влияние на процессы переноса в жидких слоях толщиной в несколько миллиметров, а при толщине менее миллиметра становятся определяющими [5].

Для оценки возможной сепарации сорбированных в поверхностном слое жидкости ПАВ при ультразвуковой трансформации в аэрозоль использовались стандартные медицинские генераторы аэрозолей и исследовались процессы изменения концентраций при трансформации модельных растворов в аэрозоли и их последующей конденсации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве устройства для ультразвуковой трансформации жидкости в аэрозоль удобно воспользоваться высокочастотным (2.64 МГц) ультразвуковым ингалятором "Альбедо", предназначенным для получения аэрозолей лекарственных растворов с размерами частиц преимущественно в интервале 1.5–5 мкм [6]. В качестве модельных жидкостей использовали воду, водные растворы этилового и бутилового спиртов, глицерина, сахарозы, растворы NaCl. Образовавшийся аэрозоль, уносимый током воздуха, улавливали в аппарате с охлаждаемым жидкостным затвором, образованном из того же сконденсированного аэрозоля (рис. 3).

Для минимизации влияния условий опыта на процесс образования аэрозоля в аэрозоль трансформировалась лишь небольшая часть объема жидкости в кювете ультразвукового ингалятора – не более 3% объема растворов и не более 7% объема чистой воды. При этом уменьшение толщины слоя жидкости над фокусирующим источником ультразвука и изменение концентрации растворенных в распыляемой жидкости веществ практически не влияют на результаты измерений.

Концентрации веществ в исходных растворах и в конденсированных аэрозолях измеряли стандартными лабораторными методами: рефрактометрическим или хроматографическим. Ошибка в концентрациях растворенных веществ в исходных образцах не превышает 2%, ошибка измерений концентраций растворенных веществ в конденсатах не превышает 10% (для относительно

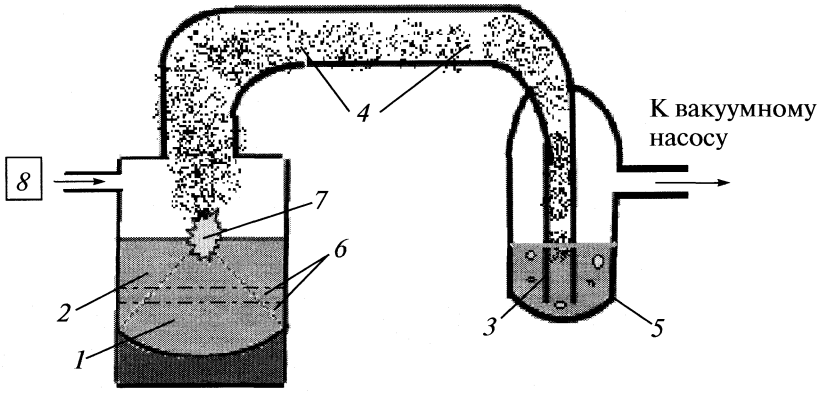


Рис. 3. Принципиальная схема установки для выделения поверхностно-активного компонента из раствора; *1* – фокусирующий излучатель ультразвука, *2* – раствор, *3* – сконденсированный аэрозоль, *4* – аэрозоль, *5* – гидрозатвор, *6* – кольцевые электроды, *7* – фокальная область, *8* – устройство поддержания уровня жидкости и подачи воздуха.

низких значений концентраций). Разброс концентраций исследуемых веществ в конденсатах, полученных в максимально сходных условиях опытов, не превышает 14.4%. Эффективность процесса разделения (коэффициент концентрирования) и его зависимость от условий реализации оценивали по соотношению содержания исследуемого вещества в единице объема жидкости, полученной конденсацией ультразвукового аэрозоля к содержанию того же вещества в исходной модельной жидкости.

Сонохимические превращения под действием фокусированного ультразвука исследовали только в воде и контролировали по содержанию пероксида водорода, азотной и азотистой кислот в конденсированном аэрозоле. Распределение плотности ультразвуковой энергии в объеме, предназначенном для создания аэрозолей, и локализацию фокального пятна контролировали с помощью бумажных индикаторов, представляющих собой многослойную конструкцию, содержащую вещества, дающие при смешивании и реакции в жидкой среде характерное окрашивание. Например, крахмал, иодистый калий и гидроперит, выделяющий при взаимодействии с водой пероксид водорода. При пропитке индикаторной бумаги водой возникает характерное сине-фиолетовое окрашивание, а поскольку в неоднородном поле скорость пропитки в разных местах индикаторной бумаги различна, то и интенсивность ее окрашивания будет различной.

Для изучения возможности появления в аэрозолях ионов азотной и азотистой кислот, возникающих при кавитации в насыщенной воздухом воде, остаток воды из кюветы для распыления, а также воду, накопившуюся в конденсирующем устройстве, анализировали на наличие NO_2^+, NO_3^+ по спектрам оптического поглощения в области 200–250 нм. Концентрацию пероксида водорода, образовавшегося в процессе кавитации в кювете с распыляемой жидкостью и в конденсате, определяли иодометрическим методом, использованным ранее для исследования процесса образования H_2O_2 под действием терапевтического ультразвука (0.05–2 Вт/см^2, 880 кГц) [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение плотности энергии по объему в кювете ингалятора “Альбедо” для распыляемого раствора, оцененное с помощью бумажных индикаторов, обеспечивает расположение фокального пятна в центре кюветы в жидкости, в непосредственной близости от поверхности раздела жидкость–газ. Анализ воды после 30 мин воздействия в объеме кювет не выявил присутствия ионов азотной и азотистой кислот, а также пероксида водорода. Однако в конденсате аэрозоля воды обнаружены следы H_2O_2 и ~20 мг/л ионов азотной и азотистой кислот суммарно, что в ~5 раз превышает допустимую концентрацию нитритов и нитратов в питьевой воде. Отсюда следует, что продукты сонохимических реакций, возникающих при кавитации в фокальной области, практически целиком переходят в аэрозоль.

Для исследования эффекта концентрирования при формировании ультразвуковых аэрозолей водный раствор, например, этилового спирта с концентрацией ~5%, подвергали со стороны жидкой фазы действию фокусированного ультразвука. Полученный аэрозоль отводили потоком воздуха в охлаждаемую ловушку-конденсатор для его обратной трансформации в жидкость. Соотношение концентраций этилового спирта в исходном (c_i) и полученном после его трансформации в аэрозоль и последующей конденсации (c_f) растворе оценивали, используя рефрактометрический

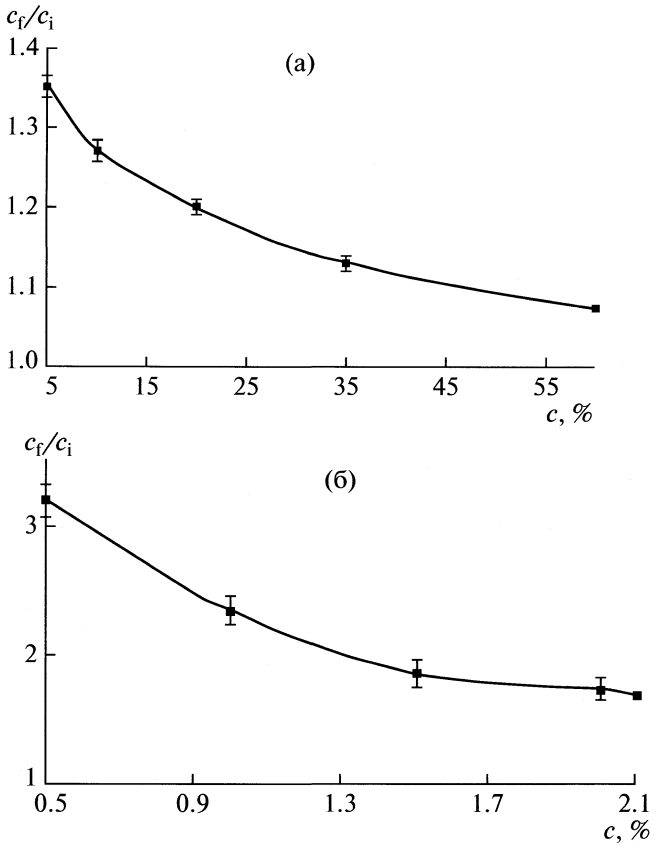


Рис. 4. Аэрозольное концентрирование этилового (а) и бутилового (б) спиртов в зависимости от их исходной концентрации. Температура исходного раствора 20°С.

или хроматографический метод. Последний позволяет не только измерить концентрацию растворенного вещества, но и убедиться в отсутствии продуктов его химических изменений. Отношение c_f/c_i было принято в качестве коэффициента концентрирования.

Полученные результаты оценки степени аэрозольного концентрирования этилового и бутилового спиртов в зависимости от их начальной концентрации приведены на рис. 4. Как следует из полученных зависимостей, наибольшая эффективность концентрирования наблюдается при малых концентрациях растворенных в воде ПАВ, в частности спиртов, что обусловлено наибольшим различием между концентрацией ПАВ в объеме жидкости и на ее поверхности. Для большинства жидкостей наблюдается линейное снижение поверхностного натяжения с ростом температуры [8], поэтому повышение температуры раствора приводит к увеличению коэффициента разделения при аэрозольном концентрировании (рис. 5).

Таблица 1. Увеличение коэффициента концентрирования этанола при введении хлористого натрия в исходный раствор (c_i и c_f – концентрация этанола в исходном и в полученном растворе соответственно)

[NaCl], %	c_i, %	c_f, %	c_f/c_i
0	10.01	14.1	1.4
0.08	10.04	16.4	1.6
0.21	10.03	18.3	1.8
1.2	10.1	13.2	1.3
7.03	10.02	10.5	1.05

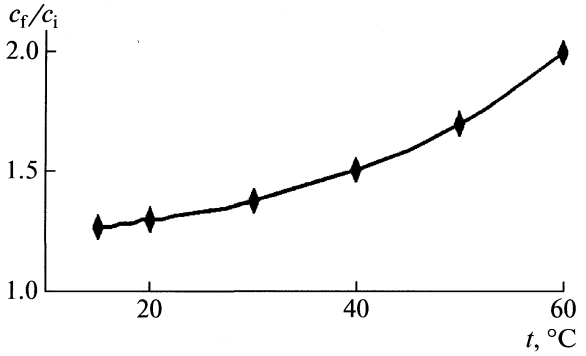


Рис. 5. Зависимость коэффициента концентрирования от температуры раствора.

Для подтверждения природы эффекта разделения было использовано также явление повышения концентрации ПАВ на границе раздела водной среды с газо-паровой фазой за счет введения в раствор хорошо растворимых солей [9]. Экспериментальный результат хорошо согласуется с теорией при не слишком высоких концентрациях солей (табл. 1).

Эффект разделения может быть дополнительно повышен при введении в среду (или при возникновении в ней) газовых пузырьков, увлекающих к поверхности жидкости растворенные в ней ПАВ (табл. 2). Инициировать появление газовых пузырьков в воде удобно, например, за счет разложения воды электрическим током, приложенным к кольцевым электродам, помещенным в разделяемую жидкость и не заслоняющим источник ультразвука.

Приведенные примеры иллюстрируют тот факт, что трансформация обогащенного поверхностно-активным компонентом поверхностного слоя жидкой среды в аэрозоль, и его последующая конденсация в жидкость приводит к повышению содержания в аэрозоле, а затем и в конденсате, поверхностно-активных составляющих раствора. Эффект наиболее выражен при низких концентрациях поверхностно-активного компонента в исходной среде, что объясняется быстрым насыщением поверхностного слоя исходной среды

Таблица 2. Влияние газовых пузырьков на коэффициент концентрирования раствора c_f/c_i этанола и бутанола при их различных концентрациях в исходном растворе

c_i, %	c_f/c_i	c_i, %	c_f/c_i
Этанол		Бутанол	
2.3	4.5	0.51	5.75
2.9	3.8	1.0	3.6
5.2	2.9	1.53	2.9
7.4	2.14	2.03	1.85
10.05	1.7		

молекулами поверхностно-активного вещества и снижением поверхностной активности раствора ($d\sigma/dc$) по мере роста его концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. "Ультразвук" Маленькая энциклопедия / Под ред. И.П. Голямина. М.: Сов. энциклопедия, 1989.
2. *Ceschia M, Francoscutto A., Nabergoj R.* // Acustica. 1978. V. 40. № 2. P. 104.
3. *Шелудко А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
4. *Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А.* Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. М.: Изд. дом "Интеллект", 2009.
5. *Майоров В.С.* Проявление капиллярной термокомпенсационной неустойчивости при взаимодействии лазерного излучения с веществом. Сб. трудов ИПЛИТ, 2005. С. 236.
6. *Осипов Л.В.* Индивидуальные ультразвуковые и компрессорные ингаляторы. М.: Изомед, 2003.
7. *Маргулис М.А., Акопян В.Б.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 3. С. 601.
8. *Акопян В.Б., Ершов Ю.А.* Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами. М.: Изд-во РГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005.
9. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Мулер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 498–502

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.13

DENSITY AND VISCOSITY STUDIES OF SYMMETRICAL TETRA-*n*-ALKYLAMMONIUM BROMIDES IN WATER–ETHANOL MIXTURES AT 303.15 K

© 2010 M. Hasan*, T. B. Pawar**, and A. B. Sawant*

*P. G. Department of Physical Chemistry, M.S.G. College, Malegaon Camp, (MS). Pin 423 105, India
**L.V.H. College, Nasik, (MS)
E-mail:mihasan@rediffmail.com

Received March 11, 2009

Abstract – The densities and viscosities of tetra-*n*-alkylammonium bromides, R_4NBr (R = CH_3 to C_4H_9), $NaBPh_4$ and NaBr have been measured in 0, 10, 30, 50, 70, 90 and 100 mass % ethanol + water at 303.15 K. From the densities, apparent and limiting partial molar volumes of the electrolytes and ions in these mixture have been evaluated. The viscosity data have been analyzed with the help of Jones–Dole equation and the viscosity *B*-coefficients have been determined. The viscosity *B*-coefficients are further split up in to their ionic contributions.

INTRODUCTION

The density data of electrolyte has proved to be very useful in elucidating the nature of ion solvent interactions occurring in aqueous and non aqueous solutions [1]. The density property is very important in many practical problems concerning energy transport, mass transport and fluid flow. In the present paper by using density property we report limiting partial molar volume (ϕ_v^0), and ionic partial molar volumes ($\phi_v^{0\pm}$), of some symmetrical R_4NBr in water + ethanol at 303.15 K. An attempt is made to determine the effect of variation of ($\phi_v^{0\pm}$) with ethanol content for a given electrolyte. Measurements of viscosity in solutions provide an excellent method for obtaining data on ion–ion and ion–solvent interactions [2, 3]. Hydrophobic and hydrophilic characters of the solute and disruption of the properties are correlated to change in viscosity. In continuation of earlier work on the studies of symmetrical tetra-*n*-alkylammonium halides in mixed aqueous solvents [4–9], we now report the viscosities of R_4NBr, $NaBPh_4$ and NaBr solutions in 0, 10, 30, 50, 70, 90 and 100 mass % ethanol + water at 303.15 K to determine the effect of variation of solvent composition on the viscosity *B*-coefficient.

EXPERIMENTAL

Pycnometer and viscometer were calibrated with triply distilled water which had an electric conductance between 1×10^{-6} and $9 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Ethanol was refluxed with fused calcium oxide for 6 and then distilled fractionally two to three times [10]. The purity of ethanol was checked by comparing its observed density with that of literature value [10].

All R_4NBr were from Fluka chemie A.G.ch.9470 (Switzerland), with purity ranging between 98 and 99%. Sodium bromide was from Loba Chemie, Indo Austranal Co with purity greater than 99%. $NaBPh_4$ was from E.Merck with purity greater than 99.5%. All the tetra alkyl ammonium bromides were purified according to the procedure adopted by Conway et al. [11]. Tetramethyl ammonium bromide $(CH_3)_4NBr$ was recrystallized from a 50 : 50 (v/v) mixture of methyl alcohol and ethyl alcohol. Tetraethylammonium bromide $(C_2H_5)_4NBr$ was recrystallized from an 80 : 20 (v/v) mixture of methyl alcohol and acetone. Tetrapropylammonium bromide $(C_3H_7)_4NBr$ was recrystallized from pure acetone. Tetrabutylammonium bromide $(C_4H_9)_4NBr$ was purified from a 75 : 25 (v/v) mixture of ethyl propionate and diethyl ether. Sodium tetraphenyl boride ($NaBPh_4$) was recrystallised from acetone and then dried in vacuum at 80°C for 3 days [12]. The recrystallised electrolytes were dried below 100°C in vacuum for 24 h prior to use. Due to hygroscopic nature of the bromides, these electrolytes were stored in a vacuum desiccator over calcium chloride. Accurately known masses of recrystallised electrolytes were dissolved in a particular solvent to give solution of desired concentration.

Electrolyte concentrations varied from 0.01 to 0.045 M ethanol + water mixtures of compositions 0, 10, 30, 50, 70, 90, and 100 mass % ethanol were prepared by mixing known masses of water and ethanol in glass-stoppered flasks. Densities of solution have been measured using bicapillary pycnometer, with an accuracy of $\pm 1 \times 10^{-4}$ g/cm^3 as described earlier [13, 14]. The pycnometer was mounted in thermo stated water bath with thermal stability of ±0.01 K for 15min to attain thermal equilibrium.Viscosities were measured

using an Ubbelohde suspended level viscometer [15] calibrated with conductivity water. An electronic digital stop watch with readability of ±0.01 s was used for the flow time measurements. At least three repetitions of each data reproducible to ±0.05 s were obtained, and the results were averaged. Since all flow times were greater than 200 s and capillary radius (0.5 mm) was far less than its length (50–60 mm), the kinetic energy and end corrections, respectively, were found to be negligible. The values of dynamic viscosities are reproducible to ±0.0003 mPa s.

RESULTS AND DISCUSSION

The observed densities (ρ) of the solutions R_4NBr, $NaBPh_4$ and NaBr in water, ethanol and water + ethanol mixtures, at 303.15 K are used to calculate the apparent molar volumes ϕ_v using the equation:

$$\phi_v = 1000(\rho_0 - \rho)/c\rho_0 + M/\rho_0, \quad (1)$$

where ρ and ρ_0 are the densities of solution and solvent respectively, M is the molecular weight of the solute, c is the concentration in mol l^{-1}. The ϕ_v varied linearly with $c^{1/2}$ over the concentration range. Figure 1 shows a representative graph of ϕ_v versus $c^{1/2}$ for $(C_4H_9)_4NBr$ in water and water + ethanol solvent mixtures.

The limiting partial molar volume (ϕ_v^0), of the electrolytes was obtained by computerized least square fitting of the result of the Masson equation:

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_v c^{1/2}, \quad (2)$$

where ϕ_v^0 is the limiting apparent molar volume at infinite dilution and S_v is experimental slope. The ϕ_v^0 and S_v values are presented in Table 1. The ϕ_v^0 is regarded as a measure of solute-solvent interactions. The ϕ_v^0 for the R_4NBr increase regularly as the size of the R_4NBr increases. It also shows some change in the values of ϕ_v^0 as the solvent composition changes. The

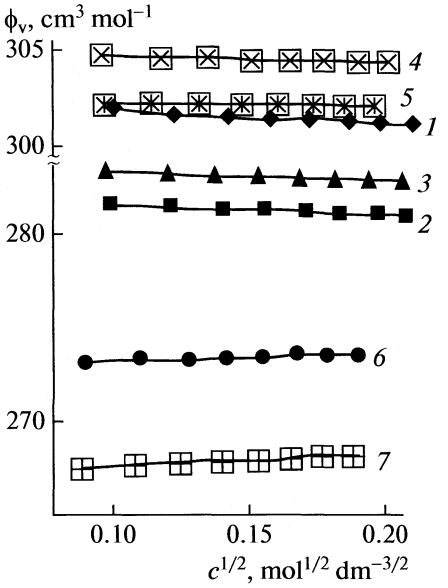


Fig. 1. ϕ_v versus $c^{1/2}$ of $(C_4H_9)_4NBr$ in water and water + ethanol solvent mixtures at 303.15 K, *1* – 0, *2* – 10, *3* – 30, *4* – 50, *5* – 70, *6* – 90, *7* – 100% ethanol.

change of ϕ_v^0 with the varying proportions of other solvents in water in the case of electrolytes has been noted by other workers [5, 11, 16].

The S_v values are positive for $(CH_3)_4NBr$ and NaBr in water and their mixtures, and for $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_3H_7)_4NBr$, $(C_4H_9)_4NBr$ and $NaBPh_4$ in ethanol rich solvents indicating some ion–ion interactions shown in Table 1. The slope is negative in the water rich media for $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_3H_7)_4NBr$, $(C_4H_9)_4NBr$ and $NaBPh_4$ suggesting ionic dissociation [17]. The S_v values decrease (become more negative) as the size of R_4NBr increases. It appears that the dielectric constant of the solvent medium and the size of the R_4N^+ ion play an important role in determining the nature of the slope.

Table 1. Limiting apparent molar volumes (ϕ_v^0, cm^3 mol^{-1}) and experimental slopes (S_v, cm^3 $l^{1/2}$ mol$^{-3/2}$) of R_4NBr, $NaBPh_4$ and NaBr in different water + ethanol mixtures at 303.15 K (x is concentration of ethanol, mass %)

x	ϕ_v^0	S_v	ϕ_v^0	S_v	ϕ_v^0	S_v	ϕ_v^0	S_v	ϕ_v^0	S_v	ϕ_v^0	S_v
	$[CH_3]_4NBr$		$[C_2H_5]_4NBr$		$[C_3H_7]_4NBr$		$[C_4H_9]_4NBr$		$NaBPh_4$		NaBr	
0	114.88	0.76	175.93	−1.96	241.92	−6.62	302.57	−7.15	279.44	−9.31	24.35	1.80
10	101.41	3.24	161.65	−1.72	226.13	−3.99	282.19	−5.87	296.67	−6.22	22.69	3.37
30	96.55	4.99	141.24	−1.09	220.87	−3.47	283.82	−4.60	283.01	−4.80	19.39	6.85
50	104.02	7.69	164.39	1.95	241.80	−1.61	305.00	−3.01	272.07	−2.09	16.03	10.29
70	117.96	12.05	178.87	6.76	236.19	4.06	302.38	−1.54	263.48	4.39	12.71	13.36
90	88.22	19.52	142.88	9.56	229.27	9.74	272.75	4.12	234.89	7.88	9.31	16.78
100	–	–	144.57	11.36	216.74	10.41	266.81	7.17	230.19	13.24	6.63	18.38

Table 2. Ionic partial molar volumes ($\phi_v^{0\pm}$), of ions in different water + ethanol mixtures at 303.15 K

x	Na^+	$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$	$(C_4H_9)_4N^+$	Br^-	BPh_4^-
0	−6.97	83.56	144.61	210.60	271.25	31.32	286.41
10	1.07	79.79	140.03	204.51	260.57	21.62	295.60
30	14.77	91.93	136.62	216.25	279.20	4.62	268.24
50	4.20	92.19	152.56	229.97	293.17	11.83	267.87
70	−23.85	81.40	142.31	199.63	265.82	36.56	287.33
90	6.61	85.52	140.18	226.57	270.05	2.70	228.28
100	0.27		138.21	210.38	260.45	6.36	229.92

Ionic partial molar volumes ($\phi_v^{0\pm}$) have been calculated following the extrapolation method suggested by Conway and coworkers [11]. Following this procedure, the ϕ_v^0 values for the R_4NBr in water, ethanol + + water and ethanol were plotted against the molecular weight of the corresponding R_4N^+ ions using the equation of the form.

$$\phi_v^0 = \phi_v^0(Br^-) + b, \qquad (3)$$

where b is a constant, and $\phi_v^0(Br^-)$ is the limiting ionic partial molar volume of Br^-. An excellent linear relationship was observed for all R_4NBr with correlation coefficients in all solvents greater than 0.99. Table 2 shows that ionic partial molar volumes of R_4N^+ ion change gradually with the solvent composition, and show a maximum at 50 mass % ethanol. At 50 mass % (~0.3 mol fraction) therefore there are no preformed holes in the binary solvent and the dissolution of third component, the solute requires maximum expansion of the solvent to accommodate the solute. A maximum in the partial molar volume of the R_4N^+ ions should therefore be observed.

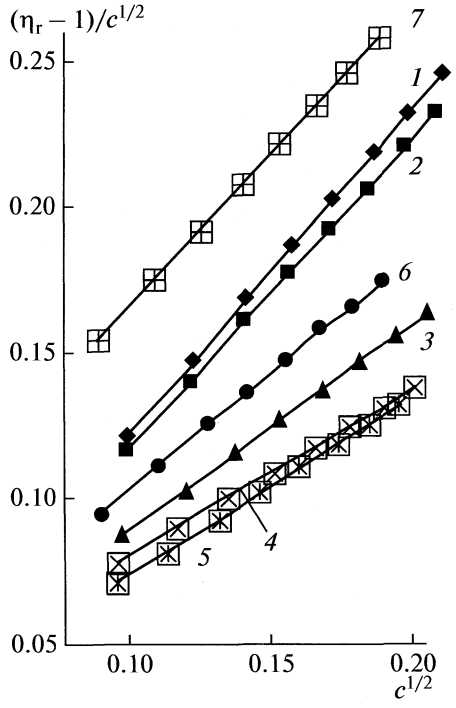


Fig. 2. $(\eta_r - 1)/c^{1/2}$ versus $c^{1/2}$ for $(C_4H_9)_4NBr$ in water and water + ethanol solvent mixtures at 303.15 K; notes see Fig. 1.

The observed viscosities (η), of R_4NBr, $NaBPh_4$ and NaBr in water, ethanol and water + ethanol mixtures, which are the mean of three or four series of measurements, at 303.15 K are analysed with the help of Jones–Dole [18] equation:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc, \qquad (4)$$

where η and η_0 are the viscosities of the solution and the solvent respectively and c is the molar concentration. A is the measure of long range Coulombic forces between ions, while B reflects the effect of ion – solvent interactions. Plots of $(\eta_r - 1)/c^{1/2}$ versus $c^{1/2}$ for the electrolytes are straight lines with intercept equal to A, and the slope gives the value of the viscosity B-coefficients. Figure 2 shows a representative plot of $(\eta_r - 1)/c^{1/2}$ versus $c^{1/2}$ for $(C_4H_9)_4NBr$ in water and water + ethanol solvent mixtures. The A and B coefficients obtained with a computerized least square method are listed in Table 3.

The ionic B-coefficients are calculated using a method suggested by Gill and co-workers [19]. Their model is based on the following equations

$$B(BPh_4^-)/B(Bu_4N^+) = r^3(BPh_4^-)/r^3(Bu_4N^+) = \\ = (5.35/5.00)^3, \qquad (5)$$

$$B(Bu_4NBPh_4) = B(BPh_4^-) + B(Bu_4N^+), \qquad (6)$$

where r is the ionic radius. Owing to the low solubility of Bu_4NBPh_4 in ethanol the ionic B-coefficient was obtained from the relationship [20]

$$B(Bu_4NBPh_4) = B(Bu_4NBr) + \\ + B(NaBPh_4) - B(NaBr). \qquad (7)$$

The ionic B-coefficients, thus calculated are listed in Table 4. The ionic B-coefficients follow the order

Table 3. Parameters of Jones–Dole equation (A, $dm^{3/2}\ mol^{-1/2}$; B, $dm^3\ mol^{-1}$) for R_4NBr, $NaBPh_4$ and NaBr in different water + ethanol mixtures at 303.15 K

x	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	$[CH_3]_4NBr$		$[C_2H_5]_4NBr$		$[C_3H_7]_4NBr$		$[C_4H_9]_4NBr$		$NaBPh_4$		NaBr	
0	0.0046	0.0939	0.0064	0.3232	0.0057	0.7741	0.0072	1.1380	0.0144	1.1424	0.0060	0.0527
10	0.0177	0.2338	0.0431	0.4684	0.0058	0.6736	0.0096	1.0703	0.0099	1.0098	0.0268	0.1215
30	0.0025	0.2907	0.0427	0.3866	0.0480	0.6131	0.0172	0.7137	0.0555	0.8191	0.0213	0.3037
50	0.0181	0.3302	0.0133	0.3733	0.0269	0.5621	0.0232	0.5995	0.0328	0.6787	0.0392	0.3165
70	0.0609	0.4398	0.0397	0.4526	0.0025	0.5864	0.0109	0.6191	0.0442	1.1563	0.0264	0.4484
90	0.0192	0.6026	0.0432	0.5805	0.0060	0.6922	0.0226	0.8006	0.0386	1.1054	0.0590	0.5366
100	–	–	0.0035	0.7916	0.0363	0.8716	0.0589	1.0662	0.0945	1.4003	0.0229	0.9497

Table 4. Ionic B ($dm^3\ mol^{-1}$) coefficient of ions in different water + ethanol mixtures at 303.15 K

x	Na^+	$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$	$(C_4H_9)_4N^+$	Br^-	BPh_4^-
0	–0.0841	–0.0429	0.1864	0.6373	1.0012	0.1368	1.2265
10	–0.0685	0.0438	0.2784	0.4836	0.8803	0.1900	1.0783
30	0.1424	0.1294	0.2253	0.4518	0.5524	0.1613	0.6767
50	0.1492	0.1629	0.2060	0.3948	0.4322	0.1673	0.5295
70	0.4257	0.4171	0.4299	0.5637	0.5964	0.0227	0.7306
90	0.3514	0.4174	0.3953	0.5070	0.6154	0.1852	0.7540
100	0.5652		0.4071	0.4871	0.6817	0.3845	0.8351

$(CH_3)_4N^+ < (C_2H_5)_4N^+ < (C_3H_7)_4N^+ < (C_4H_9)_4N^+$. The value increases as the chain length increases. There is gradual variation in ionic B values as the ethanol content in the mixed solvent increases. This may be due to the changes in the hydrophobic interactions and the consequent structural changes that occur in solution. Both ethanol and water are solvents which have intermolecular hydrogen bonding. The addition of ethanol to water, first strengthens the three dimensional structure of the water, then further addition of ethanol causes depolymerization of water structure, but intermolecular interaction between ethanol and water leads to formation of ethanol–water complexes with a bigger hydrodynamic entity.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors thank Principal, M.S.G. College, Malegaon Camp, for the facilities provided. One of the authors, Dr. T.B. Pawar, thanks UGC New Delhi, for the award of a teacher fellowship.

REFERENCES

1. F.J. Millero, in: R.A. Horne (Ed.), *The Partial Molal Volumes of Electrolytes in Aqueous Solutions. Water and Aqueous Solutions* (*Structure, Thermodynamics, and Transport Processes*), Wiley-Interscience, New York, 1972, Chap. 13.
2. Gurney, R.W. *Ionic Process in Solutions*, McGraw Hill. New York, 1953.
3. Stokes R.H. and Mills R., *The Viscosity of Electrolytes and Related Properties*, Pergamon Press, London. 1965.
4. N. Saha, and B. Das, J. Chem. Eng. Data. **45**, 1125 (2000).
5. P.S. Nikam, and A.B. Sawant, J. Chem. Eng. Data. **42**, 585 (1997).
6. P.S. Nikam, and A.B. Sawant, J. Chem. Eng. Data. **42**, 1151 (1997).
7. P.S. Nikam, and A.B. Sawant, Bull. Chem. Soc. Japan. **71**, 2055 (1998).
8. P.S. Nikam, and A.B. Nikumbh, J. Chem. Eng. Data. **47**, 400 (2002).
9. P.S.Nikam, Mehdi Hasan, T.B Pawar, and A.B. Sawant, Indian. J. Pure. & Appl. Phys. **42**, 172 (2004).
10. J.A. Riddick, W.B. Bunger, and T.K. Sakano, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purifica-*

tion, Techniques of Chemistry, 4th ed.; Wiley- Interscience: New York, 1986. Vol. II.

11. B.E.Conway, R.E. Verrall, and J.E. Desnoyers, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. **62**, 2738–2749 (1966).
12. A. Sacco, G. Petrella, M. Castagnolo, J. Phys. Chem. **80**, 749 (1976).
13. P.S. Nikam, T.B. Pawar, A.B. Sawant, and M. Hasan, J. Mol. Liq. **126**, 19 (2006).
14. P.S. Nikam, M. Hasan, R.P.Shewale, and A.B. Sawant, J. Solution.Chem. **32**, 987 (2003).
15. P.S. Nikam, R.P.Shewale, A.B. Sawant, and M. Hasan, J. Chem. Eng. Data. **50**, 487 (2005).
16. D.D. MacDonald, and J.B. Hyne, Can. J. Chem. **48**, 2416 (1970).
17. B. Das, and D.K. Hazra, J. Chem. Eng. Data. **36**, 463 (1991).
18. G. Jones, and M. Dole, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2950 (1929).
19. D.S. Gill, and A.N. Sharma , J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **78**, 475 (1982).
20. A. Sacco, A.De Giglio, A. Dell'Atti, and M. Petrella. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. **77**, 2693 (1981).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 503–513

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.2

ГЕОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИОННОГО ДЕФЕКТА В ЦЕПИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ, СОЕДИНЯЮЩЕЙ ДОНОР И АКЦЕПТОР

© 2010 г. А. Н. Исаев

Российская академия наук, Институт огранической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва
E-mail: isaevaln@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 11.02.2009 г.

Проведены квантово-химические расчеты молекулярных комплексов $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_n\cdots NH_3$ (C_n, n = 11, 16, 21 и 30), моделирующих протонный канал донор-водная цепь-акцептор в биомолекулах. Обсуждена найденная ранее периодичность в длинах связей O–H водной цепи и зарядах на атомах водорода водородных (H-) связей. В комплексах C_n исследована геометрия и электронная структура ионного дефекта в водной цепи с избыточным протоном. Проведено сравнение распределения длин связей O–H и зарядов на атомах водорода H-связей в области ионного дефекта по данным расчетов молекулярных комплексов неэмпирическим (B3LYP/6-31 + G**) и полуэмпирическим (PM3) методами. Проанализировано влияние на структуру ионного дефекта протяженности водной цепи, положения протонированной молекулы воды и подвижности молекул воды в цепи.

Протяженные цепочки молекул воды, соединяющие активный центр фермента с внешним растворителем, внутренней водной фазой или с пространственно удаленными функциональными группами, могут образовывать каналы переноса протона ("протонную спираль") [1–5]. Помимо молекул воды в переносе протона иногда принимают участие также некоторые аминокислотные остатки [2, 6]. К настоящему времени известно много биохимических систем, в которых наблюдается перенос протона на значительное расстояние [7–13]. В последние годы механизм протонной транслокации и функциональная роль протонных каналов стали предметом интенсивного экспериментального и теоретического исследования.

Одним из интересных результатов, полученных в работах по переносу протона в системах донор–цепь–акцептор (ДцА), стало наблюдение кооперативности процесса. Теоретические исследования показали, что перенос протона вдоль цепи водородных (H-) связей может проходить по концертному механизму (concerted mechanism), когда имеет место согласованный переход нескольких протонов от донора к ацептору [14–16]. Другим интересным наблюдением, сделанным при теоретическом моделировании водной цепи, соединяющей донор и акцептор, стала периодичность в положении протонов водородных связей (в длинах связей O–H) вдоль цепи [17, 18].

В представленной работе обсуждается периодичность в изменении длины связей O–H в стационарном состоянии молекулярного комплекса ДцА на примере модели протонного канала фермента карбоангидразы. Рассмотрена структура ионного дефекта в жесткой и гибкой цепи H-связей с избыточным протоном. Проведен сравнительный анализ геометрии и электронной структуры ионного дефекта по данным расчетов комплексов ДцА неэмпирическим и полуэмпирическим методами.

Периодичность в длинах связей O–H в протяженной квазилинейной цепи H-связей в молекулярном комплексе $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_n\cdots NH_3$

В качестве объекта исследования выбрана модель протонного канала в активном центре фермента карбоангидразы, в котором перенос протонов происходит вдоль водной цепи от катиона Zn^{2+} к акцептору, роль которого выполняет атом азота имидазола. Молекулярный комплекс $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_n\cdots NH_3$, имитирующий протонный канал фермента, обозначен ниже как C_n, где n – число молекул воды в H-связанной цепи. Впервые периодичность в изменении длины связей O–H вдоль цепи была выявлена в неэмпирических квантово-химических расчетах комплекса C_{11} [17]. По данным расчетов, наблюдается заметное удлинение O–H-связей (смещение протона) для второго, пятого и восьмого звеньев цепи в направлении от донора (ион цинка) к акцептору.

Положение протонов H-связей в комплексе C_{11} и соответствующее смещение протонов относительно их равновесного положения в водном кластере $(H_2O)_n$, обусловленное влиянием донора и акцептора на концах цепи, показано на рис. 1. Амплитуда изменения длины связей O–H вдоль цепи составляет 0.02–0.04 Å. На рис. 1 приведены также аналогичные данные, полученные в работе

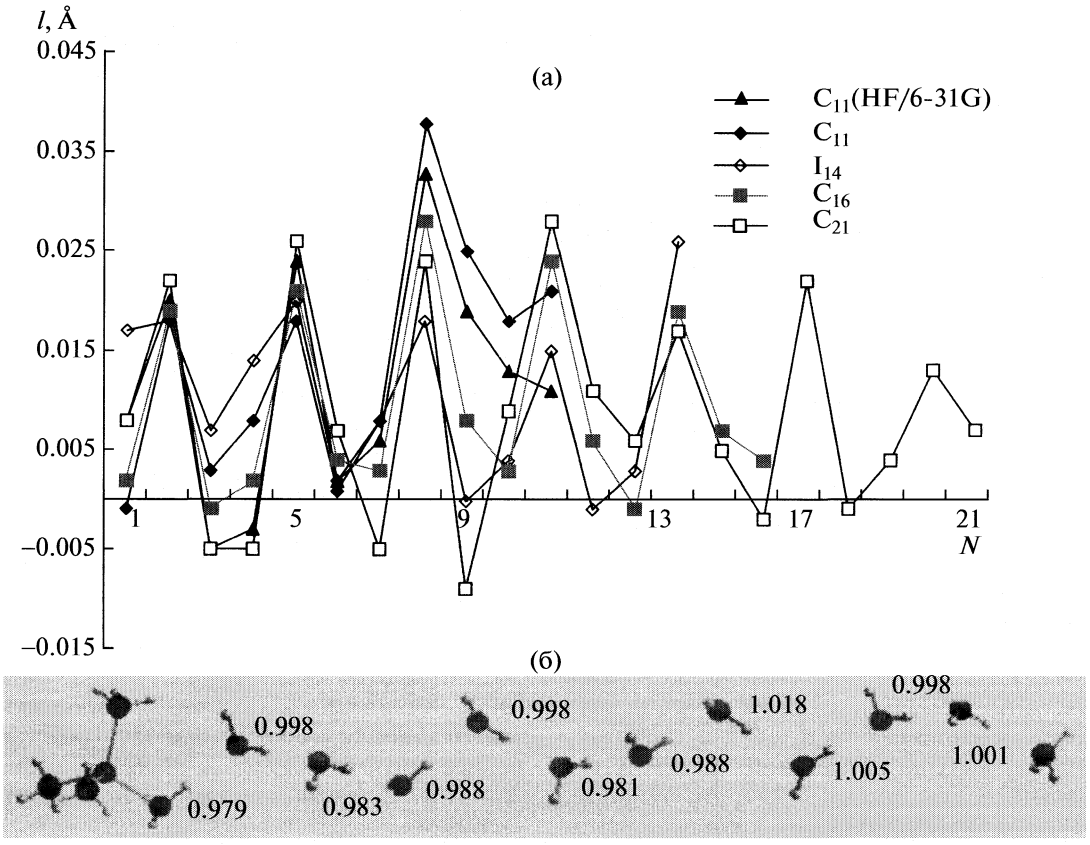


Рис. 1. Смещение протонов Н-связей (l, Å) в комплексах $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_n\cdots NH_3$ (C_n) и в комплексе метилимидазол $(H^+)\cdots(H_2O)_{14}\cdots CH_3COO^-$ (I_{14}) относительно положения равновесия в изолированной водной цепи по данным расчетов B3LYP/6-31 + G**. Нумерация звеньев цепи (N) дана в направлении от иона Zn к конечному акцептору NH_3 в комплексах C_n и от имидазола к аниону в комплексе I_{14} (а). Распределение длин связей О–Н (Å) вдоль водной цепи в молекулярном комплексе $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_{11}\cdots NH_3$ по данным B3LYP/6-31 + G** расчетов (б).

[18] для молекулярного комплекса метилимидазол (H^+)–$(H_2O)_{14}$–CH_3COO^- (I_{14}), содержащего 14 молекул воды. Несмотря на различную длину водной цепи и различные донорные и акцепторные концевые группы, сходство в распределении длин связей О–Н вдоль водной цепи в обеих системах очевидно: положение максимумов смещения протонов практически совпадает, а величины смещений очень близки. Расстояние между соседними максимумами протонного смещения, которое можно определить как период в изменении длины связей О–Н, составляет три звена. Можно отметить, что наблюдаемую периодичность предсказывают неэмпирические расчеты на разных уровнях теории (HF и B3LYP, см. рис. 1); расчеты полуэмприческим методом PM3 также показывают периодичность в изменении длины ОН-связей.

Как показали наши расчеты методом B3LYP/6-31 + G**, выполненные с полной оптимизацией геометрии комплексов C_n по программе Gaussian03 [19], при удлинении водной цепи картина распределения длин связей О–Н вдоль цепи не меняется. На рис. 1 для сравнения приведены расчетные данные для комплексов C_{16} и C_{21}, водная цепь которых содержит 16 и 21 молекулу воды соответственно. Структуры этих комплексов получены в расчетах с оптимизацией начальной Z-конфигирации водной цепи; ограничений на геометрические параметры при проведении расчетов не накладывалось. Из рис. 1 видно, что в протяженных квазилинейных комплексах также наблюдаются максимумы протонного смещения с периодом в три звена вдоль всей водной цепи, т.е. мы не видим какого-либо затухания эффекта или его локализации.

Что определяет периодичность в изменении длины связей О–Н вдоль Н-связанной цепи, соединяющей донор и акцептор? Очевидно, что в равновесном состоянии подобной молекулярной системы на молекулах воды должен быть некоторый избыточный заряд. Этот избыточный заряд может быть значительным, если донор протона является положительно заряженным ионом. Так, по данным расчетов комплексов C_n на звенья водной цепи переходит положительный заряд более

0.2 заряда электрона. Избыточный положительный заряд на молекулах воды должен приводить к смещению протонов Н-связей по сравнению с их равновесным положением в электронейтральном водном кластере $(H_2O)_n$.

Для определения изменения потенциальной энергии молекулярной системы при смещении протонов может быть использована гармоническая модель. В адиабатическом приближении, потенциальная энергия V может быть определена как функция $V(\{x_i\}, \{\zeta_i\})$, где x_i обозначает положение ядра кислорода молекулы воды в цепи и ζ_i обозначает смещение i-го протона ($i = 1, 2, ..., N$). Для простоты будем считать, что ядра атомов кислорода занимают фиксированное положение x_1, x_2, ..., x_N на одинаковом расстоянии один от другого. Тогда, выражение для потенциальной энергии $V = V(\{\zeta_i\})$ может быть записано в следующем виде:

$$V(\{\zeta_i\}) = \sum_i V_1(\zeta_i) + \sum_{i>j} V_2(\zeta_i, \zeta_j). \qquad (1)$$

В случае фиксированных и равноотстоящих один от другого в цепи Н-связей ядер атомов кислорода, можно считать, что изменение потенциальной энергии в основном определяется двумя вкладами: $V_1(\zeta_i)$, который определяет увеличение энергии Н-связи при изменении положения i-го протона на линии Н-связи и $V_2(\zeta_i, \zeta_j)$, который определяет изменение энергии парных взаимодействий между протонами Н-связей при их смещении.

Потенциал $V_1(\zeta_i)$ описывает понижение энергии молекулярной системы, обусловленное упрочнением Н-связей при переносе некоторого положительного заряда от донора на молекулы воды. Здесь мы делаем допущение, что отвечающее переносу заряда смещение ζ_i протона мало по сравнению с длиной валентной связи О–Н, т.е. протон Н-связи находится вблизи атома кислорода-донора. В этом случае увеличение энергии Н-связи при смещении протона определяется энергией деформации связи О–Н, а взаимодействием протона с атомом кислорода, в водородной связи с которым он участвует, можно пренебречь [20, 21]. Общий формализм для оценки изменения энергии молекулярного комплеса, связанного с изменением структуры фрагментов комплекса при его образовании (энергия релаксации), рассмотрен в работах [20, 22]. В соответствии с этим формализмом, в случае малых структурных изменений энергия релаксации в гармоническом приближении определяется энергией деформации фрагментов молекулярного комплекса. Поэтому, в рамках принятой модели, рассматривающей равновесную структуру Н-связанного комплекса, потенциал $V_1(\zeta_i)$ может быть записан в следующем виде: $V_1(\zeta_i) = -k\zeta_i^2/2$, где k – силовая константа валентной связи О–Н.

При определении потенциала $V_2(\zeta_i, \zeta_j)$ обычно принимают, что основной вклад в энергию взаимодействия между протонами Н-связей вносит взаимодействие i-го протона только с ближайшими соседними протонами Н-связей [23]. В этом случае $V_2(\zeta_i, \zeta_j)$ зависит только от $u_i = \zeta_{i+1} - \zeta_i$. Используя разложение в ряд Тейлора, получим (см. например [23, 24])

$$\sum_{i>j} V_2(\zeta_i, \zeta_j) \cong \sum_{i=1}^{N} [V_2^0 + (\partial V_2/\partial u_i)_{u_i=0} u_i + 0.5(\partial^2 V_2/\partial u_i^2)_{u_i=0} u_i^2], \qquad (2)$$

где имеют место следующие соотношения:

$$(\partial V_2/\partial u_i)_{u_i=0} = 0, \quad (\partial^2 V_2/\partial u_i^2)_{u_i=0} = D(\text{const}).$$

Поэтому, когда мы сдвинем потенциал, отбросив постоянную $\sum V_2^0$, соотношение (2) примет вид

$$\sum_{i>j} V_2(\zeta_i, \zeta_j) = 0.5D \sum_{i=1}^{N} (\zeta_{i+1} - \zeta_i)^2, \qquad (3)$$

где D – коэффициент упругости протонной подсистемы, определяемый соотношением $D = m\omega^2$ (m – масса протона). С учетом определения (3) для потенциальной энергии системы имеем

$$V = 0.5m\omega^2 \sum_{i=1}^{N} (\zeta_{i+1} - \zeta_i)^2 - k\sum_{i=1}^{N} \zeta_i^2/2. \qquad (4)$$

Для длинной цепи Н-связей, когда число протонов достаточно велико, возможен переход к континуальному приближению. В рамках континуальной модели, мы можем заменить дискретную функцию ζ_i непрерывной функцией $\zeta(x)$, где $x = il$ и l – расстояние между соседними атомами кислорода в цепи. Поэтому мы получим

$$\zeta_{i+1} = \zeta(x + l) \approx \zeta(x) + l d\zeta/dx.$$

Тогда выражение для потенциальной энергии системы принимает вид

$$V = 1/l \int_{-L/2}^{L/2} [0.5mc_0^2(\zeta_x)^2 - k\zeta^2/2]dx, \qquad (5)$$

где $L = Nl$, $\zeta_x = d\zeta/dx$ и $c_0 = \omega l$.

Поскольку V является функционалом от ζ и ζ_x, то применяя к V вариационный принцип, мы получаем уравнение Эйлера для функции $\zeta(x)$, опи-

сывающей смещения протонов в цепи водородных связей

$$\zeta_{xx} + K^2\zeta = 0, \quad (6)$$

где $K^2 = k/mc_0^2$. Общее решение линейного дифференциального уравнения (6) $\zeta(x) = A\cos Kx + B\sin Kx$ определяет периодичность в изменении длины связей O–H вдоль оси x (стационарное состояние).

Период λ изменений величины $\zeta(x)$ протонного сдвига определяется значением величины K и может быть найден из соотношения

$$\lambda = 2\pi/K = 2\pi c_0(m/k)^{1/2} \quad (7)$$

по известным данным из эксперимента и расчетов силовой константы k валентной связи O–H и жесткости D протонной подрешетки. По данным ИК-спектроскопии для водородной связи характерны колебания с волновым числом ~3000 $см^{-1}$, т.е. частотой 9×10^{13} Гц; соответствующая силовая константа связи O–H равна ~530 Н $м^{-1}$. В проведенных нами расчетах методом B3LYP/6-31 + G** частот колебаний и силовых констант связей в комплексах C_n получено близкое значение k (600 Н $м^{-1}$) для мостиковой связи O–H в водной цепи.

Величину c_0 можно определить по коэффициенту упругости протонной подрешетки из соотношения $c_0 = l(D/m)^{1/2}$. Отметим широкий диапазон полученных оценок для межпротонного взаимодействия; значение D по данным разных авторов варьирует от 30 до 120 Н $м^{-1}$ [25–27]. Очевидно, что жесткость протонной подрешетки может определять наблюдаемый в расчетах механизм переноса протона в цепи водородных связей. С другой стороны, теоретическое значение D зависит от метода, использованного для его оценки. По данным наших B3LYP/6-31 + G** расчетов комплексов C_n жесткость протонной подрешетки водной цепи равна ~100 Н $м^{-1}$, что свидетельствует о довольно сильном межпротонном взаимодействии. Для расчета λ мы используем именно это значение D, найденное методом B3LYP/6-31 + G**. Если расстояние l между атомами кислорода молекул воды принять равным 2.7 Å (это значение можно рассматривать как среднее в распределении длин H-связей в рассматриваемых комплексах), то для c_0 имеем значение 7×10^4 м/с. Эта величина близка к расчетному значению c_0 (6.7×10^4 м/с), которое было получено в рамках электростатической модели в работе [25]. Подстановка соответствующих значений k и c_0 в соотношение (7) дает значение периода $\lambda \sim 8$ Å, что отвечает расстоянию примерно в три звена H-связанной цепи в согласии с результатами, полученными в квантово-химических расчетах.

Геометрическая и электронная структура ионного дефекта в жесткой и гибкой цепи H-связей

*Расчеты методом B3LYP/6-31 + G***. В водной цепи с избыточным протоном свойства H-связей O–H...O могут заметно меняться вблизи протонированной молекулы воды. Расчеты комплексов C_n с протонированным звеном водной цепи, проведенные нами методом B3LYP/6-31 + G** по программе Gaussian 03 [19], показывают, как центральный ион влияет на распределение длин связей O–H вдоль цепи и на величины зарядов на атомах водорода H-связей. Расчеты были проведены для моделей "жесткой" (фиксированные межатомные расстояния O···O) и подвижной цепи H-связей. Сравнение этих двух моделей позволяет проанализировать влияние подрешетки атомов кислорода на структуру ионного дефекта. Поскольку в кристаллической структуре льда подрешетка атомов кислорода считается жесткой, а длина водородной связи зависит от давления, подобный анализ показывает, насколько существенны эти факторы для структуры ионного дефекта в механизме протонной проводимости в твердой фазе. Анализ распределения длин связей O–H в гибкой водной цепи выявляет особенности структуры в системах донор–цепь–акцептор в водной среде, обусловленные уменьшением межатомных расстояний O···O в области фрагмента, включающего избыточный протон.

Смещение протонов H-связей и зарядовое распределение (величины зарядов на атомах получены на основе анализа заселенностей по Малликену) для случая локализации протона на центральном звене водной цепи в комплексе C_{21} показаны на рис. 2а и 2б. Представленные на этих рисунках данные описывают случай жесткой цепи водородных связей, соединяющей донорную и акцепторную терминальные группы. Расчетная структура была получена в результате переноса 11 протонов H-связей вдоль цепи с протонированием двенадцатого звена. Расчеты проведены для различных фиксированных расстояний R(O···O) между соседними атомами кислорода молекул воды.

Согласно эксперименту, при нормальных условиях, т.е. при атмосферном давлении 1 атм. и температуре 298 K, длина H-связи в регулярной решетке льда равна ~2.8 Å. Из рис. 2а видно, что для рассматриваемой молекулярной системы при R(O···O) = 2.8–3.0 Å должен наблюдаться очень узкий пик протонного смещения, что указывает на локализацию ионного дефекта. Линейный размер ионного дефекта, определенный как полуширина пика, равен примерно длине H-связи, т.е. ионный дефект фактически представляет ион

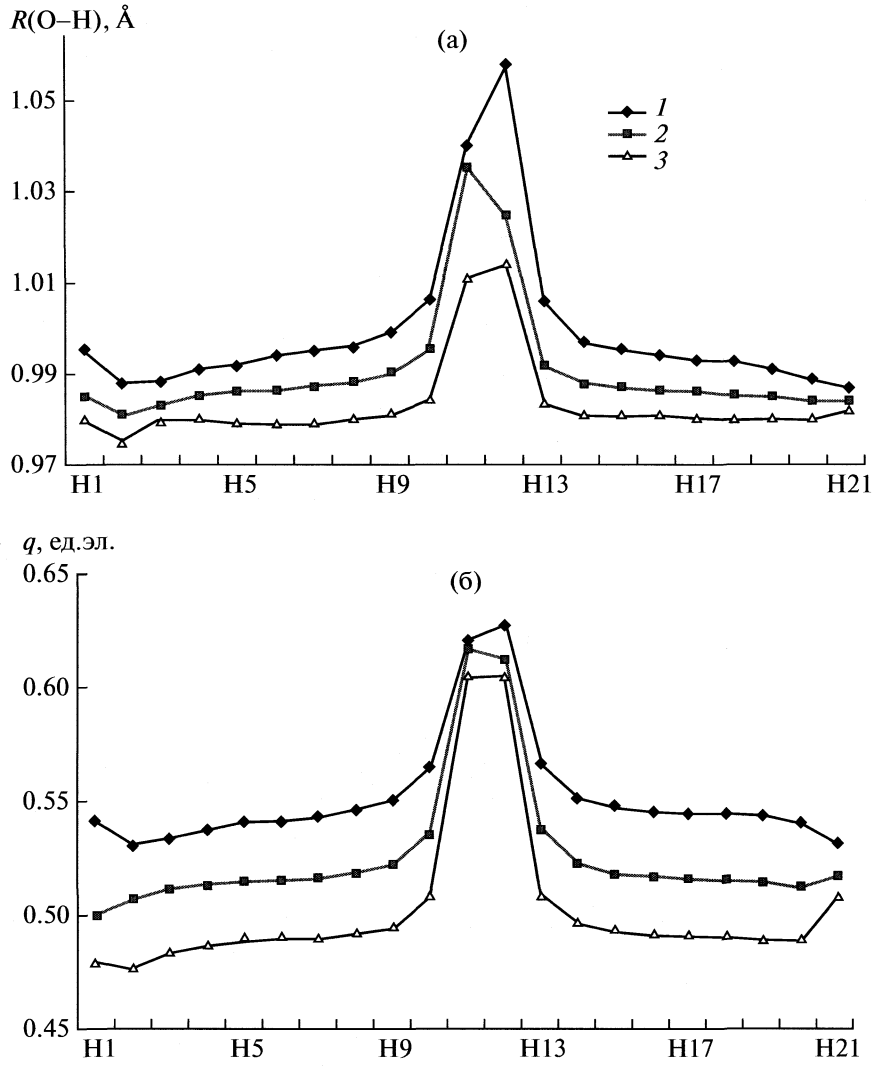


Рис. 2. Распределение: а – длин связей O–H и б – положительного заряда на атомах водорода H-связей вдоль водной цепи с ионным дефектом в середине. Межатомное расстояние O···O в Å: 2.6 (*1*), 2.8 (*2*), 3.0 (*3*); *q* – заряд на атоме водорода H-связи.

гидроксония H_3O^+. Например, при длине H-связи равной 3.0 Å протонированная молекула воды несет положительный заряд 0.798 (по Малликену) и этот заряд составляет 95% от полного положительного заряда на молекулах воды цепи.

С увеличением давления в решетке льда происходит заметное сжатие H-связей. Соответствующие изменения в картине протонного смещения и распределения заряда показаны на рис. 2а, б. При R(O···O) = 2.6 Å можно наблюдать некоторую делокализацию заряда на звеньях водной цепи комплекса (рис. 2б), соседних с протонированной водой; при этом с уменьшением межатомного расстояния O···O в цепи, величина заряда на протонированной молекуле воды растет. Так, при R(O···O) = 2.6 Å положительный заряд на протонированной молекуле воды равен 0.824 и это составляет 85% от всего положительного заряда на звеньях цепи.

Все сказанное выше относится к регулярной жесткой структуре цепи H-связей. Случаю гибкой цепи отвечает подвижная подрешетка атомов кислорода и изменение межатомных расстояний O···O при переносе протона. Геометрическая и электронная структура ионного дефекта, рассчитанная с оптимизацией положения молекул воды в цепи H-связей в комплексах C_{16}, C_{21} и C_{30}, представлена на рис. 3а, б. Согласно расчетам B3LYP/6-31 + G**, в гибкой цепи H-связей область протонного сдвига включает 17–19 звеньев цепи.

Отметим, что подобная структура ионного дефекта образуется в результате концертного переноса протонов нескольких H-связей, который,

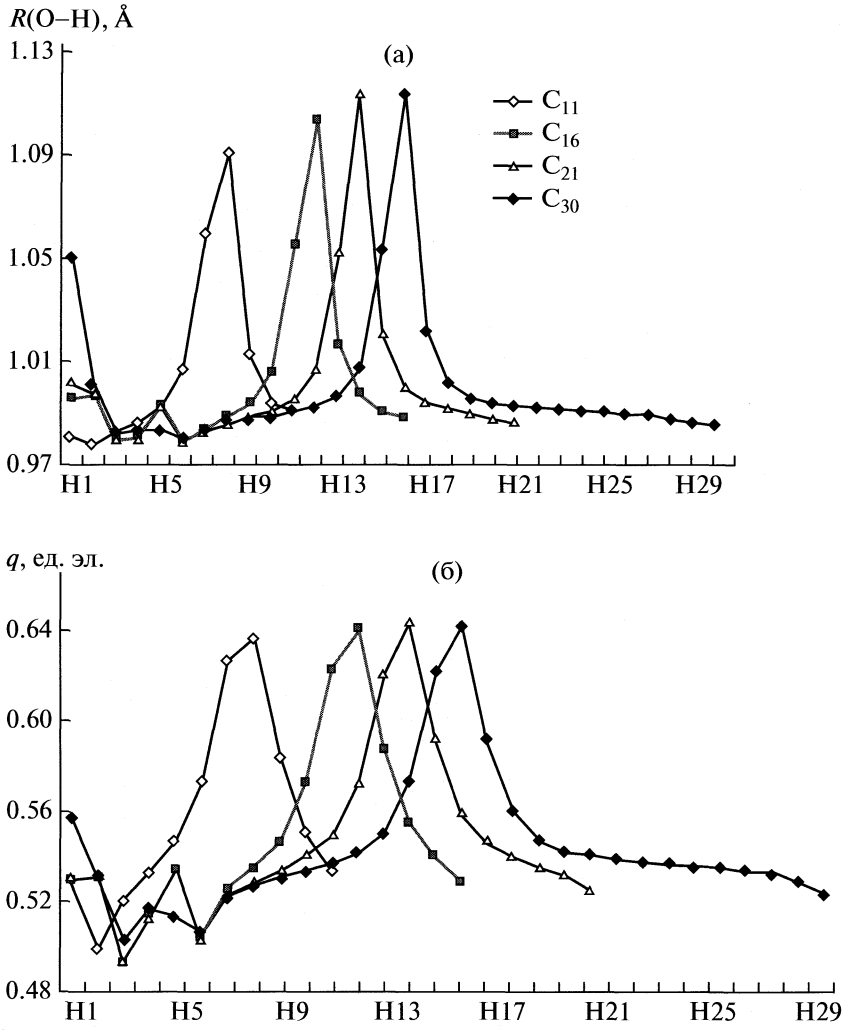


Рис. 3. Геометрическая (а) и электронная (б) структура ионного дефекта по данным расчетов комплексов C_n методом B3LYP/6-31 + G** с оптимизацией положения молекул воды в цепи Н-связей.

как было показано в [14, 17], может быть инициирован переходом одного из протонов между соседними молекулами воды. Так, в комплексе C_{11} отмечается переход семи протонов; при этом протонированной оказывается восьмая молекула воды в цепи. Интересно, что с удлинением водной цепи число протонов, вовлеченных в концертный перенос вдоль цепи с образованием ионного дефекта, увеличивается. Расчеты комплексов C_{16}, C_{21} и C_{30} предсказывают концертный перенос одиннадцати, тринадцати и пятнадцати протонов. Здесь мы видим тенденцию образования протонированного водного звена ближе к центру цепи с увеличением ее протяженности; в комплексе C_{30} избыточный протон оказывается на шестнадцатом звене цепи, т.е. посередине между донором и акцептором.

Вместе с тем, как можно видеть из рис. 3а, б, длина водной цепи слабо влияет на геометрию ионного дефекта и зарядовое распределение на атомах. На рисунке можно видеть небольшую асимметрию пика протонного смещения в результате того, что связи О–Н в направлении молекулы аммиака–акцептора имеют несколько большую длину по сравнению со связями, ориентированными к иону цинка. Распределение заряда на атомах водорода Н-связей (рис. 3б) точно отражает картину протонного смещения. Мы видим также, что расчетная геометрия ионного дефекта и зарядовое распределение практически одинаковы в комплексах C_{21} и C_{30}. Этот факт приводит к мысли, что дальнейшее увеличение протяженности водной цепи не должно приводить к существенным изменениям структуры дефекта.

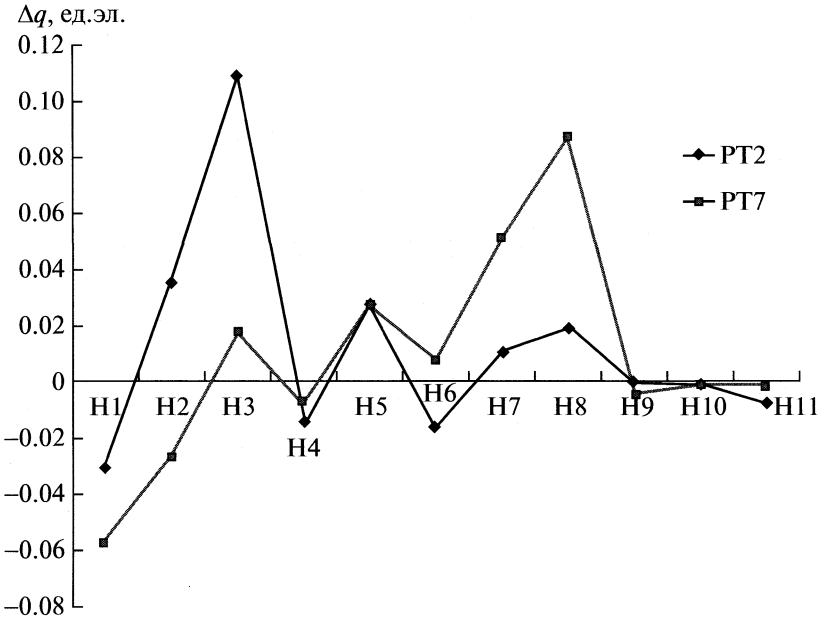


Рис. 4. Изменение заряда (Δq) на атомах водорода Н-связей в комплексе C_{11} при последовательном переносе протона вдоль цепи по сравнению с исходной равновесной структурой $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_{11}\cdots NH_3$ (по данным расчетов методом PM3). Кривые PT2 и PT7 отвечают случаю переноса двух и семи протонов соответственно.

Расчеты методом PM3. В последние годы для расчетов очень больших молекулярных систем иногда использовался полуэмпирический метод PM3 [28]. Параметризация этого метода была специально проведена так, чтобы корректно воспроизводились свойства комплексов с водородной связью. В расчетах биохимических систем с переносом протона было показано, что в отличие от неэмпирических методов метод PM3 предсказывает последовательный перенос протона вдоль цепи Н-связей (см. например, [29]). Поэтому было интересно сравнить результаты расчетов на неэмпирическом и полуэмпирическом уровнях теории.

Расчеты методом PM3 комплексов C_n с полной оптимизацией геометрических параметров также показывают периодичность в изменении длины ОН-связей и величины эффективного заряда на атомах водорода Н-связей. На рис. 4 можно видеть изменение зарядов на атомах водорода относительно исходной равновесной структуры комплекса C_{11} при последовательном переносе протона, когда протоны Н-связей один за другим переносятся к следующему звену водной цепи. На рисунке видно, что перенос протона к атому кислорода соседней молекулы воды индуцирует "всплески" положительного заряда на других атомах водорода вдоль цепи Н-связей, которые становятся слабее с удалением от протонированной молекулы воды. В комплексе C_{11} отмечается три максимума положительного заряда на третьем, пятом и восьмом атомах водорода в цепи Н-связей. Высота этих максимумов зависит от положения протонированной молекулы воды в цепи, но положение максимумов в цепи при последовательном переносе протона не меняется.

Как положение в цепи протонированной молекулы воды влияет на распределение заряда на атомах водорода показано на рис. 5. Этот рисунок показывает величины зарядов на атомах водорода Н-связей, рассчитанные для различных состояний комплекса C_{21}. Первое состояние отвечает протонированию четвертой молекулы воды в результате последовательного переноса трех протонов вдоль цепи. Следующее состояние отвечает удлинению пути переноса протона на восемь-девять звеньев, когда протон проходит около половины Н-связанной цепи и акцептором протона становится двенадцатая или тринадцатая молекула воды. Последнее третье состояние, представленное на рис. 5, описывает ситуацию последовательного переноса шестнадцати протонов вдоль цепи с протонированием звена номер семнадцать.

Во всех представленных случаях можно наблюдать четыре-пять всплесков положительного заряда на атомах водорода Н-связей с чередованием максимумов и минимумов на соседних звеньях цепи. Наблюдаемя картина меняется заметным образом в зависимости от положения протонированной молекулы в Н-связанной цепи. Если протонированная вода находится вблизи конца цепи, т.е. рядом с донорной или акцепторной группой, всплески положительного заряда "затухают" вдоль цепи в направлении от этой группы.

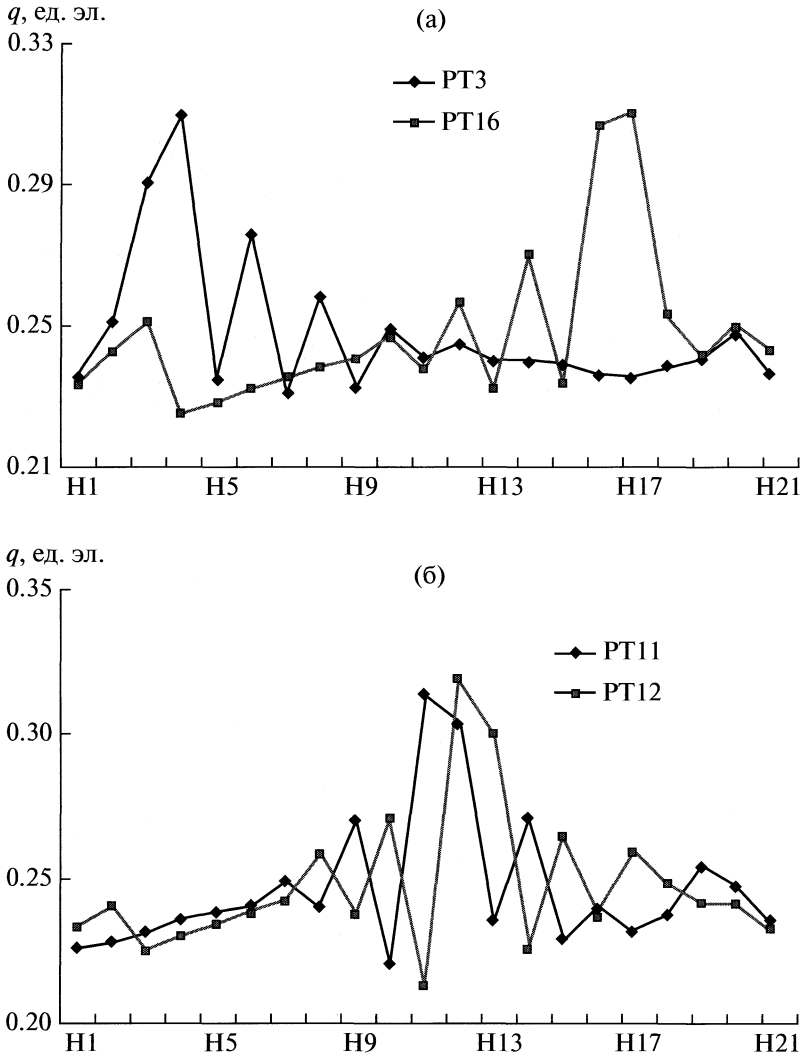


Рис. 5. Распределение положительного заряда на атомах водорода Н-связей в комплексе C_{21} при протонировании молекулы воды: а – вблизи донора и акцептора, б – в середине Н-связанной цепи; цифры в обозначении кривой показывают число протонов при последовательном переносе. Расчет методом PM3.

Когда протонированная молекула находится в середине цепи, мы видим симметрию в положении всплесков положительного заряда; в этом случае отмечается по два всплеска в обоих направлениях от центрального иона.

Картина зарядового распределения на атомах водорода Н-связей в комплексе C_{21} отражает смещение протонов в области ионного дефекта, которая поэтому может быть определена как область деформации связей О–Н. На рис. 6 видно, что область протонных смещений распространяется на 9–11 звеньев водной цепи и включает четыре-пять отчетливо наблюдаемых максимумов и минимумов. Расчеты комплекса C_{30} показали, что дальнейшее удлинение водной цепи не приводит к сколько-нибудь заметному изменению структуры ионного дефекта. По данным метода PM3 протяженность области деформаций связей О–Н можно принять равной ~25–30 Å.

Представляет интерес сравнительная оценка барьера переноса протона при различном положении избыточного протона в водной цепи. Такие оценки сделаны для рассмотренных выше случаев положения протонированной воды вблизи донорной и акцепторной групп и в середине водной цепи комплекса C_{21}. Рассчитаны потенциальные кривые переноса протона от протонированной молекулы воды к следующему звену водной цепи. В проведенных расчетах протон перемещался с фиксированным шагом 0.1 Å вдоль линии Н-связи между соседними атомами кисло-

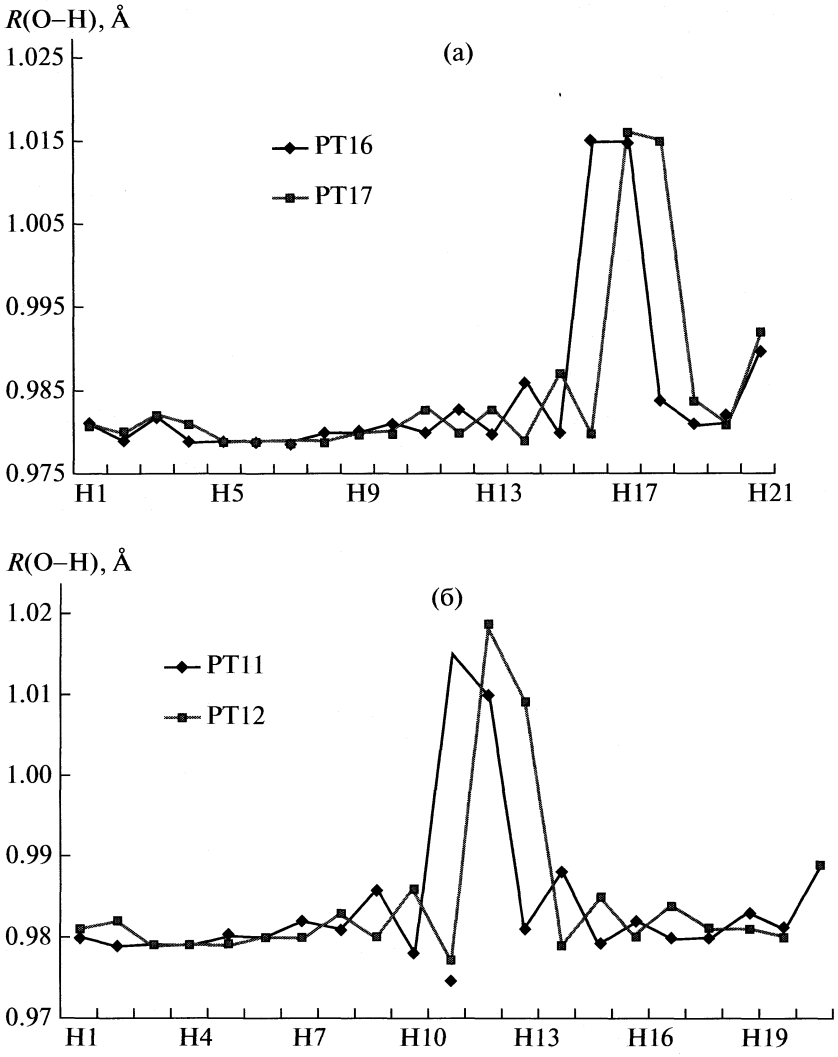


Рис. 6. Структура ионного дефекта как области деформации связей O–H на конце цепи (а), в середине цепи (б). См. примечание к рис. 5.

рода; остальные геометрические параметры молекулярного комплекса оптимизировались.

В качестве исходной структуры рассмотрены конфигурации комплекса C_{21} с протонированным третьим, десятым и семнадцатым звеном водной цепи, полученные в расчетах с полной оптимизацией геометрии. Продукту переноса протона отвечают конфигурации с избыточным протоном на четвертом, одиннадцатом и восемнадцатом звеньях, соответственно. Согласно расчетам, барьер переноса протона между соседними атомами кислорода водной цепи практически не зависит от того, в каком фрагменте цепи H-связей локализован избыточный протон. В работе [17] исследовано влияние на барьер переноса протона в комплексах C_n (n = 3–11) протяженности цепи H-связей и показано, что барьер не зависит также от числа звеньев водной цепи. Величина барьера реакции переноса протона вдоль водной цепи в направлении от иона цинка для рассмотренных конфигураций найдена равной ~12 ккал/моль. Для барьера обратной реакции переноса протона в направлении от молекулы аммиака расчет дает близкое значение 14 ккал/моль. Эти величины находятся в согласии с результатами расчетов [17] и оценками барьера переноса протона, полученными в эксперименте при исследовании протонной проводимости в активном центре фермента [30, 31].

Таким образом, проанализировано влияние протяженности водной цепи и протонирования звеньев цепи в молекулярных комплексах донор–водная цепь–акцептор на распределение длин связей O–H вдоль цепи и величины зарядов на атомах водорода H-связей. В расчетах методом B3LYP/6-31 + G** протяженность квазилиней-

ных комплексов $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_n\cdots NH_3$, ($C_n$, где $n = 11$, 16, 21 и 30), проведенных с полной оптимизацией геометрии, отмечена периодичность в изменении длины связей O–H; при этом не отмечается какого-либо затухания эффекта или его локализации с удлинением цепи. Наблюдаемые особенности в смещении протонов H-связей описаны в рамках одномерной гармонической модели, которая дает для периода изменений величины протонного сдвига значение ~8 Å, что отвечает расстоянию примерно в три звена H-связанной цепи.

Для молекулярных комплексов C_n с избыточным протоном в водной цепи обсуждается влияние центрального иона и подвижности молекул воды на распределение длин связей O–H и распределение заряда на атомах водорода H-связей в области ионного дефекта. Квантово-химические расчеты структуры ионного дефекта проведены на неэмпирическом (B3LYP/6-31 + G**) и полуэмпирическом (PM3) уровне теории. В расчетах B3LYP/6-31 + G** найдено, что при межатомном расстоянии O···O, характерном для регулярной (жесткой) решетки льда при нормальных условиях, ионный дефект локализован и фактически представляет ион гидроксония H_3O^+. При сжатии H-связи (с увеличением давления) протяженность области протонного сдвига и делокализации заряда в водной цепи комплекса ДцА должна увеличиваться. В случае подвижной водной цепи отмечается уменьшение длины H-связей и удлинение связей O–H в области фрагмента с избыточным протоном, которая включает 17–19 звеньев цепи.

По данным расчетов комплексов C_n полуэмпирическим методом PM3 ионный дефект в цепи H-связей представляет область с альтернированием максимумов и минимумов смещений протонов и положительного заряда на атомах водорода H-связей; при этом всплески положительного заряда "затухают" вдоль цепи в направлении от центрального иона. В комплексах C_{21} и C_{30} область протонных смещений включает 9–11 звеньев водной цепи с четырьмя–пятью максимумами и минимумами на соседних звеньях цепи (молекулах воды) и имеет протяженность примерно 25–30 Å. Согласно расчетам PM3 картина распределения длин связей O–H и заряда зависит от положения протонированной молекулы воды в H-связанной цепи.

Однако, положение избыточного протона в цепи H-связей практически не влияет на величину барьера переноса протона от протонированной молекулы воды к соседнему звену цепи. Барьер равен ~12 ккал/моль для реакции переноса протона в направлении от иона цинка и 14 ккал/моль для обратной реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagle J.F., Morowitz H.J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1978. V. 75. P. 298.
2. *Iwata S., Ostermeier C., Ludwig B., Michel H.* // Nature. 1995. V. 376. P. 660.
3. *Pomès R., Roux B.* // Biophys. J. 1998. V. 75. P. 33.
4. *Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M.* // Nature. 1999. V. 397. P. 601.
5. *Decornez H., Drukker K., Hammes-Schiffer S.* // J. Phys. Chem. A.1999. V. 103. P. 2891.
6. *Sham Y.Y., Muegge I., Warshel A.* // Proteins: Structure, Function and Genetics. 1999. V. 36. P. 484.
7. *Wikström M.* // Curr. Opin. Struct. Biol. 1998. V. 8. P. 480.
8. *Hofacker I., Schulten K.* // Proteins: Structure, Function, Genetics. 1998. V. 30. P. 100.
9. *Rastogi V.K., Girvin M.E.* // Nature. 1999. V. 402. P. 263.
10. *Stowell M.H.B., McPhillips T.M., Rees D.C. et al.* // Science. 1997. V. 276. P. 812.
11. *Akeson M., Deamer D.W.* // Biophys. J. 1991. V. 60. P. 101.
12. *Dodgson S.J., Tashian R.E., Gross G., Carter N.D.* The Carbonic Anhydrases. N.Y.: Plenum Press, 1991.
13. *Shearer G.L., Kim K., Lee K.M. et al.* // Biochemistry. 1993. V. 32. P. 11186.
14. *Isaev A.N.* // J. Molec. Structure (Theochem). 2002. V. 582. P. 195.
15. *Cui Q., Karplus M.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1071.
16. *Smedarchina Z., Siebrand W., Fernandez-Ramos A., Cui Q.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 243.
17. *Исаев А.Н.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 1058.
18. *Isaev A., Kar T., Scheiner S.* // Int. J. Quant. Chem. 2008. V. 108. № 3. P. 607.
19. *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., Iyengar 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. 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

20. *Isaev A.N.* // J. Molec. Structure (Theochem). 1999. V. 490. P. 249.
21. *Исаев А.Н.* // Координац. химия. 1994. Т. 20. № 10. С. 731.
22. *Исаев А.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 56.
23. *Давыдов А.С.* Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наукова думка, 1984. 288 с.
24. *Kashimori Y., Kikuchi T., Nishimoto K.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 1904.
25. *Крячко Е.С.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 81.
26. *Godzik A.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 171. P. 217.
27. *Karpan V.M., Zolotaryuk Y., Christiansen P.L., Zolotaryuk A.V.* // Phys. Review E. 2002. V. 66. Iss. 6. Art. Number 066603. Part 2. P. 1.
28. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
29. *Agarwal P.K., Webb S.P., Hammes-Schiffer S.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4803.
30. *Silverman D.N., Lindskog S.* // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 30.
31. *Ghannam A.F., Tsen W., Rowlett R.S.* // J. Biol. Chem. 1986. V. 261. P. 1164.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 514–530

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.564.12:[539.27+543.422.2/.3-74+544.016.2]:544.6.018.462.42

ДИГИДРАТ 2-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ, ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

© 2010 г. А. В. Писарева, Г. В. Шилов, А. И. Карелин, Ю. А. Добровольский, Р. В. Писарев

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область

E-mail: anyuta@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.03.2009 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии исследована кристаллическая и молекулярная структура дигидрата 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-H_5O_2^+$ (**I**). Установлено, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, основные кристаллографические данные: $a = 10.853(2)$, $b = 7.937(2)$, $c = 12.732(3)$ Å, $\beta = 112.13(3)°$, $V = 1015.9(4)$ Å^3, $Z = 4$, $d_{выч} = 1.466$ г/см^3, пр. гр. $P2_1/c$, $R_ф = 0.0486$, GOOF = 1.161; расстояния S–O в сульфогруппе заметно различаются (S1–O2 1.439(2) Å, S1–O3 1.455(2) Å и S1–O4 1.464(2) Å). Сделан вывод, что симметрия катиона $H_5O_2^+$ понижается за счет смещения протона к одной из двух молекул воды. Данные РСА об асимметрии $H_5O_2^+$ подтверждены данными ИК- и КР-спектроскопии. Показано, что различным типам Н-связей в ИК-спектре **I** отвечает интенсивный триплет 2900, 3166, 3377 см$^{-1}$, сдвигающийся при дейтерировании до 2185, 2363, 2553 см$^{-1}$. Методом импедансной спектроскопии измерена протонная проводимость соединения: 6×10^{-7} См см$^{-1}$ при 298 K (32 отн. %), $E_{акт} = 0.4 \pm 0.01$ эВ. При повышении влажности окружающей среды до 60 отн. % проводимость возрастает до 10^{-3} См см$^{-1}$, $E_{акт} = 0.1$ эВ.

Ароматические сульфокислоты представляют собой прекурсоры для получения высокопроводящих полимерных электролитов, находящих применение в качестве протонообменных мембран топливных элементов. Работ по изучению протонной проводимости индивидуальных ароматических сульфокислот единицы, в отличие от полимерных протонпроводящих электролитов. Протонная проводимость как органических, так и неорганических твердых электролитов в форме кристаллогидратов, как правило, зависит от влажности окружающей среды. Знание особенностей структуры и механизма протонной проводимости в индивидуальном соединении необходимо для прогнозирования свойств получаемого протонпроводящего полимерного электролита.

Структурные и спектроскопические исследования некоторых кристаллогидратов ароматических сульфокислот проводились в [1–10]. В этих работах показано, что ароматические сульфокислоты представляют собой кристаллогидраты, продукты кристаллизации кислот из водных растворов солеобразны и содержат катионы H_3O^+ или $H_5O_2^+$; между величинами трех связей S–O не наблюдается резких различий, их средние значения находятся в хорошем согласии с величинами, характерными для ароматических сульфокислот. Протонная проводимость кристаллогидратов ароматических сульфокислот, как правило, невелика и не превышает 10^{-4} См см$^{-1}$ [6–10]. Равновесная конфигурация катиона $H_5O_2^+$ зависит в значительной степени от окружения и, в частности, от типа кристаллической структуры [11]. Данные ИК-спектроскопии о необычно низкой симметрии катиона $D_5O_2^+$ в кристаллогидрате $D_5O_2^+ClO_4^-$ приведены в [12], а в [13] исследовано влияние среды на спектроскопические параметры $H_5O_2^+$.

На основе ароматических сульфокислот получают полимерные электролиты с высокой протонной проводимостью, так ранее нами было показано [14], что система поливиниловый спирт–фенол-2,4-дисульфокислота–вода представляет интерес с точки зрения изготовления полимерных электролитов с высокой протонной проводимостью. Вопрос интерпретации структуры полимера до сих пор остается открытым. При ИК-спектроскопическом исследовании ионообменных мембран полистиролсульфоновой кислоты было показано, что стабилизация гидратов протона осуществляется за счет образования ион-молекулярных Н-связей [15]. В спектрах ИК и КР при этом наблюдаются чрезвычайно широкие полосы, интерпретация огибающей кривой которых часто затруднительна и не-

однозначна. Изучению равновесия в системе методом ПМР мешает быстрый протонный обмен [16]. Специфика системы в работе [14] состоит в протонировании молекул воды и, одновременно, гидроксильных групп поливинилового спирта, что существенно усложняет задачу интерпретации широких полос в ИК-спектрах. Проведено исследование процессов самодиффузии в вышеприведенной системе методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [17] и показано, что самодиффузия молекул воды ничем не ограничена.

Если объектом исследования служат сами кристаллогидраты сульфокислот, а не водный раствор и не полимерный электролит, то снимается ряд естественных ограничений вследствие подавления равновесия между гидратами протона. Кристаллогидрат можно изучить структурными методами и на основании полученных данных уточнить интерпретацию широких спектроскопических полос. Нам удалось выделить кристаллический дигидрат фенол-2,4-дисульфокислоты, установить его кристаллическую структуру и зарегистрировать спектр водородных связей ионов H_3O^+ и $[C_6H_3OH(SO_3)_2]^{2+}$ [10]. Одна из особенностей этой структуры заключается в том, что катион и анион соединены между собой довольно сильными Н-связями (2.5 Å), вследствие чего колебательный спектр H_3O^+ приобретает в значительной степени диффузный характер. Тогда как по данным рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического исследований кристаллогидрат мезитиленсульфокислоты образован ионами $H_5O_2^+$ и $(CH_3)_3C_6H_2SO_3^-$, причем симметрия катиона $H_5O_2^+$ понижается под влиянием неравноценных Н-связей с $-SO_3^-$-группой [9].

Цель данной работы – определение состава, кристаллической и молекулярной структуры, термической устойчивости и проводящих свойств дигидрата 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. При сульфировании *м*-крезола эквимолярным количеством концентрированной серной кислоты при постоянном перемешивании и нагревании при 80°С в течение 5 ч образуется дигидрат 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-H_5O_2^+$ (**I**) [18]. После многократной перекристаллизации из водного раствора и медленного испарения растворителя выделены крупные прозрачные кристаллы (I). На рис. 1 приведена фотография крупного кристалла кислоты.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционный эксперимент проводили на дифрактометре

Таблица 1. Основные кристаллографические данные

a, Å	10.853(2)	$\rho_{выч}$, г/см^3	1.466
b, Å	7.9370(16)	$\mu_{выч}$, мм$^{-1}$	0.321
c, Å	12.732(3)	l, мм	0.4
α, град	90	θ_{min}–θ_{max}, град	2.03–29.79
β, град	112.13(3)	$N_{общ}$	1902
γ, град	90	$N(I > 2\sigma(I))$	1574
V, Å^3	1015.9(4)	G-of-fit	1.161
Пр. гр.	$P2_1/c$	$R1(I > 2\sigma(I))$	0.0486
Z	4	R_w ($N_{общ}$)	0.1479

Обозначения: l – размеры кристалла, θ_{min}–θ_{max} – диапазон съемки, $N_{общ}$ – общее количество отражений.

KM-4 фирмы KUMA DIFFRACTION, Польша (T = 300 K, λ (MoK_α) = 0.71073 Å, ω/2θ-сканирование). В эксперименте использовался бесцветный монокристалл неправильной формы с максимальным размером около 0.40 мм. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены по 35 отражениям, найденным в диапазоне углов θ от 5 до 10°. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и тепловые параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов (МНК). Атомы водорода выявлены из разностных синтезов Фурье. Позиции атомов водорода молекул воды уточнялись с ограничением на длины связей, за исключением позиции атома водорода, находящегося между молекулами воды в катионе $H_5O_2^+$. В анионе позиция атома водорода в гидроксильной группе также уточнялась с ограничением на длины связей, все остальные уточнялись в схеме наездник. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [19]. Окончательные параметры уточнения и основные кристаллографические данные представлены в табл. 1, межатомные расстояния и углы в табл. 2, координаты атомов в табл. 3.

Колебательные спектры. ИК-спектры поглощения суспензий в вазелиновом масле и поликристаллических пленок регистрировали при комнатной температуре на Фурье-спектрометре Bruker IFS 66 S в диапазоне 50–4000 см$^{-1}$, разрешение 4 см$^{-1}$. Спектры КР поликристаллических образцов в тонкостенном кварцевом капилляре с возбуждением при комнатной температуре линией 976 нм (350 мВт) полупроводникового лазера регистрировались на спектрометре Nicolet NXR 9610 в диапазоне 100–4000 см$^{-1}$, разрешение 4 см$^{-1}$ (500–1000 сканов для слабых линий). Спектры КР поликристаллических образцов в тонкостенном стеклянном капилляре с возбуждением при комнатной температуре линией 514.5 нм (50–

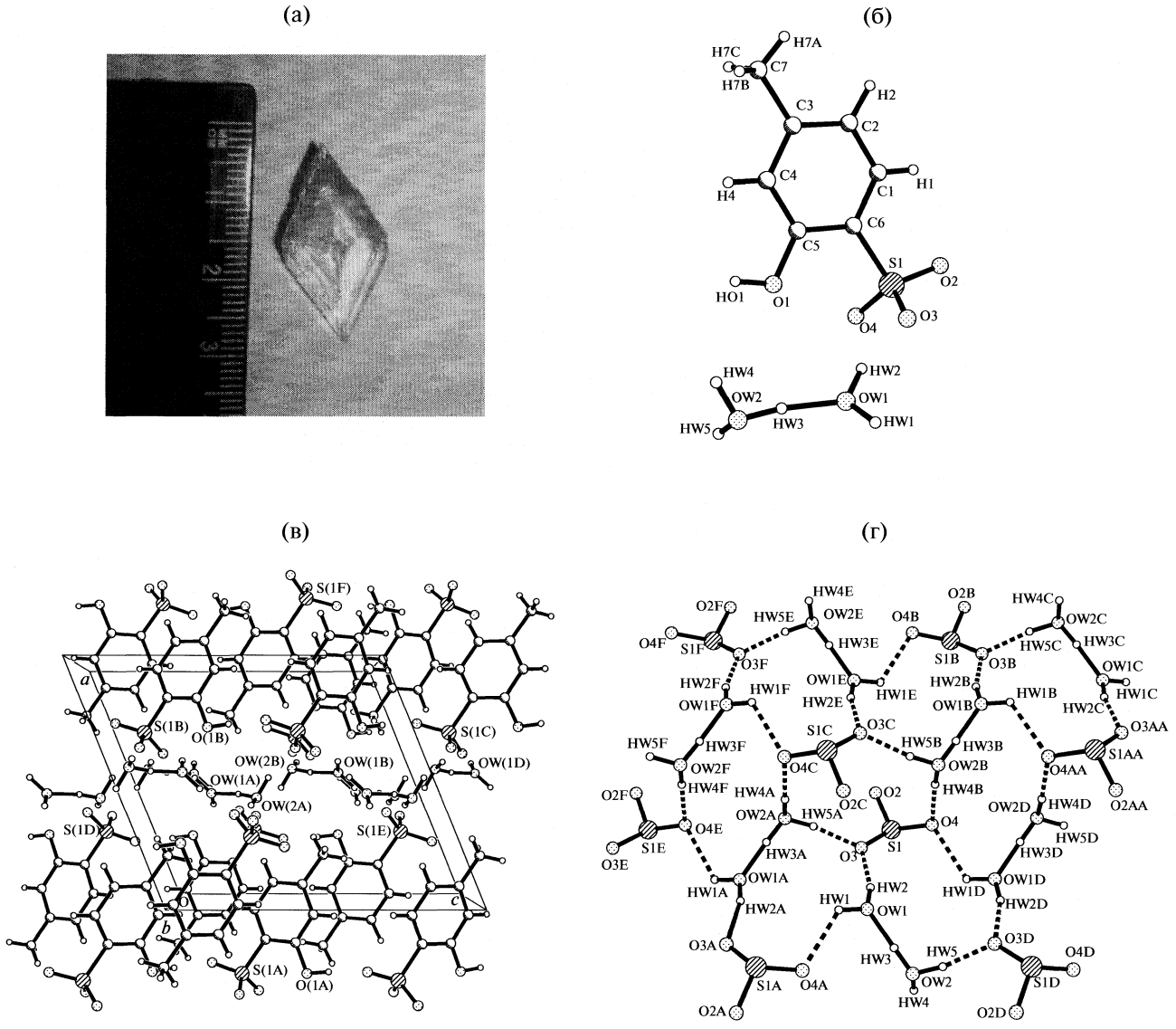


Рис. 1. Фотография крупного кристалла **I** (а), независимая часть кристаллической структуры **I** (б), проекция кристаллической структуры на плоскость элементарной ячейки (*ac*) (в), фрагмент сетки Н-связей в кристаллической структуре **I** (г), на рисунке изображены только сульфогруппы и молекулы воды.

150 мВт) аргонового лазера ILA-120-1 регистрировались на спектрометре Spex Ramalog 1403 в диапазоне 22–4000 $см^{-1}$ со спектральной шириной щели 2–5 $см^{-1}$. При использовании этой линии наблюдается флуоресценция, максимум которой находится в области 460 нм.

Типы образцов для исследования методом ИК-спектроскопии: 1) суспензия в вазелиновом масле между тонкими полиэтиленовыми лентами, изолирующими от контакта с окошками из KBr; дейтерированный образец между полиэтиленовыми пленками, изолировали от контакта с воздухом полихлорвиниловой лентой; 2) тонкая кристаллическая пленка на оптически прозрачной подложке из кремния и из хлорида серебра при испарении водного раствора кислоты. В обоих случаях получали дейтерированные образцы. Высокая степень дейтерирования достигнута за счет многократной перекристаллизации кристаллов в D_2O (99 ат. % D), для предотвращения изотопного обмена соответствующие операции проводились в сухом боксе. Поликристаллические пленки также дейтерировали в сухом боксе. Приготовленный образец контактировал с окружающей средой только во время сканирования спектра (не более 10 с). Контрольные опыты показали, что изотопный обмен на воздухе при невысокой влажности в помещении проходит достаточно медленно (в течение нескольких часов). Стеклянный капилляр с кристаллическим порошком для

исследования методом спектроскопии КР также изолировали от контакта с атмосферным воздухом.

Синхронный термический анализ (СТА). Термическую устойчивость образцов определяли методом СТА с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения на приборах фирмы Netzsch STA 409 PC Luxx® и QMS 403 C Aëolos. Спектры ДТА записывали в температурном интервале 25–300°C, скорость нагрева – 5 и 1 K/мин.

Импедансометрия. Методом импедансной спектроскопии исследована проводимость образцов в температурном интервале 20–60°C. Для измерений использовали симметричные ячейки Pt/соединение/Pt, спрессованные под давлением 30 МПа и выдержанные при определенном значении влажности окружающей среды. Частотные зависимости сопротивления образцов получены на импедансметре Z-350 M фирмы "Элинс" в интервале частот 0.1 Гц–1.0 МГц. Частотную зависимость сопротивления анализировали графоаналитическим методом [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

РСА. Кристаллическая структура образована анионом $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$ и катионом $H_5O_2^+$ (рис. 1б). Кольцо аниона плоское, атом серы S1 сульфогруппы и атом кислорода O1 гидроксильной группы находятся практически в плоскости кольца (выход из плоскости составляет ~0.04 и 0.07 Å соответственно для S и O). Сульфогруппа развернута относительно плоскости кольца так, что ни один из ее атомов кислорода не лежит в этой плоскости. Атомы O2 и O4 находятся по одну сторону от плоскости соответственно на расстоянии 0.18 и 0.99 Å, а O3 на расстоянии 1.37 Å по другую сторону. Расстояния S–O в сульфогруппе заметно различаются между собой, так связь S1–O2 составляет 1.439(2) Å, S1–O3 1.455(2) Å и S1–O4 1.464(2) Å. Длины C–C-связей в кольце аниона лежат в интервале от 1.379(3) (C5–C4) до 1.394(3) Å (C5–C6). Три оставшиеся связи C4–C3, C3–C2, C2–C1 составляют соответственно 1.381(4), 1.380(4), 1.382(4) Å, что близко к связи C5–C4, а связь C1–C6 (1.388(4) Å) близка к связи C5–C6. Наибольшая C–C-связь в кольце находится между двумя заместителями сульфогруппой и гидроксильной группой, подобное наблюдалось и в структуре [10] и связано с влиянием гидроксильного заместителя.

На рис. 1 в показан фрагмент кристаллической структуры. Она образована чередующимися вдоль оси *a* элементарной ячейки катионными и анионными слоями, параллельными плоскости элементарной ячейки (*bc*). Помимо ионных взаимодействий в кристаллической структуре присутствуют H-связи, в которых участвуют катионный слой и два соседних анионных слоя.

Таблица 2. Межатомные расстояния и углы

Связь	*d*, Å	Связь	*d*, Å
S1–O2	1.4393(17)	S1–O4	1.4547(17)
S1–O3	1.4643(17)	S1–C6	1.751(2)
O1–C5	1.365(3)	C1–C2	1.382(4)
C1–C6	1.388(3)	C2–C3	1.380(4)
C3–C4	1.381(4)	C3–C7	1.497(3)
C4–C5	1.379(3)	C5–C6	1.394(3)
Углы	ω, град	Углы	ω, град
O2–S1–O4	113.16(11)	O2–S1–O3	111.06(11)
O4–S1–O3	110.77(11)	O2–S1–C6	107.56(10)
O4–S1–C6	107.10(10)	O3–S1–C6	106.85(10)
C2–C1–C6	120.0(2)	C3–C2–C1	120.9(2)
C2–C3–C4	118.6(2)	C2–C3–C7	121.4(3)
C4–C3–C7	120.0(3)	C5–C4–C3	121.8(2)
O1–C5–C4	121.9(2)	O1–C5–C6	119.01(19)
C4–C5–C6	119.1(2)	C1–C6–C5	119.7(2)
C1–C6–S1	119.18(18)	C5–C6–S1	121.11(17)

Таблица 3. Координаты атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые смещения ($\times 10^3$)

Атомы	*X*	*Y*	*Z*	$U_{экв}$, Å^2
S1	7092(1)	6240(1)	1387(1)	33(1)
O1	7277(2)	7854(2)	3552(1)	47(1)
O2	7500(2)	5607(2)	509(1)	45(1)
O3	6249(2)	5019(2)	1664(1)	46(1)
O4	6441(2)	7874(2)	1119(1)	50(1)
C1	9723(2)	5843(3)	2637(2)	43(1)
C2	10857(2)	5994(4)	3607(2)	50(1)
C3	10822(2)	6798(3)	4556(2)	44(1)
C4	9623(2)	7433(3)	4523(2)	41(1)
C5	8474(2)	7292(3)	3570(2)	34(1)
C6	8526(2)	6498(3)	2611(2)	34(1)
C7	12040(3)	6952(5)	5616(3)	63(1)
Ow1	4569(2)	5273(3)	2745(2)	79(1)
Ow2	4385(2)	6990(3)	4214(2)	48(1)

Примечание. Величина $U_{экв}$ определяется как 1/3 диагональных членов тензора U_{ij}.

На рис. 1г показан фрагмент сетки H-связей, для удобства на рисунке от анионов показаны только сульфогруппы. Атомы кислорода сульфогрупп аниона участвуют в H-связях с молекулами воды катиона и гидроксильным фрагментом соседнего аниона. В катионе (Ow2–Hw3···Ow1) молекулы воды связаны между собой короткой H-связью O···O, расстояние составляет 2.383 Å,

Hw3···Ow1 1.453 Å, угол Hw3–Ow2–Ow1 составляет 4.1°. Катион $H_5O_2^+$ участвует в трех коротких Н-связях (в скобках приведены параметры водородных связей): Ow2–Hw4···O4 (2.607, 1.654 Å, <7.7°), Ow2–Hw5···O3 (2.631, 1.685 Å, <7.3°), Ow1–Hw2···O3 (2.673, 1.733 Å, <11.5°) и одной слабой Н-связи Ow1–Hw1···O4 (2.848, 2.151 Å, <36.6°). Катион также участвует в слабой Н-связи с гидроксильным фрагментом аниона Ow1–Hw1···O1 (2.817, 2.010 Å, <27.5°). Гидроксильный фрагмент участвует в Н-связи с атомом кислорода сульфогруппы соседнего аниона O1–Ho1···O2 (2.703, 1.769 Å, <6.2°). По данным РСА катион (Ow2–Hw3···Ow1) асимметричен, протон находится на молекуле воды Ow2. Именно эта молекула воды участвует в наиболее коротких Н-связях с атомами кислорода O3 и O4 сульфогрупп, тогда как атом O2 участвует только в Н-связи с гидроксильной группой соседнего аниона. Возможно, реализация указанных коротких Н-связей и приводит к увеличению S–O-связей, что и наблюдается в данной кристаллической структуре.

Колебательные спектры. ИК-спектры поглощения $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-H_5O_2^+$ (**I**) и $C_6H_3(CH_3)(OD)SO_3^-D_5O_2^+$ (**II**) в виде суспензии в вазелиновом масле и поликристаллических пленок приведены на рис. 2–4. Зависимость контуров некоторых полос от температуры пленки показана на рис. 4. Соотношение интенсивностей полос поглощения ν(OH) и ν(OD) свидетельствует о достаточно высокой степени дейтерирования (рис. 2). Спектры поликристаллических пленок отличаются высоким качеством, многие полосы имеют узкие контуры. Спектры суспензий состоят из более широких полос, появляются полосы вазелинового масла и защитных полиэтиленовых пленок, но от использования суспензий не отказались, так как выяснилось, что у поликристаллических пленок заметно меняется интенсивность, ширина и частота у некоторых полос поглощения сульфогруппы и фенольной группы. Проверка подтвердила устойчивую воспроизводимость данных для обоих типов образцов. Существование ориентационного эффекта при кристаллизации пленки (образование сферолитов, рост тончайших игольчатых кристаллов) подтверждено регистрацией ИК-спектров в поляризованном свете. Вращение плоскости поляризации падающего на образец света приводит к небольшому ослаблению одних полос поглощения (преимущественно узких) и усилению других.

С целью выяснения причины наблюдаемых различий были проведены контрольные опыты с применением ИК-спектроскопии, которые сводились к осаждению тонких кристаллических пленок на кремниевой пластине, отделению их от подложки и последующем изучении суспензии. При первом осаждении различия по ИК-спектру не были обнаружены, при втором четко проявились особенности, отсутствующие у суспензии растертых крупных кристаллов. Влияние подложки наблюдалось также при изучении кристаллогидратов фенол-2,4-дисульфокислоты и мезитиленсульфокислоты [9, 10]. Спектроскопические исследования кристаллических пленок **I** и **II** на кремнии, хлориде серебра и стекле, приводят к выводу о специфическом влиянии поверхности подложки на особенности зародышеобразования кристаллов. КР спектр кристаллов, отделенных от кремниевой подложки, зарегистрировать не удалось вследствие появления характерной для примеси Si флуоресценции в ближнем ИК-диапазоне. Можно предположить, что материал подложки способствует образованию зародышей кристаллов наиболее устойчивой метастабильной модификации. Также наблюдается влияние на результаты толщины слоя кристаллической пленки.

В ИК-спектре поглощения суспензии **I** наиболее узкие полосы принадлежат колебаниям бензольного кольца и его заместителей (полностью ионизованной сульфогруппы и CH_3-группы в *пара*-положении), широкие – колебаниям фенольной группы и протонгидратного комплекса. Среди широких полос выделяется триплет 2900, 3165, 3380 $см^{-1}$, в центре которого находится очень интенсивная полоса, контур которой у суспензии несколько размыт (рис. 2а, *1*) – значительно более узкий наблюдается у кристаллической пленки (рис. 3, *1*). Происхождение компонентов триплета установлено в опытах с замещением протонгидратного комплекса катионами щелочных металлов. С этой целью синтезировали безводные соли кислоты $M^+C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$ ($M^+ = K^+$, Rb^+, Cs^+) и исследовали методом ИК-спектроскопии поглощения. Независимо от природы катиона в ИК-спектре присутствует интенсивная полоса при 3100 $см^{-1}$ (синглет), а периферийные полосы отсутствуют. На этом основании центральная полоса в триплете отнесена к ν(OH) фенольной группы, а периферийные – к ν(OH) молекул воды в катионном комплексе. При дейтерировании триплет сдвигается до 2180, 2363, 2550 $см^{-1}$. Соотношение между частотами изотопических молекул равно 1.33 ± 0.01. Изотопный сдвиг приближенно соответствует правилу произведений $\nu_{OH}/\nu_{OD} = \sqrt{2}$ для двухатомной молекулы.

Деформационным (ножничным) колебаниям δ(HOH) молекул воды отвечает полоса средней интенсивности с широким асимметричным контуром и максимумом при 1720 $см^{-1}$ в ИК-спектре исходных кристаллов (рис. 2а, *1*; 3, *1*), а колебаниям δ(HOD) изотопной примеси – полоса при 1453 $см^{-1}$ (рис. 3, *2*). Колебаниям δ(DOD) отвеча-

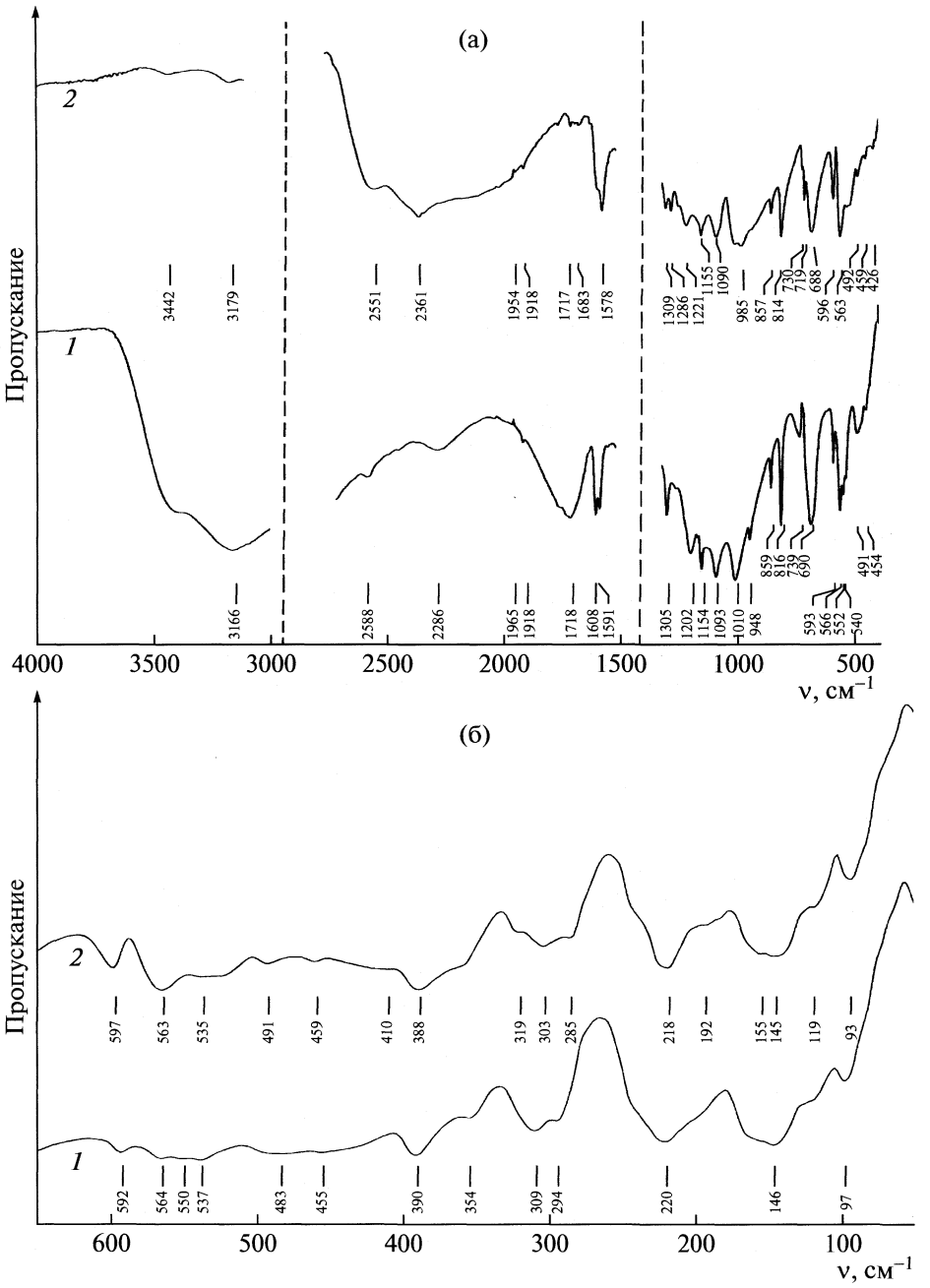


Рис. 2. ИК-спектр поглощения суспензии **I** (*1*) и **II** (*2*) в вазелиновом масле (а), в вазелиновом масле в длинноволновой области (б).

ет полоса, полностью экранированная интенсивным поглощением сульфогруппы в области 1220 $см^{-1}$. Крутильному колебанию $\tau(OH_2)$ молекулы воды, образующей с $-SO_3^-$ длинные Н-связи, отвечает полоса при 488 (рис. 2а, *1*; 3, *1*), $\tau(OHD)$ – при 410, $\tau(OD_2)$ – при 319 (?) $см^{-1}$ (рис. 2б, *2*). Крутильному колебанию $\tau(OH_2)$ молекулы воды, образующей с $-SO_3^-$ относительно короткие Н-связи, вероятно, отвечает широкая полоса при 605 $см^{-1}$, маскирующаяся более узкими полосами и в том числе полосой $\delta_{as}(SO_3)$, полоса $\tau(OD_2)$ находится при 463 $см^{-1}$.

Деформационному колебанию $\delta(COH)$ фенольной группы отвечает слабая полоса, максимум которой ориентировочно находится при 1374 (рис. 3, *1*), $\delta(COD)$ – при ~980 $см^{-1}$ (рис. 2а, *2*; 3, *2*). Крутильному колебанию $\tau(COH)$ фенольной группы отвечает полоса при 763–772 (рис. 2а, *1*; 4, *1*), $\tau(COD)$ – при 530 $см^{-1}$

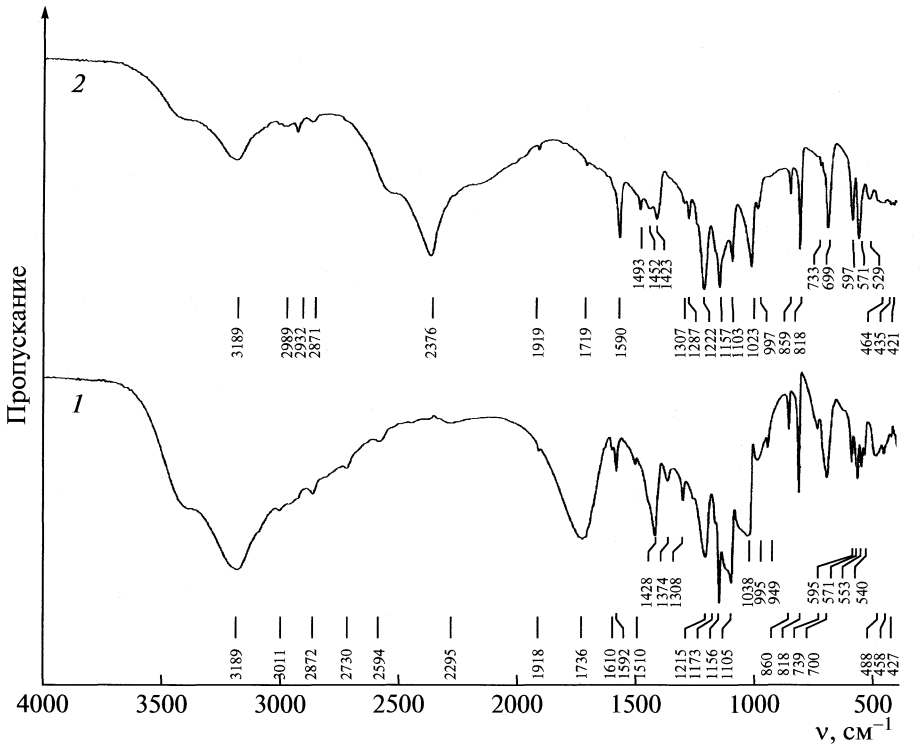


Рис. 3. ИК-спектры поглощения поликристаллической пленки **I** (*1*) и **II** (*2*) на подложке из кремния.

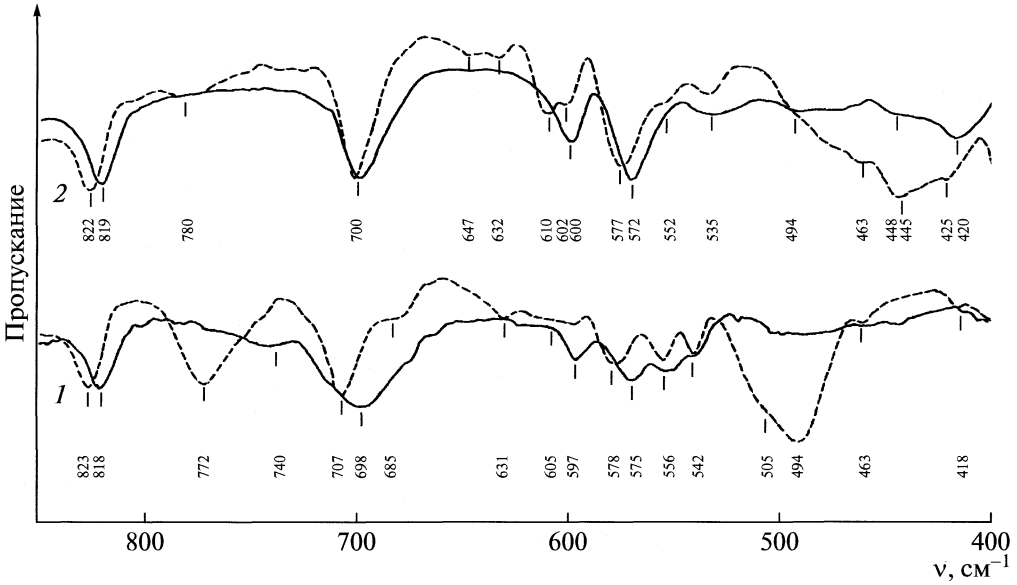


Рис. 4. Контуры полос σ(O–H$^+$···O), σ(O–D$^+$···O) и др. в ИК-спектрах поглощения поликристаллических пленок **I** (*1*) и **II** (*2*) на подложке из кремния при комнатной температуре (сплошная линия) и при охлаждении образцов жидким азотом (пунктир).

(рис. 2а, *2*; 4, *2*). Все эти полосы определяются весьма неотчетливо на фоне узких пиков бензольного кольца. Для деформационных и крутильных колебаний COH и COD позиции соответствующих полос выявлены за счет сравнения со спектрами солей кислоты, где аналогичные полосы имеют значительно более узкие контуры. Охлаждение образцов жидким азотом приводит к сужению контура и одновременно к усилению полосы τ(COH), максимум которой сдвигается до 772 см$^{-1}$ (рис. 4, *1*).

Если контуры полос поглощения бензольного кольца и сульфогруппы претерпевают значительные изменения при переходе от суспензии к кристаллической пленке, то контуры полос поглощения $H_5O_2^+$ и $D_5O_2^+$, напротив, меняются в меньшей степени. Ион $H_5O_2^+$ идентифицировали по характеристическим частотам колебаний 1720, 2900 и 3380 $см^{-1}$ и по некоторым другим признакам (контурам полос поглощения), а $D_5O_2^+$ – по 2180 и 2550 $см^{-1}$. Полоса при 2900 $см^{-1}$ шире полосы при 3380 $см^{-1}$ почти в 2 раза – у $D_5O_2^+$ картина аналогична. Наблюдается также слабая полоса поглощения в области 2283 $см^{-1}$ (у пленок в области 2290 $см^{-1}$), относящаяся к составному колебанию $\delta(HOH) + \tau(OH_2)$ или же к обертону $2\omega(OH_2)$. Спектроскопические параметры ионов $H_5O_2^+$ и $D_5O_2^+$ подобны найденным в работе [9]. Сужение контуров при охлаждении образцов жидким азотом не приводит к предполагаемому расщеплению на компоненты различных типов симметрии ни полосы $H_5O_2^+$ при 3380 $см^{-1}$, ни аналогичной полосы $D_5O_2^+$ при 2550 $см^{-1}$. Широкая полоса $D_5O_2^+$ при 2180 $см^{-1}$ отчетливых признаков расщепления при температуре жидкого азота также не имеет. Понижение температуры приводит к обычному в таких случаях понижению частоты колебания на 10–50 $см^{-1}$. Некоторые указания на расщепление в пределах 70–80 $см^{-1}$, однако, получены для широкой полосы $H_5O_2^+$ при 2900 $см^{-1}$. Расщепление в пределах 70–100 $см^{-1}$, наблюдающееся в криогенных условиях у полосы фенольной группы при 3189 $см^{-1}$ объясняется эффектом корреляционного поля (давыдовское расщепление). Под влиянием изотопного разбавления H–D образцов оно исчезает, вследствие чего полоса становится синглетной при низкой температуре.

Периферийные полосы разделены значительным интервалом частот $\Delta_H = 480$ $см^{-1}$. Указанный интервал в несколько раз больше ожидаемого для кинематического взаимодействия связей OH в катионе $H_5O_2^+$. Допустим, однако, что одна из двух полос относится к $\nu_s(OH_2)$, а другая к $\nu_{as}(OH_2)$, тогда они обе должны исчезнуть вследствие развязки осцилляторов OH при изотопном разбавлении H–D. Частота колебания ν(OH) изолированного осциллятора находится как среднее арифметическое значений частот $(2900 + 3380)/2 = 3140$ $см^{-1}$. Напомним, что значение частоты ν(OH) фенольной группы равно 3180 $см^{-1}$. Так как эти два значения близки, суммирование интенсивностей полосы изолированного осциллятора и полосы фенольной группы привело бы к возникновению синглета 3160 ± 20 $см^{-1}$, а реально, как уже отмечалось выше, наблюдается триплет.

Спектр изотопной примеси $HD_4O_2^+$, изолированной в кристаллической матрице **II**, аналогичен исходному спектру $H_5O_2^+$. Гипотетический синглет ν(OH) здесь отсутствует, и по-прежнему наблюдается триплет 2989, 3189, 3367 $см^{-1}$. При переходе от $H_5O_2^+$ к $HD_4O_2^+$ позиции периферийных полос заметных изменений не претерпевают. Из этого следует, что молекулы воды в составе катиона $H_5O_2^+$ неэквивалентны. В этом случае мостиковый протон должен сместиться из центра короткой H-связи ближе к одной из двух молекул воды. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об асимметрии катионов $[H_2O–H\cdots OH_2]^+$ и $[D_2O–D\cdots OD_2]^+$ и можно утверждать, что концевой H-атом изотопной примеси $[HDO–D\cdots OD_2]^+$ образует с кислородным атомом сульфогруппы более короткую H-связь, чем концевой H-атом $[D_2O–D\cdots ODH]^+$. Та молекула, у которой эта связь сильнее, отличается относительно более низкой частотой валентного колебания OH:

Тип H-связи	$-SO_3^-...[HDO...D–OD_2]^+$	$-SO_3^-...[HDO–D...OD_2]^+$
ν(OH), $см^{-1}$	3367	2989

Кинематическое взаимодействие каждой пары концевых связей OH у каждой молекулы воды внутри иона $[H_2O–H\cdots OH_2]^+$ должно было вызвать расщепление периферийных полос на компоненты ν_s и ν_{as}. Расщепление в данном случае отсутствует – наблюдается только уширение контуров. При изотопном разбавлении H–D ширина всех компонентов триплета ν(OH) уменьшается. Дополнительное сужение контуров наблюдается при охлаждении образцов жидким азотом. В итоге полуширина каждого компонента уменьшается до 60–80 $см^{-1}$.

По интервалу частот, разделяющему периферийные полосы, можно оценить степень асимметрии катиона $H_5O_2^+$. Определение разности частот для $HD_4O_2^+$, $H_5O_2^+$ и $D_5O_2^+$ дает значения $\Delta_H = 378$, $\Delta_H = 480$ и $\Delta_D = 370$ $см^{-1}$ соответственно. Тогда как, например, в работе [9] определили $\Delta_H = 180$ и $\Delta_D = 120$ $см^{-1}$. По этим данным степень асимметрии катиона $H_5O_2^+$ в дигидрате мезитиленсульфокислоты в два раза выше по сравнению с таковой в **I**. Хотя если исходить из величин межатомных расстояний, то различия, по-видимому, меньше.

Таблица 4. Оценка структурных параметров водородных связей исходя из частот колебаний ν(OH)

Группа	ν(OH), $см^{-1}$	$r_{O...O}$, Å	r_{O-H}, Å	ν(OH), $см^{-1}$	$r_{O...O}$, Å	r_{O-H}, Å
	Суспензия			Пленка		
$H_5O_2^+$	3377	2.78	1.00	3367	2.78	1.00
(C)O–H	3165	2.68	1.02	3189	2.68	1.02
$H_5O_2^+$	2885	2.63	1.04	2989	2.64	1.03

В табл. 4 приведены результаты спектроскопической оценки межатомных расстояний с помощью полученной в работе [21] эмпирической зависимости частоты ν(OH) от длины H-связи. Имеется удовлетворительное согласие с параметрами РСА. Частота 2885 $см^{-1}$ относится к закрытой поглощением вазелинового масла полосе – вычислена по спектру суспензии (**II**). Результаты мало зависят от способа приготовления образца. Предложенная в работе [22] эмпирическая зависимость частоты ν(OD) от длины D-связи расходится с нашими экспериментальными данными в области >2500 $см^{-1}$. Она дает заведомо неверный результат $r_{O...O} > 3$ Å при подстановке значения 2549 $см^{-1}$.

Дискретные полосы имеют общий континуальный фон в интервале частот 50–4000 $см^{-1}$. Континуум возникает вследствие взаимного наложения совокупности широких полос и имеет наиболее высокую интенсивность у суспензии (рис. 2а), при переходе к кристаллическим пленкам его интенсивность уменьшается (рис. 2б). Из литературных данных следует, что в среднем ИК-диапазоне должен находиться ряд широких полос, принадлежащих различным колебаниям катиона $H_5O_2^+$: маятниковому $\rho(H_2O)$, веерному $\omega(H_2O)$, валентному $\nu(O-H^+\cdots O)$ и внеплоскостному деформационному $\delta(O-H^+\cdots O)$ короткой H-связи.

При исследовании $H_5O_2^+ClO_4^-$ методами ИК-спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов [23], полосы веерного $\omega(H_2O)$ и маятникового $\rho(H_2O)$ колебаний иона $H_5O_2^+$ обнаружены в области 800–1000 $см^{-1}$. Соответствующий участок ИК-спектра **I**, как отмечено выше, принадлежит континуальной огибающей кривой широких полос, кроме того, он закрыт еще и весьма интенсивными узкими полосами ν(SO) сульфогруппы. Широкие полосы $\omega(D_2O)$, $\rho(D_2O)$, $\nu(O-D\cdots O)$ и $\delta(O-D\cdots O)$ не проявляются при комнатной температуре вследствие экранирования узкими полосами деформационных и валентных колебаний SO и CC. По литературным данным, полоса валентного колебания H-связи $\sigma(O-H^+\cdots O)$ и $\sigma(O-D^+\cdots O)$ должна присутствовать в области 450 $см^{-1}$ [23]. При комнатной температуре на этом участке в ИК-спектре наблюдается континуальный фон. Мы обнаружили эту полосу только при охлаждении исследуемых образцов жидким азотом.

На рис. 4 представлены низкотемпературные ИК-спектры и ИК-спектры при комнатной температуре кристаллических пленок **I** и **II**. Исходные спектры не имеют отчетливо различимой дискретной полосы в диапазоне 400–500 $см^{-1}$. На данном участке спектра полосы являются слабыми и имеют размытые контуры. При низкой температуре наблюдается, однако, резкое увеличение интенсивности полосы ~494 $см^{-1}$ в образцах **I** и ~445 $см^{-1}$ – в **II**. Размытая при комнатной температуре до уровня фона полоса приобретает в этом случае наиболее высокую интенсивность на участке спектра от 400 до 850 $см^{-1}$. Малая величина изотопного сдвига указывает на принадлежность обнаруженных интенсивных полос колебаниям $\sigma(O-H^+\cdots O)$ и $\sigma(O-D^+\cdots O)$, соответственно. Следует отметить, что ширина $\sigma(O-D^+\cdots O)$ больше ширины $\sigma(O-H^+\cdots O)$ почти в два раза, хотя чаще бывает наоборот. Необычно большую ширину $\sigma(O-D^+\cdots O)$ можно объяснить наложением полосы $\tau(OD_2)$ при 463 $см^{-1}$.

Контуры полос поглощения $-SO_3^-$ у суспензии значительно отличаются от установленных для солей щелочных металлов по ИК-спектрам таблеток в KBr. Основная причина – низкая позиционная симметрия в сочетании с влиянием различных видов H-связей. В ИК-спектре калиевой соли наблюдается интенсивный дублет $\nu_{as}(SO_3)$ 1194, 1209 $см^{-1}$ и средней интенсивности синглет $\nu_s(SO_3)$ 1023 $см^{-1}$. Этот признак свидетельствует о довольно высокой локальной симметрии сульфогруппы ~ C_{3v}. За счет понижения симметрии сульфогруппы до C_1 в **I** снимается вырождение антисимметричных колебаний – $\delta_{as}(SO_3)$ и $\nu_{as}(SO_3)$. Причем наибольшей интенсивностью в этом случае отличается полоса при 1005 $см^{-1}$. Степень расщепления частот у вырожденных валентных колебаний довольно велика – 110–130 $см^{-1}$ (табл. 5)

Судя по виду расщепления, две связи SO сульфогруппы, являются более длинными по сравнению с третьей. Понижение симметрии обусловлено участием двух кислородных атомов группы – SO_3^- в образовании довольно сильных H-связей с

одной из двух молекул воды катиона $H_5O_2^+$. Третий атом кислорода по данным РСА предоставляется сульфогруппой для образования относительно слабой Н-связи с гидроксильной группой.

Несколько иначе выглядит этот участок ИК-спектра у кристаллических пленок. В этом случае все полосы ν(SO) имеют приблизительно одинаковую интенсивность. Для сульфогруппы пленок **I** и **II**, найдены, соответственно, следующие значения частот (см$^{-1}$): $\delta_s(SO_3)$ 540; $\delta_{as}(SO_3)$ 553, 571; $\nu_s(SO_3)$ 1038, $\nu_{as}(SO_3)$ 1118, 1216 и $\delta_s(SO_3)$ 528 (?); $\delta_{as}(SO_3)$ 571; $\nu_s(SO_3)$ 1023; $\nu_{as}(SO_3)$ 1158, 1222. При дейтерировании протонгидратного комплекса расщепление $\nu_{as}(SO_3)$ уменьшается у кристаллических пленок почти на 30 см$^{-1}$, тогда как у суспензий оно увеличивается на 20 см$^{-1}$. Изотопное замещение H-D отражается также на контурах и на интенсивности различных полос сульфогруппы, что можно объяснить резонансным характером взаимодействия соответствующих колебаний положительных и отрицательных ионов в элементарной ячейке. Степень асимметрии сульфогруппы в **I** выше установленной ранее для дигидрата мезитиленсульфокислоты [9]. Возможность образования избыточным протоном ковалентной связи OH здесь полностью исключается. В случае образования группы $-SO_2OH$ получили бы значительное расщепление частот (см$^{-1}$): ν(S–O) 885, $\nu_s(SO_2)$ 1160, $\nu_{as}(SO_2)$ 1330 [9].

Колебание ν(S–C), по-видимому, не является характеристичным ни по частоте, ни по форме. Считается все же, что происхождение полосы 671 см$^{-1}$ в ИК-спектре полистиролсульфоновой кислоты обусловлено некоторым вкладом этого колебания [24]. Действительно **I** имеет полосу средней интенсивности при 700 см$^{-1}$ в ИК-спектре и при 697 см$^{-1}$ в спектре КР. Аналогичная полоса имеется, однако, в этой области, не только у сульфокислот, но и у ароматических углеводородов. Например, в ИК-спектре жидкого мезитилена полоса средней интенсивности найдена при 688 см$^{-1}$ и отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям CCC кольца и связей CH на основе данных анализа нормальных колебаний [25].

Частоту ν(C–O) также нельзя определить однозначно вследствие нехарактеристичности колебания. У жидкого метилового спирта она равна 1029 см$^{-1}$ [25]. Родственная частота ν(C–F) в спектре жидкого монофторбензола равна 1220 см$^{-1}$ [25]. Анализ нормальных колебаний молекул моно- и дифторзамещенных бензола, в спектрах которых указанная частота варьируется в очень широких пределах, показывает, что данное колебание (а значит и ν(C–O)) к числу характеристических по частоте или же по форме явно не относится [25]. Кроме того, у **I** соответствующий участок спектра закрыт интенсивными полосами ν(SO). К числу нехарактеристических относится также колебание ν(C–C) с участием атомов углерода CH_3-группы и бензольного кольца. Судя по опубликованным для ароматических углеводородов расчетам частот и форм нормальных колебаний [25], вклад координаты растяжения этой связи и изменения угла CCH в колебания с частотами 1610, 1592, 1510, 1427, 1309, 1250, 1155, 1104, 1038 см$^{-1}$ значителен (приведены данные для пленки). В ИК-спектре суспензии полосы маятниковых, деформационных и валентных колебаний группы $-CH_3$ закрыты полосами вазелинового масла. ИК-спектр кристаллической пленки позволяет определить следующие значения частот (см$^{-1}$): $\delta_s(CH_3)$ 1374; $\delta_{as}(CH_3)$ 1428; $\nu_s(CH_3)$ 2872, 2935; $\nu_{as}(CH_3)$ 2971 (?). Изотопное замещение $H_5O_2^+ \longrightarrow D_5O_2^+$ и C–OH ⟶ C–OD приводит к очень малому возмущению этих значений (см$^{-1}$): $\delta_{as}(CH_3)$ 1423, $\nu_s(CH_3)$ 2871, 2932, $\nu_{as}(CH_3)$ 2979 (?).

Таблица 5. Приближенное отнесение частот (см$^{-1}$) валентных и деформационных колебаний связи SO

$H_5O_2^+$	$D_5O_2^+$	K^+	Отнесение
1091, 1202	1091, 1221	1194, 1209	$\nu_{as}(SO_3)$
1005	986, 1005	1023	$\nu_s(SO_3)$
551, 565	564	559	$\delta_{as}(SO_3)$
539	533 (?)	539	$\delta_s(SO_3)$
–	–	–	$\rho_{as}(SO_3)$

Полоса средней интенсивности при 701 см$^{-1}$ отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям кольца и связей CH кольца. Слабая острая полоса при 733 см$^{-1}$ относится к маятниковому колебанию $\rho(CH_3)$, смешанному по форме с внеплоскостным колебанием кольца. В этой же области спектра у суспензии возникает минимум (окно Эванса), обусловленное резонансным взаимодействием с широкой полосой крутильного колебания фенольной группы (рис. 2). К ν(CH) бензольного кольца отнесены слабые полосы при 3011 и 3063 см$^{-1}$. Слабые острые полосы при 1918, 2591 и 2730 см$^{-1}$ не относятся к основным колебаниям. Не все острые полосы пульсационных колебаний кольца ν(CC) и плоскостных δ(CCH) видны на фоне интенсивных полос ν(SO) у суспензии, но у пленки их наличие при 1105 и 1155 см$^{-1}$ проявляется весьма отчетливо (рис. 3). Характерный для 1,2,4-замещенных бензола дублет, обусловленный внеплоскостными колебаниями ρ(CCH) [24, 25], присутствует в спектрах суспензии (816, 858 см$^{-1}$) и кристаллической пленки (818, 860 см$^{-1}$) **I** (рис. 2, 3). Полоса при 593 см$^{-1}$ относится к плоскостному деформационному ко-

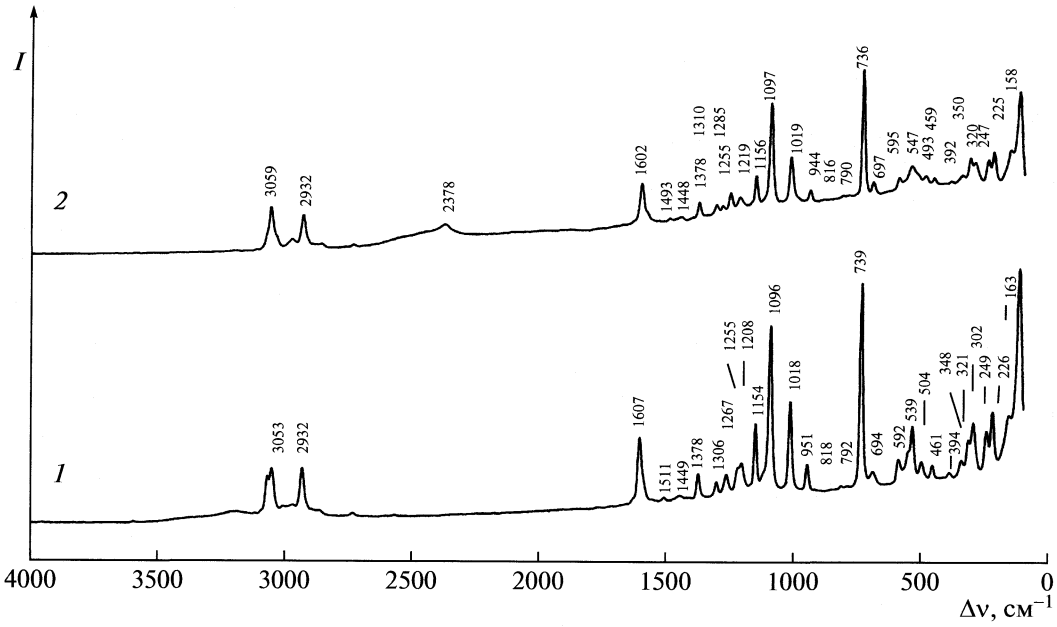


Рис. 5. КР-спектры ($\lambda_в$ = 976 нм) кристаллического порошка **I** (*1*) и **II** (*2*).

лебанию δ(CCC) кольца. Это колебание, вероятно, перемешано по форме с одним из компонентов расщепления $\delta_{as}(SO_3)$. Отнесение слабых острых полос при 440, 460 $см^{-1}$ неоднозначно. Здесь могут присутствовать полосы внеплоскостных колебаний бензольного кольца и маятниковых колебаний сульфогруппы $\rho(SO_3)$.

На рис. 2б, где показаны спектры суспензии **I** и **II** в вазелиновом масле, зарегистрированные в дальней ИК-области, трансляционные колебания иона $H_5O_2^+$ $T(H_5O_2^+)$ представлены двумя широкими полосами при 146 и 220 $см^{-1}$, а $D_5O_2^+$ – при 145 и 218 $см^{-1}$. К внешним колебаниям $H_5O_2^+$ относится также полоса при 309 $см^{-1}$, $D_5O_2^+$ – при 302 $см^{-1}$. Сдвиг на 7 $см^{-1}$ указывает на вероятную принадлежность ее к либрационному колебанию иона $H_5O_2^+$. Согласно литературным данным, ИК-спектр поглощения $H_5O_2^+ClO_4^-$ имеет полосы при 124 , 148, 230 и 395 $см^{-1}$; первые две отнесли к трансляционным (T), а последние две – к либрационным (R) колебаниям $H_5O_2^+$ [23]. Интенсивные пики при 105 и 224 $см^{-1}$, наблюдающиеся в спектрах неупругого рассеяния нейтронов у кристаллических образцов $H_5O_2^+[Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$ и $H_5O_2^+[In(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$, отнесли к $T(H_5O_2^+)$ [23].

Кроме указанных двух полос, в длинноволновой области спектра для суспензии найден ряд других, контуры которых являются более узкими, в частности, при 97, 116(пл.), 162 (пл.), 200 (пл.), 294, 319(пл.), 354 и 390 $см^{-1}$. Судя по данным спектроскопических исследований ароматических углеводородов [25], узкие полосы относятся преимущественно к плоскостным (δ) и внеплоскостным (ρ) колебаниям заместителей бензольного кольца. Колебания δ(CCC) атома углерода CH_3-группы, δ(OCC) атома кислорода фенольной группы и δ(SCC) фенольной группы должны вызвать появление ряда полос поглощения ориентировочно в области 350, 390 и 280 $см^{-1}$, а ρ(CCC), ρ(OCC) и ρ(SCC) – в области 217, 240 и 200 $см^{-1}$ соответственно. Обычно такие колебания не являются характеристическими [25]. Вероятное значение частот крутильных колебаний метильной группы $\tau(CH_3)$ – от 100 до 200 $см^{-1}$, сульфогруппы $\tau(SO_3) < 100$ $см^{-1}$, либрационных колебаний аниона $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^- < 50$ $см^{-1}$. Кроме того пики ниже 200 $см^{-1}$ относятся к колебаниям кристаллической решетки, которые, вероятно, перемешаны по форме с крутильными колебаниями $\tau(-SO_3^-)$ и $\tau(CH_3)$.

Спектры КР кристаллических образцов **I** и **II** приведены на рис. 5–7. Этим методом в длинноволновой области найдены линии при 22, 37, 47, 60, 75, 110, 163, 226, 249, 302, 321, 348, 394 $см^{-1}$. К ν(OH) катиона $H_5O_2^+$ и фенольной группы C–OH в комбинационном рассеянии света относятся линии при 3192 и 3350 $см^{-1}$ (рис. 6а, *1*), а к ν(OD) катиона $D_5O_2^+$ и фенольной группы C–OD – 2382 и 2550 $см^{-1}$ (плечо 2481 $см^{-1}$, рис. 6а, *2*). Третья ли-

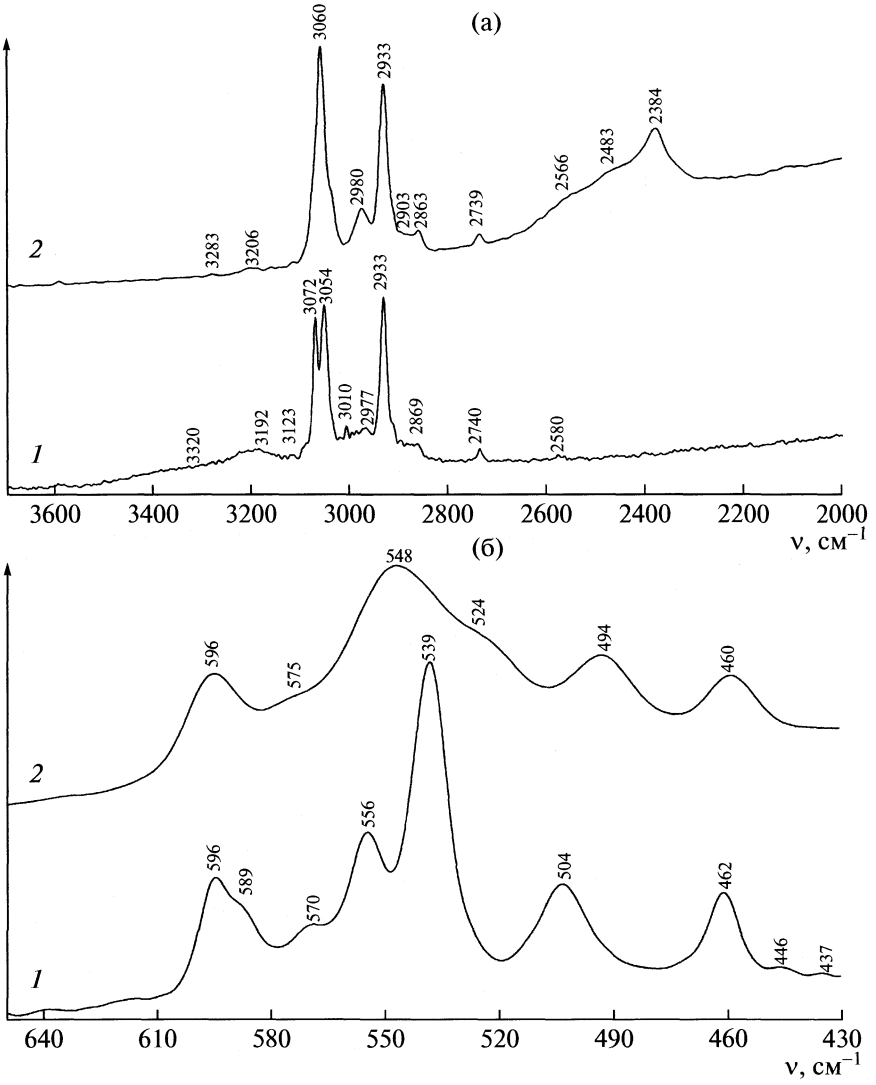


Рис. 6. Контуры линий: а – ν(OH) и ν(CH) кристаллического порошка **I** (*1*), а также ν(OD) и ν(CH) кристаллического порошка **II** (*2*); б – $\delta_{as}(SO_3)$, δ(CCC) и др. кристаллического порошка **I** (*1*), а также $\delta_{as}(SO_3)$, τ(COD), δ(CCC) и др. кристаллического порошка **II** (*2*) в КР-спектрах ($\lambda_в$ = 976 нм).

ния триплета этим методом ни в одном случае не была найдена вследствие очень низкой интенсивности. Плечо может образоваться как продукт расщепления за счет кинематического взаимодействия связей OD, хотя не исключается влияние других причин. Для фенольной группы методом спектроскопии КР удалось обнаружить также линию крутильного колебания τ(COD) при 524 $см^{-1}$. Указанная линия налагается на линии $\delta_{as}(SO_3)$ и $\delta_s(SO_3)$. Она имеет небольшую ширину и только поэтому была обнаружена на их фоне (рис. 6б, *2*). Слабая линия τ(COH) с более широким контуром не проявляется в спектре КР. Отметим, что линия $\delta_{as}(SO_3)$ сульфогруппы сдвигается от первоначального значения 539 до 547 $см^{-1}$ вследствие возмущения частотой крутильного колебания группы COD. Сдвиг частоты указывает на резонансный характер взаимодействия колебаний $\delta_{as}(SO_3)$ и τ(COD) в элементарной ячейке. Интенсивная линия при 1018 $см^{-1}$ отнесена к $\nu_s(SO_3)$ сульфогруппы. Ее позиция практически не зависит от изотопного замещения H–D: 1019 $см^{-1}$. Слабые компоненты расщепленной линии $\nu_{as}(SO_3)$ экранированы линиями бензольного кольца. Частота колебаний CH_3-группы не меняется при изотопном замещении $H_5O_2^+ \longrightarrow D_5O_2^+$ и C–OH ⟶ C–OD ($см^{-1}$): $\rho(CH_3)$ 951; $\delta_s(CH_3)$ 1378; $\delta_{as}(CH_3)$ 1448; $\nu_s(CH_3)$ 2932. Изотопное замещение влияет, однако, на позиции линий при 3054 и 3071 $см^{-1}$, отнесенных к ν(CH) в группе C_6H_3. При изотопном замещении $H_5O_2^+ \longrightarrow D_5O_2^+$ и C–OH ⟶ C–OD этот дублет исчезает, на его ме-

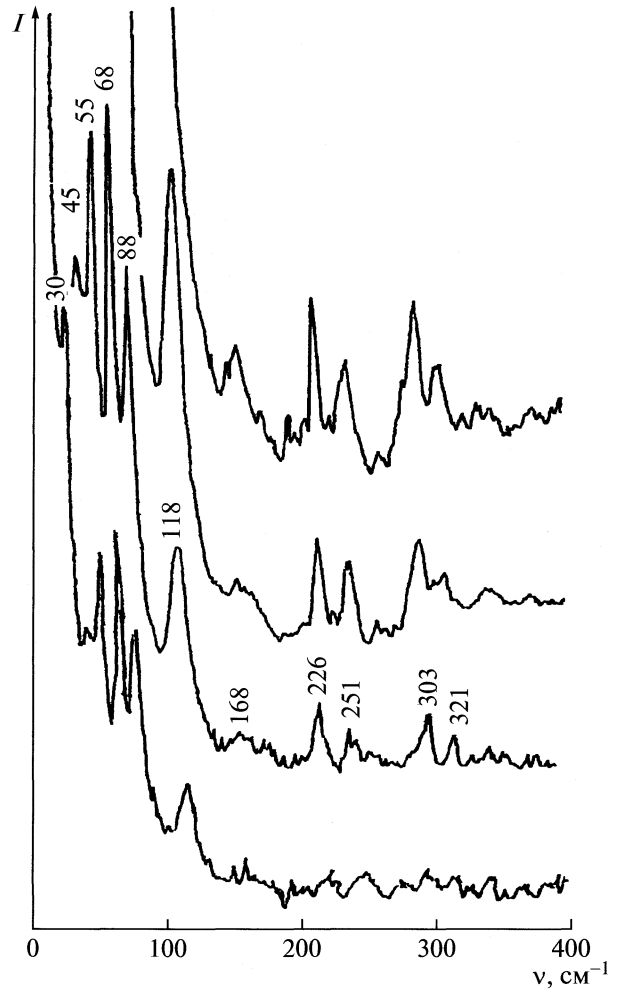


Рис. 7. Линии колебаний решетки в КР-спектре кристаллического порошка **I** ($\lambda_в$ = 514.5 нм).

сте появляется интенсивная линия при 3060 $см^{-1}$ (рис. 6а).

По данным ИК- и КР-спектроскопии, молекула жидкого 1,2,4-трифторбензола имеет точечную группу симметрии C_S, количественные измерения степени деполяризации линий этой молекулы были проделаны с целью отнесения частот по типам симметрии [26]. Это отнесение может служить ориентиром также при отнесении частот колебаний аниона $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$. В таблице 6 сравниваются основные частоты группы координат C_6H_3COS аниона, установленные по спектрам КР порошков и ИК-спектрам суспензий, с известными по литературным данным для молекулы $C_6H_3F_3$ в жидком 1,2,4-трифторбензоле частотами колебаний почти аналогичной группы координат. Их значения очень близки, несмотря на то, что масса атома серы в 1.7 раза больше массы атома фтора. Причина – уже упомянутая нехарактеристичность колебаний с участием заместителей C–O, C–C и C–S. Свободный анион $C_6H_3CH_3(OH)SO_3^-$ должен иметь симметрию C_S, которая в этом случае совпадает с точечной группой симметрии молекулы 1,2,4-трифторбензола.

Основываясь на данных спектроскопических исследований ароматических углеводородов [25], приходим к выводу о том, что типы симметрии *a'* отвечают плоскостным валентным и деформационным колебаниям, а типы симметрии *a"* – внеплоскостным деформационным колебаниям бензольного кольца (CC, CCH) и его заместителей (C–O, C–C, C–S, CC–O, CC–C и CC–S). Полосы и линии деформационных плоскостных и внеплоскостных колебаний заместителей, по нашим представлениям, должны находиться в длинноволновой области. Вклад координаты растяжения связей CC бензольного кольца наиболее велик в колебания с частотами 1607, 1509 и 1096 $см^{-1}$. Согласно литературным данным, у ароматических углеводородов вполне характеристичными по частоте и форме могут быть только колебания для группы координат C_6H_3. Применительно к аниону $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$ речь должна идти о колебаниях типа *a'*, имеющих частоту 1607, 1590, 1306 $см^{-1}$ и колебаниях типа *a"*, имеющих частоту 951 и 818 $см^{-1}$. Плоскостные колебания с частотой 1154 и 1267 $см^{-1}$ совершаются с участием координаты изменения угла CCH. Все нехарактеристические колебания 1,2,4-замещенных бензолов представлены длинноволновой областью спектра (150–500 $см^{-1}$) [25].

В области частот валентных (944–1607 $см^{-1}$) и деформационных (460–697 $см^{-1}$) колебаний связей SO и CC находятся линии и полосы, позиции которых меняются при дейтерировании иона $H_5O_2^+$ и фенольной группы на 5–12 $см^{-1}$ под влиянием кинематического взаимодействия связей OH, OD, C–C фенольной группы и CC кольца, а также резонансного взаимодействия некоторых колебаний ионов $H_5O_2^+$ и $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$, равно как $D_5O_2^+$ и $C_6H_3(CH_3)(OD)SO_3^-$, в элементарной ячейке. Соответствующие данные получены для поликристаллических образцов методом спектроскопии КР (рис. 5) и для пленок методом ИК-спектроскопии (рис. 3). Для суспензий данные относительно области деформационных частот представлены на рис. 2, тогда как область валентных частот в значительной степени закрыта полосами вазелинового масла. Следует отметить, что сделанное эмпирическое отнесение некоторых частот колебаний группы C_6H_3COS имеет предварительный характер. Более основательные результаты можно получить только на основе данных анализа нормальных колебаний изотопоме-

Таблица 6. Основные колебательные частоты группы C_6H_3COS для аниона 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты ($см^{-1}$)

1,2,4-$C_6H_3F_3$		$(C_6H_3COS)_H$		$(C_6H_3COS)_D$	
[25]	[25]	данная работа		данная работа	
ИКС	СКР	СКР	ИКС	СКР	ИКС
3098	3094 *a'*	3060	–	3059	3060
–	3062 *a'*	3053		–	
1629	1628 *a'*	1607	1608, 1591	1602	1601 пл., 1578
1522	1518 *a'*	1511	1509	1493	1493
1443	1441 *a'*	*		*	
1376	1376 *a'*	*		*	
1312	1308 *a'*	1306	1305	1310, 1285	1309, 1286
1250	1250 *a'*	1267	1267	1255	1252
1203	1205 *a'*	1225, 1208			
1144	1143 *a'*	1154	1155	1156	1155
1099	1098 *a'*	1096		1097	
963	964 *a'*	951	947	944	
932	–	–		–	
854	859 *a"*	–	858	–	858
809	808 *a"*	818	816	816	815
781	781 *a'*	792		790	
728	728 *a'*	739	739	736	730
688	688 *a"*	694	689	697	
603	601 *a"*	592	593	595	597
587	586 *a'*	–			
503	504 *a'*	504		493	492
455	457 *a"*	461	457	459	460
441	442 *a'*	394	390	392	388
377	341 *a'*	348	353	350	
286	288 *a'*	321, 302	309, 294	320	320, 302, 284
–	238 *a"*	249, 226	220	247, 225	219
–	161 *a"*	163	162 пл.	158	157

* Эта область закрыта линиями деформационных колебаний CH_3-группы.

ров $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$, $C_6D_3(CD_3)(OD)SO_3^-$, что для выполнения поставленной задачи (изучение системы Н-связей $H_5O_2^+$, $D_5O_2^+$, C–OH и C–OD в кристаллическом **I**) не требуется.

Согласно рентгеноструктурным данным, кристаллическая структура **I** центросимметрична: $P2_1/c = C_{2h}^5$, $Z = 4$, ионы $H_5O_2^+$ и $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$ находятся в общей позиции (C_1). В этом случае теоретико-групповой анализ приводит к следующему распределению нормальных колебаний кристалла по неприводимым представлениям фактор-группы C_{2h}: $\Gamma = 77a_g + 77b_g + 76a_u + 75b_u$. Число внутренних и либрационных колебаний четырех ионов $H_5O_2^+$ в элементарной ячейке равно при этом $15(a_g + b_g + a_u + b_u)$ и $2(a_g + b_g + a_u + b_u)$ соответственно, число внутренних и либрационных колебаний четырех ионов $C_6H_3(CH_3)(OH)SO_3^-$ равно $51(a_g + b_g + a_u + b_u)$ и $3(a_g + b_g + a_u + b_u)$ соответственно, а число трансляционных колебаний решетки равно $6a_g + 6b_g + 5a_u + 4b_u$. Наличие центра симметрии означает, что четные типы колебаний (*g*) должны быть активны только в спектре КР, а нечетные (*u*) – только в ИК-спектре. Для колебания ν(OH) группы С–ОН и для каждого из пятнадцати нор-

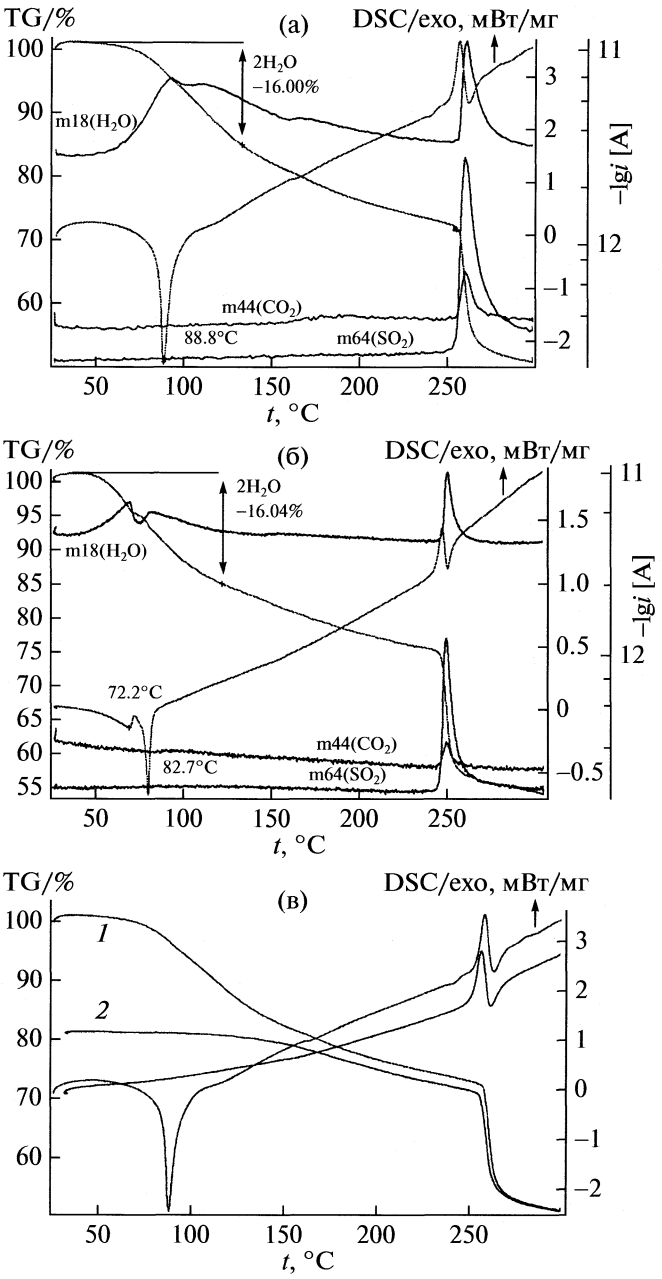


Рис. 8. Термограмма разложения **I**. Приведены масс-спектры выделения воды и оксидов серы. Скорость нагрева: а – 5, б – 1 К/мин, в – сравнение (*1*) с обезвоженным при 90°С образцом **I** (*2*).

мальных колебаний свободного иона $H_5O_2^+$ теория предсказывает, например, дублетное $a_u + b_u$ фактор-групповое расщепление в ИК-спектре, для $\nu_s(SO_3^-)$ – также дублетное $a_u + b_u$, а для $\nu_{as}(SO_3^-)$ – квартетное $2a_u + 2b_u$. Фактически расщепление наблюдается только в единичных случаях. Как было отмечено, центральная полоса триплета, принадлежащая ν(C–OH), синглетна при комнатной температуре, хотя расщепляется при охлаждении образца жидким азотом. Кроме того, различные значения частоты колебаний бензольного кольца, сульфогруппы и катиона мало меняются при переходе от ИК-спектра к спектру КР. Следовательно, колебательные диполь-дипольные взаимодействия ионов в элементарной ячейке в данном случае являются довольно слабыми, несмотря на образование Н-связей.

Синхронный термический анализ (СТА). На рис. 8а, б приведены термограммы разложения I при разных скоростях нагрева. Как видно из рис. 8, при нагревании со скоростью 5 К/мин выделению двух молекул воды соответствует один эндотермический пик на ДТА кривой, а при 1 К/мин – два пика. Необратимое разложение соединения, сопровождающееся выделением оксидов серы, углерода и др., начинается при нагревании выше 230°С. Температура плавления соединения – 83.5°С (Buchi Melting Point B-540). Отжиг дигидрата в течение 1 ч при 90°С приводит только к удалению двух молекул кристаллизационной воды (рис. 8в).

Импедансная спектроскопия. Исследование влияния влажности окружающей среды показало, что при увеличении влажности окружающей среды до 40 отн. % существует дигидрат 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты, от 40 до 60 отн. % содержание воды возрастает до 2.2, при дальнейшем увеличении влажности выше 60 отн. % количество молекул воды резко возрастает и при влажности 95 отн. % достигает 20. Влажностный интервал твердофазных исследований не превышает 60 отн. %, так как выше этой влажности на поверхности таблетированного образца образуется жидкая фаза – блокирующая пленка воды, которая приводит к растворению кислоты, что связано с дополнительной гидратацией кислоты. При 298 К и влажности 32 отн. % проводимость дигидрата составляет 6×10^{-7} См см$^{-1}$ с энергией активации 0.4 ± 0.01 эВ в температурном интервале 295–340 К. При повышении влажности окружающей среды до 60 отн. % проводимость возрастает до 10^{-3} См см$^{-1}$, а $E_{акт}$ снижается до 0.1 эВ. Температурная зависимость проводимость носит аррениусовский характер. Зависимость проводимости от влажности представлена на рис. 9.

Внешний вид годографов импеданса значительно изменяется при изменении влажности и температуры окружающей среды (рис. 9). Годографы импеданса представляют собой часть полуокружности, выходящую из начала координат, при повышении влажности переходящую в "шпору". Высокочастотная дуга соответствует геометрической емкости, сопротивление образца определяли по правой отсечке пересечения дуги с осью реальных сопротивлений.

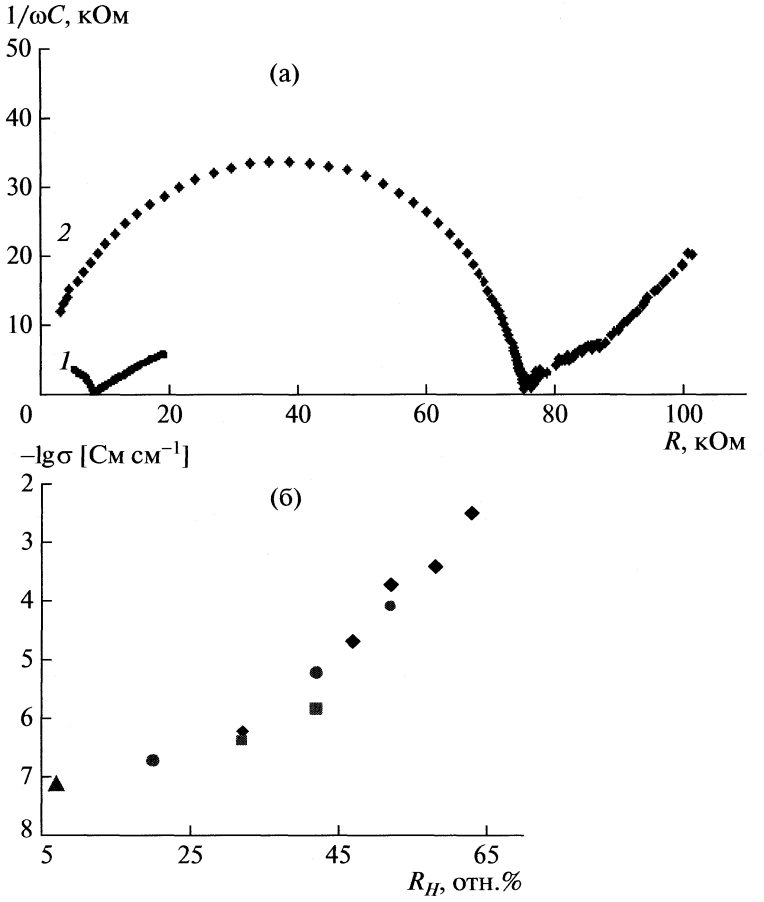


Рис. 9. Трансформация годографов импеданса **I** (а) при различной влажности: (*1* – 52, *2* – 47%) и зависимость проводимости **I** от влажности (б).

Подобный характер зависимости проводимости от влажности может быть связан с двумя путями транспорта протона – в объеме кристаллита и по его поверхности. Другая гипотеза связана с дефектообразованием сверхстехиометрической водой. Так, к примеру, в работе [27] в результате квантово-химического моделирования каналов протонного переноса в дигидрате фенол-2,4-дисульфокислоты было показано, что для эффективного протонного переноса необходимо наличие в структуре сверхстехиометрической воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lundgren J.-O., Williams J.M.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 2. P. 788.
2. *Taga T., Kobayashi T.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1990. V. 46. P. 2243.
3. *Vyas N.K., Sakore T.D., Biswas A.B.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1978. V. 34. № 9. P. 2892.
4. *Vyas N.K., Sakore T.D., Biswas A.B.* // Ibid. B. 1978. V. 34. P. 3486.
5. *Basile L.J., La Bonville P., Ferraro J.R., Williams J.M.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 5. P. 1981.
6. *Алиев З.Г., Атовмян Л.О., Баранова Т.А., Укше А.Е.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 947.
7. *Bukun N., Rodionov V., Mikhailova A., Dobrovolsky Yu.* // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 257.
8. *Укше Е.А., Леонова Л.С., Михайлова А.М.* // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 1. С. 110.
9. *Писарева А.В., Шилов Г.В., Карелин А.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 2. С. 356.
10. *Писарева А.В., Шилов Г.В., Карелин А.И., Добровольский Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 433.
11. *Lundgren J.-O., Olovsson I.* // The Hydrogen Bond / Ed. by P. Shuster, G. Zundel, C. Sandorfy. Amsterdam–New-York–Oxford: North-Holland Publ. Co., 1976. V. 2. P. 471.
12. *Карелин А.И., Никитина З.К.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 11. С. 1916.
13. *Vener M.V., Sauer J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 258.
14. *Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И.* // Междунар. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология". 2004. № 12(20). С. 36.
15. *Zundel G.* Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. N.Y.: John Wiley and Sons., 2000. V. 111. 217 p.

16. *Белл Р.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 29.
17. *Volkov V.I., Dobrovolsky Yu.A., Nurmiev M.S. et al.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 1–6. P. 148.
18. *Haworth R.D., Lapworth A.* // J. Chem. Soc. 1924. V. 125. P. 1299.
19. *Sheldrick G.M.* (8/06/2000). SHELXTL V. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
20. *Букун Н.Г., Укше А.Е., Укше Е.А.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 1. С. 110.
21. *Novak A.* // Struct. Bonding (Berlin). 1974. V. 18. P. 177.
22. *Ефимов Ю.Я.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 1. С. 249.
23. *Jones D.J., Roziere J., Penfold J., Tomkinson J.* // J. Mol. Structure. 1989. V. 195. P. 283.
24. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. С. 23.
25. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 315.
26. *Ferguson E.E., Hudson R.L., Nielsen J.R.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1727.
27. *Зюбина Т.С., Писарева А.В., Добровольский Ю.А. и др.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 528.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 531–537

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:548.52:620.192.53

ЯМР ^{1}H-КРИОПОРОМЕТРИЯ НАБУХШИХ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2010 г. Т. А. Бабушкина, Т. П. Климова, В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, А. В. Пастухов, З. К. Блинникова

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва
E-mail: tab@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 24.03.2009 г.

Методом ЯМР ^{1}H-криопорометрии исследована пористая структура двух лабораторных образцов сверхсшитых полистирольных сеток со степенью сшивания 200%, промышленного сверхсшитого сорбента MN-270 (Purolite Int.) и макропористых полистирольных сорбентов Амберлит ХАД-4 и Амберлит ХАД-1600. Установлено, что интенсивность сигналов протонов бензола, диоксана, дихлорэтана и воды, предварительно замороженных в порах полимеров, возрастает по мере плавления растворителей. Зависимости интегральной интенсивности сигналов протонов от температуры образца, полученные для разных растворителей, обсуждены в рамках доступности микропор материала и энергии взаимодействия растворителей с полистиролом. Размеры пор оценены по температурам плавления льда в соответствии с уравнением Гиббса–Томсона. Сделан вывод, что полученные кривые распределения свидетельствуют о том, что все сверхсшитые полимеры являются преимущественно микропористыми с максимумом распределения по диаметрам в области 10 Å. Показано, что ХАД-4, наряду с порами диаметром 120 Å, также имеет значительную долю микропор; напротив, ХАД-1600 относится к числу мезопористых сорбентов.

В последние годы метод ЯМР ^{1}H стал широко использоваться для характеристики пористой структуры различных материалов [1–4]. Метод основан на явлении понижения температуры плавления (замерзания) растворителя в порах пористого тела по мере уменьшения размера пор. Согласно уравнению Гиббса–Томсона, разница (ΔT) между обычной температурой замерзания (плавления) жидкости в большом объеме (T_o) и температурой ее замерзания (плавления) в узком капилляре диаметром $d(T_к)$ определяется как:

$$\Delta T = T_o - T_к = \frac{2\gamma T_o}{d\rho\Delta H}, \quad (1)$$

где γ – поверхностное натяжение на границе между замерзшим растворителем и жидкостью, ρ – плотность замерзшего растворителя и ΔH – энтальпию плавления растворителя. Предположение о независимости всех параметров уравнения Гиббса–Томсона от температуры и размера пор приводит к простой форме зависимости температурной депрессии плавления от диаметра поры:

$$\Delta T = K/d. \quad (2)$$

Постепенное нагревание заполненного растворителем пористого тела, в котором весь растворитель был предварительно заморожен при низкой температуре, приводит к частичному плавлению растворителя в самых малых порах и появлению подвижных молекул, протоны которой детектируются методом ЯМР ^{1}H. Тогда, если известна величина K, по величине температурной депрессии ΔT можно рассчитать диаметр пор, в которых при данной температуре растворитель расплавился. Дальнейший подъем температуры приводит к плавлению растворителя во все более и более крупных порах. В итоге получают интегральную зависимость интенсивности сигналов протонов от температуры, причем каждой температуре соответствует определенный диаметр пор, в которых происходит фазовый переход. Поскольку в спектрах ЯМР при условии отсутствия насыщения величина интенсивности (площади) сигнала протонов растворителя пропорциональна количеству протонов, ответственных за данный сигнал (в нашем случае количеству протонов расплавленной жидкости, т.е. ее объему), то вышеупомянутая зависимость фактически представляет собой интегральную зависимость объема расплавленной жидкости от размера пор. Дифференцирование данной зависимости дает форму кривой распределения объема пор по их диаметрам.

В настоящей работе методом ЯМР ^{1}H-криопорометрии мы исследовали пористую структуру четырех образцов сверхсшитых полистирольных сеток, два из которых были получены в лаборатории, а два других представляли собой промышленный сорбент MN-270 двух разных партий. Все образцы получены на основе гранульных сополимеров стирола с различным количеством дивинилбензолом (ДВБ), но имели одинаковую конечную степень сшивания 200%, при которой

каждое стирольное звено вовлечено в образование двух межцепных мостиков. Ранее разными методами была исследована пористая структура сверхсшитых сеток на основе линейного полистирола и слабосшитых сополимеров стирола с ДВБ с конечной степенью сшивания не выше 100% [5]. Хотя надежных методов определения размеров пор в этих микропористых полимерах до сих пор не существует, критический анализ совокупности полученных данных позволил заключить, что в сетках со степенью сшивания 40–100% средний размер пор составляет величину ~2–3 нм. Пористая структура сверхсшитых полистиролов со степенью сшивания 200% прежде не исследовалась. Основываясь на знании основных принципов формирования структуры сверхсшитого полистирола [6], можно предполагать, что в полимерах с 200% степенью сшивания поры имеют меньшие размеры.

Кроме того, методом ЯМР ^{1}H-криопорометрии исследована пористая структура двух макропористых полистирольных сорбентов Амберлит ХАД-4 и Амберлит ХАД-1600, используемых в промышленных процессах очистки и извлечения органических веществ. Внутренняя удельная поверхность сорбента ХАД-4, приближаясь к 900 м^2/г, сравнима с поверхностью промышленных сверхсшитых полистирольных сорбентов, но ХАД-4 уступает им по своей сорбционной емкости по отношению к молекулам средних размеров. Выявление особенностей структуры всех полимеров методом ЯМР ^{1}H-криопорометрии может помочь понять причины такого различия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Дихлорэтан марка "х.ч." обезвоживали кипячением над пятиокисью фосфора с последующей перегонкой. Диоксан марки "х.ч." очищали кипячением над металлическим натрием и перегонкой, бензол марки "Для УФ-спектроскопии" использовали без дополнительной очистки. В работе использовали также деионизованную воду.

Два образца сверхсшитого полистирольного сорбента MN-270(1) и MN-270(2) промышленного производства предоставлены фирмой-производителем (Purolite International, Великобритания); макропористые полистирольные сорбенты Амберлит ХАД-1600 и Амберлит ХАД-4 производства Rohm & Haas (США).

Синтез сверхсшитых полистирольных сеток. Два лабораторных образца 0.17/200 и 1.4/200 получены сшиванием набухших в дихлорэтане гелевых сополимеров стирола с 0.17 и 1.4% ДВБ соответственно одним молем монохлордиметилового эфира на осново-моль полистирола в присутствии одного моля хлорного олова. Использовали методику, подробно описанную в [7] за тем исключением, что предварительно из сополимеров была удалена растворимая фракция полистирола путем тщательной экстракции толуолом.

ЯМР ^{1}H-криопорометрия. Подготовку образцов к измерениям осуществляли следующим образом. Сферические гранулы полимеров подвергали набуханию в органическом растворителе в течение ~12 ч. Для перевода гидрофобного сверхсшитого полистирола в набухшее в воде состояние образец сначала выдерживали в ацетоне, который затем вытесняли тщательной промывкой водой. Набухшие гранулы вместе с растворителем помещали в чашку Петри и избыток растворителя удаляли фильтровальной бумагой. Затем гранулы подсушивали на воздухе до момента свободного движения гранул по стеклянной поверхности. Такая процедура позволяла удалить всю межгранульную жидкость, не затрагивая при этом растворитель, находящийся в порах полимера. Далее образец помещали в ампулу для ЯМР-исследований и ее плотно закрывали.

Спектры ЯМР протонов растворителей снимали на спектрометре WM-250 фирмы Bruker (Германия), используя дейтерированный метиловый спирт в качестве внешнего стандарта и стабилизатора поля. Частота повторения импульсов равна 1 с$^{-1}$, ширина импульса – 10 мкс, частотная ширина спектра – 15000 Гц. Температуру образца определяли по разности химических сдвигов остаточных протонов метанола-d_6. Перед измерениями образец охлаждали примерно до 175 K. При этой температуре растворитель полностью замерзает, и сигналы ЯМР его протонов исчезают (остаются лишь узкие слабые сигналы метилового спирта). Затем осуществляли нагрев образца с помощью приставки к спектрометру B-VT1000 Bruker. Температуру поднимали ступенями 1–3 градуса, выдерживая образцы при каждой температуре 15–20 мин для установления равновесия в системе. Измеренную величину интегральной интенсивности протонов (I) нормировали, принимая за единицу величину интенсивности сигнала протонов жидкого растворителя в порах полимера при комнатной температуре (I_0). Точность измерений составляла 10%.

Набухание полимеров определяли как количество растворителя (мл/г), поглощенного одним граммом сухого полимера после удаления межгранульной жидкости центрифугированием при 4000 об./мин в течение 15 мин, путем взвешивания набухших образцов и последующего их высушивания до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Органические растворители в структуре сверхсшитого полистирола

Для характеристики структуры пористых тел методом ЯМР ^{1}Н-криопорометрии чаще других растворителей используют воду, бензол, гексан или циклогексан [1]. Чтобы выбрать растворитель, наилучшим образом характеризующий пористую структуру сверхсшитых полистиролов, помимо бензола и воды мы использовали диоксан и дихлорэтан. Все выбранные органические растворители являются термодинамически хорошими средами для изучаемых полимеров, тогда как вода принадлежит к числу нерастворителей полистирола.

На рис. 1 приведена зависимость относительной интегральной интенсивности сигналов протонов от депрессии температуры плавления растворителей, которыми был насыщен промышленный образец MN-270(2). (За нулевую точку отсчета для каждой кривой принята температура плавления соответствующего растворителя.) Как видно, на всех кривых можно выделить три области. Нагревание замороженного образца от 175 K (область больших значений депрессии температуры) сначала приводит к резкому увеличению интенсивности сигналов протонов в достаточно узком интервале температур, соответствующем плавлению растворителей в малых порах (область I). Дальнейший подъем температуры сопровождается лишь незначительным ростом интенсивности сигналов (область II), и только при температурах, близких к обычной температуре плавления растворителей, интенсивность сигналов протонов снова возрастает, свидетельствуя о наличии в образце более крупных пор (область III). Поскольку интенсивность сигналов протонов пропорциональна объему жидкости в порах, то по соотношению интенсивностей I/I_0 в областях I и III можно было бы оценить объемную долю малых и крупных пор в исследуемом полимере.

Удивительно, но в наших экспериментах соотношение объемов малых и больших пор для разных растворителей оказалось разным. Так, по данным плавления диоксана объемная доля малых пор в образце MN-270 (2) составляет 0.3, а по данным плавления бензола – 0.8. Сухой пористый образец MN-270(2) поглощает почти равные количества бензола и диоксана, 1.26 и 1.18 мл/г, очень мало изменяя свой объем, и поэтому трудно объяснить столь сильное изменение пористой структуры жесткой сверхсшитой сетки изменением ее набухания при переходе от бензола к диоксану. По-видимому, при анализе кривых плавления растворителей, заполняющих внутреннее пространство полимера, и определении соотношения объемных долей малых и больших пор материала

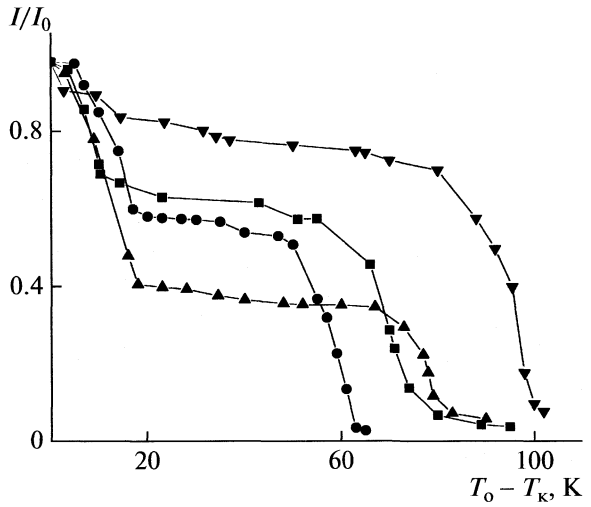


Рис. 1. Зависимости относительной интегральной интенсивности сигналов ЯМР ^{1}Н протонов от депрессии температуры ΔT для воды (*1*), диоксана (*2*), дихлорэтана (*3*) и бензола (*4*), находящихся в порах образца MN-270(2).

следует принимать во внимание как силу взаимодействия молекул растворителя с полимером, так и ситовой эффект, играющий важную роль в заполнении микропор.

Действительно, среди выбранных растворителей бензол характеризуется самым сильным взаимодействием с π-системой ароматического полимера. Этот растворитель способен в большей степени сольватировать и растягивать сверхсшитую полистирольную сетку, нежели диоксан, и тем самым увеличивать долю доступных ему микропор. К тому же, молекулы бензола плоские, и они вполне могут располагаться в узких щелевидных полостях между ароматическими структурами сверхсшитого полистирола. Напротив, крупным и неплоским молекулам диоксана часть самых малых пор должна быть недоступной по стерическим причинам. Поэтому по данным плавления диоксана доля малых пор в образце MN-270(2) должна быть заниженной, а по данным плавления бензола – завышенной. Если судить по кривой плавления бензола, то основная доля объема пор в полимере приходится на малые поры, тогда как анализ кривой плавления диоксана приводит к выводу о превалировании более крупных пор.

Интересно, что анализ кривых плавления дихлорэтана дает промежуточную оценку соотношения малых и больших пор в образце MN-270(2) – примерно равное соотношение их объемов. Дихлорэтан можно рассматривать как растворитель, промежуточный между бензолом и диоксаном как с точки зрения энергии его взаимодействия с полистиролом, так и эффективного размера молекулы. Полимер MN-270(2) поглощает дихлор-

этан в количестве 1.21 мл/г, что также является промежуточной величиной.

Однако общее поглощение полимером бензола всего на 0.08 мл/г превышает количество поглощаемого диоксана. Столь малое различие при большом суммарном объеме пор порядка 1.2 мл/г никак не может объяснить резкого изменения соотношения объемов малых и больших пор – от 0.3 до 0.8 – только за счет заполнения бензолом недоступных диоксану полостей. Какие-то более существенные факторы должны быть привлечены к рассмотрению этого различия. Один из возможных факторов связан с изменением свойств растворителя, другой – с изменением структуры сверхсшитой сетки.

Многие авторы полагают (см. обзор [1]), что молекулы растворителя, непосредственно контактирующие с поверхностью пор, образуют "незамерзающий" слой в порах. Учитывая ажурную микропористую структуру сверхсшитой сетки, ее громадную кажущуюся удельную поверхность, доля молекул растворителя, участвующих в непосредственной сольватации ароматических ядер сетки, должна быть действительно велика. Можно себе представить, что в случае бензола эта доля заметно больше доли молекул диоксана, вступающих в тесный контакт с сеткой полистирола. Более того, можно с уверенностью утверждать, что энергия взаимодействия молекул бензола с ароматическими группами полимера существенно выше энергии сольватации сетки молекулами диоксана, так как для бензола к универсальным дисперсионным взаимодействиям прибавляются еще и специфические π–π-взаимодействия ароматических структур [8].

Молекулы бензола первого сольватационного слоя оказываются более жестко связанными со сверхсшитой сеткой и уже не могут полностью встроиться в кристаллическую структуру растворителя, замерзшего в объеме поры. Эта часть молекул растворителя может проявлять подвижность при более низких температурах, нежели остальная часть растворителя крупной поры. С этих позиций понятно, что доля молекул бензола, приобретающих подвижность уже при низких температурах, должна быть выше, чем в случае размораживания диоксана.

Вторая возможная причина кроется в структурной подвижности сверхсшитой сетки, ее способности претерпевать конформационные перегруппировки, деформироваться и изменять свой объем даже при очень низких температурах [8]. В связи с этим нельзя исключать возможность такого перестроения сетки, при которой полимер под влиянием растворителя набухает с увеличением доли малых пор за счет уменьшения доли более крупных пор, причем суммарный объем бипористого полимера увеличивается незначительно. Бензол, сольватирующий полистирольную сетку энергичнее диоксана, должен вызывать такое перераспределение объема малых и больших пор в большей мере, чем диоксан.

Оба указанных выше фактора действуют симбатно, и выяснение вопроса, какой из них вносит больший вклад, потребует более детального изучения процессов сольватации сверхсшитого полистирола различными растворителями.

Примечательно, что характер плавления столь разных по размеру и силе взаимодействия с полимером таких растворителей как вода и дихлорэтан оказывается сходным в том отношении, что в обоих случаях он указывает на примерно равные объемные доли больших и малых пор в образце MN-270(2). Здесь надо принять во внимание то, что для заполнения пор гидрофобного полимера водой он был предварительно обработан ацетоном. Размеры молекул ацетона и дихлорэтана сопоставимы, как сопоставимы и объемы поглощаемых растворителей. Молекулы воды, вытеснившие ацетон, занимают в гидрофобном полимере тот объем, который предварительно занимал растворитель-предшественник. Хотя малые молекулы воды могут проникать в некоторые дополнительные полости, но в воде сетка в целом должна немного сжиматься. Компенсация этих двух эффектов может объяснить тот факт, что конечное содержание воды в данном жестком бипористом полимере (1.21 мл/г) не уступает равновесному содержанию дихлорэтана.

Таким образом, результаты изучения пористой структуры методом ЯМР ^{1}H-криопорометрии с использованием бензола и диоксана свидетельствуют о том, что и этот метод едва ли может дать однозначный реалистичный ответ на вопрос о пористой структуре сверхсшитого полистирола. Впрочем, структура сверхсшитого полистирола благодаря своей аномально высокой подвижности может в значительной мере перестраиваться в зависимости от контактирующего растворителя и, как минимум, существенно отличаться от структуры сухого материала. Да и сами понятия "пора", "поверхность", "полимерная фаза" для ажурной молекулярно-дисперсной пространственной конструкции должны трактоваться с большими оговорками.

Пористая структура заполненных водой сверхсшитых сорбентов

В подавляющем большинстве случаев сверхсшитые полистирольные сорбенты используются для извлечения разнообразных веществ из водных сред. Поэтому знание состояния сорбента в этой среде особенно важно. Из всех жидких сред вода имеет наименьшее сродство к полистиролу и обладает максимальной энергией когезии. Она должна наиболее компактно занимать поровое пространство сорбента и в минимальной степени изменять свойства молекул, контактирующих с

гидрофобной поверхностью, но сохраняющих связь с жидкой фазой. Количество молекул воды, проникнувших в гидрофобное окружение и не сохранивших водородные связи со своей жидкой фазой, должно быть минимальным (в отличие, например, от молекул бензола). По-видимому, структура сетки, наполненной водой, наиболее близка к пористой структуре сухого материала. Наконец, установлено [4], что увеличение подвижности протонов воды при нагревании замороженного образца, действительно, связано с плавлением льда в его межцепных полостях, так как при тех же температурах происходит и симбатное увеличение механической податливости образца.

Поэтому сравнительный анализ пористой структуры серии образцов методом ЯМР ^{1}H в случае воды наиболее оправдан, даже если рассчитанные этим методом абсолютные величины диаметров пор пока не претендуют на высокую точность.

На рис. 2 представлены зависимости относительной интегральной интенсивности сигнала протонов воды от температуры для набухших в воде сверхсшитых полимеров 0.17/200, 1.4/200, MN-270(1), MN-270(2) и макропористых сорбентов Амберлит ХАД-1600 и ХАД-4.

Сразу обращает на себя внимание различный вид кривых плавления льда в сравниваемых полимерах, свидетельствующий о различном характере их пористой структуры. Более наглядно это различие проявляется после дифференцирования зависимостей, приведенных на рис. 2, по температуре плавления замороженной в порах воды (рис. 3).

В обоих образцах MN-270 замерзшая вода плавится в двух очень узких температурных интервалах 190–210 и 260–270 K (рис. 3а). Первая область говорит о весьма узком распределении малых пор по размерам. В структуре MN-270 имеются также и достаточно крупные поры. Этот факт полностью согласуется с большим объемом пор в сухом сорбенте, равным 0.7–0.8 см^3/г [9]. По нашим наблюдениям в сверхсшитых полимерах, полученных сшиванием гелевых сополимеров стирола с ДВБ, суммарный объем пор не превышает 0.2–0.3 см^3/г. Вероятно, какая-то доля крупных пор имелась в исходном для MN-200 сополимере стирола с ДВБ, подвергаемом интенсивной сшивке. Отметим также, что структура этого промышленного сорбента хорошо воспроизводится от партии к партии.

Оценка размеров пор в максимумах температурных кривых по уравнению (2), полагая K = = 583 Å/K [10], дает значение диаметра малых пор 7.5–8 Å и больших пор 100 и 140 Å. Величина последних представляется вполне разумной.

Напротив, размер малых пор вряд ли является истинным, поскольку применение понятия "фазы" для очень малого числа молекул, помещающихся в такую пору, становится неопределенным. Согласно И.Р. Пригожину, понятие "фазы" неприменимо к наномиру, и многие физико-химические представления в столь малом масштабе требуют уточнения. Подробное обсуждение термодинамических аспектов применения уравнения (1) и (2) приведено в обзоре [1]. В настоящее время оценка размера пор, меньших 10 Å, методом ЯМР ^{1}H-криопорометрии считается некорректной [3].

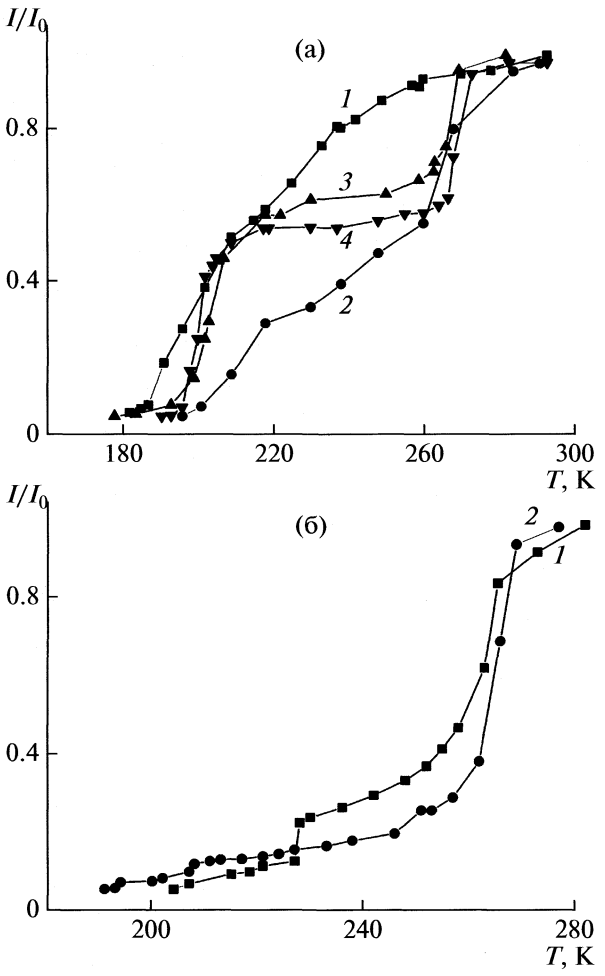


Рис. 2. Зависимости относительной интегральной интенсивности сигналов протонов воды от температуры плавления льда для заполненных водой образцов; а: *1* – 1.4/200, *2* – 0.17/200, *3* – MN-270(1), *4* – MN-270(2); б: *1* – ХАД-4, *2* – ХАД-1600.

Распределение объема пор по температурам плавления в них льда для лабораторных образцов со степенью сшивания 200% неожиданно оказалось достаточно широким, а в случае образца 0.17/200 даже бимодальным (рис. 3б). Поскольку данные полимеры были получены таким же способом, что и многие другие сверхсшитые сетки, для которых узкое распределение пор по разме-

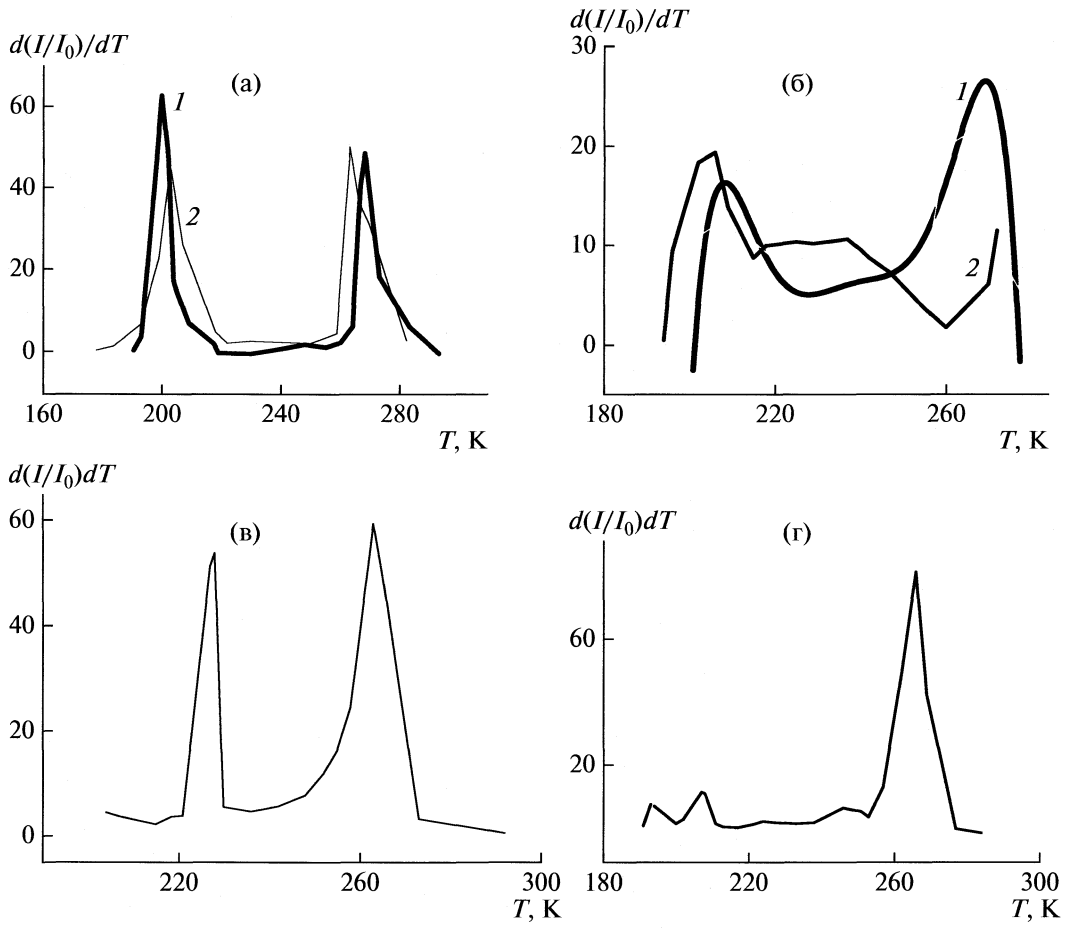


Рис. 3. Распределение объема пор по температуре плавления в них льда; а: *1* – MN-270(1), *2* – MN-270(2), б: *1* – 0.17/200, *2* – 1.4/200, в: ХАД-4, г: ХАД-1600.

рам было надежно доказано многими методами [5], уширение кривых распределения в данном случае могло быть вызвано предварительным удалением значительной растворимой фракции линейного полистирола из исходных сополимеров. Особенно это выражено в сетке на основе сополимера с 0.17% ДВБ, содержавшей самое большое количество линейных цепей. В результате их экстракции в исходной матрице могли появиться полости с малой концентрацией цепей, а в конечной сетке – достаточно крупные полости размером 115–120 Å, в которых лед плавится при температуре, близкой к нулю. Следует также помнить, что приведенные на рис. 3 кривые представляют собой распределение объемов пор в набухших в воде полимерах, а для данных образцов набухание в воде существенно (увеличение объема в 1.3–1.6 раз). Впрочем, вклад широких пор в общий объем пор несопоставимо больше, нежели вклад малых пор, тогда как число больших пор может быть на несколько порядков меньше числа микропор. Поэтому все сверхсшитые полистирольные сетки, изученные в данной работе, являются преимущественно микропористыми с небольшой долей мезопор.

Сорбент ХАД-4 по данным ЯМР ^{1}H-криопорометрии имеет два типа пор (рис. 3в). Диаметр больших пор в максимуме кривой распределения равен примерно 120 Å. Эта величина практически совпадает с диаметром пор 90–100 Å, вычисленным из изотерм адсорбции азота при низкой температуре [11]. Этот образец содержит и немалое количество микропор, что также согласуется с данными по низкотемпертурной сорбции азота. К сожалению, точно определить их размер методом ЯМР не удается. В образце ХАД-1600 большая часть льда плавится при температуре <270 K, соответствующей порам порядка 80 Å. В отличие от ХАД-4, доля малых пор в этом сорбенте пренебрежимо мала. Вероятно, структура этого сорбента является оптимальной как для хорошей сорбции антибиотика цефалоспорина С, так и для последующей регенерации сорбента.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что по интегральным и дифференциальным кривым плавления льда в порах сверх-

сшитых и макропористых полистирольных сеток можно судить о ширине и модальности распределения пор и с достаточной степенью надежности измерить размеры мезопор. К сожалению, метод ЯМР ^{1}H не позволяет дать точную оценку размера малых пор. Однако можно полагать, что в сверхсшитых сетках со степенью сшивания 200% размер малых пор составляет величину порядка 10 Å. В ХАД-4 значительна доля микропор. ХАД-1600 следует относить к мезопористым сорбентам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mitchell J., Webber J.B.W., Strange J.H.* // Phys. Reports. 2008. V. 461. P. 1.
2. *Turov V.V., Leboda R.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1999. V. 79. P. 173.
3. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 323. P. 6.
4. *Пастухов А.В., Бабушкина Т.А., Даванков В.А. и др.* // Докл. РАН. 2006. Т. 411. С. 216.
5. *Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* // React. Funct. Polym. 2006. V. 66. P. 768.
6. *Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* // Ibid. 2002. V. 53. № 2–3. P. 193.
7. *Tsyurupa M.P., Volynskaya A.I., Belchich L.A., Davankov V.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 28. P. 685.
8. *Sychov C.S., Ilyin M.M., Davankov V.A., Sochilina K.O.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1030. P. 17.
9. *Purolite International.* Catalog. 2002.
10. *Alnaimi S.M., Mitchell J., Strange J.H., Webber J.B.W.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 5. P. 2975.
11. *Albright R.L.* // React. Polym. 1986. V. 4. P. 155.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 538–544

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.115:(546.73+546.171.5)

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПУСТОТАХ ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА НА ОСНОВЕ SiO_2

© 2010 г. А. Н. Захаров, А .Ф. Майорова, М. Л. Ковба, М. А. Быков

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

Поступила в редакцию 27.01.2009 г.

Политермическое разложение $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в порах поликристаллического образца синтетического опала на основе SiO_2 изучено методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере гелия и воздуха в статических условиях и потоке. Определены эффективные энергии активации и энтальпии дегидратации немодифицированного фотонного кристалла (23.6 и 41.5 кДж/моль соответственно) и образца, заселенного фазой $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ (77.6 и 49.8 кДж/моль). Установлено, что политермический распад $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в порах кристаллитов в Не и воздухе происходит с образованием наночастиц оксидов кобальта CoO и Co_3O_4 соответственно, обладающих повышенной каталитической активностью в реакции окисления CO молекулярным кислородом. Сделан вывод, что экзотермический эффект в интервале разложения дегидратированного оксалата связан с гетерогенно-каталитическим окислением CO на фазах CoO и Co_3O_4.

Модифицирование фотонных кристаллов на основе SiO_2 – синтетических опалов – ферромагнитными металлами или их оксидами выделилось в последнее время в самостоятельное направление магнитооптической нанотехнологии. Заселение пустот фотонных кристаллитов фазами с магнитным порядком приводит к формированию нанокомпозитов, обладающих ценными магнитооптическими свойствами, которые широко используются в микроэлектронике. В данной работе изучено термическое поведение $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в порах поликристаллического опала на основе SiO_2 с целью получения нанокомпозитов, содержащих включения из оксидов кобальта.

Поликристаллические образцы синтетических опалов, изученные в данной работе, состоят из наносфер на основе SiO_2 с диаметром 250–300 нм, образующих трехслойную плотнейшую упаковку с гранецентрированной элементарной ячейкой. Субструктурные единицы, построенные из поликонденсированных молекул кремнезема, не являются жесткими шарами и представляют собой псевдосферы. В результате эффекта сдавливания сфер суммарный объем пустот в фотонном кристалле меньше, чем в идеализированной модели ГЦК-решетки, в которой на пустоты приходится примерно 25% объема кристаллитов. Однако даже в случае синтетических опалов на основе квазисфер из поликонденсированных молекул SiO_2, поры значительно превышают размеры большинства "молекул-гостей", легко проницаемы из-за отсутствия ситового эффекта и вполне подходят для заселения мезо- и микрофазами.

Для изученных в данной работе образцов максимальный размер "частиц-гостей", локализованных в порах, может достигать 30 нм, что позволяет изучить термическое поведение включений и сравнить его с особенностями термического распада индивидуального $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическое разложение $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ изучали в термоанализаторах STA 409, DSC 204 F1, TG 209 F1 NETZSCH (объем камеры 10 л) при программированном нагревании со скоростью 2; 5 и 10 K/мин в статическом режиме и в потоке (объемная скорость 10 $см^3$/мин). В качестве газовой фазы использовали воздух и гелий, содержащий остаточный кислород (~0.1 Па). Электронные и ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре SPECORD 40M и спектрометре UR-20. Рентгенографические исследования выполняли с помощью фокусирующей камеры монохроматора Guinier FR-552 (излучение $CuK_{\alpha 1}$, монохроматор SiO_2). Для проведения фазового анализа использовали базу данных JCPDS PDF2. Состояние внешней поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM Zeiss).

$Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ синтезировали в порах поликристаллического опала на основе SiO_2 из неводных растворов [1]. В спектре диффузного отражения полученного образца регистрируются полосы при 500 и ~590 нм, проявляющиеся в той же области спектра индивидуального $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$. В

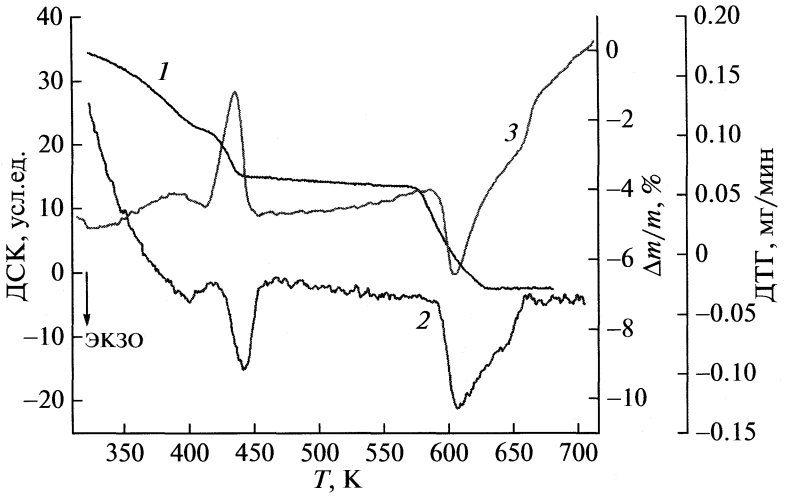


Рис. 1. Кривые ТГ (*1*), ДТГ (*2*) и ДСК (*3*) политермического разложения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в пустотах поликристаллического образца фотонного кристалла на основе SiO_2 в статических условиях в атмосфере He (остаточное парциальное давление O_2 ~0.1 Па) при скорости подъема температуры 5 K/мин.

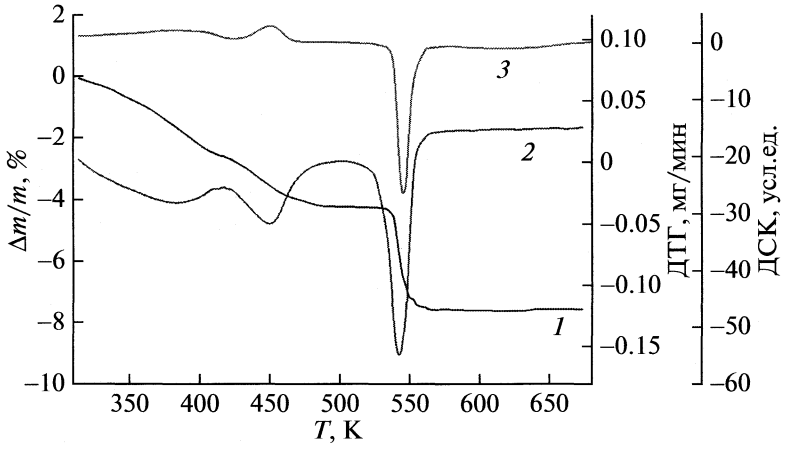


Рис. 2. Политермическое разложение $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в пустотах поликристаллического образца фотонного кристалла на основе SiO_2 в статических условиях в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 5 K/мин: ТГ (*1*), ДТГ (*2*) и ДСК (*3*).

ИК-спектре также видны характерные полосы валентных колебаний C=O карбоксильных групп оксалат-иона (1320, 1370 и 1380 $см^{-1}$), что подтверждает наличие в образце фотонного кристалла гидратированного оксалата кобальта(II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поведение $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании в пустотах фотонного кристалла на основе SiO_2 неизвестно, хотя термические свойства кристаллогидрата оксалата кобальта(II) исследовали в различных условиях неоднократно и достаточно подробно [2–12]. При этом несмотря на большое число публикаций единой точки зрения на механизм термического разложения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ до сих пор не существует.

Дегидратация фотонного кристалла и включений $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$

Термогравиметрические кривые (ТГ), их производные по времени (ДТГ) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные в статических условиях при нагревании в атмосфере гелия и воздуха, поликристаллических образцов синтетического опала, содержащего включения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, приведены соответственно на рис. 1 и 2. При термической обработке фотонного кристалла в низкотемпературной области наблюдается потеря массы за счет стадии де-

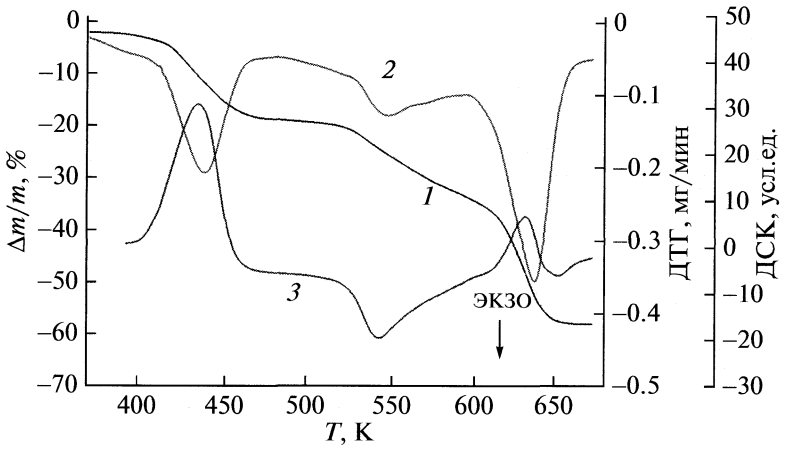


Рис. 3. Кривые ТГ (*1*), ДТГ (*2*) и ДСК (*3*), полученные в статических условиях при термическом разложении $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в атмосфере He (остаточное парциальное давление O_2 ~0.1 Па) при скорости подъема температуры 5 K/мин.

гидратации носителя. Основная масса воды, физически адсорбированной в кристаллитах, десорбируется в интервале 300–415 K до начала распада включений $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$. Наблюдаемая энергия активации десорбции воды (E_d) рассчитана по пику ДТГ, полученному при линейном программировании температуры с постоянной скоростью нагрева β ($T = T_0 + \beta t$). В этом случае для расчета использовали уравнение, справедливое для кинетики первого порядка,

$$\ln\left(\frac{dy/dT}{1-y}\right) = A - \frac{E_d}{RT}, \qquad (1)$$

где $y = \dfrac{\Delta m}{m}$ – относительная потеря массы к моменту t, m – исходная масса воды в образце, Δm – потеря массы образца за счет десорбции физически связанной воды, $A = k_0/\beta$, k_0 – предэкспоненциальный множитель, E_d – эффективная энергия активации десорбции, R – универсальная газовая постоянная.

С другой стороны эффективная энергия активации может быть найдена по данным зависимости температуры максимума десорбции (T_m) от величины скорости нагрева в соответствии с уравнением, полученным Аменомия и Цветанович для неизотермической физической десорбции из пористых адсорбентов [13],

$$2\ln T_m - \ln\beta = \ln\frac{E_d}{k_0 R} + \frac{E_d}{RT_m}. \qquad (2)$$

Значения эффективной энергии активации десорбции воды в атмосфере He, полученные согласно уравнениям (1) и (2) для фотонного кристалла (22.6 ± 0.2 и 23.1 ± 0.2 кДж/моль соответственно), совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Аналогичные величины для образца, содержащего включения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, значительно выше и составляют 77.6 ± 0.9 и 77.4 ± 0.9 кДж/моль соответственно.

Потеря массы в интервале температур 415–455 K обусловлена дегидратацией кристаллогидрата $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, синтезированного в порах фотонных кристаллитов. По величине потери массы на стадии дегидратации кристаллогидрата можно сделать вывод об удалении сразу двух молекул воды, что согласуется с литературными данными [10]. Потеря кристаллогидратной воды наночастицами $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в порах фотонного кристалла характеризуется более высокими величинами тепловых эффектов по сравнению с теплотой дегидратации носителя. Величины теплот Q дегидратации $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в межсферических пустотах фотонных кристаллитов в гелии (92.5 ± 0.2 кДж/моль) и воздухе (92.49 ± ± 0.09 кДж/моль) не зависят от условий разложения и сопоставимы с тепловым эффектом дегидратации индивидуального $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ (92.2 ± 0.4 кДж/моль), рассчитанным по данным ДСК (рис. 3).

С другой стороны, эффективная энергия активации дегидратации оксалата кобальта в порах фотонного кристалла, вычисленная по температурной зависимости степени превращения в соответствии с уравнением Аврами–Ерофеева, значительно меньше, чем $E_{набл}$, найденная для индивидуального $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в гелии (таблица). Подобное явление часто наблюдается при разложении веществ в порах носителей, например, в цеолитах, где они подвержены дестабилизирующему влиянию силового поля адсорбента [14].

Характеристики образцов синтетического опала на основе SiO_2, содержащего в межсферических пустотах $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, и термическое поведение при линейно программированном нагреве со скоростью подъема температуры 5 К/мин

Состав фаз		Масса, мг		θ, %		ΔT, К	$(\Delta m/m) \times 100$, %		Δ_2/Δ_1		Q, Дж/г	$E_{набл}$, кДж/моль
A	B	m_0	m_1	ТГ	ДСК		опыт	расчет	опыт	расчет		
II	He	24.1	1.61	7.62	7.92	300–415	2.60	–	2.05	2.00	31.2	–
						415–455	1.44	1.47			39.9	176
						590–658	2.95	2.93			–	–
II	воздух	22.1	1.81	8.18	8.22	300–425	2.63	–	1.98	1.85	32.5	–
						431–475	1.63	1.62			41.4	197
						535–545	2.89	2.98[в]			–	–
I	He	7.0	7.0	100	100	300–470	18.86	19.63[а]	2.02	2.00	503.9	234
						510–650	59.55	59.08[б]			–	–
	воздух	7.3	7.3	100	100	300–478	18.23	19.63[а]	1.73	1.85	–	–
						535–543	51.29	56.13[в]			–	–

Обозначения: A и B – твердая и газообразная фаза соответственно, m_1 – масса $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в навеске образца с массой m_0, θ – массовая доля $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$), $\Delta m/m_0$ – относительная потеря массы при термическом распаде оксалата кобальта (I) и образца фотонного кристалла (II), содержащего $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$; Δ_1 и Δ_2 – относительная потеря массы на стадиях дегидратации $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ и термического распада $Co(COO)_2$ соответственно. Для I (воздух) скорость нагрева 10 К/мин;

а) $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O = Co(COO)_2 + 2H_2O$

б) $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O = CoO + CO + CO_2 + 2H_2O$

в) $3Co(COO)_2 \cdot 2H_2O + 2O_2 = Co_3O_4 + 6CO_2 + 6H_2O$.

Пиролиз $Co(COO)_2$ в фотонном кристалле

Известно, что механизм разложения оксалатов зависит от природы катиона и степени окисления металла [15]. Принципиальное значение имеет также состав газовой фазы, который предопределяет химическую форму продукта разложения [16, 17]. Кроме того, кинетика топохимических реакций зависит от степени превращения и целого ряда факторов (в том числе каталитических), связанных со строением разлагающейся и возникающей фаз, от размеров, формы и физико-химических свойств частиц, например, теплопроводности, пористости, способности к спеканию и т.п. Учет всевозможных факторов чрезвычайно сложная задача, поэтому в данной работе в целях упрощения приняты во внимание только некоторые из них.

Разложение $Co(COO)_2$ в гелии. Согласно приведенным данным (рис.1 и 3) характер распада наночастиц $Co(COO)_2$ в порах фотонного кристалла на основе SiO_2 при нагревании в атмосфере гелия отличается от термического поведения индивидуального дегидратированного оксалата кобальта(II). Особенно наглядно различие проявляется на кривых ДСК, на которых при пиролизе индивидуального $Co(COO)_2$ появляются разделенные во времени экзотермический ($T = 510$ К) и эндотермический ($T = 615$ К) тепловые эффекты. Распад наночастиц $Co(COO)_2$ на подложке SiO_2 начинается при температуре 590 К. В этот момент появляется экзотермический пик, однако в отличие от распада индивидуального $Co(COO)_2$ эндотермический эффект в области более высоких температур проявляется только в виде перегиба ($T = 660$ К), что более заметно на ходе кривой ДТГ. Таким образом, экзотермический и эндотермический эффекты при температурах распада наночастиц $Co(COO)_2$ в порах фотонного кристалла не разделены и накладываются друг на друга.

Относительная потеря массы при термическом разложении наночастиц $Co(COO)_2$ в порах фотонного кристалла не согласуется с предположением об образовании металлического Co в атмосфере He в статических условиях. В присутствии следов кислорода в гелии фаза металлического кобальта не образуется даже в качестве интермедиата, что было установлено нами методом РФА закаленного образца и подтверждается термодинамическими исследованиями в других работах [18].

В результате пиролиза наночастиц дегидратированного оксалата кобальта(II) в атмосфере He образуется CoO, обнаруженный рентгенофазовым анализом

$$Co(COO)_2 = CoO + CO + CO_2. \quad (3)$$

Потеря массы индивидуального $Co(COO)_2$ (рис. 3) при нагревании в интервале 510–650 К в пределах ошибки хорошо согласуется с теорети-

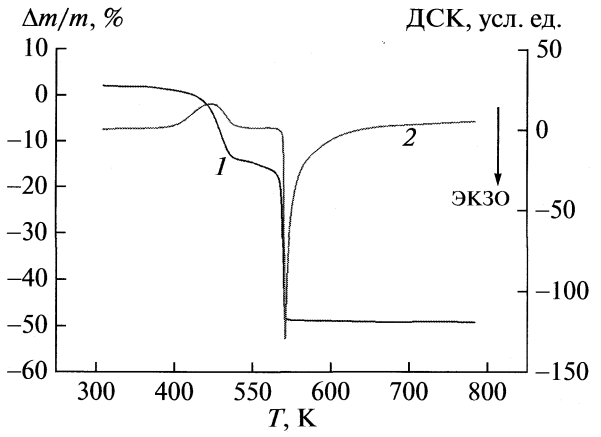


Рис. 4. Термограммы политермического разложения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 10 К/мин: ТГ (*1*), ДСК(*2*).

ческой величиной (таблица), рассчитанной по уравнению (3). При дальнейшем прокаливании в гелии масса образца незначительно увеличивается за счет окисления CoO остаточным O_2 с образованием более устойчивой в этих условиях фазы Co_3O_4 [18] в соответствии с уравнением

$$6CoO + O_2 = 2Co_3O_4, \qquad (4)$$

что также подтверждается данными РФА.

Согласно рентгенофазовому анализу силикатов кобальта(II) в изученном диапазоне температур не обнаружено. Вместе с тем, результаты, полученные методом ДСК, свидетельствуют о том, что экзотермический эффект, появляющийся сразу после начала потери массы образцом, обусловлен окислением CO остаточным кислородом

$$2CO + O_2 = 2CO_2, \qquad (5)$$

что возможно только при распаде $Co(COO)_2$ по уравнению (3).

Окисление CO кислородом в присутствии оксидов *d*-металлов, в том числе оксидов кобальта, – хорошо известный факт [19, 20]. Оксиды кобальта широко используют как гетерогенные катализаторы окисления CO, поэтому реакцию (5) можно считать наиболее вероятным в данных условиях экзотермическим процессом. Таким образом, в высокотемпературном интервале одновременно с распадом дегидратированного оксалата кобальта(II) происходит экзотермический процесс гетерогенно-каталитического окисления CO остаточным кислородом на возникающей фазе CoO.

При разложении индивидуального оксалата кобальта(II) в атмосфере He (рис. 3) в области температур, в которой регистрируется экзотермический эффект, скорость реакции увеличивается, и на кривой ТГ появляется излом, соответствующий резкому изменению потери массы. Поскольку это явление имеет место только в статических условиях и не наблюдается в потоке, можно предположить, что оно вызвано локальным перегревом образца за счет тепла, выделяющегося в результате каталитического окисления CO (5) остаточным кислородом, что приводит к ускорению распада $Co(COO)_2$. В условиях дефицита молекулярного кислорода в газовой фазе окисление CO заканчивается до завершения реакции (3). С этого момента на кривой ДСК появляется эндотермический пик, который обусловлен тем же процессом потери массы (3), но уже протекающим в программированном режиме подъема температуры, не осложненном экзотермическим эффектом каталитического окисления CO. Область "зажигания", соответствующая окислению CO, наблюдается в ограниченном интервале, что может быть связано с переходом реакции (5) в диффузионный режим. Не исключено также, что с увеличением температуры возрастает скорость десорбции оксида углерода(II) и уменьшается время контакта с каталитически активной поверхностью.

Сравнение кривых ДСК при пиролизе наночастиц $Co(COO)_2$ в порах носителя и индивидуального $Co(COO)_2$ подтверждает предположение о гетергенно-каталитической природе экзотермического теплового эффекта. В статических условиях выход на диффузионный режим окисления CO в связи с дефицитом O_2 в первом случае происходит при больших степенях превращения, что приводит к практически полному поглощению экзотермическим тепловым эффектом эндотермического пика, проявляющегося только в форме перегиба на кривой ДСК. При разложении индивидуального образца оксалата кобальта(II) дефицит O_2 проявляется раньше, при этом экзотермический и эндотермический пики разделены по температурной шкале.

Кроме того, в условиях дефицита O_2 исчезновение экзотермического и появление эндотермического эффекта при распаде индивидуального $Co(COO)_2$ до завершения реакции (3) исключает восстановление CoO оксидом углерода(II), выделение которого продолжается, в то время как из-за дефицита O_2 реакция (5) останавливается, и на кривой регистрируется только эндотермический тепловой эффект.

Таким образом, согласно приведенным данным экзотермический эффект, наблюдаемый в области распада дегидратированного оксалата кобальта(II) в порах фотонного кристалла в атмосфере гелия, характеризует суммарный процесс с разными по знаку тепловыми эффектами.

Разложение $Co(COO)_2$ в воздухе. При проведении реакции в воздухе (рис. 2 и 4) наблюдаются качественные изменения в характере кривых ДСК, полученных при разложении наночастиц $Co(COO)_2$ в порах фотонного кристалла и индивидуальной фазы $Co(COO)_2$. Так, в обоих случаях на кривых ДСК вообще отсутствует эндотермический пик,

связанный с распадом дегидратированного оксалата кобальта(II), тогда как экзотермический эффект значительно возрастает, и максимум выделения тепла смещается в низкотемпературную область. Полученные данные, по-видимому, не противоречат предположению о том, что в обоих случаях пиролиз $Co(COO)_2$ в воздухе также связан с образованием CO, по крайней мере при небольших степенях превращения, и его последующим гетерогенно-каталитическим окислением кислородом.

Разложение наночастиц дегидратированного оксалата кобальта(II) в порах фотонного кристалла в избытке O_2 происходит в более узком температурном интервале (таблица) по сравнению с пиролизом в атмосфере He. Так же в пределах нескольких градусов разлагается в этих условиях индивидуальный $Co(COO)_2$, что подтверждает вывод об ускорении реакции (3) в результате "сверхпрограммированного" перегрева образца за счет экзотермического теплового эффекта гетерогенно-каталитического окисления CO.

При нагревании в воздухе относительная потеря массы образца фотонного кристалла, содержащего $Co(COO)_2$ (таблица), удовлетворительно согласуется с уравнением

$$3Co(COO)_2 + 2O_2 = Co_3O_4 + 6CO_2. \qquad (6)$$

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в атмосфере воздуха экзотермический эффект реакции (5), который практически полностью покрывает область потери массы, обусловленной суммарной реакцией (6), маскирует эндотермический эффект разложения дегидратированного оксалата кобальта(II). Отношение величин потери массы, соответствующих стадиям пиролиза (Δ_2) и дегидратации (Δ_1), для закрепленного на фотонном кристалле $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ (таблица) также согласуется с предполагаемым механизмом.

Поведение индивидуального $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, а также наночастиц оксалата кобальта в порах фотонных кристаллитов при наревании в гелии и воздухе подтверждает влияние экзотермического эффекта реакции каталитического окисления CO на скорость разложения дегидратированного оксалата кобальта(II). В атмосфере воздуха разложение дегидратированного оксалата происходит с очень большой скоростью, обусловленной отсутствием эффективного теплоотвода в статической системе, что приводит к сверхпрограммированному перегреву образца, тогда как в гелии разложение $Co(COO)_2$ наблюдается в более широком интервале температур (таблица).

Интересно, что в аналогичных условиях распад $Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в порах фотонного кристалла на основе SiO_2 не сопровождается экзотермическими тепловыми эффектами не только в атмосфере гелия, но даже при прокаливании образцов

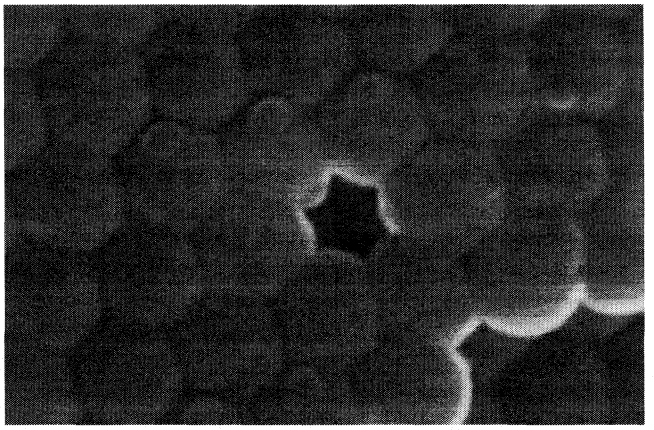


Рис. 5. Микрофотография фрагмента внешней поверхности поликристаллического образца фотонного кристалла на основе SiO_2 после термического разложения в воздухе оксалата кобальта(II), синтезированного в пустотах кристаллитов.

в воздухе [21]. В этом отношении каталитическое поведение наночастиц оксидов кобальта, локализованных в межсферических пустотах и на внешней поверхности фотонного кристалла, существенно отличается от свойств наночастиц оксидов железа, хотя в литературе хорошо известны примеры, когда оксиды также проявляли высокую каталитическую активность в окислении CO молекулярным кислородом [20].

На рис. 5 приведена микрофотография типичного участка внешней поверхности поликристаллического образца синтетического опала после термического разложения $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$ в воздухе. На подложке псевдосфер из поликонденсированных молекул SiO_2 видны фрагменты частиц оксидов кобальта (40–50 нм), которые локализованы на внешней поверхности вблизи межсферических пустот.

Наночастицы оксидов кобальта в порах и на внешней поверхности фотонных кристаллитов обладают повышенной чувствительностью по отношению к окислению CO, что обусловлено их оптимальными размерами и топологическими особенностями. Однако в рамках данного исследования невозможно сделать однозначного вывода о каталитической активности всех частиц оксида кобальта, основная масса которых, судя по величине относительного содержания в образце (таблица), заселяет главным образом внутренние межсферические пустоты кристаллитов. С другой стороны, каталитическая активность оксида кобальта, полученного при прокаливании на воздухе индивидуального $Co(COO)_2 \cdot 2H_2O$, в реакции окисления CO меньше (рис. 4), что может быть связано не только с размерами частиц, но и отсутствием влияния носителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ № 2296100 Бюлл. изобр. 27.03.2007. № 3.
2. *Broadbent D., Dollimore D., Dollimore J.* // J. Chem. Soc. 1966. № 11. P. 1491.
3. *Macklen E.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 1229.
4. *Dollimore D.* // J. Therm. Anal. 1977. V. 11. P. 185.
5. *Macklen E.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 2689.
6. *Dollimore D., Heal G.R., Krupay R.W.* // Thermochim. Acta. 1978. V. 24. P. 393.
7. *Mu J., Perlmutter D.D.* // Ibid. 1981. V. 49. P. 207.
8. *Dollimore D.* // Ibid. 1987. V. 117. P. 331.
9. *Шаров В.А., Жиляев В.А., Никоненко Е.А., Ждановских Т.М.* // Координац. химия. 1980. Т. 6. № 3. С. 431.
10. *Malecka B., Drozdz-Ciesla E., Malecki A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2002. Vol. 68. № 3. P. 819.
11. *Maciejewski M., Ingier-Stocka E., Emmerich W.-D., Baiker A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 60. № 3. P. 735.
12. *Ingier-Stocka E., Rycerz L.* // J. Therm. Anal. Calorim.1999. V. 56. № 2. P. 547.
13. *Cvetanović R.J., Amenomiya Y.* // Catal. Revs. 1972. V. 6. P. 21.
14. *Захаров А.Н., Ванегас К.Х., Романовский Б.В.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 5. С. 1244.
15. *Корниенко В.П.* // Укр. хим. журн. 1957. Т. 23. № 2. С. 159.
16. *Garn P.D., Kessler J.E.* // Analyt. Chem. 1961. V. 33. № 6. P. 952.
17. *Garn P.D., Kessler J.E.* // Ibid. 1960. V. 32. № 6. P. 1563.
18. *Ming Chen, Bengt Hallstedt, Gauckler L.J.* // J. Phase Equil. 2003. V. 24. № 3. P. 212.
19. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
20. *Dixon J.M., Longfield J.E.* / Catalysis. V. 7. Reinhold ed., N.Y. 1960.
21. *Майорова А.Ф., Захаров А.Н., Перов Н.С.* / XVIth Int. Conf. Chem. Thermodynamics in Russia (RCCT 2007, July 1–6, Suzdal) Abstr. V. II. P. 415–446.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 545–549

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.16.182

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, ХРОМА И ИХ СМЕСЕЙ

© 2010 г. А. П. Ильин, Л. О. Толбанова, С. В. Матренин

Томский политехнический университет
E-mail: ilyin@tpu.ru

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.

Экспериментально установлено, что после смешения нанопорошков и грубодисперсных порошков с нанопорошками температура начала окисления смесей не определяется температурой начала окисления термически менее устойчивого компонента, а принимает новое постоянное значение – возрастает или уменьшается. Такая закономерность объясняется взаимным влиянием двойных электрических слоев, сформированных за счет окислительно-восстановительных процессов в поверхностных и приповерхностных слоях частиц смешиваемых порошков.

Ранее предполагалось, что устойчивость порошков металлов снижается при повышении их дисперсности [1]. Действительно, такая закономерность наблюдается, например, для порошков алюминия при переходе от грубодисперсного (АСД-1, 100 мкм) к микронному (АСД-6, 1–3 мкм). Для нанопорошков (НП) алюминия с диаметром частиц в диапазоне от 50 до 200 нм температура начала окисления не зависит от дисперсности, что объясняется особенностью структуры оксидно-гидроксидной оболочки [2]. Несмотря на уменьшение ее толщины, она препятствует протеканию окисления за счет электрического потенциала, который постоянен в этом диапазоне диаметра. Процесс начала окисления НП алюминия при нагревании носит пороговый характер и протекает в режиме теплового взрыва [2]. К настоящему времени механизм начала окисления наночастиц металлов и его перехода в тепловой взрыв изучен не достаточно [3], чтобы обосновать реально протекающие процессы при нагревании нанопорошков в воздухе.

Цель настоящей работы – изучение термической устойчивости нанопорошка алюминия и его смесей с порошком хрома, нанопорошками Mo и W.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики порошков и методики исследования

Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде газообразного аргона [4]. НП алюминия представляет собой частицы диаметром 100 нм, но присутствуют и частицы большего диаметра – ~200 нм. Вместе с тем присутствует много частиц и меньшего диаметра – 50–60 нм. Форма частиц близка к сферической, имеются отдельные агломераты частиц, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) ~12 $м^2/г$.

При нагревании в воздухе согласно дифференциально-термическому анализу (ДТА) (рис. 1) НП алюминия проявляет высокую активность по сравнению с другими, используемыми в данной работе порошками. По ТГ (рис. 1) заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~3 мас. %). Затем происходят резкое увеличение скорости роста массы (ТГ) и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер (ДТА).

Порошок хрома. В работе использован порошок хрома марки ПХ1С, полученный методом распыления расплава хрома в среде аргона при атмосферном давлении. Размер частиц порошка не превышает 40 мкм. Содержание элементного хрома в порошке составляет 99.4%. Температура начала окисления порошка хрома превышает 450°С. Процесс окисления порошка хрома протекает медленно: скорость окисления составляет $8 \cdot 10^{-3}$ мас. %/с.

Исходный нанопорошок молибдена был получен также с помощью электрического взрыва молибденового проводника в среде газообразного аргона. НП молибдена состоит из частиц неправильной формы, которые образовались путем частичного (неполного) спекания более мелких сферических частиц. Фрагменты спеков имеют размер от 50 до 400 нм. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляет 5.4 $м^2/г$.

По данным РФА, НП молибдена состоит из одной фазы – альфа-молибдена (α-Mo). Оксидная оболочка на частицах исследуемых НП составляет от 2 до 10 нм, и на частицах молибдена ее толщина не превышает 4 нм. В то же время в условиях электрического взрыва и при пассивирова-

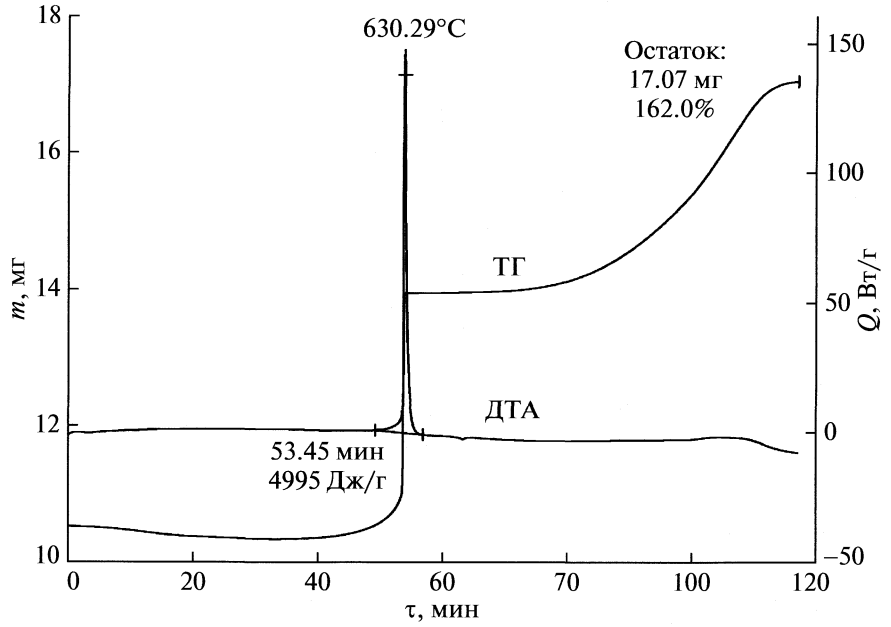


Рис. 1. Термограмма исходного НП алюминия; m – масса, Q – тепловой поток.

нии, возможно, произошло частичное спекание наночастиц, но и в таком состоянии НП характеризуются высокой дисперсностью ($S_{уд}$ = 5–6 м^2/г) и высокой реакционной способностью (табл. 1).

Таблица 1. Состав исследуемых смесей НП алюминия с порошком Me (Me = Cr, Mo,W) и параметры их химической активности

№	Al, мас. %	$T_{н.о.}$, °C	α, %	V_{max}, мас.%/с	ΔH, Дж/г
1	100	450	63.8	0.130	4995
		Me = Cr			
2	90.9	544	62.8	0.090	3073
3	83.3	521	59.9	0.090	3027
4	71.4	556	51.4	0.050	2696
5	0	450	28.9	0.008	–
		Me = Mo			
6	90.9	400	52.5	0.130	4265
7	83.3	380	42.8	0.080	4612
8	71.4	370	20.3	0.020	4020
9	0	350	42.3	0.007	3299
		Me = W			
10	90.9	380	50.3	0.10	5794
11	83.3	380	58.5	0.41	6993
12	71.4	380	56.2	0.05	6593
13	0	320	24.1	0.03	3197

При нагревании НП молибдена (рис. 2) процесс его окисления протекает в две стадии с максимумами при 441 и 517°C, что сопровождается увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – более крупных. Необходимо также отметить, что вероятность образования MoO_2 при повышенных температурах мала: оксид молибдена (IV) практически мгновенно окисляется до MoO_3 и его можно получить только в восстановительной среде [5].

При дальнейшем нагревании, начиная с 784°C, наблюдаются эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанные с возгонкой оксида молибдена (VI). На термограмме НП молибдена при ~300°C наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре наночастиц, что для НП молибдена обнаружено впервые в работе [6].

Исходный нанопорошок вольфрама как и НП алюминия, получали с помощью электрического взрыва вольфрамового проводника в среде газообразного аргона [4]. НП вольфрама состоял из сферических частиц диаметром 100 нм, имелись отдельные агломераты частиц, которые частично спечены. Площадь удельной поверхности (по

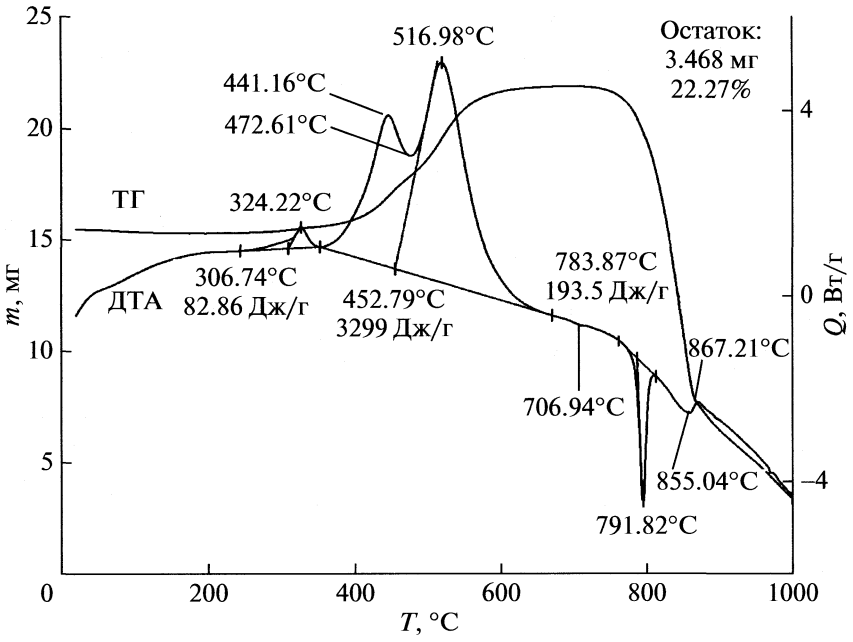


Рис. 2. Термограмма исходного НП молибдена (атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 К/мин).

БЭТ) ~3.2 м^2/г. Основной фазой НП вольфрама, согласно РФА, является α-W, а во фракции мелких частиц присутствовал β-W [6].

Смеси порошков. Смеси приготавливали путем смешения порошков в сухом виде по методике, применяемой для получения пиротехнических смесей [1]. Чувствительность НП алюминия и его смесей к трению, удару и электрической искре не изучена. Смеси растирали на кальке пробкой, обернутой также в кальку. Для разрушения возможных агломератов смесь многократно пропускали через сито с размером ячеек 40 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома. Исследуемые смеси (табл. 1) подвергались термическому анализу, на основе которого были определены четыре параметра химической активности [7], необходимые для оценки устойчивости к окислению и химическому взаимодействию компонентов. Добавка порошка хрома снижает все параметры химической активности НП алюминия. Согласно термическому анализу исходных порошков НП алюминия и хрома и их смесей были проведены соответствующие расчеты. В табл. 1 приведены их параметры химической активности. Добавка порошка хрома повышает температуру начала окисления ($T_{н.о}$) смесей, несмотря на равные $T_{н.о}$ (450°C) исходных НП алюминия и порошка хрома. С увеличением содержания порошка хрома степень окисленности (α) и максимальная скорость окисления смесей (V_{max}) понижаются. Удельный тепловой эффект для смесей меньше, чем для НП алюминия.

Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и молибдена (табл. 1), необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов, были определены также по данным термического анализа. При содержании НП молибдена в смеси менее 30 мас. % термограмма имеет вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдается один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождающийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63.8% соответственно для НП алюминия).

На основе данных термического анализа и расчетов были определены параметры химической активности исследуемых смесей (табл. 1). Пара-

Таблица 2. Отклонение температуры начала окисления исследуемых смесей НП Al–Me от температуры начала окисления НП алюминия (ΔT, K)

Me, мас. %	Cr	Mo	W
9.1	84	−50	−20
16.7	71	−70	−20
28.6	106	−80	−20
100.0	0	−100	−80

метры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления (V_{max}, мас. %/с) уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1200°С степень окисленности (α, %) смесей НП ниже, чем НП алюминия без добавок и минимальна (20.3%) для образца 7. Что касается величины удельного теплового эффекта (ΔH, Дж/г), то для смесей он меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом ΔH с увеличением содержания добавки НП молибдена уменьшается. Если для смесей НП алюминия с порошком хрома температура начала окисления выше, чем отдельных компонентов, то с увеличением содержания НП молибдена в смеси температура начала окисления снижается от 450°С (НП алюминия) до 370°С (НП молибдена).

Параметры химической активности смесей нанопорошков алюминия и вольфрама. Исследуемые смеси НП алюминия и вольфрама (табл. 1) также подвергались термическому анализу, на основе которого также были определены четыре параметра химической активности, необходимые для оценки устойчивости к окислению и химическому взаимодействию компонентов. Согласно ДТА исходных порошков и их смесей и расчетам, получены параметры активности, которые приведены в табл. 1. Температура начала окисления ($T_{н.о}$) НП алюминия составляла 450°С, а НП вольфрама – 320°С. С ростом содержания НП вольфрама в смесях $T_{н.о}$ не изменялась (табл. 1). Для смеси НП вольфрама и алюминия, содержащей 16.7 мас. % НП вольфрама три параметра активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. При нагревании в воздухе вначале окисление НП протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим теплового взрыва.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уменьшение размеров частиц металлов приводит к появлению новых свойств: в отличие от грубодисперсных порошков частицы исследуемых нанопорошков покрыты очень тонкой защитной оксидно-гидроксидной пленкой. Ее толщина, согласно ранее проведенным расчетам [8], составляет 2–10 нм, позже [3] прямые измерения толщины защитной пленки (просвечивающий электронный микроскоп) подтвердили расчетные данные. В то же время толщина защитной пленки на поверхности металлов в массивном состоянии и на частицах грубодисперсных порошков превышает толщину на наночастицах в несколько раз. Если бы устойчивость наночастиц определялась скоростью диффузии окислителя через оксидно-гидроксидный слой, то толщина защитной пленки была бы одинакова для частиц любого диаметра. Анализ данных [9] позволил предположить, что формирование оксидно-гидроксидной оболочки на наночастицах металлов происходит за счет окислительно-восстановительных процессов с образованием двойного электрического слоя [10]. Окисление металлов при низких температурах (<400–500°С) происходит сначала кислородом воздуха – несколько монослоев, а затем вследствие невозможности диффузии даже атомарного кислорода преобладающим окислителем становится вода (H^+). С помощью хроматографического анализа продуктов десорбции при нагревании нанопорошков алюминия, полученных в среде аргона, было установлено, что они содержат ~1 мас. % водорода.

Нанопорошки, полученные в условиях электрического взрыва проводников, имеют широкое распределение частиц по диаметру, превышающее порядок [4]. В то же время при увеличении дисперсности в сериях нанопорошков алюминия ($S_{уд}$ от 6.7 до 10.8 $м^2/г$) и меди ($S_{уд}$ от 3.7 до 10.2 $м^2/г$) температура начала их окисления практически не изменяется и составляет 540 и 165°С соответственно. Кроме того, при уменьшении диаметра наночастиц уменьшается толщина защитной оксидно-гидроксидной оболочки. Достигнув диаметра 30–50 нм, наночастицы уже не имеют достаточного количества вещества, чтобы сформировалась устойчивая зарядовая структура. Для таких наночастиц кривизна поверхности столь высока, что атомы на их поверхности по амплитуде колебаний приближаются к жидкоподобному состоянию: частицы спекаются уже при комнатной температуре или ниже.

Таким образом, в отличие от микронных порошков при смешении как нанопорошков металлов, так и нанопорошков с грубодисперсными порошками изменяется их реакционная способность: температура начала окисления может возрасти, остаться неизменной, либо уменьшиться. Такой эффект экспериментально обнаружен впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда "Глобальная энергия", проект № МГ-2008/04/2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др.* Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972. 298 с.
2. *Ильин А.П., Громов А.А.* Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2002. 154 с.
3. *Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др.* Горение нанопорошков металлов. Томск: Дельтаплан, 2008. 382 с.

4. *Назаренко О.Б.* Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2005. 148 с.
5. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1971. 871 с.
6. *Толбанова Л.О.* Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2007. 175 с.
7. *Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А.* // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 58.
8. *Проскуровская Л.Т.* Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1992. 164 с.
9. *Хауфе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. II. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 275 с.
10. *Ильин А.П.* // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 4. С. 93.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 550–554

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.544.5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ ФЕНОЛОВ НА МИКРОДИСПЕРСНОМ СПЕКЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЮЕНТАХ

© 2010 г. О. Н. Федянина, П. Н. Нестеренко

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

Поступила в редакцию 15.07.2009 г.

Изучены зависимости удерживания фенолов на микродисперсном спеке детонационных наноалмазов (МСДН). Показано, что при высоких содержаниях ацетонитрила и метанола в водно-органических элюентах удерживание изученных соединений на МСДН осуществляется по механизму нормально-фазовой жидкостной хроматографии за счет гидрофильных взаимодействий различной природы. Найдено, что удерживание фенолов обратно пропорционально кислотности фенольных групп и может быть использовано для их селективного разделения.

Поиск новых селективных и эффективных адсорбентов остается одной из наиболее важных задач в современной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Сочетание уникальных физико-химических свойств алмаза, таких как высокая гидролитическая и механическая устойчивость, термостабильность, отсутствие набухания в органических растворителях, а также возможность химического модифицирования поверхности делают алмаз и алмазоподобные материалы перспективными адсорбентами для использования в ВЭЖХ. Особое внимание хроматографистов привлекают микродисперсные спеки детонационных наноалмазов (МСДН), представляющие собой мезопористый адсорбент с высокоразвитой полярной поверхностью. Ранее была показана перспективность использования детонационных наноалмазов и МСДН в качестве неподвижной фазы для адсорбционной ВЭЖХ [1], ионной хроматографии [2] и газо-адсорбционной хроматографии [3].

Согласно современным представлениям детонацинный наноалмаз не является чисто углеродным материалом, а его частицы состоят из алмазного ядра, внешней углеродной оболочки и слоя функциональных групп [4]. Благодаря наличию различных полярных функциональных групп на поверхности наноалмазов МСДН может быть использован в жидкостной хроматографии гидрофильных взаимодействий (ЖХГВ). В этом варианте ВЭЖХ [5] используют полярные адсорбенты и водно-органические элюенты с высоким содержанием органического растворителя (70–95 об. %), обычно, метанола или ацетонитрила. ЖХГВ представляет вариант нормально-фазовой ВЭЖХ с более полярными элюентами, чем обычно используемые элюенты на основе алканов. Основным преимуществом ЖХГВ является высокая селективность разделения полярных соединений, плохо растворимых в неполярных элюентах.

Целью настоящего исследования явилось изучение закономерностей удерживания фенолов на МСДН в варианте ЖХГВ, а также их сравнение с аналогичными зависимостями, полученными для пористого графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали жидкостной хроматограф 2695 со спектрофотометрическим детектором 2487 (Waters, Milford, USA). Управление системой и сбор данных осуществляли с помощью программного обеспечения Millennium^{32}, версия 3.05.01 (Waters, Milford, USA). Аналитические колонки размером 150 × 4.0 мм и 100 × 4.6 мм из нержавеющей стали заполнены частицами МСДН (ООО "Алит", Киев, Украина). Перед заполнением колонки частицы МСДН дополнительно фракционировали по размеру. Конечная фракция состояла из частиц диаметром 3.5–4.5 мкм с удельной поверхностью 191 м^2/г и средним диаметром пор 3 нм. Для сравнения использовали колонку Hypercarb 100 × 4.0 мм (Shandon, Runcorn, UK), заполненную пористым графитом с диаметром частиц сорбента 5 мкм. Для приготовления элюентов использовали хроматографически чистый ацетонитрил (VWR International Ltd, Poole, UK), метанол (Merck, Darmstadt, Germany) и деионизованную воду Milli-Q (Millipore, Milford, USA). В качестве модельных веществ использовали 3 мг/мл растворы фенолов (табл. 1) в метаноле. Мертвое время хроматографических колонок с МСДН определяли по удерживанию толуола в элюенте ацетонитрил–вода (80 : 20).

Таблица 1. Свойства изученных фенолов [6, 7] и сравнительные данные по их удерживанию на МСДН и пористом графите

Соединение	pK_a	lg P	МСДН		ПГ
			$k_{90\%CH_3OH}$	$k_{90\%CH_3CN}$	$k_{90\%CH_3OH}$
2,4-Динитрофенол	4.09	1.67			34.50
Пентахлорфенол	4.74	5.12		87.88	34.09
2,4,6-Трихлорофенол	6.23	3.69		45.26	12.30
2,6-Дихлорофенол	6.79	2.75		38.44	3.09
2-Нитрофенол	7.23	1.79		12.54	2.27
2,5-Дихлорофенол	7.51	3.06	117.09	19.79	3.79
2,4-Дихлорофенол	7.89	3.06	51.13	9.67	3.72
Этиловый эфир 4-оксибензойной кислоты	8.34	2.47		6.01	
3-Нитрофенол	8.36	2.00	27.31	7.07	2.61
2-Хлорофенол	8.56	2.15	13.51	3.25	0.95
4-Бромофенол	9.17	2.59	8.37	3.70	1.53
4-Хлорофенол	9.41	2.39	5.82	1.93	1.10
2-Метоксифенол	9.98	1.32	3.12	2.09	0.83
Фенол	9.99	1.46	2.61	1.04	0.30
4-Метоксифенол	10.10	1.58	3.66	1.42	0.91
4-Метилфенол	10.26	1.94	2.44	0.86	0.76
2,4-Диметилфенол	10.60	2.30	2.08	1.05	1.76
2-*трет*-Бутил–4-Метилфенол	11.72	3.97	0.67	0.09	0.57
Метиловый эфир 4-оксибензойной кислоты	–	1.96		9.21	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм удерживания полярных веществ в адсорбционной жидкостной хроматографии определяется соотношением полярностей сорбента и элюента, а также наличием функциональных групп, способных к дополнительным взаимодействиям. Так, в случае ВЭЖХ пептидов на октадецилсиликагеле при низких содержаниях органического растворителя в подвижной фазе (ПФ) доминируют гидрофобные взаимодействия, тогда как при высоких содержаниях органического растворителя заметно повышается роль гидрофильных взаимодействий (электростатические, образование водородных связей и др). При этом увеличение содержания органического растворителя в ПФ от 0 до 70–80% приводит к снижению времен удерживания сорбатов, а дальнейшее увеличение доли органического растворителя существенно увеличивает удерживание полярных сорбатов [8]. Соответственно, зависимость удерживания сорбатов от содержания органического растворителя в элюенте описывается кривой с ярко выраженным минимумом. Такой вид зависимости позволяет говорить об изменении основного механизма удерживания, связанного с возрастающей ролью адсорбционного взаимодействия пептидов с остаточными силанольными группами на поверхности октадецилсиликагеля в менее полярных элюентах. Подобные закономерности увеличения удерживания полярных сорбатов на полярных сорбентах с увеличением содержания органического растворителя в ПФ широко используются в ВЭЖХ, например, для разделения углеводов на аминопропилсиликагеле [9]. В последние годы такой вариант нормально-фазовой ВЭЖХ все чаще называют HILIC (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) [5] или жидкостной хроматографией гидрофильных взаимодействий (ЖХГВ).

В настоящей работе характерное для ЖХГВ поведение наблюдали при изучении удерживания фенолов на МСДН (рис. 1а). Полученные зависимости логарифмов коэффициентов удерживания (lg k) фенолов от содержания метанола имели V-образную форму с точкой перегиба при содержании метанола в ПФ 80%. При содержании метанола в ПФ от 40 до 80 об. % удерживание фенолов монотонно снижалось, а при более высоких содержаниях – резко возрастало. Замена метанола на ацетонитрил в ПФ не меняет характер зависимости (рис. 1б).

Порядок удерживания фенолов на МСДН не зависит от содержания органического растворителя в ПФ и пропорционален кислотности фенольной группы (табл. 1). Природа органического раствори-

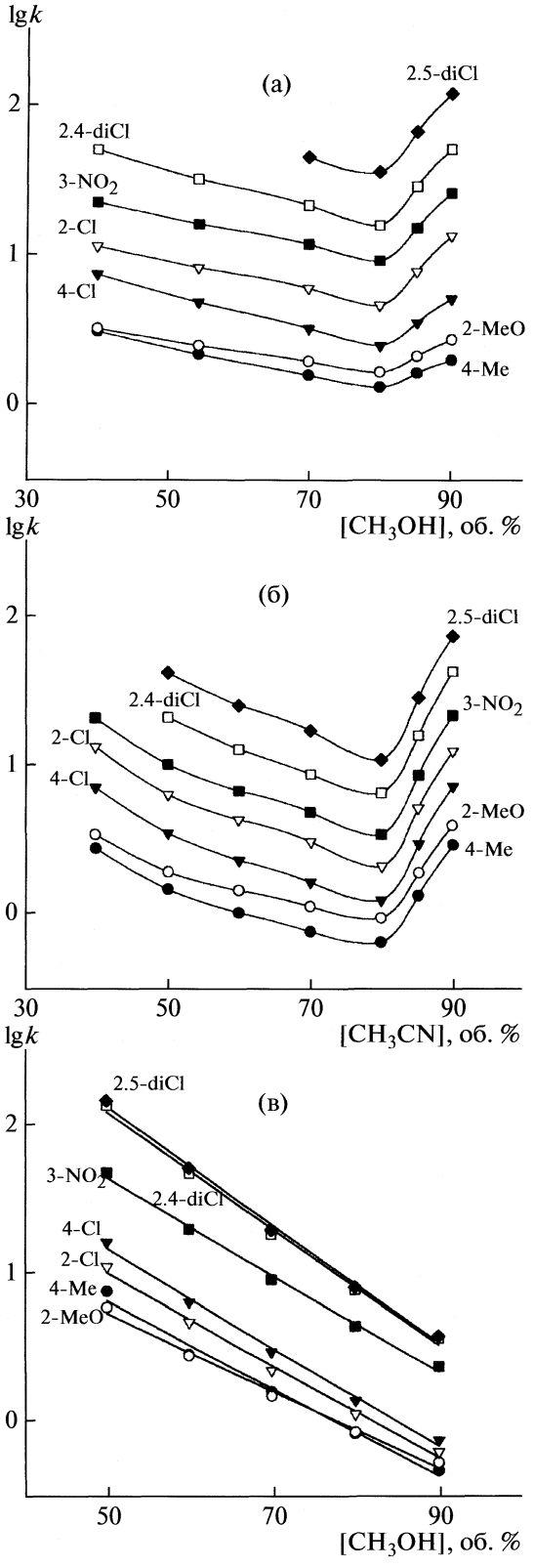


Рис. 1. Зависимости удерживания фенолов (lg$k$) на МСДН (а, б) и пористом графите (в) от концентрации метанола (а, в) и ацетонитрила (б) в водно-органической ПФ. Температура колонки 35°C.

теля влияет на относительное удерживание фенолов и, следовательно, на селективность разделения. Так, сравнение значений k_{CH_3OH}/k_{CH_3CN} (табл. 2) показывает, что при высоких содержаниях органического растворителя (70–90 об. %) удерживание фенолов сильнее в водно-метанольной ПФ. При низких содержаниях растворителей в ПФ (40 об. %) разница между k_{CH_3OH} и k_{CH_3CN} нивелируется, а удерживание 2-хлорфенола и 2-метоксифенола даже слабее в водно-метанольной ПФ. Эффективность разделения также зависит от природы органического растворителя. При использовании водно-метанольных элюентов эффективность колонки, рассчитанная для хроматографического пика фенола, была в среднем в 1.3 раза выше, чем при использовании водно-ацетонитрильных элюентов.

На поверхности МСДН имеется большое количество функциональных групп, включая карбоксильные, карбонильные и гидроксильные, поэтому особый интерес представляет сравнение свойств МСДН с другим углеродным сорбентом – пористым графитом Hypercarb. Удерживание фенолов на пористом графите линейно уменьшается с увеличением концентрации метанола в ПФ во всем интервале концентраций (рис. 1в). Это связано с тем, что поверхность графита неполярна, поэтому для этого сорбента характерны гидрофобные взаимодействия и обращено-фазовый механизм удерживания фенолов [10]. В целом порядок удерживания фенолов на пористом графите и алмазе совпадает за исключением 2- и 4-хлорфенолов. Следует отметить, что МСДН проявляет более высокую селективность разделения структурных изомеров, таких как, например, 2,4- и 2,5-дихлорфенолы, разделение которых невозможно на пористом графите (рис. 1в).

Еще одним фактором, влияющим на удерживание и селективность разделения фенолов, является температура (T) хроматографической колонки. В интервале температур от 25 до 55°C построенные зависимости Вант-Гоффа ($\ln k - 1/T$) линейны для всех изученных фенолов. Однако, изменение температуры оказывало разнонаправленные эффекты на удерживание фенолов. В водно-метанольных элюентах повышение T сопровождалось уменьшением времен удерживания фенолов, и наоборот в водно-ацетонитрильных элюентах. Вероятно, такое поведение связано с различиями в тепловых эффектах взаимодействия апротонного ацетонитрила и метанола, способного к образованию водородных связей с фенольными группами. Положительная энтальпия удерживания, наблюдаемая в случае водно-ацетонитрильной ПФ, указывает на эндотермичность процесса, а рассчитанные значения ΔH составили 30.3 и 46.0 кДж/моль для 2-нитрофенола и 4-хлорофенола, соответственно. В случае элю-

Таблица 2. Относительное удерживание фенолов (k_{CH_3OH}/k_{CH_3CN}) в водно-органических ПФ при одинаковом содержании органического растворителя (40–90 об. %)

Соединение	40 об. %	70 об. %	80 об. %	85 об. %	90 об. %
4-Метилфенол	1.14	2.08	2.04	1.25	0.70
2-Метоксифенол	0.97	1.76	1.79	1.14	0.71
4-Хлорфенол	1.07	2.02	2.05	1.23	0.73
2-Хлорфенол	0.89	2.03	2.27	1.56	1.13
3-Нитрофенол	1.13	2.53	2.77	1.85	1.26
2,4-Дихлорофенол	–	2.56	2.53	1.91	1.27
2,5-Дихлорофенол	–	2.77	3.44	2.50	1.75

ента на основе метанола рассчитанные значения ΔH составили –8.4, –8.5 и –10.1 кДж/моль для 4-метилфенола, фенола и 2-метоксифенола соответственно. Отмечено, что изменение температуры слабо влияет на селективность разделения фенолов на МСДН, но улучшает эффективность разделения. Пример разделения фенолов, полученного при 60°С, представлен на рис. 2.

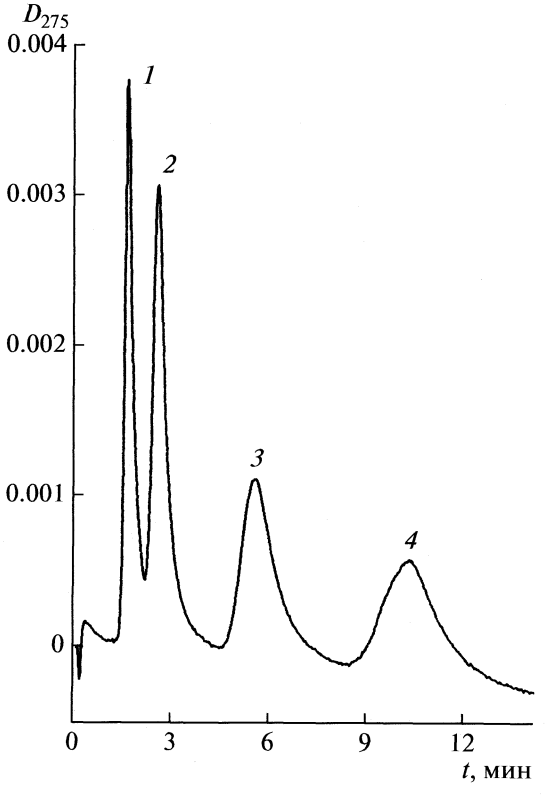


Рис. 2. Хроматограмма разделения производных фенолов на колонке 100 × 4.6 мм с МСДН. ПФ: ацетонитрил–вода (90 : 10); скорость потока 0.5 мл/мин; детектирование УФ 275 нм; температура хроматографической колонки 60°С; объем пробы 3 мкл. Сорбаты: 2-*трет*-бутил-4-метилфенол (*1*), 4-метилфенол (*2*), 2,5-дихлорофенол (*3*), 2,6-дихлорофенол (*4*).

Как отмечено выше, фактором, определяющим удерживание фенолов на МСДН, является кислотность фенольных групп. Прямолинейные зависимости в координатах $\lg k$ – pK_a получены для ряда замещенных фенолов со значениями pK_a фенольных групп в интервале от 4.1 до 11.7 (табл. 1). Сильная корреляция получена для соответствующих зависимостей полученных с использованием элюентов содержащих 90 об. % метанола ($n = 12$; $R^2 = 0.977$) и 90 об. % ацетонитрила ($n = 17$, $R^2 = 0.950$). Существенно более слабая корреляция ($n = 17$, $R^2 = 0.838$) получена для пористого графита и ПФ с 90% метанола (рис. 3). Следует отметить, что удерживание фенолов на МСДН слабо зависит от гидрофобности, что подтверждается слабой корреляцией ($n = 15$, $R^2 = 0.627$) зависимости k от параметра гидрофобности P в било-

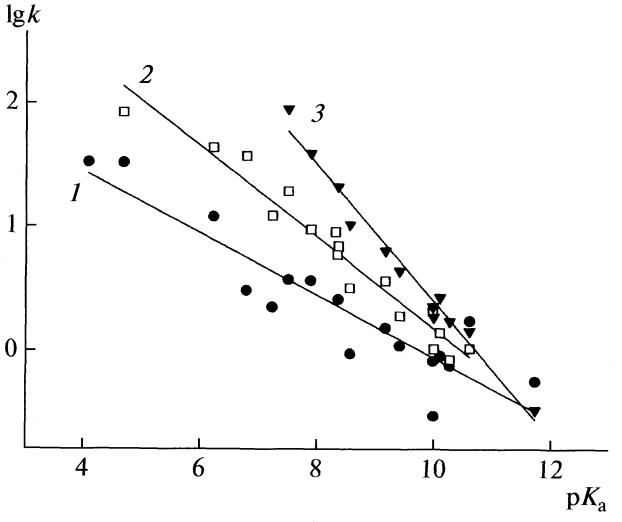


Рис. 3. Зависимости удерживания фенолов на пористом графите (*1*) и МСДН (*2*, *3*) от кислотности фенольных групп в подвижных фазах, содержащих 90% метанола (*1*, *3*) или ацетонитрила (*2*). Температура колонки 45°С.

гарифмических координатах, построенной для ПФ вода–ацетонитрил (10 : 90) (табл. 1).

Рассчитанные значения тангенсов угла наклона зависимости $\lg k$ от содержания органического модификатора в ПФ составили –0.557 и –0.373 для метанол- и ацетонитрилсодержащих элюентов (рис. 3) соответственно, что свидетельствует о более высокой способности метанола к вытеснению/элюированию адсорбированных на поверхности МСДН молекул фенолов. Скорее всего, метанол не только образует водородные связи с гидроксильными группами молекул фенолов, но и с некоторыми адсорбционными центрами на поверхности МСДН. Значение тангенса угла наклона для аналогичной зависимости в случае пористого графита, на поверхности которого отсутствуют какие-либо функциональные группы, составило для метанолсодержащей ПФ лишь – 0.254 (рис. 3).

Полученные результаты демонстрируют возможность использования МСДН в качестве селективной неподвижной фазы для разделения замещенных фенолов в жидкостной хроматографии с гидрофильными взаимодействиями. Показано, что удерживание фенолов определяется подвижностью протона в фенольной группе молекул и слабо зависит от их гидрофобности. Адсорбционные свойства МСДН заметно отличаются от таковых для другого углеродного сорбента – пористого графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nesterenko P.N., Fedyanina O.N., Volgin Y.V.* // Analyst. 2007. V. 132. P. 403.
2. *Nesterenko P.N., Fedyanina O.N., Volgin Y.V., Jones P.* // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1155. P. 2.
3. *Белякова Л.Д., Кудинова А.Н., Ларионова А.О. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 503.
4. *Долматов В.Ю.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687.
5. *Alpert A.J.* // J. Chromatogr. 1990. V. 499. P. 177.
6. *Tehan B.G., Lloyd E.J., Wong M.G. et al.* // Quant. Struct.-Act. Relat. 2002. V. 21. P. 457.
7. *Hansch C., Leo A., Hoekman D.* Exploring QSAR: Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. American Chemical Society, Washington, DC. 1995. 348 p.
8. *Zhu B.Y., Mant C.T., Hodges R.S.* // J. Chromatogr. 1992. V. 594. P. 75.
9. *Нестеренко П.Н., Савельев В.И.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 6. С. 1134.
10. *Forgacs E., Valko K., Cserhati T.* // J. Liq. Chromatogr. 1991. V. 14. P. 3457.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 555–558

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.094.373:66.074.36

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ Ni–Cu–Cr-КАТАЛИЗАТОРА НА НОСИТЕЛЕ (θ + α)-Al_2O_3, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕРИЕМ

© 2010 г. К. Досумов, Н. М. Попова, Р. Х. Салахова, С. А. Тунгатарова, А. А. Шаповалов, А. К. Умбеткалиев

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Республика Казахстан
E-mail: tungatarova58@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2009 г.

Представлены результаты исследования взаимодействия H_2 с 8.9% Ni–Cu–Cr (1 : 3 : 0.1)/(θ + α)-Al_2O_3 + 2%Ce с применением метода термодесорбции. Показано, что при 673 K в катализаторах образуются три формы водорода: H_2(адс), H(адс) и растворенный, отличающиеся температурой десорбции и T_{max} пиков. Установлено, что при повышении температуры адсорбции с 673 до 1173 K на поверхности сохраняется H_2(адс) ($E_{дес}$ = 14.4 ккал/моль, первый порядок десорбции, H : Ni = 1.6–1.88), $H_{адс}$ и увеличивается растворение водорода в решетке Ni и его сплава с медью ($E_{дес}$ = = 32.9 ккал/моль, второй порядок десорбции, H : Ni = 2.0).

Никель-медные и никель-медь-хромовые катализаторы на носителях широко используются в окислительно-восстановительных процессах для гидрирования жиров [1, 2], восстановления оксидов азота [3, 4], комплексной очистки газов от CO, NO, CH_x [5, 6], глубокого окисления CO, различных органических соединений, в том числе метана [7–10], а также для селективного каталитического окисления (СКО) CH_4 в синтез-газ [11–13] и разложения CH_4 и других алканов на H_2 и углерод [14, 15].

Для процессов, протекающих с поглощением H_2 (гидрогенизация), либо с образованием его из алканов (гидрогенолиз, разложение), важно выяснить механизм активации водорода и участия катализатора в разрыве связи C–H в углеводородах.

Физико-химические исследования катализатора с применением РФА и ЭМ с микродифракцией электронов, ТПВ [16–19] показали, что в процессе генезиса после прогрева при 873 K исходный катализатор кроме θ- и α-Al_2O_3 содержит в своем составе наночастицы (20–100 Å) оксидов Ni, Cu, либо их смеси, кристаллический CeO_2, а также алюминаты Ni(Cu)–Al_2O_4 с размером частиц 100–200 Å и другие фазы, которые можно отнести к Ce_6O_{11}, $CuCrO_2$, $NiCeO_4$, Cr_5O_{12}. После дальнейшего прогрева Ni–Cu–Cr-катализатор претерпевает значительные изменения фазового состава: происходит кристаллизация CeO_2, превращение θ ⟶ α-Al_2O_3, выше 1073 K возрастает содержание и размер частиц Ni(Cu)Al_2O_4 (400–500 Å). Эти процессы снижают общую поверхность с 60 до 5–8 м^2/г. В составе прогретого при 1173 K катализатора после восстановления в H_2 при 1173 K содержание алюминатов значительно снижается, за счет чего возрастает содержание металлических Ni и Cu, появляется поликристаллическая пленка $Cu_{3.8}Ni$ (размер до 40–100 Å), а также имеются полупрозрачные частицы Ce_6O_{11} (50–60 Å).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор получали методом пропитки по влагоемкости дисперсного (θ + α)-Al_2O_3 (S = 57.7 м^2/г), модифицированного 2% Ce, размер гранул 100–200 мкм, водным раствором нитратов меди, никеля, хрома с последующей сушкой и прогревом на воздухе при 873 K, затем при 1173 K по 1 ч. Адсорбция H_2 проводилась на 0.25 г катализатора чистым высушенным H_2 при 673, 873, 973, 1073 и 1173 K со скоростью пропускания 60 мл/мин в течение 1 ч после предварительного вакуумирования катализатора ($p = 10^{-5}$ мм рт. ст.) в течение 1 ч и после удаления с поверхности различных примесей путем продувки катализатора аргоном при 573 K в течение 2 ч с использованием адсорбционной установки французской фирмы "Setaram".

Температурно-программированная десорбция (ТПД) сорбированного водорода проводилась при подъеме температуры с 293 до 1373 K (15 K/мин), скорости пропускания тока Ar 60 мл/мин с анализом образующегося H_2 на катарометре (температура детектора 323 K, I – 70 мА) при чувствительности 1 : 4. Энергия активации десорбции сорбированного водорода ($E_{дес}$) определялась с использованием преобразованного уравнения Поляни–Вигнера по изменению концентрации водорода с температурой [16]. Расчеты проводились по специально разработанной компьютерной программе для расчета хроматографических пиков водорода.

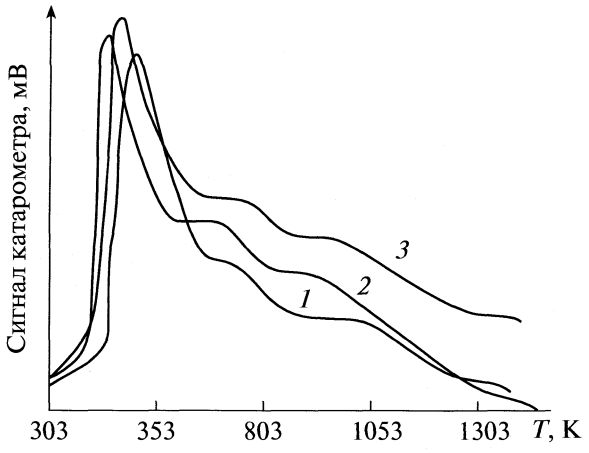


Рис. 1. Термодесорбция водорода из 0.25 г 8.9%Ni–Cu–Cr/2%Ce/(θ + α)-Al_2O_3 после адсорбции при 673 K в течение 1 (*1*), 2 (*2*) и 3 ч (*3*).

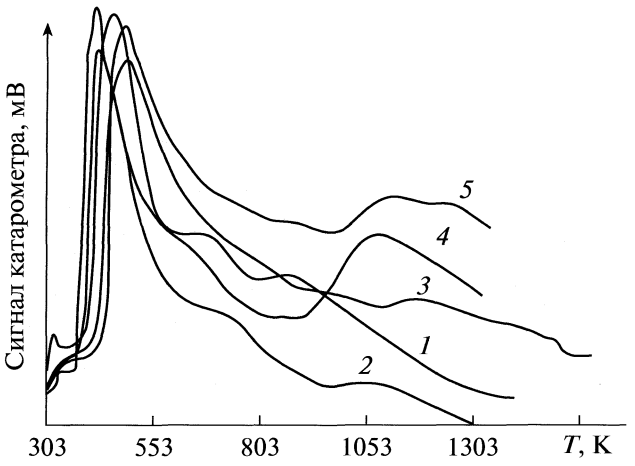


Рис. 2. Влияние $T_{адс}$ на термодесорбцию водорода из 0.25 г 8.9% Ni–Cu–Cr/2% Ce/(θ + α)-Al_2O_3; $T_{адс}$: *1* – 673, *2* – 873, *3* – 973, *4* – 1073, *5* – 1173 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена термодесорбция водорода из 0.25 г Ni–Cu–Cr-катализатора после восстановления в H_2 при 673 K в течение 1, 2, 3 ч. На кривой термодесорбции имеется основной пик в области 303–673 K с T_{max} = 443–451 K и слабо выраженные пики при 718–733 K и 923–928 K. Содержание водорода в I пике мало зависит от продолжительности адсорбции ((7.1–7.5) × 10^{-5} моль/г катализатора). Общее количество выделенного H_2 при увеличении времени адсорбции возрастает с 13.1 до 21.5 × 10^{-5} моль/г катализатора в основном за счет десорбции в области температур >673 K.

Полученный результат с учетом известных данных о термодесорбции водорода из дисперсных, спеченных образцов и кристаллических пленок Ni [20], а также 5% Ni–25% Cu/диатомит [21, стр. 101], Ni–Cu-пленок [22], можно объяснить наличием на поверхности Ni–Cu–Cr-катализатора на 2% Ce/(θ + α)-Al_2O_3 главным образом молекулярно адсорбированного H_2 (I пик), обычно выделяющегося по уравнению I порядка с $E_{дес}$ = 8(10–17.5) ккал/моль, а также адсорбированного H(адс) (II пик, $T_{дес}$ до 873 K). Количество последнего на Ni мало из-за одновременного перехода в решетку Ni и его сплавов, начиная с $T \geq 573$ K. При температурах десорбции >873 K (III пик) из катализатора выделяется растворенный водород. Повышение T максимумов выделения адсорбированного и растворенного в Ni–Cu–Cr-катализаторе водорода по сравнению с чернью и пленками Ni обусловлено, очевидно, значительным увеличением прочности связи H–Me из-за высокой реакционной способности дисперсных координационно ненасыщенных атомов в Ni- и $Cu_{3.8}Ni$-частицах (40–50 Å), образовавшихся при восстановлении оксидного Ni–Cu–Cr-катализатора на Ce/Al_2O_3. Выделение основной части водорода при термодесорбции >573 K отмечалось ранее и для других Ni-, Ni–Cu-, Ni–Fe-, Ni–Cu–Fe-катализаторов на носителях [21, стр. 43, 101].

Определение порядка и энергии активации десорбции водорода в I пике с Ni–Cu–Cr-катализатора, восстановленного при 1173 K, показало, что n = 1, а $E_{дес}$ = 14.4 ккал/моль, соотношение атомов водорода к атомам Ni в катализаторе $H_{ат}/Ni_{ат}$ составляет 1.6–1.88. Полученные данные подтверждают заключение о десорбции в I пике в основном молекулярно-адсорбированного водорода H_2(адс).

Представляло интерес выяснить, как влияет температура на характер взаимодействия H_2 с Ni–Cu–Cr-катализатором на Ce/(θ + α)-Al_2O_3. На рис. 2 приведена термодесорбция водорода из Ni–Cu–Cr-катализатора, восстановленного при 673, 873, 973, 1073, 1173 K. Из рис. 2 видно, что на кривых десорбции имеется I пик (T_{max} = 445–450 K), T_{max} которого сдвигается к 483 K после восстановления катализатора, начиная с 973 K. Пик II выделения адсорбированного водорода при температуре адсорбции выше 873 K становится мало выраженным. С повышением температуры становится более отчетлив III пик десорбции растворенного водорода (>873 K), T_{max} которого сдвигается в область от 923–928 K к 1173 K. Расчет порядка и энергии активации десорбции растворенного водорода III пика показал, что $E_{дес}$ = = 32.9 ккал/моль, а n = 2, что свидетельствует о том, что выделение водорода происходит за счет рекомбинации двух атомов водорода при выходе на поверхность Ni и его сплава с медью.

Влияние температуры адсорбции H_2 на параметры его десорбции из катализатотра 0.25 г 8.9%Ni–Cu–Cr/2%Ce/(θ + α)-Al_2O_3

Условия		I пик					II пик	III пик				$(\Sigma c') \times 10^5$	H : Ni
T, K	τ, ч	T_1–T_2	T_{max}	c	$c' \times 10^5$	H : Ni	$c' \times 10^5$	T_1–T_2	T_{max}	c	$c' \times 10^5$		
673	1	373–653	446	0.42	7.50	1.8		Не определялось				131.0	
673	2	363–663	443	0.41	7.32	1.7		Не определялось				13.32	
673	3	413–643	451	0.40	7.14	1.6		Не определялось				13.44	
873	3	393–623	448	0.40	7.14	1.6	6.49	875–1373	1028	0.02	0.35	13.98	0.085
973	3	373–733	449	0.44	7.85	1.88	5.80	891–1373	1141	0.08	1.42	15.07	0.34
1073	1	433–633	453	0.38	6.78	1.6	4.83	766–1373	1060	0.26	4.64	16.25	1.11
1173	1	473–733	483	0.44	7.85	1.88	5.08	678–1373	1091	0.48	8.57	21.50	2.03

Обозначения: T_{max} – максимальная температура десорбции, T_1–T_2 – температурный интервал десорбции, c и c' – количество H_2 в мл и моль/г катализатора соответственно, $\Sigma c'$ – суммарное количество H_2 в пиках I–III, моль/г катализатора.

В таблице представлены количественные данные о влиянии температуры адсорбции на десорбцию молекулярно-адсорбированного (I пик), адсорбированного атомарного и растворенного водорода (III пик). Количество водорода, выделяющегося в I пике и обусловленного десорбцией H_2(адс), колеблется в пределах $(6.78–7.85) \times 10^{-5}$ моль/г катализатора, что свидетельствует о том, что при варьировании температуры и времени адсорбции поверхность катализатора остается примерно постоянной. Мало изменяется количество на поверхности и адсорбированного водорода ($(4.8–6.49) \times 10^{-5}$ моль/г катализатора). Растворение водорода в Ni–Cu–Cr-катализаторе (III пик) мало после адсорбции при 873–973 K ($(0.35–1.42) \times 10^{-5}$ моль/г катализатора) и возрастает значительно при температурах 1073 K (4.64) и 1173 K (8.57×10^{-5} моль/г катализатора), когда соотношение H : Ni повышается до 1.11–2.03.

Полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися в литературе данными для Ni и его сплавов с другими металлами (Fe, Mn, Co) о том, что в них с повышением температуры выше 573 K происходит растворение водорода в структуре с образованием гидридов металлов H^- Me^+ [20, 23, 24]. На наличие в нанесенных на глину, активированный уголь 33% Ni–Cu–Cr-катализаторах, восстановленных H_2 при 673–873 K, кроме адсорбированных также и прочносвязанного водорода, нами указывалось и в более ранних работах [21, 25], в которых количество сорбированного водорода и кинетика его извлечения определялись методом его взаимодействия с *п*-бензохиноном. Параметр решетки *а* Ni–Cu–Cr-сплава на глине [21, стр. 15] при изменении содержания хрома от 0.025 до 0.4% изменялся в пределах от 3.571 до 3.618 Å, что соответствует, согласно [23], образованию однофазного сплава Ni–Cu с внедренным в него хромом. На прочную связь части сорбированного водорода с 12.2% Ni–Cu–Cr/глина указывал и ход кривой заряжения, полученной при анодной поляризации *п*-бензохиноном, на которой наблюдается задержка при 0.5 В [21].

Таким образом, исследование взаимодействия H_2 с Ni–Cu–Cr-катализатором на модифицированном 2% церием (θ + α)-Al_2O_3 методом термодесорбции показало, что при 673 K образуется три формы водорода: H_2(адс), H(адс) и H^- (растворенный), отличающиеся температурой десорбции и $T_м$ пиков. Повышение температуры адсорбции с 673 до 1173 K способствует формированию на поверхности H_2(адс) ($E_{дес}$ = 14.4 ккал/моль, порядок десорбции равен 1, H : Ni = 1.6–1.88), H(адс) и увеличению растворения водорода в решетке Ni и его сплава с медью ($E_{дес}$ = 32.9 ккал/моль, порядок десорбции равен 2, H : Ni = 2.0).

Полученные данные могут быть использованы для объяснения механизма как гидрирования органических веществ за счет адсорбированных форм водорода, так и разложения, селективного окисления CH_4 и других алканов в H_2, синтез-газ из-за способности катализатора отщеплять водород от углеводородов и растворять его в своей структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов Н.И.* Гидрогенизация хлопкового масла на смешанных Ni–Cu- и Ni–Cu–Cr-катализаторах на носителях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1964. 24 с.
2. *Попова Н.М., Сокольский Д.В., Попов Н.И.* // Тр. Всес. конф. "Каталитические реакции в жидкой фазе". Алма-Ата, 1962. С. 31.
3. *Ефремов В.Н., Голосман Е.З.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 5. С. 805.
4. *Ефремов В.Н., Зиновьева Т.А., Тесакова Г.М. и др.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 2. С. 240.
5. *Саденова М.А.* Медьсодержащие цеолитные катализаторы на блочных носителях для окислитель-

ной комплексной очистки газов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алматы, 2001. 28 с.

6. *Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М., Досумов К.* // Тр. VI рос. конф. "Механизмы каталитических реакций". Новосибирск, 2002. Ч. 2. С. 324.
7. *Попова Н.М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 175 с.
8. *Алтынбекова К.А.* Синтез и каталитические свойства оксидного никельмедьхромого катализатора очистки газа на оксиде алюминия. Автореф. дис. ... канд. Алма-Ата, 1994. 22 с.
9. *Алтынбекова К.А., Попова Н.М., Соколова Л.А.* // Семинар памяти проф. В.В. Поповского "Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах". Новосибирск, 2000. С. 242.
10. *Жексенбаева З.Т.* Термостабильные оксидные Mn и Ni–Cu–Cr-катализаторы глубокого окисления метана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алматы, 2005. 21 с.
11. *Попова Н.М., Досумов К.* Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы: Наука, 2007. 203 с.
12. *Dossumov K., Salakhova R.Kh., Popova N.M. et al.* // J. of Alloys and Compounds. 2007. V. 434–435. P. 796.
13. *Popova N.M., Salakhova R.K., Dossumov K., Tungatarova S.A.* Proc. 7th Natural Gas Conversion Symp. Dalian, China. 2004. P. 82.
14. *Молчанов В.В., Буянов Р.А.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. С. 403.
15. *Reshetenko L.V., Avdeeva Z.B., Ismagilov Z.R. et al.* // EUROPACAT-5. Limerick, Ireland. 2001. Symp. 5. T. 2. P. 149.
16. *Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. и др.* О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1985. 85 с.
17. *Григорьева В.П., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т. и др.* // Изв. МОН РК. Сер. хим. 2002. № 5. С. 63.
18. *Комашко Л.В., Жексенбаева З.Т., Попова Н.М., Досумов К.Д.* // Там же. 2002. № 6. С. 68.
19. *Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Досумов К.Д. и др.* // Там же. 2003. № 5. С. 50.
20. *Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А.* Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы (CO, H_2, O_2). Алма-Ата: Наука, 1979. 278 с.
21. *Попова Н.М.* Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 15, 18, 39.
22. *Орлова Г.Н., Фралкина И.Т., Лебедев В.М. и др.* // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 980.
23. *Барановский Б.* // Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты. М.: Мир, 1981. С. 190.
24. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. Киев: Наукова думка, 2006. 773 с.
25. *Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Сокольский Д.В.* // Изв. АН КазССР. 1964. № 2. С. 45.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 559–565

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24

КИНЕТИКА ОБМЕНА ИОНОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ НА АМФОТЕРНОМ НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНИТЕ

© 2010 г. Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественская, С. Л. Василюк, В. Н. Беляков

Национальная академия наук Украины,
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев
E-mail: dzyazko@ionc.kar.net

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.

Исследована кинетика обмена анионов OH^- ⟶ Cr(VI) на гидратированном диоксиде циркония, характеризующимся амфотерными свойствами. Процесс обмена рассмотрен с позиции представлений, предполагающих возникновение в фазе ионита градиента потенциала и учитывающих сорбцию ионов противоположного знака заряда. Оценены коэффициенты самодиффузии OH^- и Cr(VI), которые составляют 1.48×10^{-10} и 1.05×10^{-12} м^2 с$^{-1}$ соответственно.

Комбинированный метод электродиализа и ионного обмена (электродеионизация) является перспективным для извлечения токсичных и ценных неорганических примесей из слабоминерализованных растворов, поскольку сочетает очистку раствора, регенерацию ионита и концентрирование извлекаемых компонентов [1]. Одним из основных факторов, определяющих эффективность этих процессов, является высокая подвижность ионов в фазе ионита [2–4]. Для электродеионизационного извлечения многовалентных ионов из водных растворов обычно используют слабосшитые ионообменные смолы, которые подвержены деструкции в присутствии окислителей [5]. В отличие от полимерных, неорганические иониты характеризуются высокой химической стабильностью [6, 7] и в перспективе могут использоваться для электродеионизационного извлечения токсичных компонентов-окислителей, таких, например, как Cr(VI).

Наиболее распространенным методом, позволяющим определить подвижность ионов в ионите, является кинетический. Обычно исследуют изотопный обмен [8], имеющий ряд ограничений, связанных, в частности, с необходимостью перевода ионита в полностью замещенную форму, что не всегда достижимо на практике. Самым доступным и легко осуществимым является способ, основанный на изучении кинетики обмена разнородных ионов. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации и моделирования электродеионизационных процессов, включающих концентрирование ионов в твердой фазе, их перенос через слой ионита с последующим замещением H^+ ⟶ катион или OH^- ⟶ анион [1].

Целью настоящей работы являлось исследование кинетики обмена ионов OH^- ⟶ Cr(VI) на гидратированном диоксиде циркония (далее ГДЦ), поскольку известно, что этот материал характеризуется высоким сорбционным сродством к анионам Cr (VI) [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ионитов включал приготовление золя ГДЦ путем постепенного прибавления 1 М NH_4OH к 1 М $ZrOCl_2$ при 330 K [9, 10]. Образовавшийся золь кипятили 48 ч и выдерживали 48 дней при 298 K. Гель ГДЦ осаждали насыщенным раствором NaOH, промывали деионизированной водой до исчезновения Na^+ в элюате (содержание Na^+ определяли при помощи пламенного фотометра ПФМ-У4) и высушивали при 298 K.

Полученный ионит ГДЦ обладал следующими характеристиками [9, 10]: удельная поверхность – 9.5×10^5 м^2/кг, эффективный радиус пор – 2 нм, влагосодержание – 5%, полная обменная емкость по Cl^- (в кислой среде) и Na^+ (в щелочной) – 1200 и 1170 моль/м^3 соответственно, pH точки нулевого заряда (ТНЗ) – 6.8, емкость по Cl^- (Na^+) при данном значении pH составляла 500 моль/м^3. Использовали фракцию 0.15–0.25 мм.

Предварительно ГДЦ выдерживали 48 ч в растворах $K_2Cr_2O_7$, содержащих 0.1–100 моль/м^3 Cr(VI), при соотношении объемов ионита и раствора 1 : 200. Величина pH равновесного раствора составляла ≈6–6.5. Образцы сохраняли в водной среде. Содержание K^+ и Na^+ в ГДЦ определяли путем обработки ионита 1 М раствором H_2SO_4 с последующим анализом элюата пламенно-фотометрическим методом.

Для исследования десорбции использовали метод ограниченного объема [5]: аликвоту ионита (2 см^3) помещали в щелочной раствор (100 моль/м^3 NaOH), объем которого составлял 200 см^3. Рас-

твор интенсивно перемешивали при помощи магнитной мешалки VELP (500–1300 об./мин) и через определенные промежутки времени отбирали пробы (2 $см^3$). Для определения первоначального содержания Cr(VI) ионит выдерживали в растворе 48 ч. При этом ионит приобретал первоначальную белую окраску, что указывало на полноту десорбции. Элюат анализировали с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-mini 1240 при 350 нм.

Экспериментальная установка, описание которой приведено в [3, 4, 10], состояла из трехкамерной электродиализной ячейки, трех независимых линий, по которым подавались растворы, источника тока и измерительных приборов. В боковых отделениях ячейки располагались электроды, изготовленные из платинированного титана. Катодное и анодное пространства отделялись от центрального полимерными катионообменной CMI-7000 и анионообменной AMI-7001 мембранами (Membrane International) соответственно. Эффективная площадь мембран составляла 16 $см^2$ (4 см × 4 см), а расстояние между ними – 1 см. Межмембранное пространство заполняли ионитом, изначально находившимся в Na-замещенной форме. Через электродные отделения циркулировали растворы H_2SO_4, начальная концентрация которых составляла 10 $моль/м^3$.

Предварительно ГДЦ регенерировали электрохимически при 60 В (поскольку регенерация неорганических ионитов возможна лишь при высоких напряжениях [11]): через центральное отделение в прямоточном режиме пропускали деионизированную воду со скоростью 20 $см^3$/мин (величина pH раствора на выходе из центрального отделения составляла 6.5), выдерживали ионит в таком режиме 48 ч, отбирали из ячейки пробу материала и анализировали ее на содержание Na^+.

После электрорегенерации растворы католита и анолита обновляли, через центральное отделение пропускали раствор, содержащий по 100 $моль/м^3$ Cr(VI) и K^+, со скоростью, указанной выше, и подавали на ячейку напряжение 20 В. Из католита и анолита отбирали пробы, которые анализировали на содержание катионов и анионов соответственно. Анализировали также раствор на выходе из центрального отделения. Аналогичный эксперимент проводили при использовании в качестве межмембранного наполнителя стеклянных шарообразных частиц (фракция 0.15–0.25 мм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начальное содержание Cr(VI) в образцах ГДЦ, обработанных хромсодержащими растворами различной концентрации, составляло 4–600 $моль/м^3$, при этом суммарная концентрация K^+ и Na^+ в каждом образце была на порядок меньше по сравнению с Cr(VI); таким образом, влиянием первоначального содержания катионов в ионите на кинетику десорбции хромат-анинов можно пренебречь.

Скорость десорбции оценивали по степени завершения процесса (β) за время (τ), где $\beta = \bar{c}_{Cr}/\bar{c}^{\infty}_{Cr}$. Здесь $\bar{c}_{Cr}$ и $\bar{c}^{\infty}_{Cr}$ – концентрация Cr(VI) в ионите, которая достигается за определенное время и $\tau = \infty$ соответственно. Установлено, что при выбранной концентрации раствора щелочи скорость обмена не зависит от скорости перемешивания раствора, таким образом, полученные результаты могут быть использованы для оценки внутридиффузионной подвижности ионов в фазе ионита [5, 8, 12].

Для обработки полученных результатов использовали модели Бойда–Адамсона–Майерса [8] и Гельфериха [12]. Так, если диффузия в грануле ионита определяется только градиентом концентрации поглощаемых ионов, скорость ионного обмена может быть описана уравнением [8]:

$$\beta = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n-1}^{\infty}\frac{1}{n^2}e^{-n^2}B\tau, \qquad (1)$$

где n – целое число, B – кинетический параметр, связанный с коэффициентом взаимодиффузии ионов в фазе ионита $\bar{D}$, соотношением [8]:

$$B = 4\pi^2\bar{D}/\bar{d}^2, \qquad (2)$$

где $\bar{d}$ – эффективный диаметр гранул. Величины $B\tau$ для различных степеней завершения процесса рассчитаны и табулированы в [8].

В случае изотопного обмена величина $B\tau$ прямо пропорциональна τ, при этом значение $\bar{D}_{Cr}$, полученное из наклона прямой, отвечает коэффициенту самодиффузии [12]. Тем не менее, в случае десорбции Cr(VI) линейность зависимостей $B\tau - \tau$ не соблюдается (рис. 1). Из наклона этих кривых к оси абсцисс были получены параметры B и по формуле (2) рассчитаны значения $\bar{D}$ (рис. 2). Коэффициент взаимодиффузии уменьшается с увеличением степени завершения процесса для образцов, в которых начальная концентрация Cr(VI) составляет 4–8 $моль/м^3$. В случае образцов с более высоким содержанием Cr(VI) на кривых $\bar{D} - \beta$ наблюдается плато в области низких значений β и резкое уменьшение $\bar{D}$ при $\beta \longrightarrow 1$. Тем не менее, согласно представлениям Гельфериха, при обмене ионов с различной подвижностью скорость десорбции менее подвижного хромат-аниона должна увеличиваться [12].

Аномальное поведение зависимостей $\bar{D} - \beta$ может быть объяснено специфическим взаимодействием Cr(VI) с функциональными группами

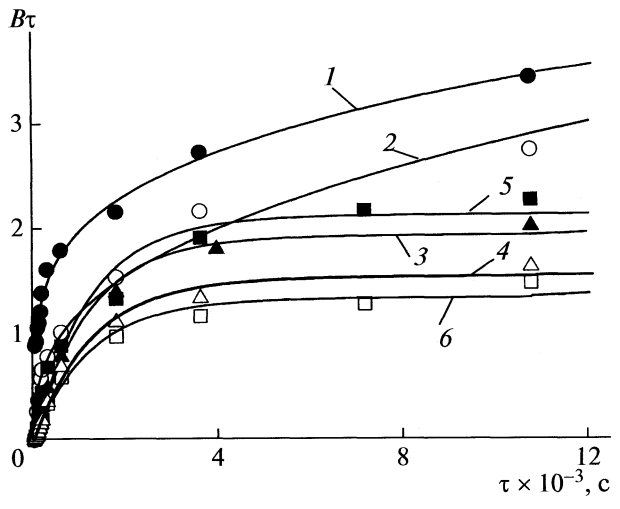


Рис. 1. Зависимости параметра $B\tau$ от времени десорбции ионов Cr(VI) с ГДЦ. Исходное содержание ионов Cr(VI) в фазе ГДЦ (моль/м^3): *1* – 4, *2* – 9, *3* – 130, *4* – 420, *5* – 520, *6* – 600.

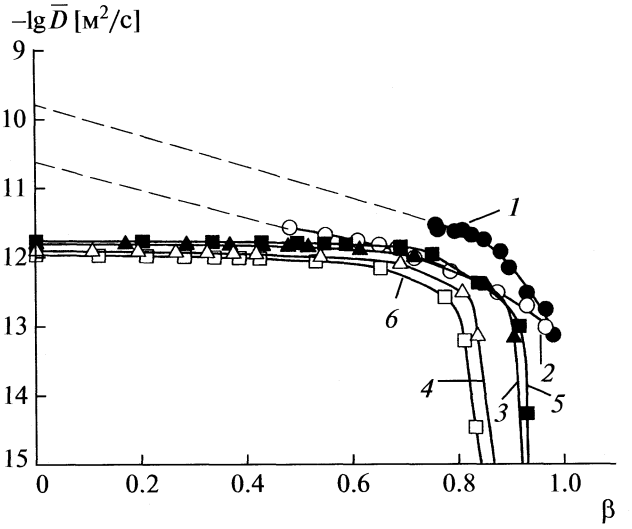


Рис. 2. Зависимости коэффициента взаимодиффузии $\bar{D}$ от степени завершения процесса десорбции ионов Cr(VI) с ГДЦ. Обозначения см. рис. 1.

ГДЦ [7]. С другой стороны, полученные результаты могут быть интерпретированы с учетом амфотерных свойств ионита.

Принимая во внимание величины pH и концентрации равновесных растворов, образующихся при насыщении ионита, можно полагать, что ионы Cr(VI) существовали в жидкой фазе как в виде $HCrO_4^-$, так и $Cr_2O_7^{2-}$ [12, 13]. При контакте замещенной формы ГДЦ со щелочным раствором происходит регенерация ионита:

$$\equiv\!-OH_2^+HCrO_4^- + OH^- \leftrightarrow \equiv\!-OH_2^+OH^- + CrO_4^{2-} + H^+, \quad (3)$$

$$\begin{matrix}\equiv\!-OH_2^+\\ \equiv\!-OH_2^+\end{matrix} Cr_2O_7^{2-} + 3OH^- \leftrightarrow \begin{matrix}\equiv\!-OH_2^+OH^-\\ \equiv\!-OH_2^+OH^-\end{matrix} + 2CrO_4^{2-} + H^+. \quad (4)$$

В щелочной среде гидроксильные группы переходят в депротонированную форму:

$$\equiv\!-OH_2^+OH^- \leftrightarrow \equiv\!-OH + H_2O \quad (5)$$

и диссоциируют по кислотному механизму:

$$\equiv\!-OH \leftrightarrow \equiv\!-O^-H^+. \quad (6)$$

При этом ионит функционирует как катионообменник:

$$\equiv\!-O^-H^+ + Na^+ \leftrightarrow \equiv\!-O^-Na^+ + H^+. \quad (7)$$

Поскольку ионы OH^- являются более подвижными по сравнению с Na^+, десорбция по схемам (3) или (4) предшествует, очевидно, сорбции Na^+, осуществляющейся согласно схеме (7). Таким образом, при регенерации Cr(VI)-замещенных форм ГДЦ в щелочном растворе следует говорить о взаимодиффузии нескольких типов противоионов: анионов Cr(VI) (как одно-, так и двухзарядных), OH^-, H^+ и Na^+.

При обмене ионов, подвижность которых различается значительно, перенос ионов Cr(VI) в фазе ионита определяется не только градиентом концентрации, но и градиентом электрического потенциала (φ, В) [12]. При обмене противоионов одинакового знака заряда с различной подвижностью вначале преобладает поток более быстрых ионов. Это происходит в течение нескольких микросекунд до тех пор, пока не возникнет пространственный заряд. Для анионообменной смолы при обмене OH^- на менее подвижные анионы Cr(VI) вектор напряженности электрического поля направлен от периферии гранулы к ее центру (рис. 3). При этом происходит торможение OH^- в этом направлении и ускорение движения Cr(VI) –

в противоположном. Таким образом, диффузионный поток Cr(VI) возрастает во времени.

Для амфотерного ионита десорбция Cr(VI) осложнена диссоциацией функциональных групп по кислотному механизму и сорбцией Na^+. Вначале преобладают потоки противоионов OH^- и H^+, которые являются более подвижными по сравнению с Na^+ и Cr(VI). При этом возможно перераспределение пространственного заряда таким образом, что вектор напряженности электрического поля направлен от центра гранулы к периферии (рис. 3). Следствием этого является торможение анионов Cr(VI) в этом направлении и ускорение OH^- – в противоположном.

Для анионов Cr(VI) результирующий поток ($\bar{J}$, моль/(м^2 с)) описывается уравнением Нернста–Планка [12]:

$$\bar{J}_{Cr} = -\bar{D}_{Cr}\left(\mathrm{grad}\bar{c}_{Cr} + z_{Cr}\bar{c}_{Cr}\frac{F}{RT}\mathrm{grad}\varphi\right), \qquad (8)$$

где z – валентность, R – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/(моль K)), T – температура (K), F – постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль). По аналогии с [12] дополнительными условиями будут следующие:

$$z_{Cr}\bar{c}_{Cr} + z_{OH}\bar{c}_{OH} + z_H\bar{c}_H + z_{Na}\bar{c}_{Na} = \mathrm{const}, \qquad (9)$$

$$z_{Cr}\bar{J}_{Cr} + z_{OH}\bar{J}_{OH} + z_H\bar{J}_H + z_{Na}\bar{J}_{Na} = 0, \qquad (10)$$

$$\mathrm{grad}\bar{c}_{OH} = -(z_{Cr}\mathrm{grad}\bar{c}_{Cr} + z_H\mathrm{grad}\bar{c}_H + z_{Na}\mathrm{grad}\bar{c}_{Na})/z_{Cr}. \qquad (11)$$

Выражения (9), (11) отражают электронейтральность системы (здесь const – полная обменная емкость), а формула (10) – отсутствие электрического тока. Записав уравнение (8) также и для OH^-, и сочетая данные выражения для Cr(VI) и OH^- с (10) и (11) получаем:

$$\bar{J}_{Cr} = -\frac{\bar{D}_{Cr}\bar{D}_{OH}(z_{Cr}^2\bar{c}_{Cr} + z_{OH}^2\bar{c}_{OH})}{z_{OH}^2\bar{D}_{OH}\bar{c}_{OH} + z_{Cr}^2\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}}\mathrm{grad}\bar{c}_{Cr} - \frac{z_{Cr}\bar{D}_{Cr}\bar{D}_{OH}\bar{c}_{Cr}(z_H\mathrm{grad}\bar{c}_H + z_{Na}\mathrm{grad}\bar{c}_{Na}) + z_{Cr}\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}(z_H\bar{J}_H + z_{Na}\bar{J}_{Na})}{z_{OH}^2\bar{D}_{OH}\bar{c}_{OH} + z_{Cr}^2\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}}. \qquad (12)$$

Первая часть формулы (12) представляет собой уравнение Гельфериха для взаимодиффузии двух видов анионов, а вторая отражает влияние катионов на диффузию Cr(VI) от центра гранулы к ее периферии. Представив выражение (8) для H^+ и Na^+ и подставив полученные формулы в уравнение (12), получаем:

$$\bar{J}_{Cr} = -\frac{\bar{D}_{Cr}\bar{D}_{OH}(z_{Cr}^2\bar{c}_{Cr} + z_{OH}^2\bar{c}_{OH})}{z_{OH}^2\bar{D}_{OH}\bar{c}_{OH} + z_{Cr}^2\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}}\mathrm{grad}\bar{c}_{Cr} + \frac{z_{Cr}z_H\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}\left[-(\bar{D}_H - \bar{D}_{OH})\mathrm{grad}\bar{c}_H - \bar{c}_H\bar{D}_H\frac{F}{RT}\mathrm{grad}\varphi\right]}{z_{OH}^2\bar{D}_{OH}\bar{c}_{OH} + z_{Cr}^2\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}} + \frac{z_{Cr}z_{Na}\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}\left[-(\bar{D}_{Na} - \bar{D}_{OH})\mathrm{grad}\bar{c}_{Na} - \bar{c}_{Na}\bar{D}_{Na}\frac{F}{RT}\mathrm{grad}\varphi\right]}{z_{OH}^2\bar{D}_{OH}\bar{c}_{OH} + z_{Cr}^2\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}} \qquad (13)$$

Таким образом, величины $\bar{D}$, полученные из уравнений (1), (2), можно отнести к разряду "кажущихся", поскольку из (13) нельзя выделить коэффициент взаимодиффузии. Более подвижные по сравнению с OH^- ионы H^+ замедляют перенос Cr(VI) ($\bar{D}_H - \bar{D}_{OH}) > 0$, а менее подвижные катионы Na^+ – ускоряют ($\bar{D}_{Na} - \bar{D}_{OH}) < 0$. Тем не менее, спад $\bar{D}$ в области высоких значений β указывает на преимущественное влияние H^+. В то же

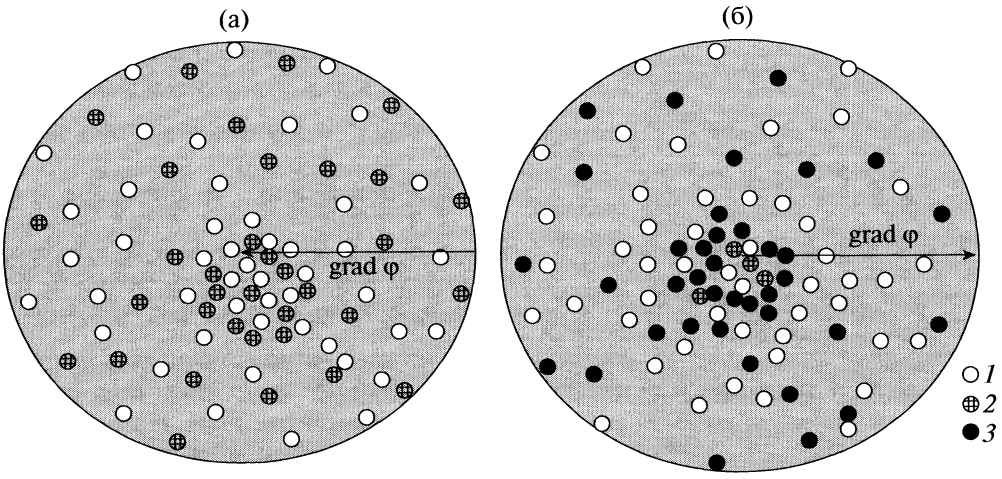


Рис. 3. Формирование пространственного заряда в грануле ионита при обмене $OH^- \longrightarrow Cr(VI)$ для анионообменной смолы (а) и амфотерного ионита ГДЦ (б); *1* – анионы Cr(VI), *2* – OH^-, *3* – H^+.

время, уменьшение углов наклона кривых $\bar{D} - \beta$ в этой области по мере снижения начального содержания Cr(VI) в ионите указывает на усиливающееся влияние Na^+.

Для начального времени десорбции ($\tau = 0$) с образцов, содержащих различное количество Cr(VI), можно полагать, что $\bar{c}_H \longrightarrow 0$ и $\bar{c}_{Na} \longrightarrow 0$, соответственно $\text{grad}\bar{c}_H \longrightarrow 0$ и $\text{grad}\bar{c}_{Na} \longrightarrow 0$, таким образом, уравнение (13) упрощается. Величина

$$\frac{\bar{D}_{Cr}\bar{D}_{OH}(z_{Cr}^2\bar{c}_{Cr} + z_{OH}^2\bar{c}_{OH})}{z_{OH}^2\bar{D}_{OH}\bar{c}_{OH} + z_{Cr}^2\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}}$$

представляет собой коэффициент взаимодиффузии ионов Cr(VI) и OH^- ($\bar{D}_{OH,Cr}$) [12], который может быть получен экстраполяцией зависимости $\bar{D} - \beta$ на ось ординат. Полученные величины для образцов с различным содержанием Cr(VI) представлены на рис. 4. Кривая $\bar{D}_{OH,Cr} - \bar{c}_{Cr}$ демонстрирует резкий спад в области малых концентраций Cr(VI), стабилизацию ($\bar{c}_{Cr} = 9$–420 моль/м^3) и небольшой максимум при $\bar{c}_{Cr} = 520$ моль/м^3, появление которого связано, вероятно, с полимеризацией хромат-анионов в фазе ионита при сорбции из растворов достаточно высокой концентрации [12], поскольку при полимеризации ионов их концентрация в фазе ионита уменьшается. Подтверждением этого предположения является более высокая величина $\bar{c}_{Cr}$ по сравнению с анионообменной емкостью ГДЦ при pH, близком к pH ТНЗ. Экстраполяция восходящей ветви кривой $\bar{D}_{OH,Cr} - \bar{c}_{Cr}$ на ось ординат дает, очевидно, коэффициент самодиффузии противоионов OH^- (1.48×10^{-10} м^2/с), а пологой ветви ($\bar{c}_{Cr} = 9$–420 моль/м^3) на бесконечность – анионов Cr(VI) (1.05×10^{-12} м^2/с). Полученное таким образом значение коэффициента самодиффузии хромат-анионов следует отнести, пожалуй, к $HCrO_4^-$, которые доминировали в растворах указанных концентраций, использовавшихся для насыщения ГДЦ. Следует отметить, что при низком содержании Cr(VI) в ионите коэффициенты взаимодиффузии $OH^- \longrightarrow Cr(VI)$ достигают высоких значений (порядка 10^{-11}–10^{-10} м^2/с), что сопоставимо с коэффициентами самодиффузии ионов в слабосшитых ионообменных смолах [5].

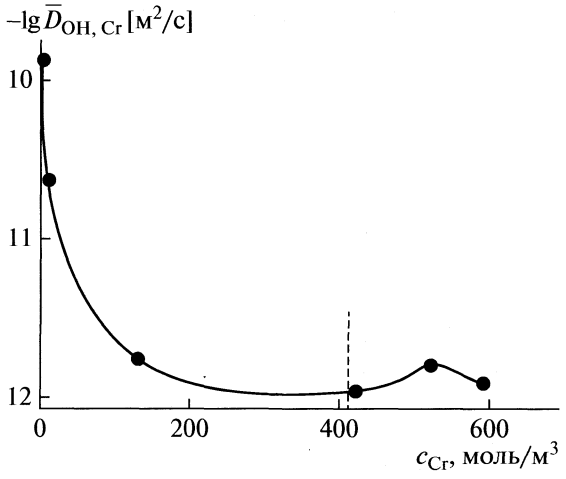


Рис. 4. Зависимость коэффициента взаимодиффузии, соответствующего обмену $OH^- \longrightarrow Cr(VI)$ от начальной концентрации Cr(VI) в ГДЦ.

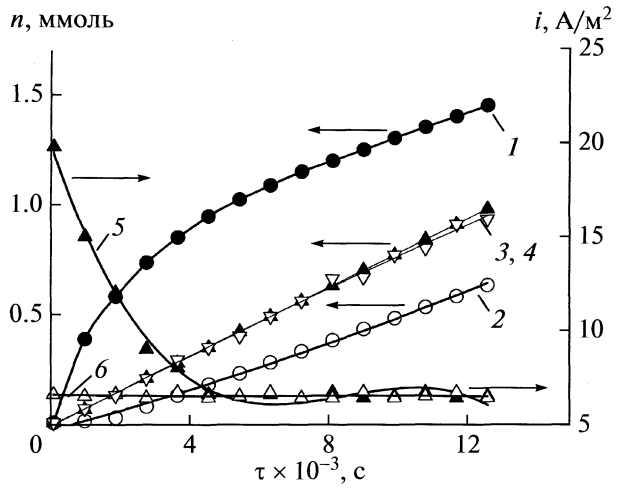


Рис. 5. Зависимости количества Cr(VI) в анолите (*1*, *2*), K^+ в католите (*3*, *4*) и тока (*5*, *6*) от времени электродеионизации раствора, содержащего 1 моль/м^3 Cr(VI), при 20 В. Межмембранный наполнитель: ГДЦ (*1*, *3*, *5*) и стеклянные частицы (*2*, *4*, *6*).

Такие особенности кинетики обмена Cr(VI) $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ OH^- на ГДЦ определяют протекание процесса электродеионизации хромсодержащего раствора. Кривая, отражающая зависимость количества Cr(VI) в анолите ($n_{Cr,a}$) от времени, демонстрирует резкий подъем на начальном этапе процесса, затем скорость переноса хромат-анионов в анодное отделение уменьшается и стабилизируется (рис. 5). Временная зависимость плотности тока (*i*) антибатна кривой $n_{Cr,a} - \tau$, что обусловлено заменой OH^- на менее подвижные хромат-анионы. В то же время, при заполнении межмембранного пространства инертными стеклянными частицами скорость транспорта Cr(VI) в анолит не изменялась во времени. Анализ кривых $n_{Cr,a} - \tau$ позволяет заключить, что поток анионов при $\tau > 1$ ч. для ГДЦ и инертных частиц совпадают. В то же время зависимости количества K^+ в католите идентичны во всем временном интервале. Величина pH раствора в центральном отделении уменьшалась во времени с 8.3 до 6.5 (ГДЦ) и оставалась без изменений на уровне 6 (стеклянные частицы).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при малом содержании хромат-анионов в ГДЦ (в течение 1 ч концентрация Cr(VI) в ионите возрастала до 30 моль/м^3) их перенос осуществлялся, в основном, через ионит, при достаточно высоком – через раствор, а катионов K^+, сорбция который незначительна, – только через раствор. При электродеионизации поток через ионит определяется, в основном, миграционной составляющей $-z_{Cr}\bar{D}_{Cr}\bar{c}_{Cr}(F/RT)\mathrm{grad}\bar{E}$ [14], где $\bar{E}$ – падение напряжения в слое ионита. При насыщении ионита анионами Cr(VI) при величине pH раствора, близкой к pH ТНЗ, значение $\bar{c}_{Cr}$ может увеличиваться от 0 до ≈600 моль/м^3, а коэффициент $\bar{D}_{OH,Cr}$ – уменьшаться на два порядка, таким образом, снижение подвижности может быть компенсировано увеличением концентрации Cr(VI) в ГДЦ. Тем не менее, полученный результат свидетельствует о том, что при электродеионизации определяющую роль играет именно подвижность ионов в фазе ионита.

Таким образом, исследована кинетика обмена анионов OH^- $\longrightarrow$ Cr(VI) на амфотерном неорганическом ионите ГДЦ. Процесс обмена рассмотрен с позиции представлений, предполагающих возникновение в фазе ионита градиента потенциала и учитывающих сорбцию ионов противоположного знака заряда. Определены кинетические параметры десорбции Cr(VI) для образцов с различной степенью замещения, проанализировано влияние катионов с различной подвижностью на скорость десорбции анионов. Оценены коэффициенты самодиффузии OH^- и Cr(VI), которые составляют 1.48×10^{-10} и 1.05×10^{-12} м^2/с соответственно. Показано, что возрастание в фазе ионита концентрации хромат-анионов от 4 до 130 моль/м^3 приводит к уменьшению коэффициента взаимодиффузии OH^- $\longrightarrow$ Cr(VI) на два порядка. Эта закономерность находится в хорошем соответствии с данными, полученными авторами [14] электромембранным методом для обмена Ni^{2+} $\longrightarrow$ H^+ на катионообменной смоле.

При электродеионизации слабоконцентрированного раствора перенос анионов Cr(VI) осуществляется, в основном, через ионит при их концентрации в твердой фазе до 30 моль/м^3, а при превышении этого значения – через раствор.

Таким образом, ГДЦ рекомендуется использовать для электродеионизационного извлечения следовых количеств хромат-ионов при большой эффективной площади мембран и высокой скорости потока раствора для предотвращения образования участков слоя с высоким содержанием Cr(VI) в ионите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glueckauf E.* // Brit. Chem. Eng. 1959. V. 4. № 12. P. 646.
2. *Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J.* // J. Appl. Electrochem. 2002. V. 32. № 1. P. 1.
3. *Dzyazko Y.S., Belyakov V.N.* // Desalination. 2004. V. 162. P. 179.
4. *Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 3. С. 418.

5. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. Т. 1. М.: Мир, 1985. 262 с.

6. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 188 с.

7. *Сухарев Ю.И.* Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 120 с.

8. *Boyd G.E., Adamson A.W., Mayers P.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 10. P. 2836.

9. *Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Василюк С.Л.* // Химия и технология воды. 2008. Т. 37. № 5. С. 498.

10. *Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L. et al.* // Chem. Eng. Commun. 2009. V. 196. № 1–2. P. 3.

11. *Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В., Беляков В.Н.* // Теорет. и эксперим. химии. 2003. Т. 39. № 6. С. 368.

12. *Гельферих Ф.* Иониты и ионный обмен. М.: Издатинлит, 1962. 490 с.

13. *Sengupta A.K.* Chromate Ion Exchange, Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control. Lancaster: Technomic Publishing Co., 1995. 385 p.

14. *Spoor P.B., ter Veen W.R., Janssen L.J.J.* // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. № 10. P. 1071.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 566–569

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ГИДРАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЕМОСОРБЦИОННОГО ВОЛОКНА ВИОН КН-1 В НИКЕЛЕВОЙ И ЦИНКОВОЙ ФОРМАХ

© 2010 г. А. В. Астапов*, Ю. С. Перегудов*, В. Д. Копылова, К. А. Попова***

**Воронежская государственная технологическая академия*
***Российский университет кооперации, Москва*
E-mail: inorganic_033@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2009 г.

Дериватографическим и изопиестическим методами осуществлена оценка состояния воды в никелевой и цинковой формах ионообменного волокна ВИОН КН-1. Обнаружено наличие воды различной степени связанности, определены числа гидратации волокна, соответствующие каждой ступени удаления воды. Вычислены значения энергии Гиббса гидратации волокна в Ni^{2+}- и Zn^{2+}-формах.

Ионообменные волокна обладают развитой поверхностью. Это облегчает доступ реагентов к их активным центрам. Для волокон характерны лучшая способность к набуханию и большая устойчивость к истиранию движущимся потоком. Для регенерации волокнистых ионообменников требуется меньше регенерирующего раствора по сравнению с зернистыми ионитами [1]. Реакции в ионообменниках могут протекать лишь при поглощении ими воды, вызывающей набухание сорбента. Извлечение катионов металлов ионитами осуществляется чаще всего из водных систем, поэтому для объяснения механизма ионообменных процессов необходимо знать состояние воды в фазе ионообменника.

Цель данной работы – исследование гидратации и дегидратации хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 в никелевой и цинковой формах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служило хемосорбционное волокно ВИОН КН-1 с функциональными группами –СООН. Волокно получено омылением сшитого гидразингидратом полиакрилонитрильного волокна нитрон. Сорбция водяных паров волокном нитрон при относительной влажности воздуха 65% равна 0.8–1.5 мас. %, а при 95% – 1.5–3.5 мас. %. Набухание этого волокна в воде составляет 3–6 мас. % [2]. Характеристики ионообменного волокна ВИОН КН-1 даны в работе [3]. Подготовку волокна проводили по стандартным методикам [4]. Для исследования волокно переводили в никелевую и цинковую формы.

Для получения изотерм сорбции паров воды навески волокна в соответствующих формах выдерживали над насыщенными растворами солей с различной упругостью водяного пара до установления равновесия. Поглощение паров воды волокном осуществляли при температуре 298 K в диапазоне активности ее паров (a_w) от 0.111 до 0.980 [4]. Изучение процесса дегидратации волокна в никелевой и цинковой формах проводили на дериватографе системы "Паулик, Паулик и Эрдеи". Для исследования использовали образцы волокна массой 0.1 г, которые выдерживали при активности паров воды 0.980. Эталоном служил Al_2O_3, прокаленный при 1473 K. Методика дериватографических исследований описана в работе [5]. В результате были получены сразу четыре зависимости: разности температур исследуемого образца и эталона, который не претерпевает превращений, от времени t (кривая ДТА), изменения массы образца от температуры (термогравиметрическая кривая ТГ), скорости изменения массы, т.е. производной dm/dt, от температуры (дифференциальная термогравиметрическая кривая ДТГ) и температуры от времени (кривая ТА) [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поглощение воды волокном сопровождается диссоциацией функциональных групп и появлением подвижных ионов, которые усиливают сорбцию воды. Важную информацию о механизме влагопоглощения волокна дает изучение сорбции паров воды в широком интервале значений ее активности. Изотермы сорбции паров воды волокном в Ni^{2+}- и Zn^{2+}-формах, полученные изопиестическим методом, представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, полученные изотермы имеют S-образный вид. Каждая изотерма может быть разделена на три участка, что свидетельствует о разном механизме взаимодействия молекул воды с волокном ВИОН КН-1 в никелевой и цинковой формах. При низкой активности паров наблюдается резкое увеличение сорбции воды. Это связано с гидратацией противоионов Ni^{2+}, Zn^{2+} и карбок-

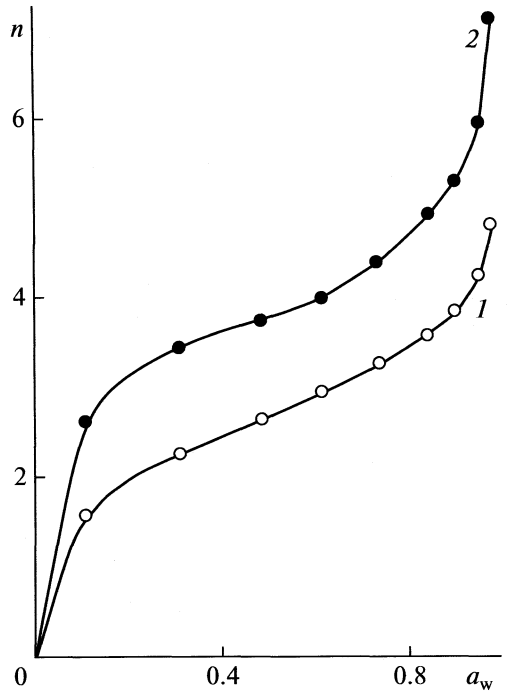


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды волокном ВИОН КН-1 в цинковой (*1*) и никелевой (*2*) формах.

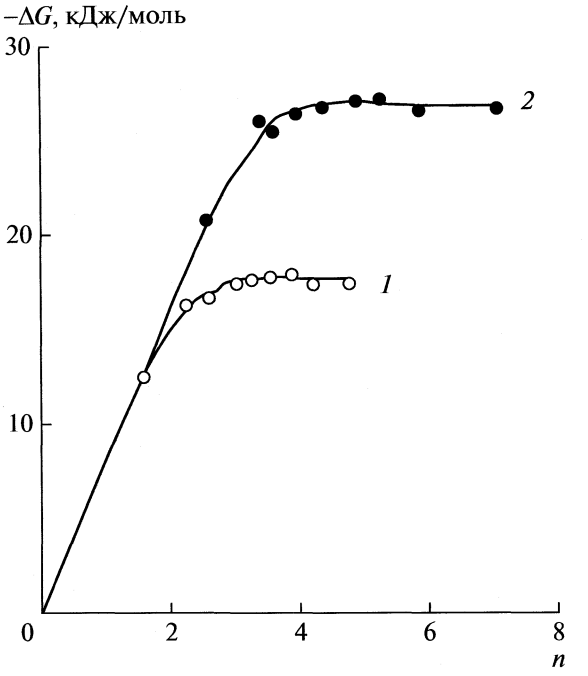


Рис. 2. Значения ΔG гидратации цинковой (*1*) и никелевой (*2*) форм волокна ВИОН КН-1 при 298 K.

сильных групп волокна. При этом возникает монослой адсорбированных молекул воды, который в свою очередь притягивает дополнительные молекулы воды, образующие последующие слои. Упрочнение водородных связей ближайших к ионам Ni^{2+} и Zn^{2+} молекул воды является наиболее сильным. Число сорбционных центров в волокне возрастает и наблюдается ускоренный рост сорбции воды.

Природа насыщающих волокно ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} влияет на характер изотерм сорбции паров воды. В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных ионов, такие как ионный радиус, электронное строение, энтальпии ($\Delta H_{гидр}$) и энтропии ($\Delta S_{гидр}$) гидратации, изменение энтропии воды при гидратации данных катионов ($\Delta S_{П}$) [7]. Никелевая форма ВИОН КН-1 поглощает большее количество воды, чем цинковая форма во всем диапазоне активностей водяных паров.

На основании результатов изопиестических исследований вычислены значения энергии Гиббса гидратации ($\Delta G_{гидр}$) волокна ВИОН КН-1 в Ni^{2+}- и Zn^{2+}-формах (рис. 2) по формуле [4]:

$$\Delta G_{гидр} = nRT\ln a_w - RT\int_0^{a_w} n d\ln a_w,$$

где n – количество воды, моль на эквивалент фиксированных групп. Согласно рис. 2, процесс гидратации волокна в никелевой форме характеризуется большей отрицательной величиной $\Delta G_{гидр}$ по сравнению с цинковой формой для интервала n = = 2–5. Можно отметить, что для Ni^{2+}-формы значение $\Delta G_{гидр}$ меняется несущественно при поглощении $n > 3.5$, а для Zn^{2+}-формы – при $n > 2.2$.

Результаты дериватографических исследований в виде термоаналитических кривых представлены на рис. 3, 4. Эти кривые характеризуют процесс дегидратации никелевой и цинковой форм волокна ВИОН КН-1. На кривых ДТА для ионных форм волокна с различным влагопоглощением в области температур 298–408 K отмечается эндотермический эффект, соответствующий удалению воды из волокна и сопровождающийся изменением массы на термогравиметрической кривой (ТГ) и эффектом на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ), характеризующим скорость процесса. Площадь пика ДТА пропорциальна изменению энтальпии реакции и массе образца и обратно пропорциональна его температуропроводности [8]. На ход термоаналитических

Таблица 1. Ионный радиус r (по Гольдшмидту), электронное строение иона, энтальпия и энтропия гидратации, изменение энтропии воды при гидратации ионов

Ион	Строение	r, нм	$-\Delta H_{гидр}$, кДж/моль	$-\Delta S_{гидр}$, Дж/(моль K)	$-\Delta S_{П}$, Дж/(моль K)
Ni^{2+}	$...3d^8$	0.078	2964.8	443.5	225.1
Zn^{2+}	$...3d^{10}$	0.083	2922.5	429.7	186.2

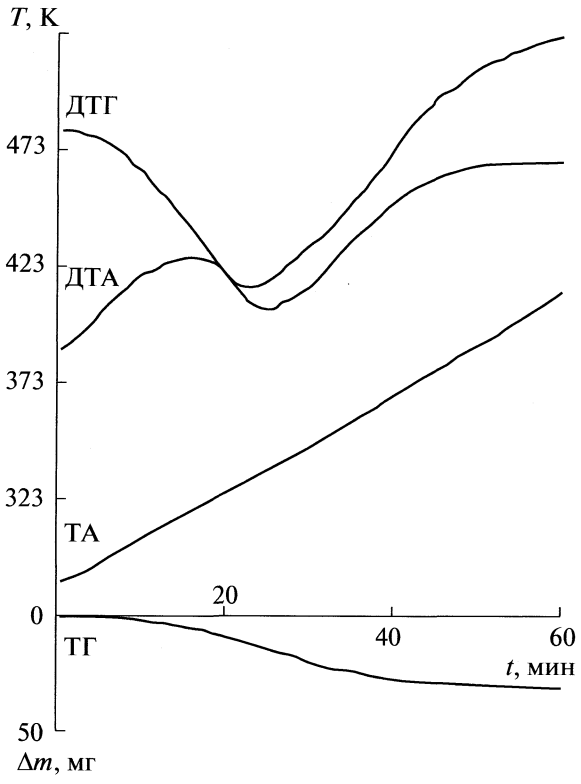


Рис. 3. Термоаналитические кривые дегидратации цинковой формы волокна ВИОН КН-1.

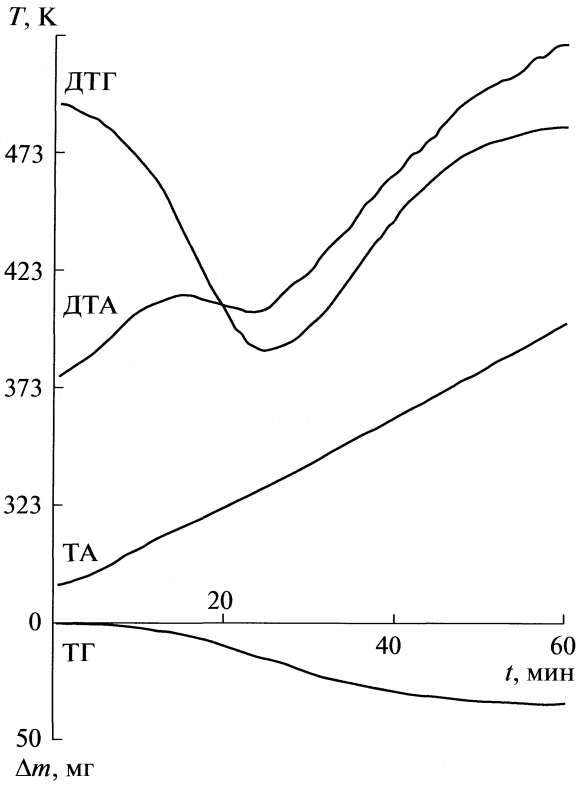


Рис. 4. Термоаналитические кривые дегидратации никелевой формы волокна ВИОН КН-1.

кривых влияют степень набухания никелевой и цинковой формы хемосорбционного волокна. Гидратационная способность этих солевых форм ВИОН КН-1 при различной активности воды зависит от количества полярных центров и их доступности.

По кривым ТГ рассчитана степень превращения α (отношение изменения массы на момент времени t к общему изменению массы в конце процесса) в зависимости от температуры. Полученные зависимости имеют S-образную форму, что свидетельствует о сложном характере взаимодействия молекул воды с волокном и предполагает различную скорость выделения воды на разных ступенях дегидратации [5].

Таблица 2. Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в волокне ВИОН КН-1 при $a_w = 0.980$ (x – количество воды, моль/моль функциональных групп)

Ступени дегидратации	ΔT, K	x
	Ni^{2+}-форма	
I	293–329.5	2.8
II	329.5–356	2.3
III	356–393	1.8
	Zn^{2+}-форма	
I	293–326	1.7
II	326–356	2.2
III	356–393	1.2

Построены зависимости логарифма степени превращения вещества (α) от температуры $\lg\alpha = f(1/T)$ (рис. 5). Кривые состоят из трех линейных участков, что соответствует трем формам связи воды и различной скорости дегидратации. Первый участок кривых (рис. 5) соответствует удалению молекул воды дальней гидратации с диполь-дипольным взаимодействием. На втором участке выделяются молекулы воды, расположенные вблизи противоионов и функциональных групп волокна, а также из ассоциатов. Третий участок кривых соответствует выделению молекул воды, связанных с карбоксильными группами волокна и ионами Ni^{2+} и Zn^{2+} по ион-дипольному типу [5].

В табл. 2 приведены количественные характеристики кинетически неравноценных молекул воды для никелевой и цинковой форм волокна ВИОН КН-1 в области предельного набухания ($a_w = 0.980$).

Полученные результаты показали, что для никелевой формы волокна с ионообменными группами взаимодействуют 26% всех сорбированных

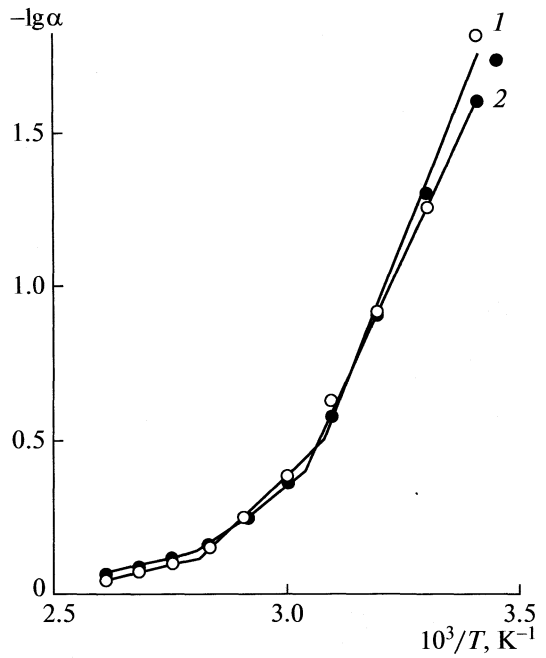


Рис. 5. Зависимости lgα от $1/T$ для образцов волокна ВИОН КН-1 в цинковой (*1*) и никелевой (*2*) формах.

молекул воды (III ступень). Доля растворителя, образующего ассоциаты, равна 33% (II ступень). Для цинковой формы с активными центрами волокна взаимодействует меньшая часть молекул растворителя (23%, III ступень), доля воды, поглощаемой за счет образования ассоциатов, составляет 43% (II ступень). Доля молекул воды, находящихся в области дальней гидратации (I ступень) составляет для Ni^{2+}-формы – 41%, а для Zn^{2+}-формы – 34%. Сравнивая состояние воды в никелевой и цинковой формах волокна с ее состоянием в натриевой форме [9], можно отметить, что доля прочносвязанных молекул воды в них примерно одинакова, доля среднесвязанной воды увеличивается (61%), а слабосвязанной – уменьшается (14%).

Таким образом, на разных этапах набухания характер поглощения воды Ni^{2+}- и Zn^{2+}-формами хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 неодинаков. Количество молекул воды, взаимодействующих с волокном на различных ступенях, зависит от природы противоионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зверев М.П.* // Хим. волокна. 1989. № 3. С. 32.
2. *Перепелкин К.Е.* Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
3. *Зверев М.П.* Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.
4. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
5. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф.* Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 157 с.
6. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
7. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л.: Химия, 1984. 272 с.
8. *Шестак Я.* Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 456 с.
9. *Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Кузнецова И.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 960.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 570–577

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ CARBOPACK Y, МОДИФИЦИРОВАННОМ ГЕПТАКИС-(2,3,6-ТРИ-*О*-МЕТИЛ)-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

© 2010 г. С. Ю. Кудряшов, К. А. Копытин, М. Ю. Павлов, Л. А. Онучак, Ю. Г. Кураева

Самарский государственный университет
E-mail: kstasu@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.

Газохроматографическим методом исследована адсорбция паров органических соединений на углеродном адсорбенте Carbopack Y, модифицированном мономолекулярным слоем гептакис(2,3,6-три-*О*-метил)-β-циклодекстрина. Показано, что нанесение макроциклического модификатора на углеродную подложку существенно усиливает межмолекулярные взаимодействия "адсорбат–адсорбент" и приводит к локализации адсорбции вследствие включения молекул адсорбатов независимо от их полярности в макроциклические полости молекул модификатора, вследствие чего на термодинамические характеристики адсорбции существенное влияние оказывают размеры и пространственное строение молекул адсорбатов.

В качестве компонентов хроматографической системы могут быть использованы различные макроциклические соединения – краун-эфиры, криптанды, каликсарены, циклодекстрины. Их молекулы способны к образованию комплексов по типу "гость–хозяин" как с нейтральными молекулами, так и с ионами [1, 2]. Алкилированные, в том числе метилированные, ацилированные, силилированные, смешанные региоселективно алкилированные и ацилированные и другие химически модифицированные циклодекстрины, растворенные в ахиральных растворителях, например, полисилоксанах, а также полимерные фазы, содержащие циклодекстриновые фрагменты в боковых цепях макромолекул, используют в капиллярной газовой хроматографии для разделения энантиомеров [3–5]. На таких колонках можно анализировать как полярные соединения, так и углеводороды, что согласуется с предположением о реализации механизма комплексообразования при разделении. Вместе с тем, нельзя полностью исключить возможность взаимодействия аналитов в растворе с периферийными фрагментами молекул циклодекстринов. Исследовались также адсорбенты на основе циклодекстринов, в том числе и в сопоставлении с циклодекстриновыми неподвижными фазами [6–12].

Цель данной работы – изучить сорбционные свойства адсорбента, полученного путем нанесения мономолекулярного слоя гептакис(2,3,6-три-*О*-метил)-β-циклодекстрина (метилированного β-циклодекстрина, Me-β-CD) на углеродную подложку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модифицирования был выбран углеродный адсорбент Carbopack Y (Supelco Inc., USA) с удельной поверхностью 25 $м^2/г$. Использованный нами Me-β-CD (Sigma-Aldrich Co) с молярной массой 1429.56 г/моль содержал не более 2% примесей. Его наносили из раствора в хлороформе в количестве, необходимом для формирования на поверхности адсорбента-носителя плотного мономолекулярного слоя. Количество модификатора определяли следующим образом. Известно, что в первом приближении молекулы циклических олигосахаридов имеют форму конусообразного тора (усеченной воронки) высотой 7.8 Å [2]. В случае β-циклодекстрина наружный диаметр его широкого торца 15.3 Å, а центральный диаметр внутренней полости 6.2 Å. По-видимому, геометрические размеры молекулы при метилировании несколько изменяются. Так, рассчитанное в программном комплексе HyperChem (методом молекулярной механики в силовом поле MM+) значение наружного диаметра широкого торца молекулы Me-β-CD составило ~20.4 Å. Если оси вращения молекул расположены перпендикулярно плоской поверхности адсорбента, то на одну молекулу в монослое при их гексагональной упаковке должна приходиться площадь шестиугольника, описанного около окружности указанного диаметра, т.е. 360 $Å^2$. Эту величину и использовали при расчете необходимого количества модификатора.

Хроматографический эксперимент проводили на газовом хроматографе "Цвет-100" с пламенно-

Таблица 1. Сравнение термодинамических характеристик адсорбции исследованных соединений на исходном и модифицированном адсорбентах

№	Адсорбат	α, Å^3	M, г/моль	a_m, Å^2 [13, 28]	$\bar{q}_{\text{dif, 1}}$, кДж/моль		$-\Delta\bar{S}^\circ_{1,c}$, Дж/(моль K)		$-\Delta\bar{S}^\circ_{1,c(\text{делок})}$	$-\Delta\bar{S}^\circ_{1,c(\text{лок})}$	
					CpY/Me-β-CD	CpY	CpY/Me-β-CD	CpY	Дж/(моль K)		
1	Гексан	11.78	86.18	51.8	63.6	41.9 (47.9)	170.2	108.7 (121.2)	109.0	181.8	176.8
2	Гептан	13.62	100.21	56.8	66.2	47.4	169.0	112.1	109.7	184.5	178.7
3	Октан	15.45	114.23	64.5	68.9	54.3	168.0	118.9	110.2	187.2	180.3
4	Нонан	17.29	128.26	66.7	71.1	–	165.6	–	110.7	188.9	181.7
5	Декан	19.12	142.29	74.9	72.7	–	161.5	–	111.1	191.1	183.0
6	Циклогексан	11.0	84.16	–	72.6	34.1 (40.1)	181.2	98.6 (111.3)	108.9	–	176.5
7	Бензол	10.43	78.12	40.0	57.8	40.0 (42.8)	153.8	107.2 (113.8)	108.6	178.4	175.6
8	Толуол	12.27	92.14	–	65.7	47.2	163.1	112.2	109.3	–	177.6
9	Этилбензол	14.10	106.17	–	70.2	51.5	167.7	113.9	109.9	–	179.4
10	*о*-Ксилол			–	74.4	55.3	171.8	118.2		–	
11	*м*-Ксилол			–	69.6	54.4	164.0	117.2		–	
12	*п*-Ксилол			–	63.5	56.2	151.4	120.3		–	
13	Пиридин	9.73	79.11	–	57.5	–	149.3	–	108.7	–	175.7
14	Тетрагидрофуран	7.98	72.10	–	55.4	–	154.4	–	108.3	–	174.6
15	Пропанол-1	6.92	60.09	28.2	58.2	29.3	163.7	102.3	107.5	172.3	172.3
16	Пропанол-2			–	55.7	28.2	162.1	102.6		–	
17	Бутанол-1	8.75	74.12	35.3	66.7	35.8	172.1	105.6	108.4	176.8	174.9
18	2-Метилпропанол-1			–	66.1	34.3	171.0	104.6		–	
19	2-Метилпропанол-2			–	62.1	32.0	168.2	103.4		–	

Примечание. В скобках для гексана, циклогексана и бензола приведены величины, относящиеся к адсорбенту Carbopack B [22], величины $\Delta\bar{S}^\circ_{1,c(\text{делок})}$ и $\Delta\bar{S}^\circ_{1,c(\text{лок})}$ рассчитаны при 160°C, для $\Delta\bar{S}^\circ_{1,c(\text{лок})}$ даны два значения, первое получено с использованием величины a_m, соответствующей адсорбции на ГТС, второе – при допущении, что $a_m \approx 28$ Å^2 для всех адсорбатов.

ионизационным детектором. Использовали две стеклянные колонки, заполненные "чистым" адсорбентом Carbopack Y (CpY) массой 2.43 г и модифицированным адсорбентом (CpY/Me-β-CD) массой 2.32 г. При различных температурах определяли константы Генри адсорбции $K_{1,c}$ (см^3/м^2), на основании которых по уравнению

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\bar{q}_{\text{dif, 1}}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}^\circ_{1,c}}{R} + 1 \qquad (1)$$

рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной молярной энтропии идеального газа (изменение энтропии при адсорбции) $\Delta\bar{S}^\circ_{1,c}$. При расчете термодинамических характеристик адсорбции для исходного и модифицированного адсорбентов принимали одно и то же значение удельной поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численные значения термодинамических характеристик адсорбции, рассчитанных на основании экспериментальных данных, представлены в табл. 1. В случае исходного адсорбента они хорошо согласуются с приведенными в табл. 2 литературными данными для классических графитированных саж [13–21]. Отклонение от литературных данных гораздо меньше, чем в случае исследованного нами ранее углеродного адсорбента Carbopack B (CpB) с более развитой поверхностью [22]. По-видимому, уменьшение удельной поверхности приближает адсорбент CpY к графитированным сажам и делает его более однородным по сравнению с CpB. Линейный характер зависимости теплоты адсорбции от поляризуемости молекул адсорбатов (рис. 1) указывает на неспецифичность адсорбции как неполярных и слабополярных

Таблица 2. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (кДж/моль) и $-\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ (Дж/(моль K)) исследованных соединений на графитированной термической саже

$\bar{q}_{\text{dif, 1}}$	$-\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$	$\bar{q}_{\text{dif, 1}}$	$-\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$	$\bar{q}_{\text{dif, 1}}$	$-\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$
гексан		29.3 [17]	89.2 [17]	пиридин	
38.4 [13]	100.5 [13]	30.5 [18]	92.0 [18]	37.5 [15]	100.8 [15]
41.7 [15]	110.7 [15]	35 [20]	103.7 [20]	43.5 [16]	117.9 [16]
42.9 [16]	113.7 [16]	бензол		41 [20]	111.6 [20]
39.3 [18]	104.0 [18]	36.2 [13]	98.1 [13]	тетрагидрофуран	
38.62 [14]		38.9 [15]	108.0 [15]	30.1 [15]	96.7 [15, 19]
гептан		41.8 [16]	114.7 [16]	28.2 [18]	93.0 [18]
44.0 [13]	103.9 [13]	35.8 [18]	98.7 [18]	29.7 [19]	
49.9 [15]	121.3 [15]	37.2 [17]	102.7 [17]	29.3 [21]	
48.2 [16]	116.9 [16]	38 [20]	104.0 [20]	пропанол-1	
41.9 [18]	102.6 [18]	толуол		29.2 [15]	96.9 [15]
44.06 [14]		44.4 [13]	104.8 [13]	28.6 [16]	95.7 [16]
октан		47.5 [15]	116.3 [15]	28.5 [19]	97.9 [19]
49.4 [13]	107.2 [13]	47.8 [16]	117.1 [16]	28.56 [14]	
50.8 [16]	113.3 [16]	42.9 [17]	103.5 [17]	пропанол-2	
48.8 [18]	108.1 [18]	43.0 [18]	103.2 [18]	26.8 [16]	91.6 [16]
49.50 [14]		этилбензол		28.0 [19]	98.5 [19]
нонан		47.9 [13]	107.4 [13]	бутанол-1	
55.6 [13]	112.5 [13]	46.9 [17]	107.6 [17]	34.5 [15]	100.4 [15]
58.9 [16]	122.4 [16]	*о*-ксилол		37.3 [16]	107.7 [16]
54.94 [14]		53.8 [13]	114.1 [13]	34.8 [19]	104.3 [19]
декан		52.6 [17]	113.8 [17]	34.32 [14]	
60.2 [13]	112.6 [13]	*м*-ксилол		2-метилпропанол-1	
67.2 [16]	132.8 [16]	53.7 [13]	114.1 [13]	34.9 [16]	104.1 [16]
60.38 [14]		52.6 [17]	114.7 [17]	31.4 [19]	98.0 [19]
циклогексан		*п*-ксилол		2-метилпропанол-2	
28.6 [13]	85.2 [13]	53.8 [13]	114.1 [13]	32.5 [16]	102.8 [16]
36.2 [15]	106.8 [15]	52.6 [17]	113.8 [17]	30.2 [19]	99.2 [19]
32.6 [16]	97.2 [16]				

Примечание. Термодинамические характеристики адсорбции, если они не приведены непосредственно, рассчитаны либо на основании интерполированных значений констант Генри, либо на основании параметров зависимостей $\ln K_{1,c} - 1/T$. В работе [20] приведены теплоты адсорбции и константы Генри при 373 K. В [14] даны коэффициенты уравнения $\bar{q}_{\text{dif, 1}} = a + bn_{\text{C}}$ для расчета теплоты адсорбции соединений различных гомологических рядов, где n_{C} – число атомов углерода, в том числе для алканов $a = 5.98$, $b = 5.44$, для спиртов $a = 11.28$, $b = 5.76$.

(углеводороды), так и полярных молекул (бутиловые и пропиловые спирты) на поверхности CpY.

Нанесение макроциклического модификатора усиливает межмолекулярные взаимодействия "адсорбат–адсорбент", что выражается в увеличении теплот адсорбции. Соответствующие температурные зависимости констант Генри некоторых исследованных углеводородов до и после модифицирования поверхности адсорбента приведены на рис. 2. Вместе с тем, теплоты адсорбции алканов в случае модифицированного адсорбента возрастают с удлинением молекулы не так сильно, как в случае исходного CpY, что особенно заметно при переходе от нонана к декану, когда соответствующее увеличение $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ составляет всего 1.6 кДж/моль (именно поэтому при проведении линии на рис. 1 точка для декана не учитывалась). Если построить прямую через точки для неполярных аренов (бензола и *п*-ксилола), то она пройдет почти параллельно линии для алканов несколько ниже нее. Практически на этой прямой будут рас-

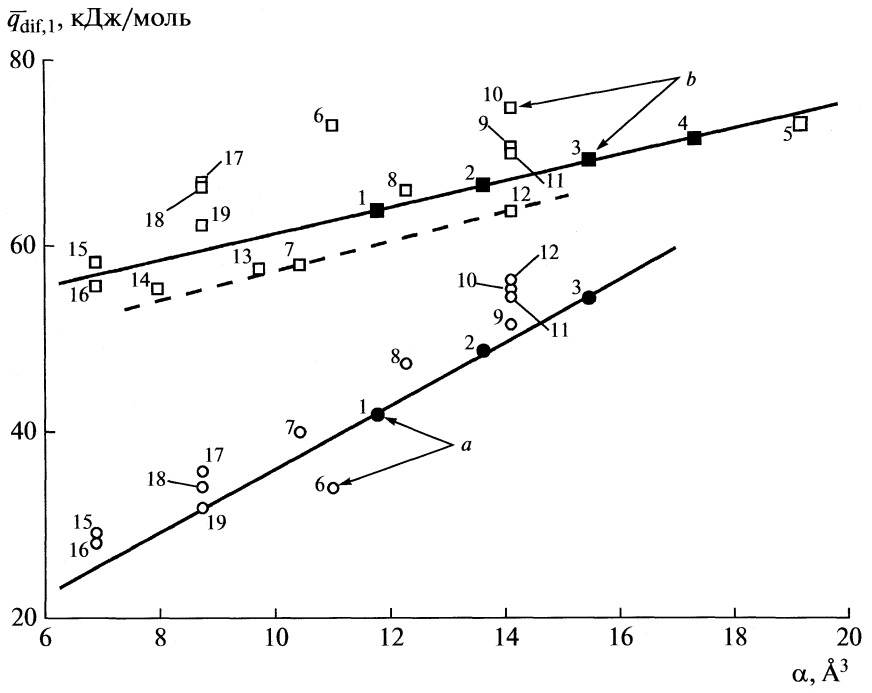


Рис. 1. Зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции от поляризуемости молекул адсорбатов; *a* – адсорбент CpY, *b* – адсорбент CpY/Me-β-CD, нумерация точек соответствует табл. 1 и 2, сплошные линии проведены по точкам для *н*-алканов, пунктирная – через точки для бензола и *п*-ксилола.

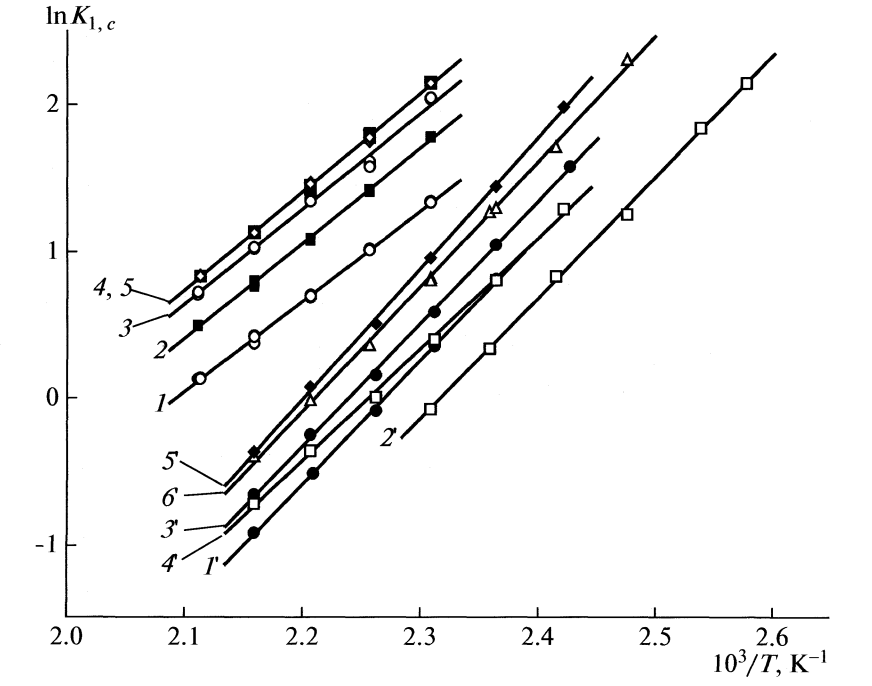


Рис. 2. Температурные зависимости констант Генри адсорбции некоторых углеводородов; *1*–*5* – CpY, *1'*–*6'* – CpY/Me-β-CD; *1*, *1'* – этилбензол, *2*, *2'* – октан, *3*, *3'* – *м*-ксилол, *4*, *4'* – *п*-ксилол, *5*, *5'* – *о*-ксилол, *6'* – нонан.

положены точки для пиридина и тетрагидрофурана. Это означает, что с энергетической точки зрения адсорбция алканов на адсорбенте CpY/Me-β-CD более выгодна, чем адсорбция неполярных аренов и полярных циклических соединений со сравнительно небольшими молекулами, обладающими протонакцепторными свойствами. Переходя к протондонорным молекулам, следует отметить, что если для пропиловых спиртов соответствующие точки на рис. 1 находятся вблизи продолжения линии для алканов, то бутанол-1 и 2-метилпропанол-1 обнаруживают существенное повышение $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ по отношению к алканам, пропанолам и 2-метилпропанолу-2. Повышены по сравнению с алканами также теплоты адсорбции *о*-ксилола и циклогексана, причем для последнего наиболее существенно.

Изменение энтропии $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ при адсорбции на модифицированном адсорбенте существенно больше по абсолютной величине, чем для исходного адсорбента (150–180 и 100–120 Дж/(моль K) соответственно). Нанесение модификатора в количестве, соответствующем монослойному покрытию поверхности адсорбента, не способно, по-видимому, резко уменьшить его удельную поверхность, поэтому истинное абсолютное значение $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ в случае модифицированного адсорбента не может быть значительно меньше, чем рассчитанное с использованием принятой для него величины удельной поверхности 25 м^2/г. Это позволяет трактовать найденные для CpY/Me-β-CD значения $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ как указание на локализацию адсорбции. Подвижность молекул, адсорбированных на CpY/Me-β-CD, ограничена не только по сравнению с объемом газовой фазы, но и по сравнению с адсорбированным состоянием на однородной плоской поверхности адсорбента CpY, которая (как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 2) практически идентична поверхности классических графитированных саж. В связи с этим представляет интерес сопоставление экспериментальных значений $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ с величинами, рассчитанными в рамках моделей, предполагающих потерю молекулой в адсорбированном состоянии одной поступательной степени свободы (делокализованная адсорбция, модель идеального двумерного газа) и всех трех поступательных степеней свободы (модель локализованной адсорбции).

Известно [23, 24], что

$$q_{\text{st}} = RT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} = T(\tilde{S}_{\text{g}} - \bar{S}^{s}) = -T\Delta\bar{S}^{s},$$

где q_{st} – изостерическая теплота адсорбции, $\tilde{S}_{\text{g}}$ – молярная энтропия газообразного адсорбата, находящегося в равновесии с адсорбированным веществом, $\bar{S}^{s} = (\partial S^{s}/\partial n^{s})_{T,A}$ – дифференциальная молярная энтропия, определяемая путем дифференцирования избыточной энтропии S^{s} по избыточному количеству вещества адсорбата n^{s} при постоянстве температуры T и площади поверхности адсорбента A.

В области Генри имеет место следующее соотношение:

$$q_{\text{st, 1}} = \bar{q}_{\text{dif, 1}} + RT = -T\Delta\bar{S}^{s}_{1},$$

что дает при подстановке в формулу (1)

$$R\ln K_{1,c} = -\Delta\bar{S}^{s}_{1} + \Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}.$$

Выразив $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ и используя выражение $\tilde{S}^{s}_{1} = \bar{S}^{s}_{1} + R$, связывающее интегральную и дифференциальную энтропии, можно получить

$$\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c} = R\ln K_{1,c} + \Delta\bar{S}^{s}_{1} = R\ln K_{1,c} + \Delta\tilde{S}^{s}_{1} - R. \quad (2)$$

Если адсорбция сопровождается потерей только одной степени свободы поступательного движения, а вращательные и колебательные степени свободы не затрагиваются, то величину $\Delta\tilde{S}^{s}_{1}$ можно найти как разность поступательных составляющих интегральной молярной энтропии идеальных двумерного ($\tilde{S}^{(2)}_{\text{пост}}$) и трехмерного ($\tilde{S}^{(3)}_{\text{пост}}$) газов

$$\Delta\tilde{S}^{s}_{1} = \tilde{S}^{(2)}_{\text{пост}} - \tilde{S}^{(3)}_{\text{пост}} =$$

$$= -R\left[\ln\left(\frac{\Gamma}{c_{\text{g}}}\right) + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\right] = \quad (3)$$

$$= -R\left[\ln K_{1,c} + \ln 10^{-6} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\right].$$

Слагаемое $\ln 10^{-6}$ необходимо здесь для учета того, что определяемая хроматографически константа Генри адсорбции выражена в см^3/м^2 ≡ мкм, а отношение гиббсовской адсорбции Γ к равновесной концентрации адсорбата c_{g} в газовой фазе имеет размерность м.

Переходя от массы молекулы m (кг) к молярной массе M (г/моль) и подставляя численные значения констант, из (2) и (3) можно получить окончательное выражение для изменения энтропии $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c(\text{делок})}$ (Дж/(моль K)), отвечающего модели делокализованной адсорбции:

$$-\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c(\text{делок})} = \frac{3}{2}R + \frac{1}{2}R\ln\left(\frac{2\pi MkT}{N_{\text{A}}h^2}10^{-15}\right) =$$

$$= 65.27 + 4.157\ln(MT). \quad (4)$$

Если же адсорбция сопровождается потерей трех степеней свободы поступательного движения, т.е. в адсорбированном состоянии молекула полностью утрачивает возможность перемещения вдоль поверхности адсорбента, то изменение

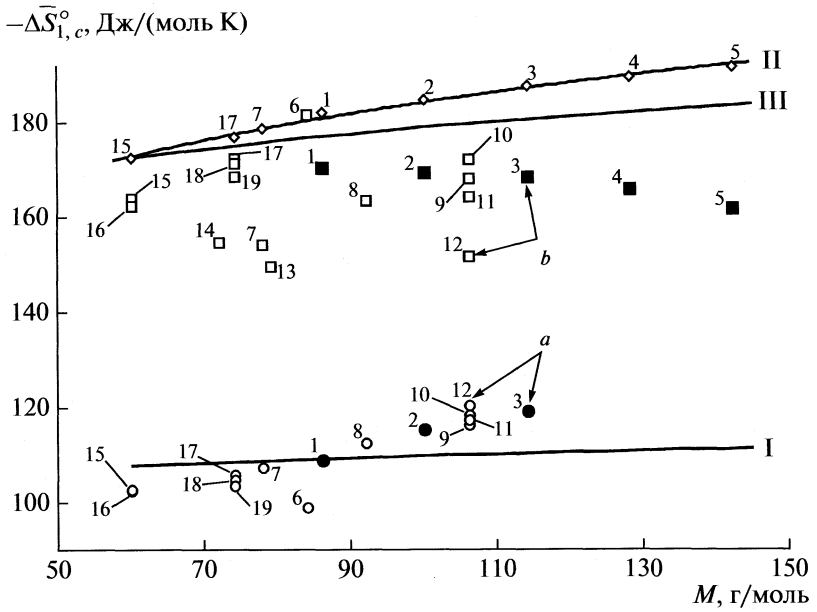


Рис. 3. Зависимости изменения энтропии при адсорбции от молярной массы адсорбатов: нумерация точек соответствует табл. 1 и 2; *a* – адсорбент CpY, *b* – адсорбент CpY/Me-β-CD, линии соответствуют моделям идеального двумерного газа (**I**) и локализованной адсорбции при значениях a_m, приведенных в табл. 2 (**II**), или $a_m \approx 28$ Å^2 для всех адсорбатов (**III**).

энтропии, соответствующее этой модели локализованной адсорбции, можно представить как [25, 26]

$$-\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c(\text{лок})} = -\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c(\text{делок})} + R\ln\left(\frac{2\pi mkTa_m}{h^2}\right) = \quad (5)$$

$$= 17.25 + 12.47\ln(MT) + 8.314\ln(a_m),$$

где a_m – площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на одну адсорбированную молекулу, выраженная в Å^2.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании адсорбента CpY (как для полярных, так и для неполярных адсорбатов) в целом удовлетворительно согласуются с моделью делокализованной адсорбции (табл. 2, рис. 2). При этом найденные в эксперименте абсолютные значения $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ обнаруживают при T = const тенденцию к увеличению с ростом молярной массы адсорбатов, как и предсказывает уравнение (4).

Расчет величин $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c(\text{лок})}$ по формуле (5) требует знания посадочной площадки адсорбированной молекулы. Обычно считают, что величина a_m может быть найдена как площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на одну молекулу адсорбата в его плотном мономолекулярном слое, и определяют ее из изотерм полимолекулярной адсорбции. Можно также оценить эту величину, зная молярный объем (плотность) жидкого адсорбата при определенной температуре. Соответствующая расчетная формула (с учетом объемных долей пустот между молекулами в жидкой фазе и монослое) приведена, например, в [27]. Применительно к графитированной саже эти способы дают хорошо согласующиеся значения a_m, если учесть плоское расположение молекул относительно поверхности адсорбента [13].

Если при расчете изменения энтропии использовать литературные значения посадочных площадок, соответствующих адсорбции на плоской поверхности графитированной сажи, то будет наблюдаться значительное расхождение между рассчитанными ($\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c(\text{лок})}$) и экспериментальными ($\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$) величинами (табл. 1, рис. 3), которое особенно велико для бензола, *n*-ксилола, пиридина, тетрагидрофурана. Кроме того, в ряду алканов абсолютные значения $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,c}$ уменьшаются с ростом молярной массы, тогда как согласно уравнению (5) должны были бы увеличиваться. Действительно, адсорбированные молекулы вследствие образования комплексов "адсорбат–модификатор" могут быть ориентированы относительно модифицированной поверхности и плоской поверхности исходного адсорбента по-разному. Если допустить, что в основном молекулы модификатора обращены к поверхности подложки своими торцами, то для любой адсорбированной молекулы, которая входит в полость молекулы Me-β-CD, посадочная площадка не будет превышать поперечного сечения полости. Ориентировочно принимая ее диаметр равным 6 Å, приходим к тому, что для всех адсорбатов посадочная площадка

$a_m \approx 28$ Å^2. С использованием этой величины расчет $\Delta\bar{S}^\circ_{1,c(\text{лок})}$ можно скорректировать, однако, как видно из рис. 3, это все равно не приводит к желаемому согласию с экспериментом. Таким образом, модель локализованной адсорбции, по-видимому, не отражает в полной мере всех изменений подвижности молекул при адсорбции на модифицированном адсорбенте.

Расхождение рассчитанных и экспериментальных величин может быть обусловлено тем, что поступательные степени свободы молекулы при адсорбции на самом деле не исчезают полностью, а вырождаются в колебания. При этом, например, формальное соответствие экспериментальных данных модели делокализованной адсорбции (идеального двумерного газа) при адсорбции на графитированной саже может быть следствием того, что вклад колебаний центра масс молекулы перпендикулярно поверхности в изменение энтропии при адсорбции компенсирован частичной локализацией адсорбированных молекул [23]. В случае конформационно подвижных молекул, каковыми являются алканы и циклоалканы, следует также принимать во внимание влияние силового поля адсорбента на внутреннее вращение и его вклад в энтропию адсорбированного вещества, которая будет тем меньше, чем сильнее адсорбент за счет взаимодействия со структурными фрагментами молекулы затруднит их вращение друг относительно друга. Так, приведенные в [13] результаты расчетов термодинамических характеристик адсорбции алканов на базисной грани графита указывают на заметное различие конформационного состава в газовой фазе и адсорбированном состоянии. Что же касается влияния адсорбционного силового поля на вращательное движение всей молекулы адсорбата, то его, по-видимому, следует учитывать при низких температурах для молекул с сильно выраженной анизометрией формы или способных к специфическим взаимодействиям с адсорбентом. В любом случае ограничение свободы вращательного движения молекулы означает дополнительное уменьшение энтропии адсорбированного вещества.

Обратившись теперь еще раз к экспериментальным величинам $\Delta\bar{S}^\circ_{1,c}$, полученным для адсорбента CpY/Me-β-CD, можно сделать следующие выводы:

1) эффект локализации адсорбции имеет место, но практически для всех соединений в значительной степени ослаблен вырождением степеней свободы поступательного движения в колебания молекулы перпендикулярно поверхности и вдоль нее внутри макроциклической полости;

2) для молекул алканов можно допустить некоторое ограничение свободы вращательного движения внутри полости модификатора, внутреннее же вращение, по-видимому, затрагивается тем меньше, чем больше длина молекулы и чем больше вероятность того, что некоторая ее часть окажется вне удерживающей молекулу полости;

3) есть основания полагать, что в случае циклогексана на величину $\Delta\bar{S}^\circ_{1,c}$ сильнее, чем для аренов и алканов, влияют локализация адсорбции и ограничение конформационной подвижности в адсорбированном состоянии, что связано с циклическим неплоским строением его молекулы.

Образование комплексов "адсорбат–макроциклический модификатор" существенно влияет на селективность адсорбции. Известно, что в случае графитированных саж константы Генри адсорбции *п*- и *о*-ксилола одинаковы [28], это наблюдается и в случае адсорбента CpY (рис. 2). Напротив, модифицированный адсорбент CpY/Me-β-CD селективно адсорбирует все изомерные ксилолы. Порядок, в котором происходит увеличение констант Генри адсорбции ксилолов на адсорбенте CpY/Me-β-CD, согласуется с последовательностью их элюирования из капиллярной колонки с неподвижной фазой β-DEX 110 (10%-ный раствор Me-β-CD в полисилоксане) в изотермическом режиме при 50°C, причем нонан при разделении на этой колонке смеси углеводородов элюируется раньше ксилолов, а этилбензол между *м*- и *о*-ксилолом [29]. На адсорбенте CpY/Me-β-CD нонан напротив адсорбируется сильнее этилбензола (и даже *м*-ксилола), в целом же константы Генри углеводородов (при температуре 160°C) возрастают в последовательности:

октан ⟶ этилбензол ⟶ *п*-ксилол ⟶
⟶ *м*-ксилол ⟶ нонан ⟶ *о*-ксилол,

причем для этилбензола и *п*-ксилола константы Генри близки, но с ростом температуры различие между ними увеличивается.

Таким образом, исследованный в работе адсорбент, модифицированный метилированным β-циклодекстрином, в значительной степени отличается по сорбционным и селективным свойствам не только от исходного немодифицированного адсорбента, но и от изученной ранее графитированной сажи, модифицированной жидкокристаллическим краун-эфиром [30], поскольку проявляет способность к комплексообразованию по типу "гость–хозяин" как с неполярными, так и с полярными адсорбатами, причем на термодинамические характеристики адсорбции существенное влияние оказывают размеры и пространственное строение молекул адсорбатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карцова Л.А., Маркова О.В.* Молекулярное распознавание в хроматографии: Использование макроциклов в составе хроматографических фаз. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 142 с.

2. *Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Т. 1. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 480 с.
3. *Илиел Э., Вайлен С., Дойл М.* Основы органической стереохимии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 703 с.
4. *Schurig V.* // J. Chromatogr. A. 2001. V. 906. P. 275.
5. *Руденко Б.А., Руденко Г.И.* Высокоэффективные хроматографические процессы. Т. 1. Газовая хроматография. М.: Наука, 2003. 425 с.
6. *Smolková E., Feltl L., Všetečka J.* // J. Chromatog. A. 1978. V. 148. P. 3.
7. *Smolková-Keulemansová E., Krýsl S.* // Ibid. 1980. V. 184. P. 347.
8. *Smolková E., Králová H., Krýsl S., Feltl L.* // Ibid. 1982. V. 241. P. 3.
9. *Mráz J., Feltl L., Smolková-Keulemansová E.* // Ibid. 1984. V. 286. P. 17.
10. *Kościelski T., Sybilska D., Feltl L., Smolková-Keulemansová E.* // Ibid. 1984. V. 286. P. 23.
11. *Smolková-Keulemansová E., Neumannová E., Feltl L.* // Ibid. 1986. V. 365. P. 279.
12. *Feltl L., Tajovská P., Smolková-Keulemansová E.* // Ibid. 1990. V. 520. P. 105.
13. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
14. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
15. *Белякова Л.Д., Киселев А.В., Ковалева Н.В.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 7. С. 1494.
16. *Киселев А.В., Мигунова И.А., Яшин Я.И.* // Там же. 1968. Т. 42. № 5. С. 1235.
17. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. et al.* // Chromatographia. 1979. V. 12. № 12. P. 799.
18. *Elkington P.A., Curthoys G.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 7. P. 2321.
19. *Калашникова Е.В., Лопаткин А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 375.
20. *Киселев А.В., Полотнюк Е.Б., Щербакова К.Д.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 892.
21. *Kiselev A.V., Markosyan D.L.* // Chromatographia. 1983. V. 17. № 10. P. 526.
22. *Кудряшов С.Ю., Кураева Ю.Г., Онучак Л.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1268.
23. *Лопаткин А.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 5. С. 916.
24. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
25. *Резников С.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 382.
26. *Ягодовский В.Д.* Статистическая термодинамика в физической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 495 с.
27. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
28. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
29. Sigma-Aldrich Co., Supelco Bulletin 877 "Chiral Cyclodextrin Capillary GC Columns".
30. *Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Акопова О.Б.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 943.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 578–584

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ В ВЭЖХ

© 2010 г. Т. А. Глухова*, Т. И. Куликова*, Н. П. Макаренко*, И. Л. Федюшкин*, С. Н. Ланин**

** Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

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

E-mail: gluhova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 03.03.2009 г.

Исследовано хроматографическое поведение серии сложных эфиров в условиях нормально-фазового и обращенно-фазового вариантов высокоэффективной жидкостной хроматографии. Рассмотрена зависимость удерживания от молекулярной структуры исследуемых соединений и их физико-химических параметров.

Установление связи между молекулярной структурой соединений и их поведением в различных хроматографических системах – одно из направлений в современной хроматографии [1–3]. Результатом этих исследований является формирование базы данных по удерживанию веществ различных классов, которая может быть использована как при физико-химических исследованиях, так и при разработке методик разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей.

Кроме того, понимание механизмов сорбции позволяет предсказать поведение соединений с известной структурой и физико-химическими свойствами в данной хроматографической системе и выбрать оптимальные условия разделения, что находит широкое применение при изучении новых реакций синтеза, для подтверждения схем и направлений реакций, при исследовании кинетики процессов и т.д. [4, 5]. Так, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) был успешно применен при исследовании реакции ацилирования алкилфенолов несимметричными ангидридами карбоновых и трифторуксусной кислот [6]. Показано, что в данном случае единственным продуктом реакции является эфир соответствующей карбоновой кислоты, причем скорость и характер взаимодействия исходных веществ, а также выход конечного продукта зависят от числа и положения объемных заместителей, определяющих степень пространственного экранирования фенольной гидроксильной группы.

Целью настоящей работы является установление влияния молекулярной структуры серии сложных эфиров и их физико-химических свойств на хроматографическое поведение в нормально-фазовом (НФ) и обращенно-фазовом (ОФ) вариантах ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на жидкостном хроматографе фирмы "Knauer", детектор – УФ-спектрофотометр (λ = 254 нм), температура хроматографической колонки 17°C.

В НФ ВЭЖХ разделительные колонки из нержавеющей стали 100 × 6 мм упакованы сорбентом Silasorb 600 SPH (фирма "Lachema", Чехия), размер зерен 5 мкм; удельная поверхность 600 ± 100 м^2/г; подвижная фаза гексан–тетрагидрофуран в соотношении 500 : 1, объемная скорость элюента 1 мл/мин. Использовался гексан фирмы "Криохром" марки "ос. ч.", очистку ТГФ проводили в соответствии с методикой [7]. В качестве практически несорбирующегося вещества использовали четыреххлористый углерод.

В ОФ ВЭЖХ использовали стеклянные колонки 150 × 3.3 мм, заполненные сорбентом Separon SGX C18 (фирма "Tessek", Чехия), размер зерен 5 мкм, удельная поверхность 200 м^2/г; подвижная фаза метанол–вода в соотношении 95 : 5, объемная скорость элюента 0.6 мл/мин. Используемый метанол марки "х.ч." содержал ~0.5% воды. Элюент перед началом работы дегазировали. В качестве практически несорбирующегося вещества использовали бензойную кислоту.

Величину фактора удерживания (k') рассчитывали по формуле $k' = (t_R - t_M)/t_M$, где t_R – время удерживания исследуемого вещества, мин; t_M – время удерживания практически несорбирующегося вещества, мин.

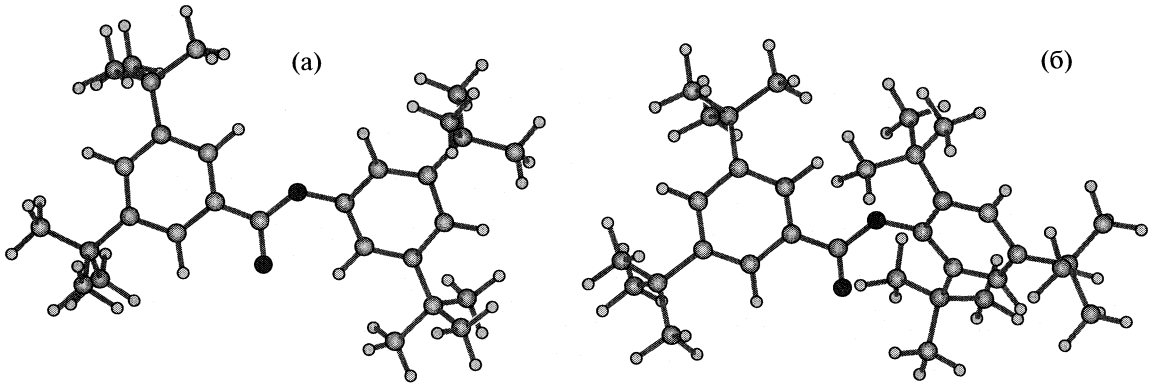


Рис. 1. Молекулярные структуры 3,5-ди-*трет*-бутилфенил-3',5'-ди-*трет*-бутилбензоата (а) и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенил-3',5'-ди-*трет*-бутилбензоата (б).

Исследованные соединения синтезированы в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, их индивидуальность и чистота контролировались методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены значения факторов удерживания (k') в условиях НФ и ОФ ВЭЖХ для серии сложных эфиров и некоторые физико-химические характеристики этих соединений: двугранный угол (φ), дипольный момент (μ) и логарифм коэффициента распределения в системе *н*-октанол–вода ($\lg P$). Для количественной оценки влияния изменения структуры сорбатов на удерживание в ВЭЖХ рассчитаны значения относительных изменений энергии Гиббса при сорбции ($\Delta(\Delta G)$) (таблица) по формуле:

$$\Delta(\Delta G) = -RT\ln(k_i/k_{st}),$$

где k_i и k_{st} – факторы удерживания исследуемого вещества и вещества сравнения (стандарта), T = = 290 K.

Оптимизация геометрии молекул сложных эфиров методом молекулярной механики (ММ+) в базисе PM3 с помощью программы HyperChem v7.0 показывает, что вследствие относительной легкости вращения по связи С–О, более энергетически выгодной является конфигурация, когда карбонильная группа и бензольное кольцо фрагмента О–Aryl не лежат в одной плоскости, а развернуты на некоторый угол φ (таблица). Величину этого угла в значительной степени определяют объем и положение заместителей в бензольном кольце (рис. 1). Значения двугранных углов лежат в интервале от 0 град для незамещенного фенилбензоата (**1**) до 88.70 град для 2-метил-4,6-ди-*трет*-бутилфенил-3',5'-ди-*трет*-бутилбензоата (**10**). Следует отметить, что практически для всех арилбензоатов карбонильная группа и второе бензольное кольцо (остаток бензойной кислоты) лежат в одной плоскости. В некоторых соединениях они некопланарны, но величина угла не превышает 5–7 град.

В НФ ВЭЖХ основной вклад в удерживание молекулы сложного эфира вносит карбональная группа, за счет образования водородной связи с силанольными группами поверхности сорбента. Это подтверждают величины $\Delta(\Delta G)$ для дифенилового эфира, бензофенона и фенилбензоата (**1**), рассчитанные по отношению к дифенилу, значения которых составляют –0.7, –7.7, –6.3 кДж/моль соответственно.

Как можно видеть из таблицы, в условиях НФ ВЭЖХ среди алкилзамещенных арилбензоатов первым элюируется соединение **8**, последним – **11**, причем факторы удерживания для них отличаются в 2.5 раза. Изучены ИК- и ЯМР-спектры этих соединений. Значения химических сдвигов карбонильных атомов углерода в спектрах ^{13}C ЯМР и значения частот валентных колебаний карбонильной группы в ИК-спектрах для соединений **8** и **11** практически не различаются (δ = = 164.0 м.д., $\nu_{C=O}$ = 1730 $см^{-1}$). На основании этого можно предположить, что электронодонорные эффекты алкильных заместителей не оказывают заметного влияния на удерживание соединений **1**–**12**.

Кроме этого, значения эффективных зарядов на атомах С и О карбонильной группы, а также значения дипольных моментов исследуемых соединений, рассчитанные с использованием программы HyperChem, практически одинаковы и в случае арилбензоатов **1**–**11**, и в случае производных адамантанкарбоновой кислоты **13**–**16**, что косвенно подтверждает выводы, сделанные на основе данных ЯМР- и ИК-спектроскопии. Таким образом, можно допустить, что удерживание соединений исследуемой серии определяется преимущественно пространственным строением молекул сорбатов и степенью стерического экра-

Величины факторов удерживания (k') и физико-химические характеристики серии сложных эфиров

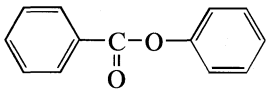
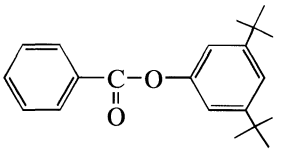
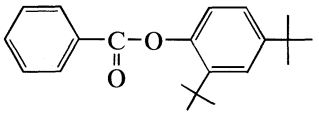
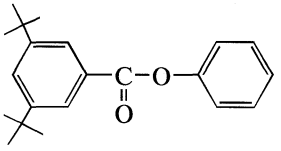
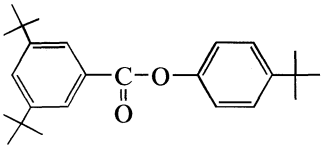
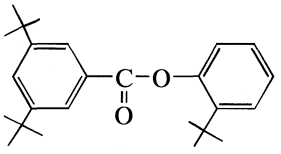
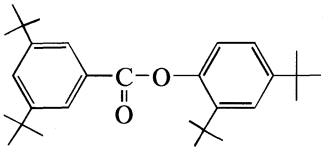
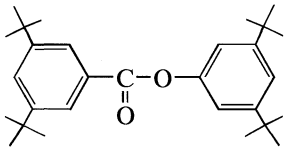
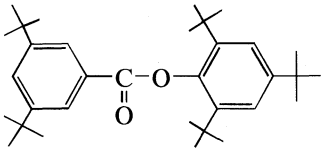
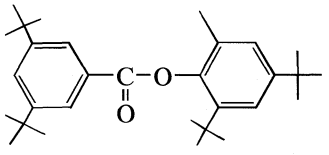
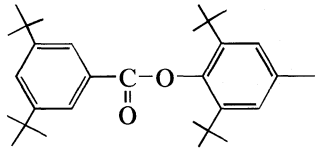
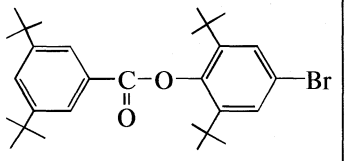
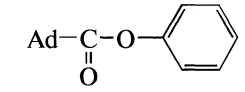
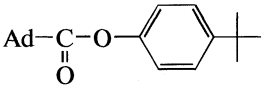
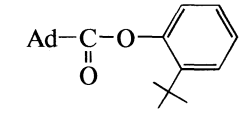
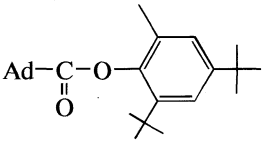
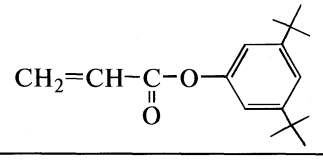
№	Соединение	НФ ВЭЖХ		ОФ ВЭЖХ		φ, град	μ, D	lg P
		k'	$\Delta(\Delta G)$, Дж/моль	k'	$-\Delta(\Delta G)$, Дж/моль			
1		7.20	–	0.23	–	0	2.71	3.59 ± 0.29
2		4.83	962	1.26	4099	36.30	2.63	6.97 ± 0.33
3		6.08	408	1.05	3659	44.94	2.80	6.97 ± 0.33
4		5.84	505	1.20	3981	36.61	2.84	6.97 ± 0.33
5		4.02	900	2.40	1670	51.19	2.69	8.65 ± 0.35
6		6.07	–93	1.97	1195	20.41	3.12	8.65 ± 0.35
7		3.97	930	3.58	2634	26.32	3.01	10.34 ± 0.37
8		2.89	1695	4.67	3275	14.46	2.76	10.34 ± 0.37
9		3.98	924	3.57	2627	76.44	2.88	12.03 ± 0.38
10		4.28	749	3.40	2510	88.70	2.85	10.80 ± 0.37

Таблица. Окончание

№	Соединение	НФ ВЭЖХ		ОФ ВЭЖХ		φ, град	μ, D	lg *P*
		k'	Δ(Δ*G*), Дж/моль	*k'*	−Δ(Δ*G*), Дж/моль			
11		7.35	−554	2.57	1835	77.87	2.85	10.80 ± 0.37
12		2.73	1833	3.19	2356	78.47	2.44	10.85 ± 0.46
13		8.08	−278	0.91	3315	30.74	2.88	4.44 ± 0.24
14		6.27	611	1.92	1799	43.63	2.78	6.13 ± 0.26
15		8.88	−228	1.76	1590	47.49	3.08	6.13 ± 0.26
16		6.35	581	3.02	2891	66.12	2.89	8.27 ± 0.27
17		5.70	−399[а] −1637[б]	0.66	−1558[а] −4715[б]	32.83	2.65	5.32 ± 0.43

Примечание. Для производных бензойной кислоты **2**–**4** и соединения **13** расчет величин Δ(Δ*G*) сделан относительно фенилбензоата (**1**); для ариловых эфиров 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты (**5**–**12**) – относительно фенил-3,5-ди-*трет*-бутилбензоата (**4**); для адамантановых производных (**14**–**16**) – по отношению к фениловому эфиру адамантанкарбоновой кислоты (**13**); [а] – относительно 3,5-ди-*трет*-бутилфенилбензоата (**2**), [б] – относительно 3,5-ди-*трет*-бутилфенил-3',5'-ди-*трет*-бутилбензоата (**8**); Ad – адамантил.

нирования полярной карбонильной группы соседними неполярными группами.

Меньшее значение фактора удерживания 4-бром-2,6-ди-*трет*-бутилфенил-3',5'-ди-*трет*-бутилбензоата (**12**) по сравнению с соединениями **9** и **11** можно объяснить смещением электронной плотности от ароматического кольца к электроноакцепторному атому брома (σ_p = 0.23 [8]). Это приводит к уменьшению электронной плотности также и на атоме кислорода C=O-группы, а следовательно, к ослаблению специфического межмолекулярного взаимодействия (ММВ) молекул сорбата с поверхностью сорбента, т.е. к существенному сокращению времени элюирования. Вышеизложенное согласуется с меньшей величиной дипольного момента бромзамещенного арилбензоата, чем у соответствующих алкилзамещенных арилбензоатов (таблица). Хроматограмма разделения смеси соединений **9**, **11** и **12** приведена на рис. 2а.

Порядок элюирования производных адамантанкарбоновой кислоты (**14**, **16**, **13**, **15**) совпадает с порядком элюирования соответствующих им арилбензоатов (**5**, **10**, **4**, **6**), однако факторы удерживания у них выше практически в 1.5 раза (НФ ВЭЖХ). Такое различие в удерживании связано, во-первых, с меньшим экранированием карбонильной группы в случае адамантановых производных, а также с отсутствием сопряжения между карбонильной группой и остатком адамантанкар-

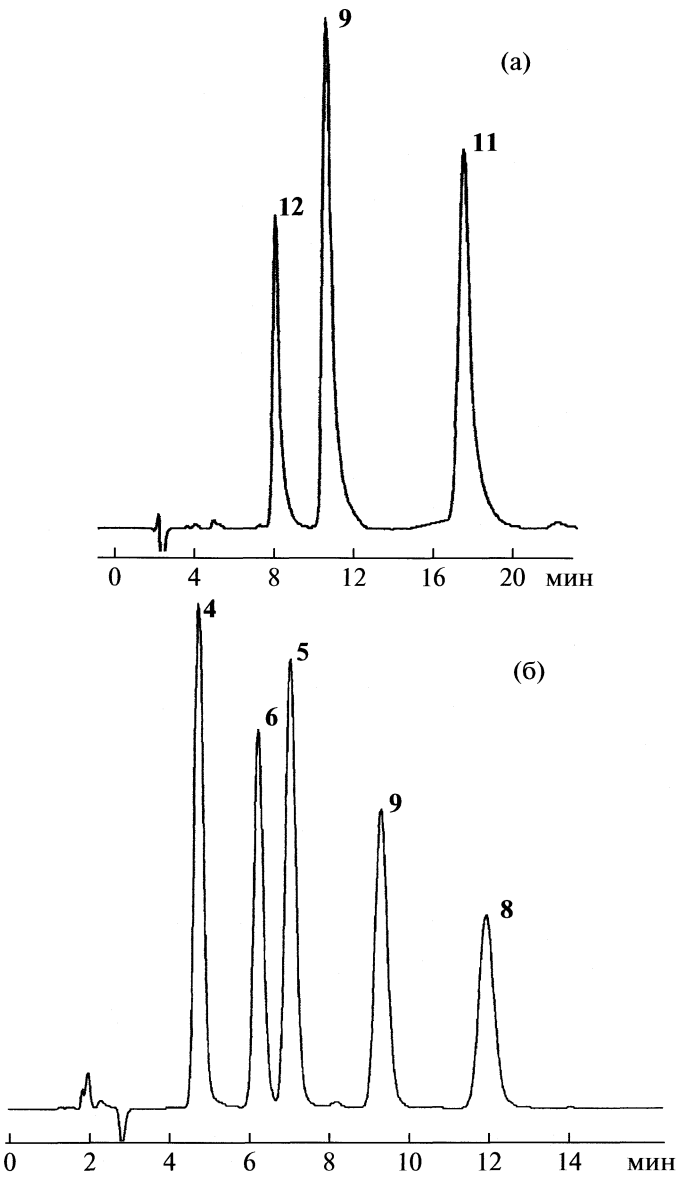


Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси сложных эфиров в условиях: а – НФ ВЭЖХ, б – ОФ ВЭЖХ (номера пиков соответствуют нумерации соединений в таблице).

боновой кислоты. В то же время в арилбензоатах карбонильная группа сопряжена с бензольным кольцом, вследствие чего специфическое взаимодействие C=O-группы с силанольными группами поверхности сорбента ослабляется, а фактор удерживания уменьшается.

На отсутствие сопряжения в произвольных адамантанкарбоновой кислоты указывает, в частности, длина связи $C_{адам}$–$C_{карбонил}$ (1.53 Å), близкая к стандартному значению для ординарной связи C–C (1.54 Å) [9]). В случае же арилбензоатов средняя длина связи $C_{аром}$–$C_{карбонил}$ (1.36 Å) соответствует длине двойной связи C=C (1.33 Å [9]). Длины связей в исследуемых соединениях определялись с помощью программы HyperChem. Достоверность расчетных значений длин связей подтверждена экспериментально: длина связи $C_{адам}$–$C_{карбонил}$ в 4-изотиоцианатофенил-4-пентилбицикло(2.2.2)октан-1-карбоксилате по данным РСА составляет 1.52 Å [10]. Двугранный угол φ между плоскостями бензольного кольца и карбоксильного фрагмента в этом соединении равен 56.08 град, что попадает в диапазон соответствующих расчетных значений для соединений **13**–**16**.

Изменение величины $\Delta(\Delta G)$ в условиях НФ ВЭЖХ при замене в молекуле сложного эфира арильной группы на адамантановую для пар соединений **4**–**13**, **5**–**14**, **6**–**15**, **10**–**16** составляет –800, –1090, –910 и –940 Дж/моль соответственно.

Как видно из таблицы, величина фактора удерживания 3,5-ди-*трет*-бутилфенилового эфира акриловой кислоты (**17**) несколько выше в НФ ВЭЖХ и ниже в ОФ ВЭЖХ, чем у структурно аналогичных ему арилбензоатов **2** и **8**. Это связано с тем, что карбонильная группа в молекуле арилакрилата менее экранирована по сравнению с молекулами, содержащими арильные заместители (значения исправленной стерической константы Тафта E_s' равны –2.07 для винильного фрагмента и –2.31 для фенильного [11]). Таким образом, для соединения **17** специфическое ММВ сорбат–сорбент в случае НФ ВЭЖХ будет сильнее, чем для соединений **2** и **8**, что и приводит к увеличению времени удерживания. В ОФ ВЭЖХ наоборот возрастает роль специфического ММВ сорбат–элюент, поэтому соединение **17** элюируется быстрее.

Для большинства соединений исследуемой серии сложных эфиров удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ, как и следовало ожидать, возрастает с увеличением числа алкильных заместителей в бензольном кольце, за счет неспецифического ММВ сорбат–сорбент. Однако для некоторых соединений при увеличении числа алкильных групп фактор удерживания уменьшается. Так, диалкилзамещенные производные удерживаются сильнее, чем триалкилзамещенные, например, **7** и **9**, **7** и **10**, **8** и **9**, **8** и **11** (таблица). По-видимому, такое различие в удерживании связано с разницей в пространственном строении молекул, а именно с тем, что в зависимости от заместителей изменяется двугранный угол между плоскостями бензольных колец. Так, практически плоская молекула **8** (φ = 14.46 град) может более выгодно ориентироваться на поверхности сорбента, благодаря чему достигается большее число контактов неполярных углеводородных заместителей с октадецильными группами поверхности сорбента. В то же время, в случае триалкилзамещенных арилбензоатов кольца развернуты на значительно больший

угол (φ = 76.44–88.70 град), ориентация молекулы менее выгодна и число контактов из-за этого становится меньше (рис. 1).

Кроме этого, поскольку в случае триалкилзамещенных арилбензоатов кольца развернуты на больший угол, чем в случае дизамещенных (таблица), карбонильная группа более доступна полярным группам элюента, благодаря чему усиливается роль специфического ММВ сорбат-элюент и время удерживания уменьшается. Хроматограмма разделения смеси соединений **4**–**6**, **8**, **9** приведена на рис. 2б.

Зависимость логарифма фактора удерживания от числа атомов углерода в алкильном заместителе бензольного кольца (при наличии нескольких заместителей число атомов углерода суммировалось) в условиях ОФ ВЭЖХ имеет невысокий коэффициент корреляции даже для узких рядов соединений:

для арильных производных:

$$\lg k' = (-0.47 \pm 0.09) + (0.06 \pm 0.01)n_C,$$

$$r = 0.941, \quad s = 0.12, \quad n = 12,$$

для эфиров адамантанкарбоновой кислоты:

$$\lg k' = (0.06 \pm 0.01)n_C,$$

$$r = 0.968, \quad s = 0.05, \quad n = 4.$$

Возможно, удовлетворительное значение коэффициентов корреляции связано с тем, что кроме числа атомов углерода в заместителе, заметную роль в удерживании исследуемых соединений в ОФ ВЭЖХ играет пространственное строение молекулы. Корреляционные зависимости $\lg k' - n_C$ приведены на рис. 3.

Как известно, удерживание сорбатов в ОФ ВЭЖХ осуществляется не только за счет неспецифического взаимодействия неполярных углеводородных фрагментов молекулы сорбата с неполярной поверхностью сорбента, но и благодаря так называемому гидрофобному взаимодействию, заключающемуся в вытеснении относительно неполярных молекул анализируемого вещества из высокополярной водной подвижной фазы к неполярной углеводородной поверхности неподвижной фазы [12]. Поэтому для оценки удерживания соединений можно воспользоваться их гидрофобностью. Наиболее часто применяемым параметром для оценки гидрофобности является коэффициент распределения в системе *н*-октанол-вода [1, 12–14], рассчитываемый по аддитивной схеме. Значения коэффициентов распределения *н*-октанол-вода для исследуемых соединений были вычислены с помощью программы ACD/logP v4.5 (таблица). Коэффициент корреляции зависимости логарифма фактора удерживания от $\lg P$ для

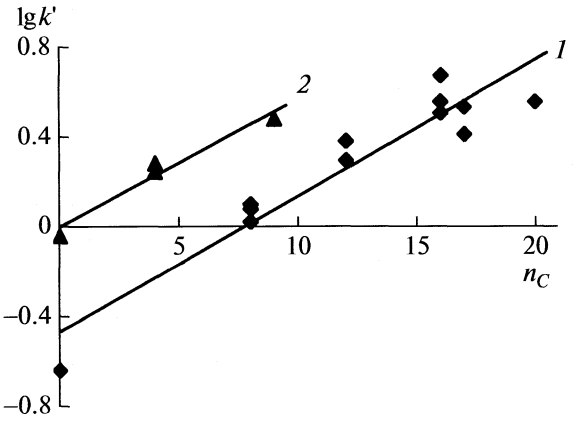


Рис. 3. Зависимости логарифма фактора удерживания от числа атомов углерода в алкильном заместителе бензольного кольца: *1* – арилбензоаты; *2* – эфиры адамантанкарбоновой кислоты.

выборки, включающей все соединения серии, имеет низкое значение:

$$\lg k' = (-0.68 \pm 0.14) + (0.12 \pm 0.02)\lg P,$$

$$r = 0.862, \quad s = 0.17, \quad n = 17.$$

Для узких рядов соединений коэффициент корреляции несколько улучшается:

для арилбензоатов

$$\lg k' = (-0.96 \pm 0.14) + (0.14 \pm 0.02)\lg P,$$

$$r = 0.938, \quad s = 0.12, \quad n = 12,$$

для производных адамантанкарбоновой кислоты

$$\lg k' = (-0.59 \pm 0.13) + (0.13 \pm 0.02)\lg P,$$

$$r = 0.966, \quad s = 0.06, \quad n = 4.$$

Низкие значения коэффициентов корреляции зависимости $\lg k' - \lg P$ обусловлены влиянием нескольких факторов [12], в частности тем, что аддитивный расчет величин $\lg P$ является приближенным и не учитывает структурных особенностей молекулы. Корреляционные зависимости $\lg k' - \lg P$ приведены на рис. 4.

В условиях ОФ ВЭЖХ эфиры адамантанкарбоновой кислоты (**13**, **15**, **14**, **16**) элюируются несколько раньше, чем соответствующие им ариальные производные (**4**, **6**, **5**, **10**), однако, как и в случае НФ ВЭЖХ, порядок элюирования совпадает. Разницу в удерживании адамантановых и ариальных производных можно объяснить тем, что в случае эфиров адамантанкарбоновой кислоты возрастает роль специфического ММВ сорбат-элюент вследствие большей доступности карбонильной группы молекулы для полярных групп элюента. Изменение величины $\Delta(\Delta G)$ в условиях ОФ ВЭЖХ при переходе от арилбензоата к соответствующему ему производному адамантанкарбоно-

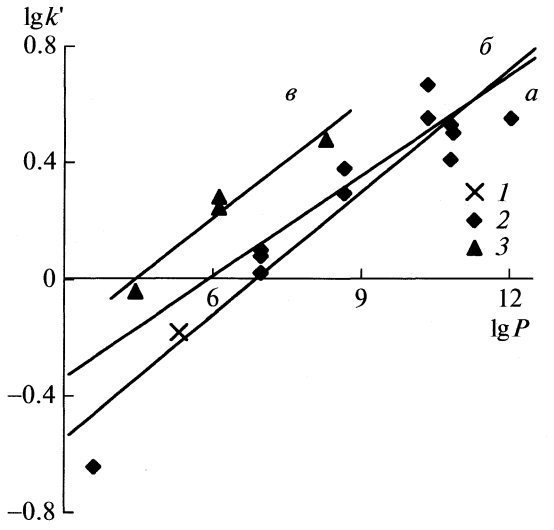


Рис. 4. Зависимости логарифма фактора удерживания от логарифма коэффициента распределения в системе *н*-октанол–вода: *а* – выборка содержит все соединения серии (*1* – 3,5-ди-*трет*-бутиловый эфир акриловой кислоты), *б* – арилбензоаты (*2*), *в* – эфиры адамантанкарбоновой кислоты (*3*).

вой кислоты (**4** ⟶ **13**, **5** ⟶ **14**, **6** ⟶ **15**, **10** ⟶ **16**), составляет 650, 520, 250 и 290 Дж/моль соответственно.

Таким образом, удерживание сложных эфиров в НФ ВЭЖХ определяется преимущественно пространственным строением молекул сорбатов и стерическим экранированием карбонильной группы соседними неполярными группами, в то время как электронодонорные эффекты алкильных заместителей не оказывают заметного влияния на удерживание. В условиях ОФ ВЭЖХ порядок элюирования определяется числом атомов углерода в алкильных заместителях и гидрофобностью молекулы сорбата, кроме того, как и в случае НФ ВЭЖХ, существенную роль играет геометрия молекулы сложного эфира.

Авторы выражают признательность А.Н. Егорочкину за помощь в обсуждении результатов работы, а также Д.В. Муслину и Н.М. Хвойновой за предоставление исследованных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cramers C.A., Kaliszan R., Claessens H.A. et al.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 855. № 2. P. 455.
2. *Воронков А.В., Семенистая Е.Н., Курбатова С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 96.
3. *Grechishkina O.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 948. № 1–2. P. 65.
4. *Духовная И.С., Чмиль В.Д.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 10. С. 2816.
5. *Муляшов С.А., Сировский Ф.С., Гречишкина О.С.* // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 2635.
6. *Хвойнова Н.М., Муслин Д.В., Хоршев С.Я.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 11. С. 1902.
7. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. С. 602.
8. *Hansch C., Leo A., Taft R.W.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 2. P. 165.
9. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987. С. 402.
10. *Sridhar M.A., Lokanath N.K., Krishnegowda D. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. 1997. V. 299. P. 509.
11. *MacPhee J.A., Panaye A., Dubois J.-E.* // Tetrahedron. 1987. V. 34. № 24. P. 3553.
12. *Шатц В.Д., Сахартова О.В., Бривкалне Л.А. и др.* // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 5. С. 894.
13. *Соловова Н.В., Яшкин С.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1509.
14. *Reubsaet J.L.E., Vieskar R.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 841. № 2. P. 147.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 585–588

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СТУПЕНИ КАСКАДА

© 2010 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: boysoft@orc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2009 г.

Получена формула, отражающая связь между термодинамически оцениваемой работой разделения и разделительной способностью ступени (элемента) каскада.

Понятие разделительной способности [1, 2] имеет большое значение [2], так как его использование позволяет оценить удельные затраты на производство обогащенного продукта и дать сравнительную оценку эффективности процесса разделения. В качестве показателя разделительной способности ступени (элемента) каскада и меры работы разделения используют функцию

$$W = q'\Phi(x') + q''\Phi(x'') - q\Phi(x),$$

где q, q' и q'' – количества молей исходной смеси и полученных фракций, x, x' и x'' – соответствующие концентрации, $\Phi(x)$ – функция, которую называют потенциалом разделения [1, 2]:

$$\Phi(x) = (2x-1)\ln[x/(1-x)].$$

Уравнение для W можно представить в следующем виде [3]:

$$W = B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right] + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{B_2/B_0}\right],$$

где A_0 и B_0 – количества молей компонентов A и B в исходной смеси, A_1 и B_1 – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции, A_2 и B_2 – в другой. Соответственно имеем

$$q = A_0 + B_0, \quad q' = A_1 + B_1, \quad q'' = A_2 + B_2,$$

$$x = B_0/(A_0 + B_0), \quad x' = B_1/(A_1 + B_1),$$

$$x'' = B_2/(A_2 + B_2).$$

Элементарный акт разделения характеризуют коэффициентом разделения α, эффективным коэффициентом разделения β и степенью деления фракций θ. Эти параметры определяются из уравнений

$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\Big/\left(\frac{1-B_1/B_0}{1-A_1/A_0}\right) = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2} = \frac{x'/(1-x')}{x''/(1-x'')},$$

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} = \frac{x'/(1-x')}{x/(1-x)},$$

$$\theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} = \frac{q'}{q}, \quad 1-\theta = \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0} = \frac{q''}{q}.$$

Отсюда [3, 4]

$$B_1/B_0 = (\alpha-\beta)/(\alpha-1),$$

$$B_2/B_0 = (\beta-1)/(\alpha-1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha-\beta)/[\beta(\alpha-1)],$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta-1)/[\beta(\alpha-1)].$$

Используя приведенные уравнения, найдем

$$\theta = \frac{1}{\beta}\frac{A_0 + \beta B_0}{A_0 + B_0}\frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}, \quad 1-\theta = \frac{1}{\beta}\frac{\beta B_0 + A_0\alpha}{A_0 + B_0}\frac{\beta-1}{\alpha-1},$$

$$W_\beta = B_0\left[\ln\beta - \frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha\right] + A_0\left[\frac{\alpha(\beta-1)}{\beta(\alpha-1)}\ln\alpha - \ln\beta\right].$$

Если величина α близка к единице, то и значение β будет близко к единице. В этом случае можно использовать следующие приближенно справедливые уравнения:

$$\ln\alpha = \alpha-1, \quad \alpha+\beta = 2\beta, \quad \ln\beta = \beta-1,$$

$$\ln\beta = \frac{\alpha+\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha.$$

С учетом приведенных уравнений можно написать

$$W_\beta = q\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha = q\frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\ln\beta.$$

При симметричном разделении [1, 2, 5, 6] $\beta = \alpha^{1/2}$, и выражение для разделительной способности принимает вид:

$$W_\alpha = q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}$$

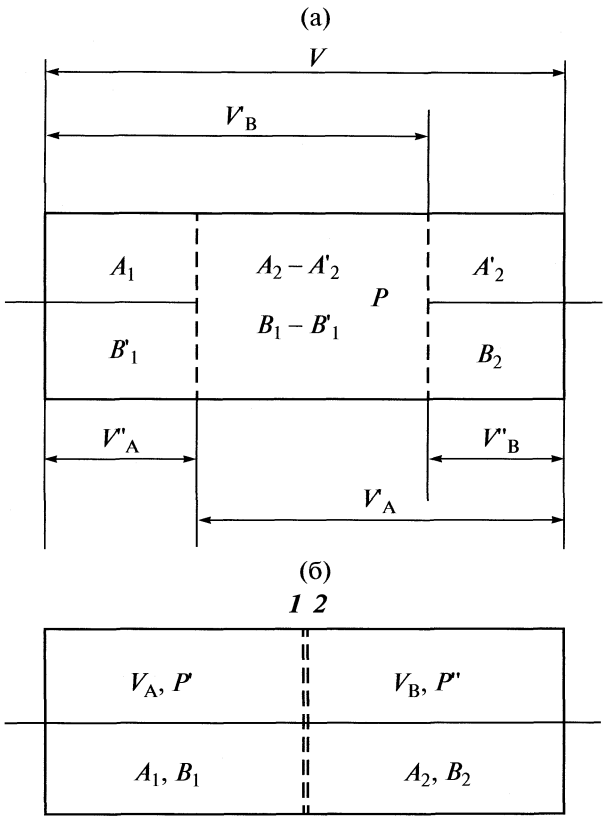


Рис. 1. Устройство для равновесного разделения (смешения) газов с полупроницаемыми поршнями ($A_0 \neq B_0$, $\beta = \alpha^{1/2}$).

Отметим, что последнее уравнение справедливо для любых значений α [1, 2]. Для слабого обогащения ($\alpha - 1 = \varepsilon \ll 1$) и $\theta \approx 1 - \theta \approx 0.5$ [1–3] имеем

$$W_\alpha = q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2} = 2q\left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\right]^2 =$$

$$= \frac{\theta(1-\theta)}{2}q(\alpha-1)^2 = q\frac{\varepsilon^2}{8}.$$

Приведенные соотношения были получены Дираком, Пайерлсом и Фуксом в ходе выполнения Манхеттенского проекта [2]. Известна также формула Пайерлса и Фукса [1, 2], связывающая $W_{уд} = W/q$ с изменением молярной величины – энтропии смешения ΔS. По данным [1] можно записать

$$W_{уд} = \Delta S/Rx(1-x),$$

где R – газовая постоянная. Отметим, что уравнение для энтропии смешения можно отнести к смешению не только идеальных газов, но и двух жидкостей с образованием идеального раствора [7]. Энтропия смешанного кристалла также принимается равной энтропии смешения [7].

В [6, 8] описано разделительное устройство, обеспечивающее равновесное (квазистатическое) разделение компонентов бинарной идеальной газовой смеси. Это устройство изображено на рис. 1 (положения "а" и "б"). В данном устройстве давление исходной смеси (P) и выделенных фракций (P', P'') в общем случае различаются ($P' \neq P'' \neq P$). Связь между W и термодинамической работой W_T, совершаемой в предложенном устройстве при $\beta = \alpha^{1/2}$, по данным [6, 8] можно представить в следующей форме:

$$W_{T,\alpha} = RT\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right]\times$$

$$\times\left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}\right]^{-1} W_\alpha = RTf(\alpha)W_\alpha,$$

где T – абсолютная температура. Приведенное уравнение справедливо для произвольного состава исходной смеси и при любых значениях α. Для значений α, близких к единице и заметно отличающихся от единицы (например $\alpha = 1.5$) можно с известным приближением написать

$$\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1} =$$

$$= 0.25\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}$$

и (согласно [3, 6, 8])

$$W_{T,\alpha} = q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}$$

или

$$W_\alpha = 4W_{T,\alpha}/RT.$$

Из последнего соотношения следует, что величина разделительной способности при слабом обогащении прямо пропорциональна безразмерной термодинамической работе $W_{T,\alpha}/RT$ с постоянным коэффициентом пропорциональности, не зависящем от концентрации x. Следовательно, разделительную способность W_α возможно интерпретировать и как меру совершаемой на ступени работы разделения [9] (впервые название "работа разделения" для $W = q\varepsilon^2/8$ было предложено Юри в 1939 г. [1, 9]).

Представляет интерес [4, 10] обоснование связи между W_T и W при $\beta \neq \alpha^{1/2}$. Для интерпретации этой связи рассмотрим более подробно описанный в [4, 8] способ неполного равновесного разделения компонентов идеальной газовой смеси. Устройство, изображенное на рис. 1, представляет собой цилиндрический сосуд объемом V, заполненный смесью двух идеальных и химически не взаимодействующих газов A и B в количествах A_0 и B_0 молей при общем давлении P. В общем случае $A_0 \neq B_0$. В сосуде (см. положение "а") установим два полупроницаемых поршня так, чтобы

$$V''_A = (A_1 + B'_1)RT/P,$$

$$V''_B = (A'_2 + B_2)RT/P.$$

В общем случае $V''_A \neq V''_B$. Так как

$$A_1/(A_1 + B'_1) = A'_2/(A'_2 + B_2) = A_0/(A_0 + B_0),$$

$$B'_1/(A_1 + B'_1) = B_2/(A'_2 + B_2) = B_0/(A_0 + B_0),$$

то

$$A_1 + B'_1 = (A_0 + B_0)A_1/A_0,$$

$$A'_2 + B_2 = (A_0 + B_0)B_2/B_0.$$

Считаем, что поршень 1 проницаем для В, а поршень 2 – для А. Тогда, передвигая оба поршня, мы можем получить картину, подобную показанной в положении "б". Процесс разделения с выделением двух фракций (A_1, B_1 молей – в одной фракции и A_2, B_2 молей – в другой) будем характеризовать коэффициентами α и β. Введем обозначения, которые часто применяются в жидкостной экстракции [5]:

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1) = q_B,$$

$$B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1) = p_B,$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1) = q_A,$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1) = p_A.$$

С учетом введенных обозначений, получим

$$V''_A/V = (A_1 + B'_1)/(A_0 + B_0) = q_A,$$

$$V''_B/V = (A'_2 + B_2)/(A_0 + B_0) = p_B,$$

$$V'_A/V = p_A, \quad V'_B/V = q_B,$$

где

$$B'_1 = B_2\frac{\alpha - \beta}{\beta(\beta - 1)}, \quad A'_2 = A_1\frac{\beta(\beta - 1)}{\alpha - \beta}.$$

Определив начальные объемы (положение "а"), перейдем к определению конечных объемов (положение "б") и степени деления. При разделении эквимолярной бинарной смеси величины θ и $(1 - \theta)$ следуют из уравнений

$$\theta = \theta^* = q_A(\beta + 1)/2,$$

$$1 - \theta = 1 - \theta^* = p_B(\alpha + \beta)/2\beta.$$

Принимая для произвольного состава исходной смеси

$$V_A/V = \theta^* = q_A(\beta + 1)/2,$$

$$V_B/V = 1 - \theta^* = p_B(\alpha + \beta)/2\beta$$

и учитывая равенства

$$P'V_A = (A_1 + B_1)RT, \quad P''V_B = (A_2 + B_2)RT,$$

$$PV = (A_0 + B_0)RT,$$

получим

$$\theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} = q_A\frac{A_0 + B_0\beta}{A_0 + B_0} = \frac{P'V_B}{PV} = \frac{P'}{P}q_A\frac{\beta + 1}{2},$$

$$1 - \theta = \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0} = p_B\frac{A_0\alpha + B_0\beta}{\beta(A_0 + B_0)} = \frac{P''V_B}{PV} = \frac{P''}{P}p_B\frac{\alpha + \beta}{2\beta}.$$

Отсюда

$$P' = 2P(A_0 + B_0\beta)/(\beta + 1)(A_0 + B_0),$$

$$P'' = 2P(A_0\alpha + B_0\beta)/(\alpha + \beta)(A_0 + B_0)$$

и

$$(P' + P'')/2 = P\left(\frac{1}{\beta + 1}\frac{A_0 + B_0\beta}{A_0 + B_0} + \frac{1}{\alpha + \beta}\frac{A_0\alpha + B_0\beta}{A_0 + B_0}\right).$$

Отметим, что при $A_0 = B_0$ имеем $P' = P'' = P$. Приведенный рис. 1 соответствует $A_0 \neq B_0$ и $\beta = \alpha^{1/2}$. Этому случаю по данным [6] отвечают уравнения

$$A_1 = A_0/(\alpha^{1/2} + 1) = A'_2, \quad B_1 = B_0\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2 = B_0/(\alpha^{1/2} + 1) = B'_1, \quad A_2 = A_0\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$p_B = q_A, \quad q_B = p_A,$$

$$V''_B = V''_A = V/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$V'_A = V'_B = V\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$V_A = V_B = V/2,$$

$$\theta = \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}\frac{A_0 + B_0\alpha^{1/2}}{A_0 + B_0} = \frac{P'}{2P},$$

$$1 - \theta = \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}\frac{A_0\alpha^{1/2} + B_0}{A_0 + B_0} = \frac{P''}{2P},$$

$$(P' + P'')/2 = P.$$

При $\beta \neq \alpha^{1/2}$ имеем $V_A \neq V_B$.

Процесс изотермического разделения газовой смеси в устройстве сопровождается равновесным расширением A_1 и B_2 молей газов А и В, а также равновесным сжатием A_2 и B_1 молей тех же газов. Следовательно, учитывая данные [6, 11], величину работы, совершаемой при равновесном разделении, мы можем определить из уравнений

$$W_{T,\beta} = RT[A_1\ln(V''_A/V_A) + A_2\ln(V'_A/V_B) + B_1\ln(V'_B/V_A) + B_2\ln(V''_B/V_B)] =$$

$$= RT\left\{A_0\left[q_A\ln\frac{2}{\beta + 1} + p_A\ln\frac{2\alpha}{\alpha + \beta}\right] + B_0\left[q_B\ln\frac{2\beta}{\beta + 1} + p_B\ln\frac{2\beta}{\alpha + \beta}\right]\right\} = -\Delta U_\beta,$$

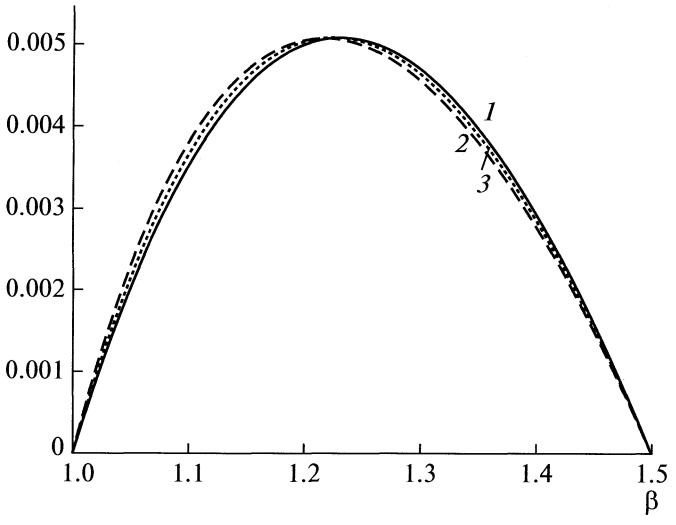


Рис. 2. Зависимости от β функций $q_A \ln\frac{2}{\beta+1} + p_A \ln\frac{2\alpha}{\alpha+\beta}$ (*1*), $q_B \ln\frac{2\beta}{\beta+1} + p_B \ln\frac{2\beta}{\alpha+\beta}$ (*2*) и $\frac{1}{8}(p_A - p_B)\ln\alpha = \frac{1}{8}(q_B - q_A)\ln\alpha$ (*3*).

где ΔU_β – энергия, подводимая от внешнего источника (изменение внутренней энергии электрического аккумулятора в [8]). При $\beta = \alpha^{1/2}$ получим $W_{T,\alpha}$. Полагая $\alpha \sim 1$ ($0 \le \theta \le 1$ [10], $1 \le \beta \le \alpha$) можно записать следующие приближенно справедливые соотношения:

$$q_A \ln\frac{2}{\beta+1} + p_A \ln\frac{2\alpha}{\alpha+\beta} = q_B \ln\frac{2\beta}{\beta+1} + p_B \ln\frac{2\beta}{\alpha+\beta} =$$

$$= \frac{1}{4}\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha = \frac{1}{8}(p_A - p_B)\ln\alpha.$$

Характер изменения соответствующих функций определяется графиком, изображенным на рис. 2 и построенным для значения α, заметно отличающегося от единицы ($\alpha^{1/2} = 1.225$). Следовательно,

$$W_{T,\beta} = q\frac{RT}{4}\frac{\alpha-\beta}{2\beta}\frac{\beta-1}{\alpha-1}\ln\alpha = q\frac{RT}{4}\frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\ln\beta = -\Delta U_\beta$$

и (с учетом [4])

$$W_{T,\beta} = 0.25RTW_\beta = 0.25qT\Delta S/x(1-x).$$

Полученные формулы можно использовать для оценки степени термодинамического совершенства процессов разделения [9, 12, 13]. Последнее уравнение отражает искомую связь между термодинамически оцениваемой работой W_T и разделительной способностью W. Отметим, что условию $\beta = \alpha^{1/2}$ отвечают максимальная степень разделения $\Delta p = p_A - p_B$ [5] и минимальный суммарный межступенчатый поток каскада [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
2. *Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1392.
3. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
4. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2007. Т. 81. № 3. С. 536.
5. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 722 с.
6. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
7. *Даниэлс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. С. 54, 72, 111.
8. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
9. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 242 и 244.
10. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 295 и 430.
11. *Еремин Е.И.* Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. 340 с.
12. *Лейтес И.П., Сосна М.Х., Семенов В.П.* Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
13. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1397.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 589–593

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.6.018.42-14:544.016+544.623

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИД 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ – ПЕНТАБРОМИД ТАНТАЛА

© 2010 г. Е. П. Гришина, Н. О. Кудрякова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail: epg@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.02.2009 г.

Изучены физико-химические свойства бинарной низкотемпературной ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – пентабромид тантала в интервале концентраций $TaBr_5$ 0–0.33 моль/кг BMImBr: плотность, температура стеклования, вязкость, удельная электропроводность. Установлено, что растворение пентабромида тантала в ионной жидкости BMImBr сопровождается образованием комплексных танталсодержащих анионов и приводит к формированию сильно полимеризованной структуры жидкости, обладающей тиксотропными свойствами.

Ионные расплавы, образованные путем смешения низкотемпературных ионных жидкостей и солей металлов, активно изучаются в связи с высоким потенциалом их прикладного использования, в частности, для получения гальванических покрытий [1–3]. Особое внимание уделяется изучению возможности электрохимического выделения полупроводниковых материалов (германия, кремния) [4, 5], а также вентильных металлов – тантала, титана, ниобия [5–7], которые невозможно получить из водных растворов их солей. Танталовые покрытия, обладающие очень высокой коррозионной стойкостью, можно осадить из высокотемпературных (~850°C) расплавов и низкотемпературных ионных жидкостей. В высокотемпературном процессе обычно используют многокомпонентные расплавы, включающие галоидные соли щелочных металлов (эвтектические смеси) и Ta(V) [8]. При менее высоких температурах (до 300°C) тантал выделяют из растворов его галоидных солей в различных низкотемпературных ионных жидкостях [5–7, 9]. В связи с этим значительный научно-практический интерес представляет исследование физико-химических свойств бинарных низкотемпературных расплавов, содержащих соли тантала (V). В литературе такие данные представлены недостаточно.

В данной работе приводятся результаты изучения концентрационных зависимостей плотности, вязкости, температуры стеклования и удельной электропроводности двухкомпонентного низкотемпературного расплава бромид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr) – пентабромид тантала ($TaBr_5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расплав BMImBr–$TaBr_5$ готовили путем прямого смешения навесок бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (примесь воды – 1.8 мас. %), полученного и идентифицированного, как описано в [10], и $TaBr_5$ ("х.ч.") в сухом боксе. Смесь выдерживали при температуре 70–90°C до полного растворения твердой фазы. Были приготовлены расплавы BMImBr с содержанием $TaBr_5$ 0.06–0.33 моль/кг растворителя, что соответствует 1.3–6.7 мол. % пентабромида тантала.

Плотность (ρ) исследуемых бинарных расплавов солей определяли пикнометрическим методом (объем пикнометров 1 $см^3$) относительно воды [11] при 25°C, точность поддержания температуры ±0.1 K. Взвешивание проводили на аналитических весах "Sartorius" ME215S, точность взвешивания 1×10^{-5} г.

Температуру стеклования устанавливали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZCH DSC 204 F1, материал капсулы – Al, масса образца ≈20 мг, нагрев в атмосфере N_2 от –110 до 100°C, скорость нагрева 10 K/мин. Капсула подготавливалась по стандартной методике непосредственно перед каждым измерением.

Динамическую вязкость бинарных расплавов солей измеряли на вискозиметре BROOKFIELD DV-II+Pro в специальной ячейке для небольших объемов жидкости, радиус пластины 7.5 мм, зазор между пластинами 1 мм, диапазон угловых скоростей вращения от 10 до 100 об./мин. Вискозиметр калибровали по глицерину [12] и определяли поправочный коэффициент, учитывающий кон-

Таблица 1. Значения молярных объемов низкотемпературных расплавов BMImBr–$TaBr_5$ при температуре 25°C

m_{TaBr_5} моль/кг BMImBr	ρ, г/см^3	V^*, см^3	V^{**}, см^3
0	1.30	168.5	
0.06	1.32	169.5	168.0
0.15	1.34	172.0	167.0
0.24	1.37	173.1	166.0
0.29	1.39	173.1	165.5
0.33	1.405	173.1	165.1

струкционные особенности ячейки. Значения динамической вязкости рассчитывали как тангенс угла наклона прямой в координатах "напряжение сдвига – скорость сдвига (D)" [13].

Удельную электропроводность (χ) ионной жидкости определяли при помощи измерителя иммитанса Е7-20 в герметичной термостатируемой кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами в интервале частот переменного тока $f = 1$–20 кГц с последующей экстраполяцией частотной зависимости проводимости $G - 1/f$ на $1/f \longrightarrow 0$ [14]. Температурный диапазон измерений – от 20 до 60°C. Точность поддержания температуры ±0.1 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расплавы, приготовленные путем прямого смешения солей BMImBr и $TaBr_5$, представляют собой вязкие, прозрачные жидкости, имеющие свойственную данной соли тантала оранжево-коричневую окраску, насыщенность которой возрастает по мере увеличения концентрации пентабромида тантала.

Исследуемая ионная жидкость достаточно гигроскопична. Так, при температуре 21 ± 0.5°C в течение первых суток контакта с атмосферным воздухом (влажность 70%) содержание воды в исходном расплаве (0.33 моль $TaBr_5$/кг BMImBr; примесь воды 1.5 мас. %, определено по методу Фишера) возросло до 17 мас. % и оставалось на этом уровне в течение длительного времени без разложения (гидролиза) расплава.

Система BMImBr–$TaBr_5$ в области обычных температур находится в расплавленном состоянии, в отличие BMImBr с указанным остаточным содержанием воды, который в этих условиях может существовать как в твердом, так и в жидком состоянии [10]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что исследуемый расплав в области отрицательных температур переходит в стеклообразное состояние. Температура стеклования ($t_{ст}$) смеси BMImBr–$TaBr_5$ выше, чем у BMImBr (–76.6°C, [10]), и находится в пределах от –56.9°C до –53.1°C при содержании $TaBr_5$ 0.06–0.24 моль/кг BMImBr. Повышение $t_{ст}$ смеси солей обусловлено, согласно [15], связыванием более чем одного галоидного иона расплава-растворителя молекулами растворенной соли с образованием соответствующих комплексных ионов. Согласно литературным данным [8], в высокотемпературных расплавах галоидных солей тантал выделяют из комплексного аниона $TaГ_7^{2-}$ (здесь Г – галоидный ион). Взаимодействие низкотемпературной ионной жидкости EMImF · HF с TaF_5 приводит к образованию соли $EMImTaF_6$ [16]. В работе [17] показано, что в низкотемпературной ионной жидкости хлорид 1-бутил-1-метилпирролидиния – $TaCl_5$ при содержании второго компонента ≤50 мол. % тантал(V) существует в расплаве в виде $TaCl_6^-$. Вероятно, в исследуемой нами системе происходит аналогичный процесс:

$$TaBr_5 + Br^- \longrightarrow [TaBr_6]^-.$$

В исследованном диапазоне концентраций зависимость ρ(x) (здесь ρ – плотность, x – мольная доля $TaBr_5$) для бинарных систем BMImBr–$TaBr_5$ незначительно отклоняется от линейности. С использованием значений плотности BMImBr (ρ = 1.30 г/см^3 [10]), $TaBr_5$ (ρ = 4.99 г/см^3, [18]) и их смесей (табл. 1) определены экспериментальные (V^*) и аддитивные (V^{**}) молярные объемы бинарных расплавов. Сопоставление величин V^* и V^{**} (табл. 1) показывает наличие положительного отклонения экспериментально полученных значений молярных объемов от аддитивности, что является следствием взаимодействия между компонентами расплава с образованием частиц комплексной природы [15].

Изотерма динамической вязкости (η) расплава BMImBr–$TaBr_5$, как и системы BMImBr–AgBr, описанной нами ранее [19], имеет ярко выраженный минимум (рис. 1). Такое концентрационное поведение вязкости обусловлено разрушением псевдополимерной структуры, ионных и молекулярных ассоциатов переохлажденной ионной жидкости-растворителя при введении малых добавок $TaBr_5$. Анализ реологического поведения смесей BMImBr–$TaBr_5$ (рис. 2) показывает, что расплав представляет собой структурированную систему, обладающую тиксотропными свойствами [20]. При механическом воздействии (при увеличении скорости сдвига D) на бинарный расплав разрушаются межмолекулярные и ион-молеку-

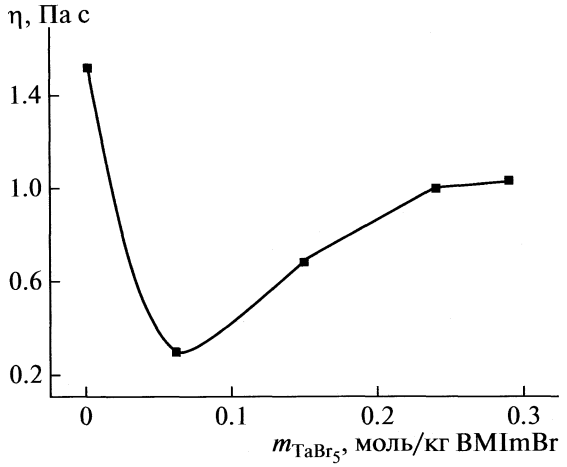


Рис. 1. Зависимость вязкости η расплава BMImBr–$TaBr_5$ от содержания $TaBr_5$ в смеси при температуре 21°C.

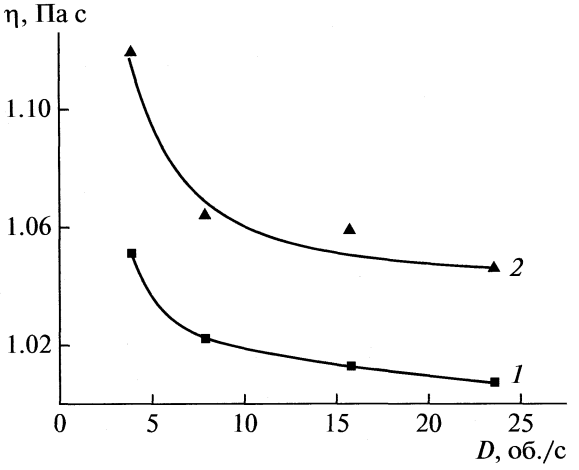


Рис. 2. Зависимость вязкости η (21°C) расплава BMImBr–$TaBr_5$ от скорости сдвига (*D*) при содержании пентабромида тантала в смеси (моль $TaBr_5$/кг BMImBr): *1* – 0.24, *2* – 0.29.

лярные связи, что приводит к разрушению его структуры и снижению вязкости, в то время как вязкость ионной жидкости-растворителя, напротив, возрастает в этих условиях [10].

На рис. 3 приведены изотермы удельной электропроводности (χ) бинарного расплава и растворителя (BMImBr). Даже сравнительно малые добавки пентабромида тантала вызывают резкое снижение величины χ. Эффект снижения χ в расплавах смесей солей обусловлен, как правило, процессом комплексообразования между компонентами смеси с образованием крупных, менее подвижных, чем простые ионы, комплексных частиц [21]. В [15] аналогичный тип изотерм электропроводности относят к бинарным системам, где из двух проводящих компонентов образуется непроводящее соединение.

В области концентраций ≥0.24 моль $TaBr_5$/ кг BMImBr исследуемая система характеризуется стабилизацией молярного объема (табл. 1) и малыми изменениями вязкости и удельной электропроводности (рис. 1 и 3).

Концентрационная зависимость относительного температурного коэффициента электропроводности β_χ, рассчитанного для интервала температур 20–60°C (табл. 2) по уравнению [22]:

$$\beta_\chi = (\chi^{t_2} - \chi^{t_1})/(\chi_{ср}\Delta t),$$

где $\chi_{ср}$ – значение удельной электропроводности, среднее между измеренным при температурах t_1 и t_2, $\Delta t = t_2 - t_1$) практически не зависит от содержания $TaBr_5$ в расплаве. Отсутствие перегибов на концентрационной зависимости β_χ свидетельствует о постоянстве состава комплексного иона [15] в исследуемом интервале соотношений компонентов смеси BMImBr–$TaBr_5$, что согласуется с литературными данными [17]. Абсолютный температурный коэффициент удельной электропроводности α_χ, (представлен в табл. 2), рассчитанный по уравнению [22]:

$$\alpha_\chi = (\chi^t - \chi^{20})/(t - 20)$$

повторяет ход изотермы χ (рис. 3), что свойственно растворам электролитов (здесь χ^t и χ^{20} – удельная электропроводность системы при температуре *t* и 20°C соответственно).

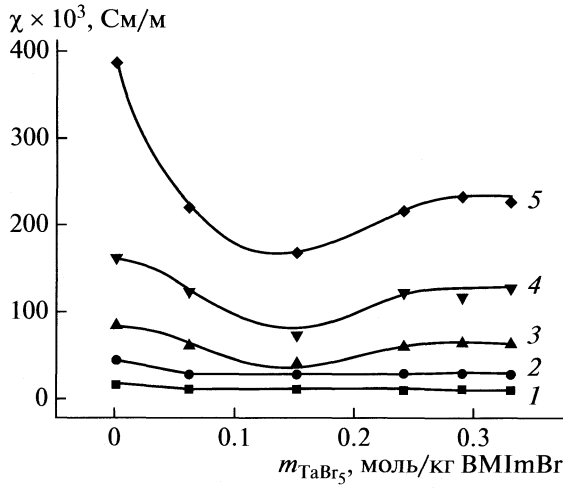


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности χ бинарной смеси BMImBr–$TaBr_5$ при температурах, °C: *1* – 20, *2* – 30, *3* – 40, *4* – 50, *5* – 60.

Таблица 2. Характеристики транспортных свойств бинарных систем BMImBr–$TaBr_5$ в зависимости от температуры и состава и параметры полинома $\chi = a + bT + cT^2$

m_{TaBr_5}, моль/кг$_{BMImBr}$	α_χ, См/(м K)	β^{20-60}, K^{-1}	E_χ, кДж/моль	a	$-b$	c
0	0.0092	0.046	58.4	27595	184.4	0.31
0.06	0.0052	0.045	60.0	11975	81.2	0.14
0.15	0.0040	0.045	62.3	12063	80.5	0.14
0.24	0.0052	0.045	60.2	11780	80.8	0.14
0.29	0.0054	0.045	61.3	12955	87.6	0.15
0.33	0.0055	0.045	60.9	11697	79.6	0.14

Зависимость удельной электропроводности от температуры может быть описана полиномом второй степени, что характерно для расплавов солей [22]:

$$\chi = a + bT + cT^2,$$

где a, b и c – коэффициенты (табл. 2), T – температура, K. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что коэффициенты полинома имеют квазипостоянное значение для бинарного расплава и существенно отличаются от таковых, полученных для BMImBr. Это, по-видимому, связано с существенными изменениями структуры ионной жидкости-растворителя при введении добавок $TaBr_5$.

Удельная электропроводность расплавленной смеси в координатах Аррениуса ($\lg\chi - T^{-1}$) показывает линейное поведение, в отличие от таковой у большого количества низкотемпературных расплавов солей [23], в том числе исследованной нами системы BMImBr–AgBr [24]. Рассчитанные значения эффективной энергии активации удельной электропроводности E_χ (табл. 2) имеют высокие значения, указывающие на сильное химическое взаимодействие между компонентами расплава.

Таким образом, результаты исследований физико-химических свойств низкотемпературного расплава BMImBr–$TaBr_5$ показывают, что растворение пентабромида тантала в низкотемпературной ионной жидкости бромиде 1-бутил-3-метилимидазолия сопровождается образованием комплексных танталсодержащих анионов и приводит к формированию сильно полимеризованной структуры жидкости, обладающей тиксотропными свойствами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96345-р-центр-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buzzeo M.C., Evans R.G., Compton R.G.* // Chem. Phys. Chem. 2004. V. 5. P. 1106.
2. *Endres F., El Abedin S.Z.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 2101.
3. *Abbot A.P., McKenzie K.J.* // Ibid. 2006. V. 8. P. 4265.
4. *Endres F., El Abedin S.Z.* // Chem. Commun. 2002. P. 892.
5. *El Abedin S.Z., Endres F.* // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 7. P. 58.
6. *El Abedin S.Z., Farag H.K., Moustafa E.M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 2333.
7. *Mukhopadhyay I., Aravinda C.L., Borissov D., Freyland W.* // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 1275.
8. *Делимарский Ю.К., Барчук Л.П.* Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 186 с.
9. *Morimitsu Masatsugu, Matsunaga Morio.* Патент № 6936155 США. 2005.
10. *Раменская Л.М., Гришина Е.П., Пименова А.М., Груздев М.С.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1246.
11. *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. М.: Мир, 1973. 717 с.
12. *Sedek H., Habez A.M., Khalil F.X.* // Electrochim. Acta. 1969. V. 14. P. 1089.
13. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* Экспериментальные методы химии растворов. Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрические и др. методы. М.: Наука, 1997. 351 с.

14. *Лопатин Б.А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высш. школа, 1975. 295 с.
15. *Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К.* Координационная химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1977. 332 с.
16. *Matsumoto K., Hagiwara R., Ito Y.* // J. Fluorine Chem. 2002. V. 115. P. 133.
17. *Babushkina O.B., Ekres S., Nauer G.E.* // J. Phys. Chem. A. 2008. 112(36). P. 8288.
18. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1991. 432 с.
19. *Гришина Е.П., Раменская Л.М., Пименова А.М.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 11. С. 2072.
20. *Зимон А.Д.* Коллоидная химия. М.: Агар, 2007. 343 с.
21. Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966. 432 с.
22. *Делимарский Ю.К.* Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
23. *Wasserscheid P., Welton T.* Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 364 p.
24. *Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 1002.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 594–596

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8;535.36

ОСОБЕННОСТИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2010 г. М. Н. Родникова*, Ю. А. Захарова**, Д. Б. Каюмова*, И. А. Солонина*

*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.03.2009 г.

Методом статического лазерного светорассеяния изучена система вода–тетрагидрофуран (ТГФ) в области концентраций 0–10 мол. % ТГФ при 20 и 40°С. При 2.17 мол. % ТГФ обнаружен аномальный малоконцентрационный максимум рассеяния света, интенсивность которого уменьшается с повышением температуры. Появление этого максимума объяснено гидрофобными эффектами и существованием "недостижимой" критической точки расслаивания в указанной области концентраций исследуемой системы. При ~7 мол. % ТГФ выявлена температурная инверсия интенсивности рассеянного света и при 10 мол. % ТГФ отмечено значительное увеличение интенсивности с ростом температуры, что согласуется с литературными данными по рассеянию света в области средних концентраций (~22 мол. % ТГФ).

Система H_2O – тетрагидрофуран (ТГФ) имеет ряд особенностей. При нормальных температурах и давлениях наблюдается полное смешивание компонентов, экзотермическое в области концентраций 0–40 мол. % ТГФ и эндотермическое в районе концентраций 40–100 мол. % ТГФ [1]. В области малых концентраций ТГФ отмечено проявление гидрофобных эффектов: минимум парциального мольного объема ТГФ [2], максимум скорости ультразвука [3] и др. При 4.37°С и 5.56 мол. % ТГФ образуется твердый клатрат с соотношением компонентов ТГФ : H_2O = 1 : 17 [4]. Выше нормальных точек кипения водных растворов ТГФ обнаружена замкнутая область жидкофазного расслаивания с нижней критической точкой при 71.85°С (22.5 мол. % ТГФ) и верхней – при 137°С (~18 мол. % ТГФ) [5].

Многие особенности системы H_2O – ТГФ можно объяснить близостью величин дипольных моментов молекул H_2O и ТГФ, а также строением самой молекулы ТГФ: малым размером гидрофобной части и возможностью образовывать водородные связи с водой за счет эфирного кислорода [6]. В работе [7] водные растворы ТГФ изучались методом молекулярного рассеяния света под углом 90° и при длине волны падающего света λ = 546 нм. Максимум интенсивности рассеянного света наблюдался при ~25 мол. % ТГФ, с увеличением температуры он сильно возрастал, что было объяснено авторами увеличением уровня флуктуации концентрации в растворе при приближении системы к расслаиванию. Экспериментальные данные были подтверждены термодинамическими расчетами. Область малых концентраций в работе [7] исследована не была. Отметим, что в области средних концентраций, в районе полученного в [7] максимума интенсивности рассеянного света наблюдались экстремумы различных свойств системы H_2O – ТГФ: максимум вязкости [8], минимум коэффициента взаимной диффузии [9] и др., которые объяснялись близостью к нижней критической точке расслаивания [9].

В нашей работе мы исследовали методом статического лазерного рассеяния света область малых концентраций водных растворов ТГФ (0–10 мол. %), в которой проявляются гидрофобные эффекты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТГФ фирмы Merck (99.8%) обезвоживали с помощью взвеси металлического натрия в ТГФ и очищали перегонкой в токе Ar. Растворитель – бидистиллированная вода. Измерения интенсивности рассеянного света проводили на широкоугловом гониометре "ALV-5" с He–Ne-лазером как источником света (λ = 633 нм) под углом 90°. Растворы готовили гравиметрически. Каждый образец обеспыливали путем пяти–семикратного фильтрования через мембраны фильтра "Millipore" с диаметром пор 0.1 мкм (H_2O) и 0.2 мкм (растворы ТГФ). Интенсивность светорассеяния измеряли при 20 и 40°С после 2 ч и 20 ч инкубации при каждой температуре. Интенсивность рассеяния рассчитывали как среднее из результатов 20 измерений в течение 10 с. Величины, отличающи-

Измеренные интенсивности [7] рассеянного света при 20 и 40°С после 2 и 20 ч термостатирования

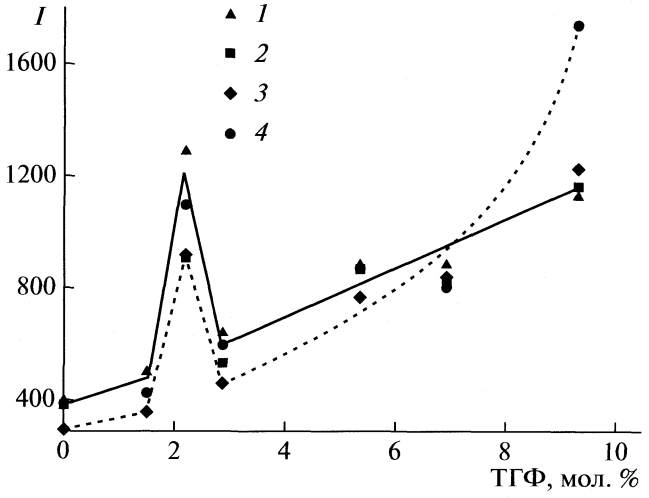
ТГФ, мол. %	20°С, 2 ч	20°С, 20 ч	40°С, 2 ч	40°С, 20 ч
0	400	385		310
1.47	500	430		360
2.17	1290	1100	930	940
2.86	637	600	535	460
5.36	860	870	880	760
6.95	880	814		840
9.33	1130	1160	1240	1800

еся от среднего значения более чем на 10%, во внимание не принимали. Для концентрации максимума рассеянного света измерения проводили также и при разных углах: от 50 до 130°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные интенсивности рассеянного света для воды и водных растворов ТГФ шести концентраций представлены в таблице и на рисунке в виде концентрационной зависимости интенсивности при двух температурах.

Из приведенных данных видно наличие максимума интенсивности рассеянного света при 2.17 мол. % ТГФ, уменьшающегося с повышением температуры. Температурная инверсия интенсивности наблюдается при 7 мол. % ТГФ. Далее интенсивность сильно возрастает с повышением температуры, как бы переходя во второй среднеконцентрационный максимум, обнаруженный в



Концентрационные зависимости интенсивности рассеянного света, *1* и *2* – 20°С после 2 и 20 ч, *3* и *4* – 40°С после 2 и 20 ч соответственно.

[7] и объясняемый близостью к нижней критической точке расслаивания (71.85°С при 22.5 мол. % ТГФ). Как мы указывали, в этой области концентраций находятся экстремумы на концентрационных зависимостях различных свойств системы H_2O – ТГФ. В работе [9] приведены расчеты длин корреляций флуктуаций концентраций на разных расстояниях от критической точки. Показано, что явление критических флуктуаций концентрации активно вплоть до 25°С и в достаточно широком районе концентрации (15–30 мол. % ТГФ).

Наличие в системе H_2O– ТГФ малоконцентрационного аномального максимума рассеянного света, интенсивность которого уменьшается с увеличением температуры, мы склонны объяснять гидрофобными эффектами в этой области концентраций исследуемой нами системы, упрочняющими пространственную сетку Н-связей воды и увеличивающими ее упругость. Это ведет к возникновению "недостижимой" критической точки расслаивания, бинодаль которой существует в узком концентрационном интервале и не доходит до настоящей критической точки расслаивания, так как повышение концентрации разваливает пространственную сетку Н-связей воды. Но существование этой бинодали и "недостижимой" критической точки оказывает влияние на свойства раствора в близкой области концентраций. Это явление описано в ряде работ [10–12]. Заметим, что "недостижимая" критическая точка расслаивания является верхней точкой. Именно поэтому интенсивность рассеянного света малоконцентрационного максимума при 2.17 мол. % увеличивается с понижением температуры.

Таким образом, в области малых концентраций гидрофобные эффекты обусловливают критические явления в водных растворах неэлектролитов, молекулы которых обладают гидрофобностью, как например, *трет*-бутанол [10], тетраметилмочевина [13], диоксан [14] и тетрагидрофуран. Именно это объясняет микрогетерогенность водных растворов указанных неэлектролитов в области малых концентраций неэлектролита.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00135) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glew D.N., Watts H.* // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 1933.
2. *Kiyohara O., D'Arcy P.J., Benson G.C.* // Ibid. 1978. V. 56. P. 2803.
3. *Baumgartner E., Atkinson G.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2236.
4. *Ross R.G., Andersson P.* // Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 881.

5. *Lejcek P., Matous J., Novak J.P., Pick J.* // J. Chem. Thermodynamics. 1975. V. 7. P. 927.
6. *Katayama M., Ozutsum K.* // J. Solution Chem. 2008. V. 37. P. 841.
7. *Куликова Э.П., Вукс М.Ф., Шурупова* Л.В. // Молекулярная физика и биофизика водных систем. Л.: ЛГУ, 1983. Вып. 5. С. 43.
8. *Hayduk W., Laudie H., Smith O.H.* // J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 18. № 4. P. 373.
9. *Sorensen C.M.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2367.
10. *Чабан И.А., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2019.
11. *Родникова М.Н., Ланшина Л.В., Чабан И.А.* // Докл. АН СССР 1990. Т. 315. С. 148.
12. *Ланшина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 204.
13. *Чабан И.А., Родникова М.Н., Жакова В.В.* // Биофизика 1996. Т. 41. С. 273.
14. *Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* // Структура и роль воды в живом организме. Л.: ЛГУ, 1973. № 3. С. 63.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 3, с. 597–600

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37

АГРЕГАЦИЯ МОЛЕКУЛ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В СМЕШАННЫХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

© 2010 г. Н. Х. Ибраев, А. Р. Тенчурина

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова

E-mail: nibraev@ksu.kz

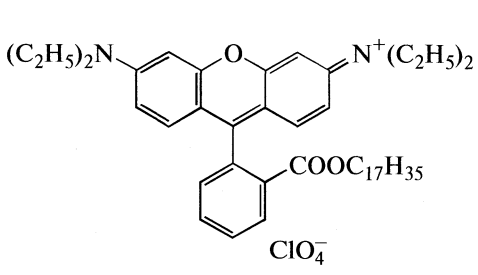
Поступила в редакцию 25.03.2009 г.

Получены смешанные пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе амфифильных молекул родаминовых красителей, гидрофобно-модифицированного полиамфолита и стеариновой кислоты. Изучены свойства монослоев на границе раздела вода–воздух. Установлено, что трехкомпонентные монослои находятся в более конденсированном состоянии по сравнению с двухкомпонентными. Исследованы спектры поглощения и флуоресценции пленок. Показано, что, варьируя концентрацию молекул красителей, полимера и стеариновой кислоты, можно целенаправленно формировать молекулярные агрегаты различного строения.

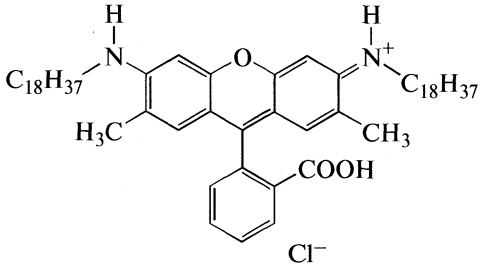
В работах [1, 2] были исследованы спектроскопические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-пленки), полученных на основе амфифильных молекул родаминовых красителей и гидрофобно-модифицированного полиамфолитного полимера. Были исследованы спектры поглощения и флуоресценции ЛБ-пленок при различных соотношениях красителя и полимера. Установлено, что вследствие плотной упаковки молекул в ЛБ-пленках происходит эффективная агрегация молекул красителей. Полученные пленки обладают относительно большой термической и механической прочностью по сравнению со смешанными пленками красителей и жирных кислот.

Добавление жирных кислот к монослоям красителей приводит к образованию монослоя в более конденсированном состоянии [3], что улучшает перенос пленки на твердую подложку. Можно ожидать, что добавление молекул жирной кислоты в двухкомпонентную систему краситель–полимер позволит заполнить микропоры в смешанном монослое и повлияет на протекание процесса агрегации. В смешивающихся монослоях молекулы жирной кислоты, встраиваясь между молекулами красителей, могут уменьшить степень агрегации и увеличить квантовый выход флуоресценции люминофоров в ЛБ-пленках. В случае несмешивающихся монослоев может образоваться кластерная структура с еще более плотной упаковкой молекул красителя, что может привести к изменению структуры уже имеющихся агрегатов и образованию более сложных. В настоящей работе приведены результаты исследования спектроскопических свойств смешанных трехкомпонентных ЛБ-пленок краситель–полимер–жирная кислота.

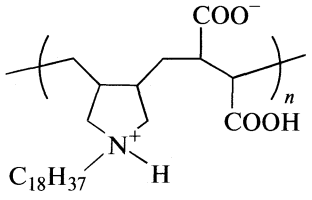
Структурные формулы звена полиамфолита и молекул красителей **I** и **II** приведены ниже:



(I)



(II)



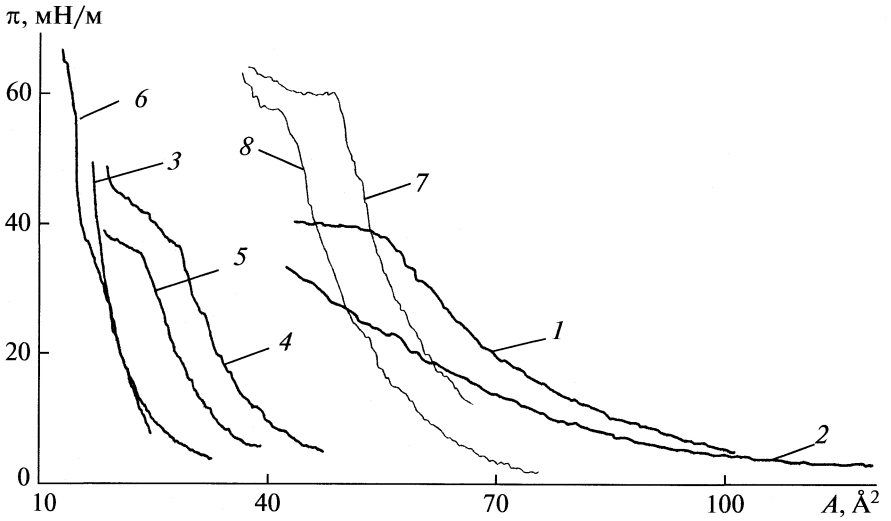


Рис. 1. Изотермы сжатия смешанных монослоев красителя **I**: *1* – полиамфолит, *2* – краситель, *3* – СК, *4*, *5* и *6* – краситель:СК с соотношением – 33:33, 22:44 и 11:55 (мол. %) соответственно, *7* и *8* – краситель: полимер с соотношением 50:50 и 17:83 (мол. %) соответственно.

Синтез и характеристики амфифильного полиамфолита приведены в работе [4], а красителей – в [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономолекулярные пленки были сформированы на поверхности раздела вода/воздух в ленгмюровской ванне. Использовалась бидистиллированная, деионизованная вода. Поверхностное натяжение воды составляло 72.8 мН/м при pH 5.6 и температуре 17°C. Смешанные монослои наносились на водную субфазу из смеси этанола с хлороформом в объемном соотношении 1:4. В трехкомпонентых монослоях концентрация полимера оставалась постоянной (33 мол. %), а соотношение красителя и стеариновой кислоты (СК) изменялось в следующих пропорциях: 11:55, 22:44, 33:33 (мол. %). Изотермы сжатия монослоев измерялись при 20°C. Перенос монослоев на подложки из нелюминесцирующего кварца осуществлялся вертикальным методом по Z-типу при давлениях переноса $\pi_{пер}$ = 30 мН/м и скорости движения пластинки через монослой 0.02 мм/с. Толщина пленок составляла 20 монослоев.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы сжатия чистого монослоя полиамфолита на границе раздела вода–воздух, красителя **I**, стеариновой кислоты (СК), смешанных монослоев "краситель:СК" и монослоев "краситель:полимер". Как видно из рис. 2, трехкомпонентные монослои находятся в более конденсированном состоянии по сравнению с двухкомпонентными, что указывает на более компактное расположение молекул в монослое. Аналогичные данные получены и в случае красителя **II**.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Молекулы полимера представляют собой длинные цепи, ориентация которых на поверхности воды не линейна, а может образовывать петли различного размера. При этом упаковка полимерных цепочек не является компактной, а изотерма сжатия монослоя полимера соответствует его жидкому состоянию. Молекулы красителя на поверхности водной субфазы могут занимать пустоты, образованные цепями полимера. При этом монослой становится более компактным, что и проявляется в изотермах сжатия двухкомпонентных монослоев красителей. Однако, из-за размеров и пространственной геометрии молекулы родаминовых красителей **I** и **II** не полностью заполняют пустоты между полимерными цепями. Добавление же молекул стеариновой кислоты в двухкомпонентный монослой приводит к увеличению его плотности в силу того, что молекулы жирных кислот имеют малую площадь поперечного сечения (~20 Å^2) [3] и заполняют оставшиеся полости в монослое.

Рассмотрим результаты спектроскопических исследований трехкомпонентных ЛБ-пленок. Спектры поглощения и флуоресценции трехкомпонентных ЛБ-пленок красителей **I** и **II** приведены на рис. 2 и 3. В спектрах поглощения пленок красителя **I** наблюдаются два максимума. Наиболее интенсивный соответствует мономерной полосе, коротковолновый, проявляющийся в виде плеча, указывает на присутствие в пленке димеров типа "сэндвич". Спектр поглощения ЛБ-пле-

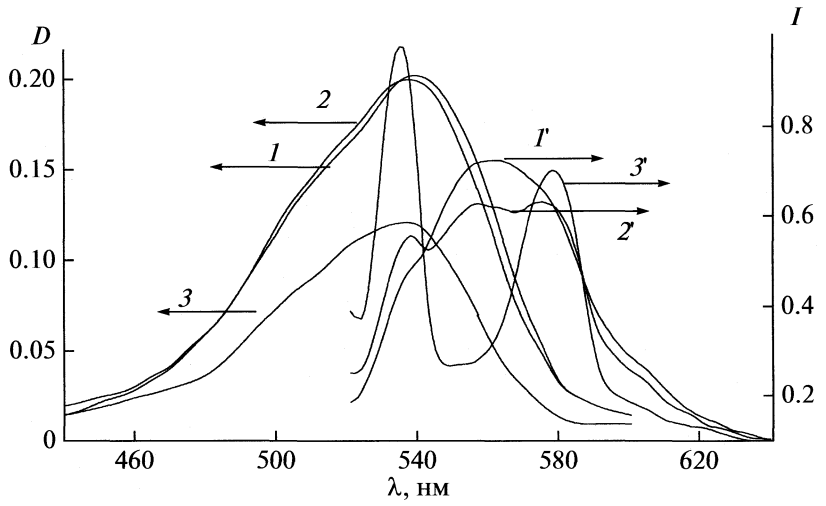


Рис. 2. Спектры поглощения (*1*–*3*) и флуоресценции (*1'*–*3'*) трехкомпонентных ЛБ-пленок красителя **I** с СК и полиамфолитом для различных соотношений красителя и СК: *1*, *1'* – 33:33, *2*, *2'* – 22:44, *3*, *3'* – 11:55 (мол. %).

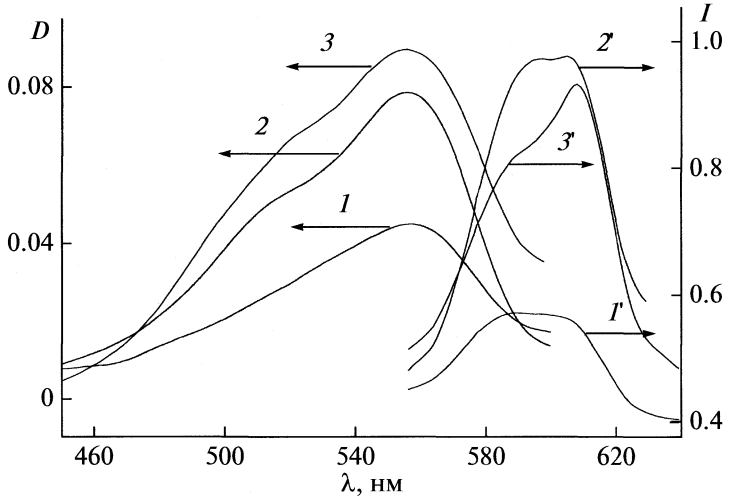


Рис. 3. Спектры поглощения (*1*–*3*) и люминесценции (*1'*–*3'*) трехкомпонентных ЛБ-пленок красителя **II** со СК и полиамфолитом для различных соотношений красителя и СК: *1*, *1'* – 33:33; *2*, *2'* – 22:44; *3*, *3'* – 11:55 (мол. %).

нок красителя **II** также состоит из мономерной (λ_{max} = 540 нм) и димерной (λ_{max} = 508 нм) полос.

В спектрах флуоресценции красителя **I** наблюдаются два максимума – мономерный (λ_{max} = 585 нм) и димерный (λ_{max} = 610 нм), которые четко выражены по сравнению с двухкомпонентными пленками. С увеличением содержания стеариновой кислоты в ЛБ-пленке интенсивность мономерной полосы падает, а длинноволновая полоса димеров становится более интенсивной. Характерно, что в спектрах флуоресценции красителя **II** для пленок с большим содержанием красителя наблюдаются три максимума. Средний и длинноволновый максимумы соответствуют свечению мономеров и плоских димеров соответственно, а коротковолновый принадлежит к так называемым H-агрегатам, построенным из димеров типа "сэндвич" [6]. При этом соотношение между числом мономеров и агрегатов зависит от концентрации молекул красителя и стеариновой кислоты. Увеличение доли стеариновой кислоты в ЛБ-пленках приводит к росту числа плоских димеров и H-агрегатов. Полоса поглощения плоских димеров в суммарном спектре поглощения явно не проявляется вследствие сильного перекрытия с интенсивной полосой поглощения мономеров.

Известно, что молекулы красителей **I** и **II** образуют несмешиваемые монослои со стеариновой кислотой [7, 8]. При этом распределение молекул красителей и стеариновой кислоты в монослое может быть неоднородным – в виде кластеров. С ростом числа молекул стеариновой

кислоты происходит как бы уплотнение кластеров, составленных из молекул красителей, внутри которых становятся более вероятными процессы агрегации, что и проявляется в спектрах поглощения и флуоресценции ЛБ-пленок. Поскольку молекулы красителя **II** имеют два гидрофобных хвоста, то взаимодействие между ними дополнительно стабилизирует конфигурацию димеров типа "сэндвич". Их число увеличивается в ЛБ-пленках красителя **II**, а в трехкомпонентных пленках образуются на их основе Н-агрегаты.

Полученные результаты показывают, что, создавая трехкомпонентные ЛБ-пленки красителей **I** и **II**, варьируя концентрацию молекул красителей, полимера и стеариновой кислоты, можно целенаправленно формировать агрегаты различного строения, меняя спектральные и флуоресцентные свойства пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh., Kudaibergenov S.E. et al.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 8. P. 2109.
2. *Ерошина С.А., Ибраев Н.Х., Чернова К.В., Кудайбергенов С.Е.* // Докл. НАН РК. 2006. № 1. С. 17.
3. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 161 с.
4. *Rullens F., Devillers M., Laschewsky A.* // Macromol. Chem. and Phys. 2004. V. 205. P. 1155.
5. *Алексеева В.И., Арынов Е.М., Ибраев Н.Х., Маринина Л.Е.* // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве". Харьков, 1990. С. 6.
6. *Джеймс Т.* Теория фотографического процесса. М.: Химия, 1980. С. 221–255.
7. *Алексеева В.И., Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2217.
8. *Ibrayev N.Kh., Satybaldina D.Zh., Zhunusbekov A.M.* // Intern. J. Modern Physics B. 2001. V. 15. № 28–30. P. 3948.

Сдано в набор 16.09.2009 г. Подписано к печати 29.12.2009 г. Формат бумаги 60 × 88$^1/_8$

Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 5.5 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.5

Тираж 217 экз. Зак. 43

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