ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 4

Апрель 2010

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

журналу 80 лет

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 4 2010 Апрель

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 4, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Универсальный метод расчета изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм тройных систем
А. Л. Восков, Г. Ф. Воронин 605

Влияние надмолекулярной структуры воды на кинетику процесса испарения
С. Н. Новиков, А. И. Ермолаева, С. П. Тимошенков, В. С. Минаев 614

Энергии Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина из метанола в смешанные растворители метанол–диметилформамид
Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин 618

Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в области от T — 0 до 650 K
В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Щелоков, Н. Н. Смирнова, М. В. Суханов 621

Термодинамические свойства пиридинсодержащего полифениленового дендримера второй генерации
Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, Ю. А. Захарова, Н. В. Кучкина, А. Л. Русанов, З. Б. Шифрина 628

Термодинамические характеристики испарения $EuBr_2$
Д. Н. Сергеев, В. Б. Моталов, М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, K. W. Krämer, L. Rycerz, M. Gaune-Escard 634

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Эффективные платиносодержащие катализаторы для низкотемпературного окисления CO
С. Г. Хаминец, Л. Л. Потапова, В. З. Радкевич, Д. И. Кочубей, Ю. Г. Егиазаров 641

Влияние содержания никеля на каталитическую активность и стабильность систем на основе интерметаллида Ni_3Al в конверсии природного газа диоксидом углерода
Л. А. Аркатова 647

Кинетика восстановления нитрита диоксидом тиомочевины в присутствии октасульфофенилтетрапиразинопорфиразина кобальта
Е. А. Власова, С. В. Макаров, М. Н. Малинкина 655

Роль радикальных и молекулярных реакций в процессах озонирования водных растворов недиссоциирующих соединений
А. Н. Игнатьев, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 661

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии сольватации макроциклического эфира дибензо-24-краун-8 в растворителях различной полярности
В. П. Баранников, С. С. Гусейнов 668

Энтальпии взаимодействия ионов Ca^{2+} (aq) и $C_2O_4^{2-}$ (aq) в растворах комплексонов: конкуренция реакций комплексообразования и осаждения
А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, Б. Д. Березин, В. Н. Тростин 672

p–V–T-Параметры пропиленкарбоната и *цис*, *транс*-декагидронафталина в интервале температур 20–50°C и давлений 1–1000 бар
В. Д. Киселев, А. В. Болотов 618

Spectroscopic Studies of Multiple Charge Transfer Complexes of *p*-Toluidine with π-Acceptor Picric Acid Acceptor in Different Polar Solvents
Neeti Singh, Afaq Ahmad 683

Стандартные энтальпии растворения L-аланина в водных растворах глицерина, этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля при 298.15 K
И. Н. Межевой, В. Г. Баделин 691

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Стабилизация резонансных состояний однородно заряженной сферой с переменным зарядом
Д. Д. Харлампиди, А. И. Дементьев, С. О. Адамсон 695

Взаимодействие тетрасульфофталоцианина и октасульфофенилтетрапиразинопорфиразина кобальта с аскорбиновой кислотой
А. С. Погорелова, Е. А. Власова, М. Н. Малинкина, С. В. Макаров, О. И. Койфман 701

Метод аддитивности по связям для деформационной поляризации вещества
Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев, А. Б. Зиновьева, Н. В. Степанова 708

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Биохимический синтез наночастиц золота и цинка в обратных мицеллах
Е. М. Егорова 713

Деформация и термодинамическая нестабильность фуллеренового каркаса C_{84}
А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко 721

Морфология и фазовый состав наноразмерных частиц гидроксида и оксида алюминия, полученных электрохимическим способом
А. Ф. Дресвянников, Е. В. Петрова, М. А. Цыганова 727

Новый метод модификации неорганических мембран наноразмерными кристаллитами пироуглерода
А. П. Солдатов, Г. Н. Евтюгина, Д. А. Сырцова, О. П. Паренаго 733

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние строения поверхности β-циклодекстринсодержащих кремнеземов на адсорбцию нитрата ртути из разбавленных растворов
Л. А. Белякова, Д. Ю. Ляшенко, А. Н. Швец 741

Адсорбционная активность и селективность поверхности полупроводников системы InP–CdS по отношению к микропримесям токсичных соединений
И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко, Е. Г. Шубенкова 747

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние диаметра капиллярных монолитных колонок на их газохроматографические свойства
А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, Е. Н. Викторова, А. А. Курганов 754

Термодинамика сорбции производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
Б. Р. Сайфутдинов, С. В. Курбатова, Н. С. Емельянова 760

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом измерения его электрического сопротивления
М. В. Царев, В. В. Мокрушин, А. В. Стеньгач, А. И. Тарасова, П. Г. Бережко, И. К. Кремзуков, Е. В. Забавин 767

Зависимость электропроводности пленочных композитов SiO_2–γ-Fe_2O_3 от влажности атмосферы
А. В. Адакимчик, Н. И. Горбачук, М. И. Ивановская, Д. А. Котиков, М. Г. Лукашевич, В. Б. Оджаев, Ю. В. Сидоренко 773

Влияние электрического поля на смачивание пленки SiO_2 ионными жидкостями
И. Г. Мехдиев 779

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Радиационно-химические превращения *н*-гексана на поверхности алюминия
Н. Н. Гаджиева 785

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Структурные особенности аморфных диоксидов кремния
Н. О. Зулумян, А. Р. Исаакян, П. А. Пирумян, А. А. Бегларян 791

Поляризация муравьиной кислоты, ацетона и ацетальдегида
Н. М. Путинцев, Н. В. Степанова, Д. Н. Путинцев, А. Б. Зиновьева 794

Три характерных размера сферических капель в паровой фазе
Ю. К. Товбин 797

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 605–613

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ СЕЧЕНИЙ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

© 2010 г. А. Л. Восков, Г. Ф. Воронин

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

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

Поступила в редакцию 21.05.2009 г.

Разработан метод расчета и построения изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм тройных систем с помощью выпуклых оболочек, основанный на проектировании особенностей нижней части выпуклой оболочки энергии Гиббса системы на плоскость мольных долей компонентов и последующем геометрическом анализе свойств этой проекции. Показано, что метод применим к широкому кругу тройных систем, позволяет находить координаты коннод и определять фазовые составы всех областей диаграммы. Оценено качество предлагаемого алгоритма, приведены примеры построения ряда фазовых диаграмм.

Расчеты диаграмм состояний – одно из важнейших направлений современного теоретического материаловедения. Обычно для этой цели применяют методы, основанные на условной минимизации энергии Гиббса системы или на равенстве химических потенциалов компонентов равновесных фаз. Серьезный недостаток этих методов – необходимость задавать для решения задачи начальные приближения. Особенно чувствительны к выбору начального приближения системы с расслаивающимися растворами. Эта проблема хорошо известна и способы ее преодоления часто обсуждаются в литературе [1–3]. Сравнительно новый метод выпуклых оболочек обладает рядом важных преимуществ: применим к широкому кругу термодинамических моделей, позволяет рассчитывать сразу серию устойчивых и метастабильных равновесий, не требует задания начальных приближений [4, 5]. Для двухкомпонентных систем он реализован в программе PhDi [6], разработанной в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ (демонстрационный вариант этой программы доступен в Интернете по адресу http://td.chem.msu.ru).

При расчете фазовых диаграмм трехкомпонентных систем методом выпуклых оболочек в отличие от двойных систем возникает проблема описания различий между двух- и трехфазными областями диаграммы и построения коннод в двухфазных областях. Общее решение этой задачи ранее не рассматривалось, хотя отдельные примеры расчета равновесий в тройных расслаивающихся растворах есть [7]. В работе [8] для этой цели использован геометрический способ, требующий проведения оптимизации целевой функции для каждой трехфазной области и каждой коннодны в отдельности. Поэтому задача разработки универсального и эффективного алгоритма построения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, использующего метод выпуклых оболочек, остается актуальной.

МЕТОД ВЫПУКЛЫХ ОБОЛОЧЕК В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Принципиальная возможность использования выпуклых оболочек для анализа фазовых диаграмм впервые показана Гиббсом [9]. В его работах рассматривается выпуклая огибающая одной или нескольких зависящих от состава функций $G^{(k)}(\mathbf{x}^{(k)})$, которые в наше время называют энергиями Гиббса фаз гетерогенной системы ($k = 1, 2, ..., n$). В однофазных областях эта огибающая совпадает с поверхностью $G^{(k)}(\mathbf{x}^{(k)})$ одной из n возможных фаз системы. В двухфазных, согласно Гиббсу, она может быть получена качением касательной плоскости по однофазным поверхностям, которых в этом случае плоскость касается одновременно в двух точках. В трехфазной области огибающая имеет вид плоского треугольника, трижды касающегося поверхностей энергий Гиббса сосуществующих фаз. Обсуждаемые выпуклые огибающие энергий Гиббса представляют собой нижнюю часть выпуклой оболочки, co$G$ (**x**), построенной на множестве этих функций (верхняя часть co$G$ (**x**) включает в себя термодинамические состояния, заведомо неустойчивые относительно чистых компонентов системы). Поскольку выпуклые оболочки имеют разнообразные научные и практические применения, для их расчетов разработано много методов и программ (см., например, [10]).

В нашей работе для расчета выпуклой огибающей энергий Гиббса трехкомпонентной системы

в пространстве (G, x_2, x_3) при фиксированных температуре и давлении использовался алгоритм QuickHull, позволяющий находить координаты узлов выпуклой оболочки, простроенной на заданном множестве дискретных точек, в том числе и в многомерных пространствах [11]. Если система содержит только индивидуальные соединения, то нижняя часть оболочки co$G$(**x**), построенной на множестве n точек ($G^{(k)}$, $x_2^{(k)}$, $x_3^{(k)}$), где, x_2 и x_3 – мольные концентрации компонентов 2 и 3 в k-й фазе, является энергией Гиббса гетерогенной системы в целом G(**x**). Каждой термодинамически устойчивой фазе при этом соответствует одна из вершин треугольника, из которых состоит поверхность G(**x**), а сторонам треугольников – границы равновесия двух или трех фаз. Проектирование всех ребер и вершин G(**x**) на плоскость составов, например, на плоскость треугольника Гиббса-Розебома, дает непосредственно требуемое сечение диаграммы состояний.

Чтобы воспользоваться существующими эффективными способами расчета выпуклых оболочек при наличии в системе фаз-растворов приходится аппроксимировать непрерывные поверхности $G^{(k)}(x_2^{(k)}, x_3^{(k)})$ растворов дискретным набором соответствующих функций на заданной сетке узлов. Поверхность выпуклой оболочки образована в этом случае также треугольниками, которые однако описывают касательные плоскости к истинной поверхности энергии Гиббса системы приближенно, с точностью до шага выбранной сетки узлов. Это же относится и к проекции нижней части выпуклой оболочки энергии Гиббса на плоскость составов. Она представляет собой триангуляцию Делоне, на основе которой строятся пространственные выпуклые оболочки. При такой триангуляции максимизируется минимальный угол треугольников, что позволяет получать четкие границы между разными областями диаграммы за счет сведения к минимуму количества "узких" треугольников [12]. Но координаты вершин таких треугольников могут располагаться как в пределах гомогенных, так и на границах двух- или трехфазных гетерогенных состояний системы, и, чтобы различать эти случаи, требуется дополнительный анализ.

Известно, что при постоянных температуре, давлении и составах чистых компонентов любая касательная плоскость к поверхности энергии Гиббса отсекает на осях G отрезки, пропорциональные химическим потенциалам компонентов. Поэтому, если такая плоскость касается поверхности G в двух или трех точках, то химические потенциалы каждого из компонентов в этих точках совпадают. Иначе говоря, прямые, соединяющие такие точки на диаграмме состояний, являются коннодами. В данном случае приближенными коннодами могут быть стороны треугольников, которые описывают двух- или трехфазные равновесия. Такие треугольники выбирались программными средствами.

ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА

Предлагаемый алгоритм основан на методе выпуклых оболочек. Он позволяет рассчитывать изобарно-изотермические сечения фазовых диаграмм тройных систем по данным о функциях, описывающих энергии Гиббса всех возможных фаз системы. Такие сечения получаются в результате проектирования нижней части выпуклой огибающей энергий Гиббса на плоскость составов. Анализ проекции позволяет выяснить принадлежность ее треугольников к одно-, двух- и трехфазным областям диаграммы на основе их геометрических характеристик с последующим определением границ областей, сосуществующих фаз и проведением коннод.

1. Задается двухмерная сетка точек в координатах мольных долей второго и третьего компонентов (x_2, x_3), с фиксированным шагом Δx. В любой точке сетки выполняется условие $x_2 + x_3 \le 1$. Типичные значения Δx от 0.01 до 0.0005, т.е. 100–2000 точек на каждой из осей или 1×10^4–4×10^6 точек на всю сетку. Вычисляются энергии Гиббса всех возможных фаз в каждом из узлов сетки. Выбирается наименьшее из полученных значений, запоминаются координаты (составы) выбранных точек и индексы соответствующих им фаз. Энергия Гиббса расслаивающейся системы обычно описывается одним выражением, общим для всех образующихся фаз, поэтому разные фазы в этом случае имеют одинаковые обозначения (индексы).

2. С помощью алгоритма QuickHull [11] строится выпуклая оболочка множества энергий Гиббса, отсекается верхняя часть оболочки, расположенная на или выше плоскости, проходящей через энергии Гиббса чистых компонентов. Оставшаяся часть проектируется на плоскость (x_2, x_3).

3. Для каждого треугольника сетки определяется число различных фаз в области составов, к которой он принадлежит. Для этого последовательно применяются следующие правила: если все три вершины треугольника соответствуют энергиям Гиббса одной из фаз, то область однофазная, если наименьшая из высот треугольника значительно больше шага сетки, то область трехфазная, все остальные треугольники относятся к двухфазным областям. При наличии разных фаз с одинаковыми индексами (см. п.1) для поиска треугольников, принадлежащих однофазным областям диаграммы, плоскость (x_2, x_3) делится на квадратные клетки с вершинами в узлах сетки. Если расчеты энергии Гиббса в вершинах такой клетки показывают, что эти вершины принадлежат выпуклой оболочке, то клетка относится к

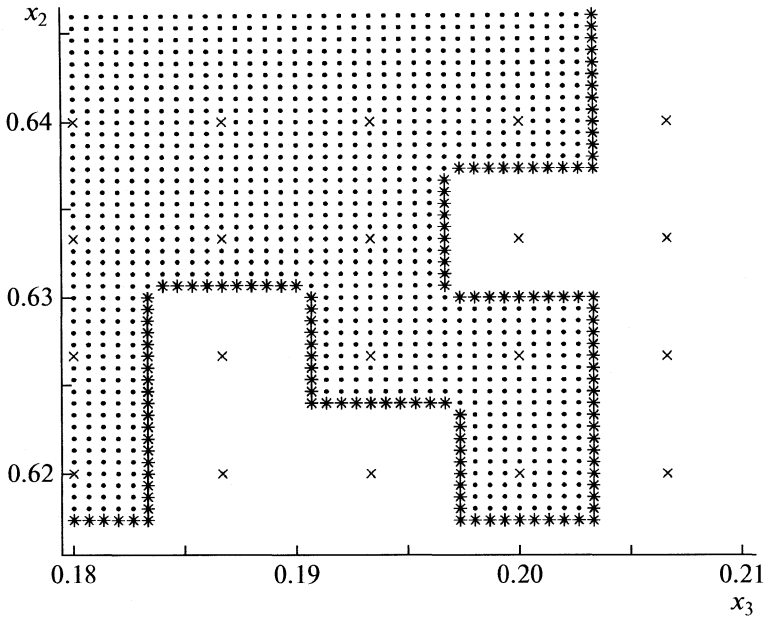


Рис. 1. Фрагмент сетки с переменным шагом. Крестиками обозначены узлы сетки низкого разрешения, точками – дополнительные узлы участка высокого разрешения, звездочками – границы областей высокого разрешения.

однофазной области, как и треугольники с центром тяжести внутри ее.

4. Для каждого треугольника сетки находятся граничащие с ним треугольники. Чтобы исключить слияние разных областей диаграммы, считается, что кратчайшие стороны треугольников двухфазных областей и все стороны треугольников трехфазных областей не граничат со сторонами других треугольников.

5. С помощью рекурсивного алгоритма заполнения областей растрового изображения [13], модифицированного для применения на сетке треугольников, и данных, полученных в п. 4, выделяются одно-, двух- и трехфазные области фазовой диаграммы.

Для повышения точности и производительности можно применять сетку с переменным шагом, фрагмент которой показан на рис. 1. Ее построение начинается с расчета (x_2, x_3)-проекции диаграммы на сетке, в 5–15 раз более мелкой, чем основная выбранная сетка узлов. После выполнения операций, предусмотренных в п. 1–3, в область границ между одно- и многофазными областями (при их поиске не используется триангуляция, см. п. 3) добавляются дополнительные точки, повышающие разрешение сетки узлов до требуемого. При использовании сетки с переменным шагом все треугольники, у которых хотя бы одна вершина принадлежит области низкого разрешения или граничит с ней, рассматриваются как принадлежащие к однофазным областям. В качестве Δx используется шаг между дополнительными узлами сетки.

Описанный алгоритм реализован в программе TernAPI на языке MATLAB. Откомпилированные с помощью MATLAB Compiler версии программы могут использоваться на компьютерах без среды MATLAB после установки библиотек MCR (MATLAB Component Runtime), бесплатных для конечных пользователей TernAPI. Ниже даны некоторые примеры применения алгоритма для расчета фазовых диаграмм конкретных систем.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

На рис. 2 показана диаграмма гипотетической системы, выбранной в качестве тестового примера в статье [8].[1] В системе существует единственная фаза – расслаивающийся регулярный раствор, энергия Гиббса которого описывается выражением

$$\Delta_{mix}G(x, T) = -TS^{id} + a(x_1x_2 + x_2x_3 + x_1x_3), \quad (1)$$

где $S^{id} = -R(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + x_3\ln x_3)$ – энтропия смешения идеального раствора, $a = 2510$ Дж/моль – параметр модели. Диаграмма рассчитана при $T = 50.33$ K, на ней видны четыре однофазные, шесть двухфазных и три трехфазных области. Другая модельная диаграмма тройной системы с расслаиванием – это "роза" на рис. 3. При расчете такой диаграммы с помощью минимизации энергии Гиббса или приравнивания химических потенциалов компонентов возникают осложне-

[1] Описанный метод позволяет воспроизвести диаграммы всех других тройных систем, рассмотренных в [8].

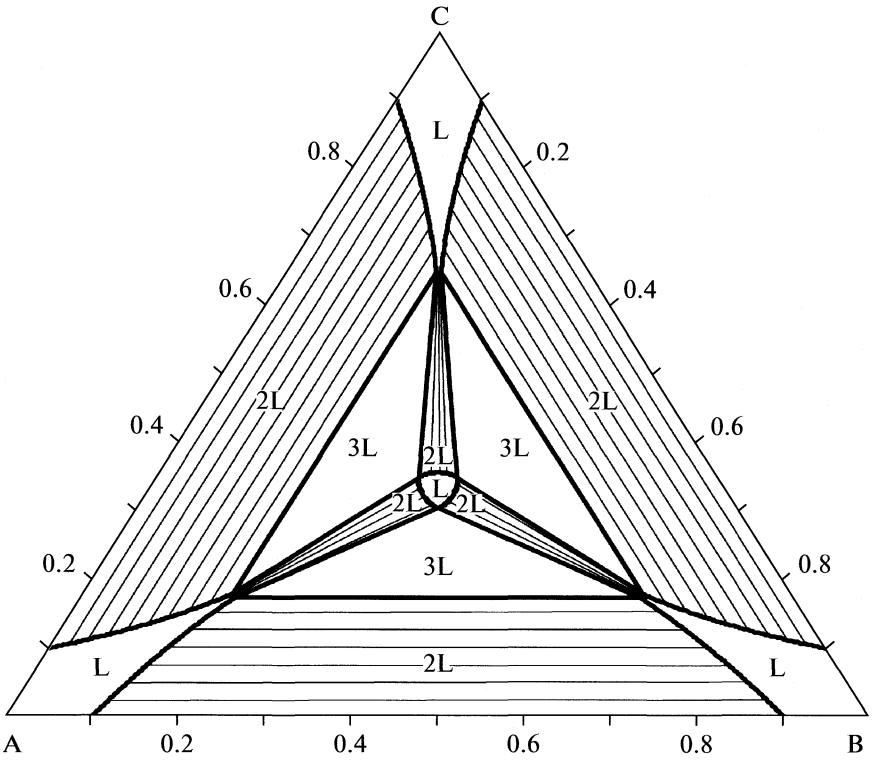


Рис. 2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы тройной модельной системы, состоящей из четырех растворов L и гетерогенных смесей при $T = 50.33$ K.

ния из-за чувствительности этих методов к выбору начального приближения [14]. Энергия Гиббса смешения единственного раствора в этой системе описывается выражением

$$\Delta_{mix}G(x, T) = -TS^{id} + bx_1x_2x_3. \quad (2)$$

Показанная на рис. 3 диаграмма рассчитана при $T = 1900$ K и значении параметра $b = 2 \times 10^5$ Дж/моль. На рисунке видны три симметричных двухфазных области расслаивания, одна трехфазная и одна однофазная область.

В тройной системе Mo–Hf–Re образуется несколько фаз (рис. 4). Для построения сечения фазовой диаграммы этой системы при 2273 K использованы модели фаз и численные значения параметров из работы [15]. На рис. 5 показано метастабильное равновесие между фазами L, β, ε, которое должно наблюдаться, если по каким-то, например кинетическим, причинам в системе не образуется фаза Лавеса (λ). Результаты, показанные на рис. 4, 5, совпадают с полученными в [8, 15]

В качестве примера системы, в которой образуется несколько типов растворов вместе с двойными и тройными соединениями, выбрана система Al–Mg–Zn, термодинамическое моделирование которой проводилось в работах [16, 17]. Для тестирования алгоритма нами использовалась модель [16], в которой учитываются стехиометрические фазы интерметаллидов β-Al_3Mg_2, ρ-$Al_{0.56}Mg_{0.44}$, υ-AlMg, Mg_7Zn_3, MgZn, Mg_2Zn_3, Mg_2Zn_{11}, $Al_2Mg_5Zn_2$ (φ-фаза), твердые растворы γ, σ (фаза Лавеса), T, fcc, hcp и расплав. Формулы фаз β-Al_3Mg_2, υ-AlMg, Mg_7Zn_3 и MgZn являются приближенными, точные составы указаны в [16, 17]. Для описания энергий Гиббса образования этих фаз применялись формулы с линейными зависимостями от температуры, для расплава и твердых растворов fcc и hcp – полиномы Редлиха–Кистера

$$G^{\varphi} = \sum_{i=1}^{3} x_i G_i^{\varphi} - TS^{id} + \sum_{i<j}\sum_{t} {}^{t}L_{ij}(x_i - x_j)^t + x_1x_2x_3\sum_{i} {}^{i}L_{ABC}x_t, \quad (3)$$

а для растворов γ, T и σ – модели подрешеток [18]. Считалось, что в фазах T и σ имеются две подрешетки, и они могут быть представлены формулами $(Al, Zn)_P(Mg)_Q$, где $P + Q = 1$. Энергия Гиббса этих фаз описывается выражением:

$$G^{\varphi} = y_{Al}^{(I)}G_{Al:Mg}^{\varphi} + y_{Zn}^{(I)}G_{Zn:Mg}^{\varphi} + RTP(y_{Al}^{(I)}\ln y_{Al}^{(I)} + y_{Zn}^{(I)}\ln y_{Zn}^{(I)}) + G^{ex}, \quad (4)$$

где $y_{Al}^{(I)}$ и $y_{Zn}^{(I)}$ – мольные доли цинка и алюминия в первой подрешетке, P и Q – емкости первой и второй подрешетки соответственно, G^{ex} – избыточная энергия Гиббса. Для описания раствора γ,

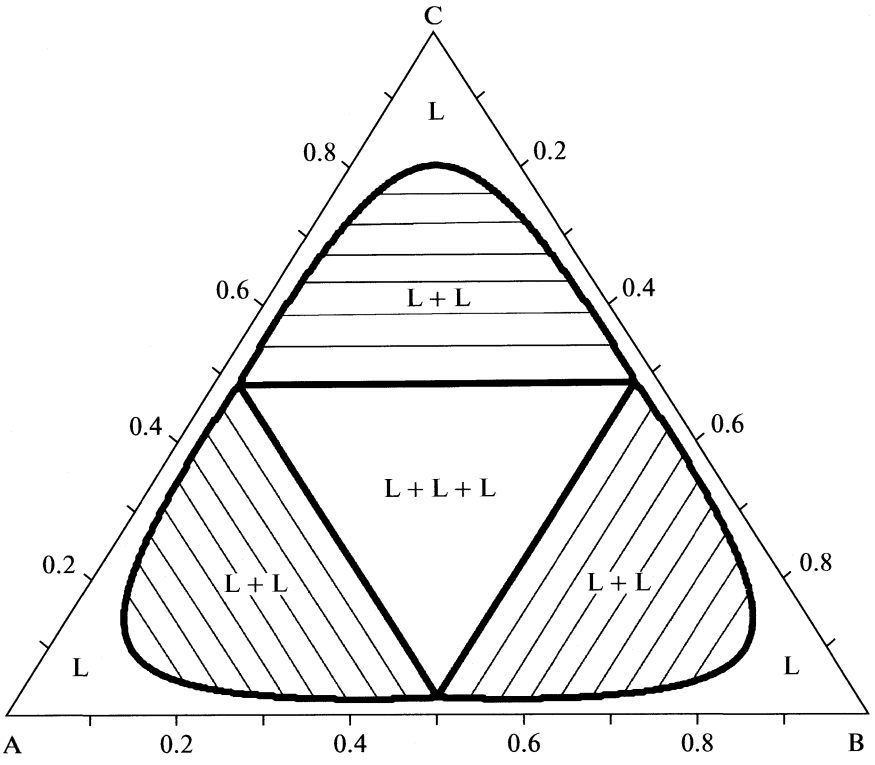


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы "роза" с раствором L.

как и в работе [16], использованы три подрешетки. Формула фазы может быть записана как $(Al, Mg)_P(Al, Mg)_Q(Mg)_W$, где $P + Q + W = 1$. Энергия Гиббса раствора имеет вид:

$$G^{\gamma} = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} y_i^{(I)} y_j^{(II)} G_{i:j}^{\gamma} + RT\sum_{i=1}^{2}(Py_i^{(I)}\ln y_i^{(I)} + Qy_i^{(II)}\ln y_i^{(II)}) + G^{ex}, \quad (5)$$

где $y_i^{(I)}$ и $y_i^{(II)}$ – мольные доли i-го компонента в первой и второй подрешетках, P, Q и W – емкости первой, второй и третьей подрешеток соответственно. Значения параметров термодинамических моделей соединений и растворов взяты из работы [16], а параметров стабильности компонентов – из базы данных SGTE [19]. Рассчитанное при температуре 608 K сечение фазовой диаграммы системы Al–Mg–Zn показано на рис. 6. Оно практически не отличается от диаграммы, приведенной в [16].

Разработанный алгоритм с незначительными добавлениями может быть использован не только для расчета изобарно-изотермических сечений, но для построения всей объемной фазовой диаграммы тройной системы. На рис. 7 показана поверхность ликвидуса тройной системы $CsNO_3$–KNO_3–$NaNO_3$, построенная с использованием термодинамической модели из работы [20]. На поверхности ликвидуса видны три двойных (T = = 497 K, $x_2 = 0.51, x_3 = 0.49$; $T = 464$ K, $x_2 = 0, x_3 = 0.54$; $T = 498$ K, $x_2 = 0.61, x_3 = 0$) и одна тройная ($T = 422$ K, $x_2 = 0.34$, $x_3 = 0.35$) эвтектика. Результаты расчета хорошо согласуются с изобарно-изотермическими сечениями фазовой диаграммы, приведенными в [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные в данной работе фазовые диаграммы тройных систем (рис. 2–6) воспроизводят литературные данные [8, 14–17, 20]. Учитывая то, что эти диаграммы охватывают ряд практически значимых случаев, таких как расслаивание, двойные и тройные соединения, сосуществование нескольких видов растворов, можно считать разработанный способ расчета фазовых диаграмм применимым к широкому кругу тройных систем. При расчете фазовой диаграммы на построение выпуклой оболочки и триангуляцию Делоне затрачивается 60–80% времени работы программы, т.е. эта операция является определяющей для быстродействия. Использованный в данной работе алгоритм QuickHull для трехмерного случая обладает сложностью $O(n \lg r)$ (в среднем), где n – количество точек, а $r \le n$ и пропорционально числу точек на выпуклой оболочке [11]. Если обозна-

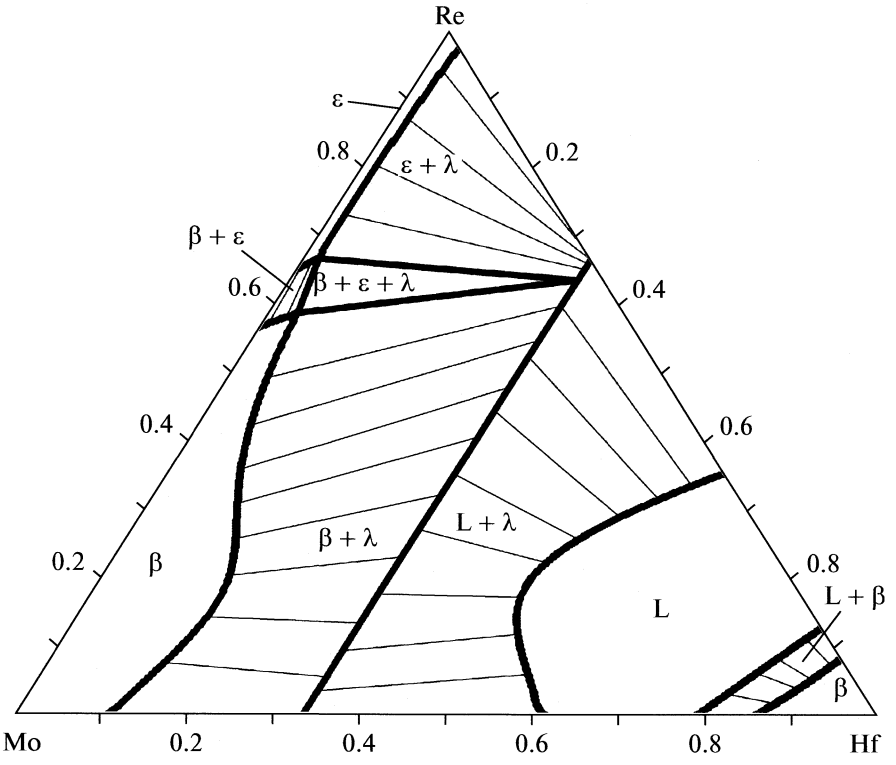


Рис. 4. Рассчитанная фазовая диаграммы системы Mo–Hf–Re при $T = 2273$ K. Обозначения: L – расплав, β и ε – твердые растворы, λ – фаза Лавеса $Hf(Re, Mo)_2$.

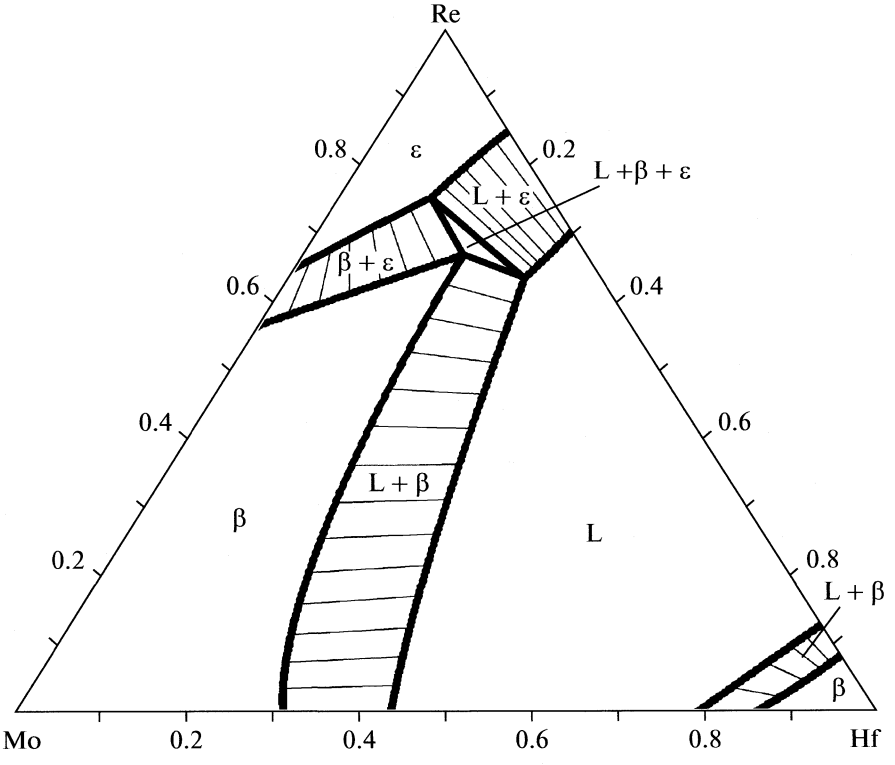


Рис. 5. Результаты расчета равновесия между β- и ε-растворами и расплавом для системы Mo–Hf–Re при $T = 2273$ K без учета существования фазы Лавеса $Hf(Re, Mo)_2$.

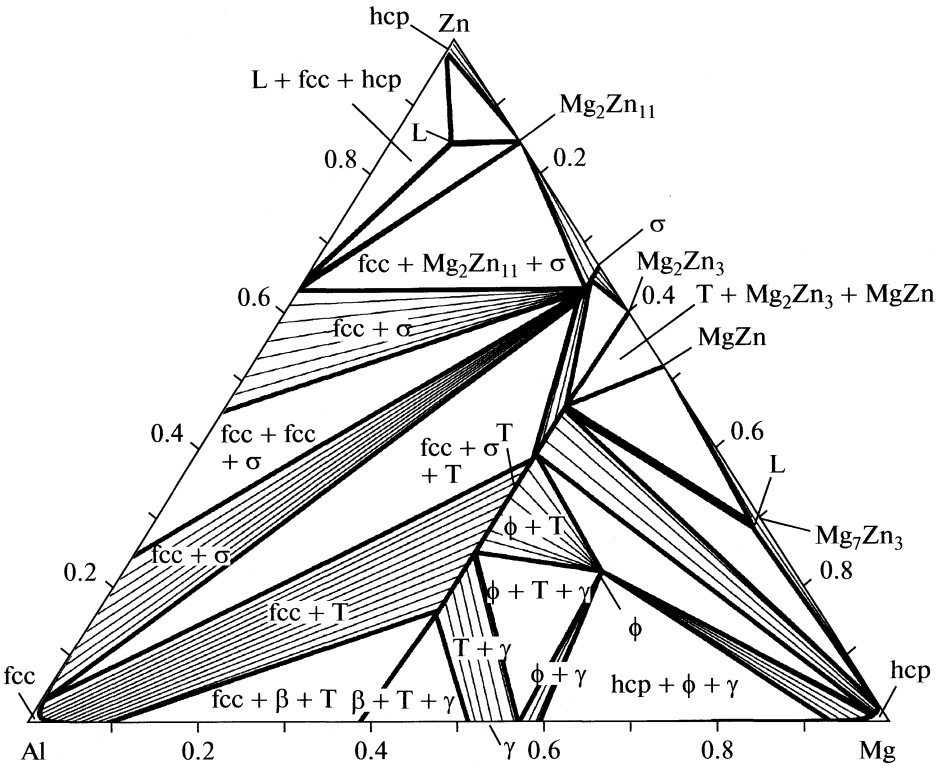


Рис. 6. Рассчитанная фазовая диаграмма системы Al–Mg–Zn при $T = 608$ K.

чить разрешение (т.е. число точек на оси x_2 или x_3) как N, то число узлов для сетки с фиксированным шагом Δx составит $0.5N^2$, а время расчета будет пропорциональным $N^2 \lg N$. При $N = 1000$ и $\Delta x =$ = const построение фазовой диаграммы занимает 5–10 с (процессор Pentium D 3 ГГц, 1.5 Гб ОЗУ).

Использование сетки с переменным шагом существенно ускоряет расчет фазовой диаграммы и позволяет увеличить N до 15000. Применение такого метода становится целесообразным при $N \geq 1500$, поскольку при меньших разрешениях шаг сетки низкого разрешения становится слишком грубым. Сетки низкого и высокого разрешения содержат $n_l = 0.5N^2\xi^{-2}$ и $n_h = 0.5N^2\xi^{-2} + N\xi\eta$ узлов соответственно, где ξ – соотношение между разрешениями сеток, η – коэффициент, пропорциональный длине границ областей и индивидуальный для каждой диаграммы (обычно $\eta = 3 \div 10$). Общее число точек двух сеток:

$$n = n_l + n_h = N^2\xi^{-2} + N\xi\eta. \qquad (6)$$

Для минимизации числа узлов сетки и сокращения времени расчета следует использовать оптимальное значение $\xi = \xi_0$, которое можно найти с помощью дифференцирования (6) по ξ и приравнивания производной к нулю:

$$(\partial n/\partial\xi)_{\xi = \xi_0} = -2N^2\xi_0^{-3} + N\eta \Rightarrow \xi_0 = (2N/\eta)^{1/3}. \qquad (7)$$

При разрешениях $N = 1500 \div 15000$ оптимальное значение ξ_0 в указанном интервале разрешений близко к 10. Минимальное суммарное количество точек сетки n_0 получается при подстановке ξ_0 из (7) в (6):

$$n_0 = N^{4/3}\eta^{2/3}(2^{1/2} + 2^{-2/3}) \approx N^{4/3} \times 1.9\eta^{2/3}. \qquad (8)$$

В этом случае время расчета будет пропорционально $2.5\eta^{2/3}N^{4/3}\lg N$, т.е. сложность алгоритма значительно меньше, чем для сетки с фиксированным шагом. На рис. 8 показаны зависимости времени работы программы при расчете фазовой диаграммы рис. 2 от разрешения сетки с фиксированным и переменным шагом, описывающиеся формулами

$$\tau = (0.92 \pm 0.32)\tau_0(N/N_0)^{(2.00 \pm 0.36)} \lg N/\lg N_0$$

и

$$\tau = (0.70 \pm 0.11)\tau_0(N/N_0)^{(1.21 \pm 0.17)} \lg N/\lg N_0$$

соответственно, где $\tau_0 = (2.47 \pm 0.05)$ с – время расчета при фиксированном шаге сетки и $N = N_0 =$ = 1000. Полученные показатели степени при N совпадают с теоретическими в пределах доверительных интервалов.

Важная особенность алгоритма – повышение его быстродействия и надежности при увеличении доли двух- и трехфазных областей на фазовой диаграмме, что связано с зависимостью времени

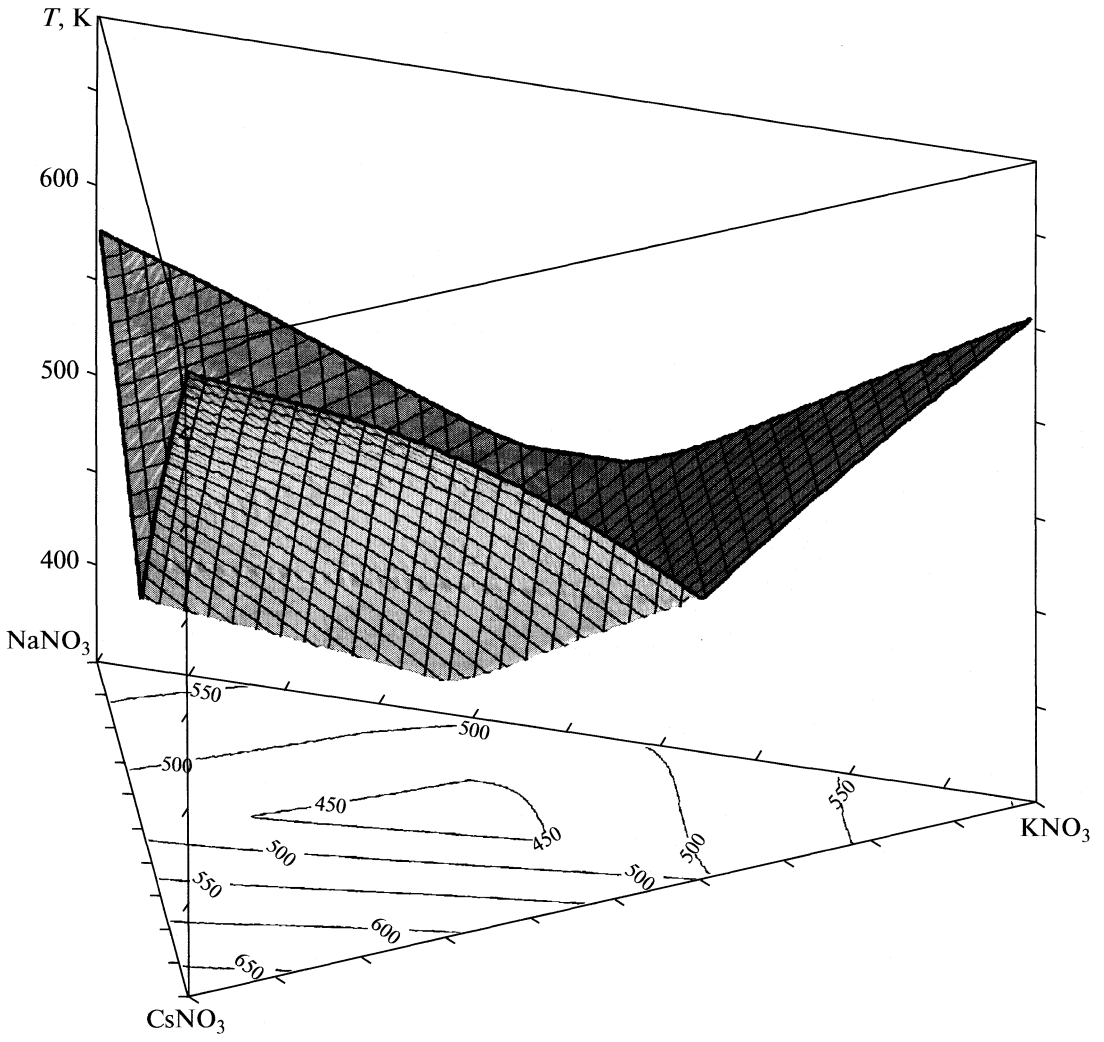


Рис. 7. Поверхность ликвидуса в системе $CsNO_3$–KNO_3–$NaNO_3$.

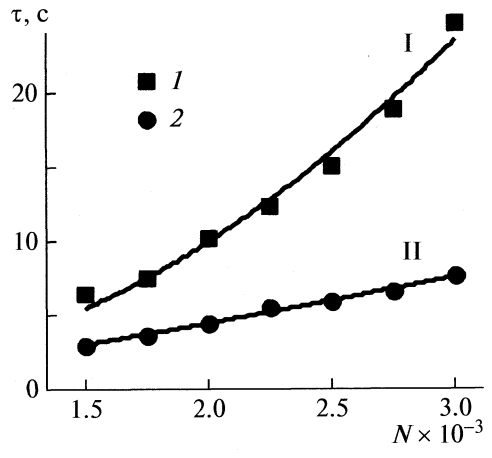


Рис. 8. Зависимость времени работы программы от разрешения сетки для фазовой диаграммы на рис. 2. Линии I и II – зависимости для сеток с фиксированным и переменным шагом, символы *1* и *2* – соответствующие им экспериментальные значения.

работы алгоритма QuickHull от числа точек на поверхности выпуклой оболочки (см. выше).

Таким образом, рассмотренный метод позволяет рассчитывать изобарно-изотермические сечения разнообразных фазовых диаграмм трехкомпонентных систем. Его преимущество по сравнению с методами, основанными на минимизации энергии Гиббса и равенствах химических потенциалов, – отсутствие необходимости в задании начальных приближений, быстрое и надежное разграничение двух- и трехфазных областей с построением конод. Возможно обобщение разработанного алгоритма для многомерного случая, в частности, для этого удобно использовать рассмотренные выше сетки с переменным шагом, значительно повышающие эффективность расчетов фазовых диаграмм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00506-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker L.E., Pierse A.C., Luks K.D.* // Soc. Petrol. Eng. J. 1982. № 5. P. 731.
2. *Xu G., Haynes W.D., Stadtherr M.A.* // Fluid Phase Equilib. 2005. V. 235. № 2. P. 152.
3. *Tan S.P., Radosz M.* // Ibid. 2004. V. 216. № 1. P. 159
4. *Воронин Г.Ф.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1874.
5. *Воронин Г.Ф.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2126.
6. *Belov G.V., Emelina A.L., Goriacheva V.I. et al.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 452. № 1. P. 133.
7. *Воронин Г.Ф., Пентин И.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1771.
8. *Lee D.D., Choy J.H., Lee L.K.* // J. Phase Equilib. 1992. V. 13. № 4. P. 365.
9. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
10. *Препарата Ф., Шеймос М.* Вычислительная геометрия: Введение. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 478 с.
11. *Barber C.B., Dobkin D.P., Huhdanpaa H.T.* // ACM Trans. Math. Software. 1996. V. 22. № 4. P. 469.
12. *Скворцов А.В.* Триангуляция Делоне и ее применение. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2002. 128 с.
13. *Фоли Дж., вэн Дэм А.* Основы интерактивной машинной графики: В 2-х книгах. Кн. 2/Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 368 с.
14. *Morral J.E., Gupta H.* // J. Chim. Phys. 1993. V. 90. № 2. P. 421.
15. *Кауфман Л., Бернстейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
16. *Liang H., Chen S.-L., Chang Y.A.* // Metall. Mater. Trans. A. 1997. V. 28A. № 9. P. 1725.
17. *Liang P., Tarfa T., Robinson J.A. et al.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. № 1–2. P. 87.
18. *Hillert M.* // J. Alloys Compd. 2001. V. 320. № 2. P. 161.
19. *Dinsdale A.T.* // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
20. *Jriri T., Rogez J., Mathieu J.C., Ansara I.* // J. Phase Equilib. 1999. V. 20. № 5. P. 515.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 614–617

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.723.23

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ

© 2010 г. С. Н. Новиков*, А. И. Ермолаева*, С. П. Тимошенков*, В. С. Минаев **

*Московский институт электронной техники (технический университет)

**Научно-исследовательский институт материаловедения, Москва

E-mail: spt@miee.ru

Поступила в редкцию 31.10.2008 г.
После доработки 15.07.2009 г.

Кинетика испарения воды изучена гравиметрическим методом с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г в атмосферных условиях с помощью дериватографа Q-1500 D. Для реализации различных надмолекулярных структур в жидкой воде использованы растворы хлоридов K, Na, Ba и Zn различной концентрации. Кинетические зависимости уменьшения массы P при испарении растворов сравнены с данными для чистой воды, использованной при их приготовлении. На основании зависимости скорости испарения V от концентрации гидратируемых ионов в растворе показано, что скорость V представляет собой сумму скоростей испарения двух типов частиц: а) молекул H_2O, б) надмолекулярных образований (кластеров H_2O) на основе водородных связей. Вследствие этого наблюдается нелинейная (кусочно-линейная) зависимость кинетических кривых испарения $P = f(\tau)$ воды и растворов. Установлено, что при этом скорость испарения V_1 на начальных участках кривых $P = f(\tau)$ существенно (на ~30%) превышает ее стационарное значение (V).

Проблеме надмолекулярной структуры воды посвящено, начиная с работы Чадвелла (1927 г) [1], множество исследований. Уже в монографии [2] приводится ~20 видов и разновидностей моделей надмолекулярной структуры воды [3]. В последние годы появилось много работ, использующих компьютерное моделирование с применением различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия для объяснения корреляционных функций воды, полученных при рентгенографическом анализе структуры воды. В результате этих исследований авторы [4] пришли к заключению о содержании в воде, по крайней мере, двух различных типов молекул; связанных водородными связями и не связанных таковыми.

Представления о наличии в жидкой воде молекул в узлах и междоузлиях тетраэдрической сетки продолжают разрабатываться в работах Самойлова и его школы [5]. В 80-х годах прошлого столетия нами была предложена концепция полимерно-полиморфоидного строения однокомпонентного стекла и стеклообразующей жидкости [6]. Позднее [7] на основании этой концепции была построена модель жидкой воды, включающая представления модели Попла об искаженных водородных связях и модели Бернала о нерегулярной сетке, образованной водородными связями четырехкоординированных молекул H_2O.

Несмотря на большое количество теоретических работ, посвященных структуре воды, в литературе мало надежных экспериментальных результатов, подтверждающих наличие надмолекулярных образований в жидкой воде. Причины этого – трудности контролируемого воздействия на надмолекулярную структуру воды, а также отсутствие надежных способов определения свойств надмолекулярных образований. Как весьма ценное экспериментальное исследование, посвященное рассматриваемой проблеме, необходимо отметить работу [8], в которой авторы с помощью анализа рамановских спектров изучали природу жидкой воды. Было показано, что структура воды представляет дефектную трехмерную сетку, образованную водородными связями. При расшифровке спектров авторами выделены пять составляющих структуры (названных ими конформерами), образующихся в результате различной вращательной ориентации молекул H_2O вокруг Н-связей. Интересно отметить, что два (из пяти) конформеров имеют наиболее простое строение, близкое к линейному.

В работе Самойлова [9] была развита молекулярно-кинетическая теория процесса гидратации ионов. Согласно представлениям этой школы необходимо различать два вида гидратации – ближнюю и дальнюю. Введение тех или иных ионов изменяет надмолекулярную структуру воды и оказывает решающее влияние на коэффициент самодиффузии H_2O. Следовательно, используя разбавленные водные растворы различной природы и концентрации, можно изменять характер надмолекулярной структуры растворителя. Одним из наиболее подходящих для исследования кинетических свойств жидкостей является про-

цесс их испарения. Действительно, в данном случае большую роль играют такие свойства, как межмолекулярное взаимодействие, самодиффузия и др. Таким образом, изучение процесса испарения может дать ценную информацию о структуре жидкости.

В данной работе исследована кинетика процесса испарения воды и разбавленных растворов на ее основе с инертной поверхности с целью получения информации о надмолекулярной структуре жидкой воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения количества испаренной воды был применен гравиметрический метод. Потери массы при испарении жидкости фиксировались с помощью дериватографа системы Q-1500 D (Венгрия). Использовались две методики измерений: при постоянной температуре испытуемого образца и при линейном подъеме его температуры. Реальная точность и воспроизводимость измерений оценивалась в специальной серии опытов, результаты которых приведены на рис. 1. Исследуемый образец жидкости помещался в установленный на весах кварцевый тигель объемом 0.7 $см^3$ и площадью сечения ~0.8 $см^2$. Количество жидкости во всех случаях было одинаковым и составляло ~0.6 $см^3$. Началом отсчета времени считался момент установки тигля с пробой в дериватограф.

Как следует из рис. 1, результаты измерений убыли массы при испарении дистиллированной воды в изотермическом режиме (при 19°C) не зависят от того, производились ли они в один день или в разные дни, (воспроизводимость) и имеют ошибку (разброс) $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Одновременно проводилась запись температуры образца. При 19°C ее максимальное изменение составляло ±1 K.

Объекты исследования – дистиллированная вода и ряд растворов, изготовленных на ее основе. В качестве растворенных веществ использовались реактивы "х.ч.": KCl, NaCl, $BaCl_2$ и $ZnCl_2$. Для последнего образца была изучена зависимость от концентрации (1, 0.1 и 0.01 M), в других случаях использовались одномолярные растворы.

Растворы указанных соединений готовились за одни сутки до эксперимента по испарению и хранились в эксикаторах в том же помещении, где размещался дериватограф. Эти предосторожности позволяли считать, что исходные испытуемые жидкости находились в состоянии концентрационного и термического равновесия. Температуру в лаборатории фиксировали с точностью ±1 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно молекулярно-кинетической теории гидратации, свойства растворов, оказывающие влияние на кинетику, (самодиффузия, вязкость, теплопроводность, электропроводность и др.) напрямую зависят от характера "ближней" гидратации. Ионы различным образом влияют на свойства растворов. Так, многозарядные ионы (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) связывают (ориентируют) ближайшие слои воды, тогда как ионы K^+, Na^+, Cs^+, напротив, увеличивают трансляционное движение ближайших молекул H_2O ("отрицательная гидратация" [9]).

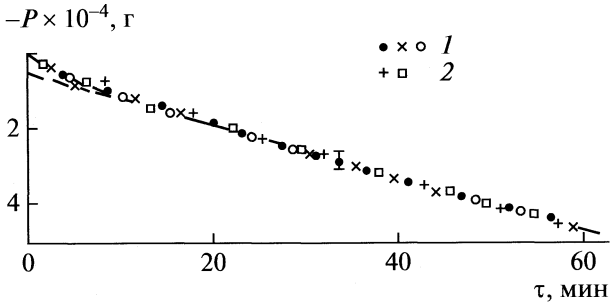


Рис. 1. Зависимость потерь массы P при испарении воды в изотермическом режиме (19°C) от времени экспозиции τ; *1* – в один день, *2* – в разные дни.

Для оценки влияния ионов на кинетические свойства воды используют коэффициенты активности γ – величину, определяемую различием химических потенциалов чистой воды и воды в растворе. В тех случаях, когда ионы увеличивают потенциал окружающей их воды, $\gamma < 1$; и, наоборот, если имеет место уменьшение потенциала H_2O ("отрицательная гидратация"), $\gamma > 1$. Для иллюстрации приведем значения коэффициентов активности воды γ использованных в настоящей работе одномолярных растворов хлоридов (при 2°C [9]).

Соль	KCl	NaCl	$BaCl_2$
γ	1.0028	1.0016	0.9998

Видно, что введение многозарядного иона должно приводить к уменьшению подвижности молекул воды.

Кинетические кривые испарения $P = f(\tau)$ жидкой воды и одномолярных растворов KCl, NaCl, $BaCl_2$ и $ZnCl_2$, полученные в неизотермическом режиме, т.е. при линейном повышении температуры растворов, (рис. 2) показали, что различные растворы имеют одинаковый характер зависимости, но разную кинетику испарения. Поскольку во всех рассматриваемых случаях происходит испарение растворителя – воды (мольная доля растворенных веществ составляет ~0.017), то скорость испарения зависит от природы раствора. Следовательно, можно предположить, что надмолекулярная структура воды в растворах различной природы не одинакова.

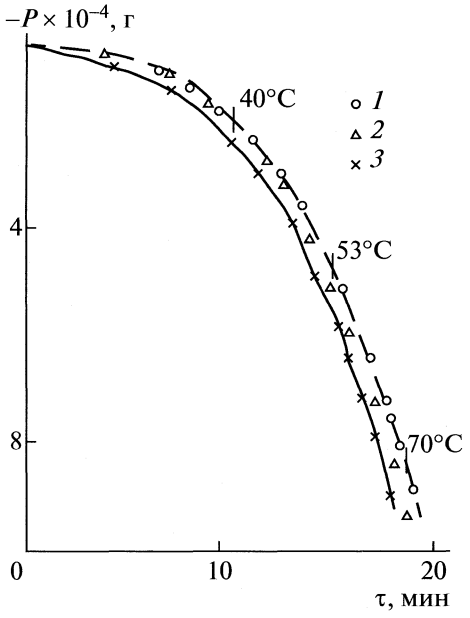


Рис. 2. Зависимости потерь массы P при испарении воды (сплошная линия) и 1М растворов (*1* – $ZnCl_2$; *2* – $BaCl_2$; *3* – NaCl, KCl) от времени τ в неизотермическом режиме (при линейном росте температуры).

Из рис. 2 следует, что скорость испарения V резко возрастает с температурой и достигает максимального значения при ~45°C (~2.7 × 10^3 г/мин). Поэтому кинетические кривые, полученные в неизотермических условиях, неудобны для изучения надмолекулярной структуры жидкости. Для дальнейшей работы был выбран изотермический способ исследования.

На рис. 3 показаны кинетические кривые испарения растворов и чистой воды, полученные в изотермическом режиме (19 ± 1°C). Из этих данных видно, что скорости испарения существенно зависят от природы растворенного вещества. Если для одномолярных растворов $ZnCl_2$ и $BaCl_2$ зависимости $P = f(\tau)$ линейны, т.е. скорость испарения V постоянна (в пределах точности измерений), то для растворов KCl, NaCl кинетическая кривая существенно нелинейна (кусочно-линейна), и скорость испарения значительно (в 1.5 раза) выше. Зависимость $P = f(\tau)$ для чистой воды также нелинейна, и скорость испарения имеет промежуточное значение. Таким образом, полученные результаты качественно согласуются с приведенными выше значениями γ и показывают, что введение ионов Zn^{2+}, Ba^{2+} (кривые *2*, *3*) приводит к уменьшению скорости испарения растворителя (воды), тогда как ионы Na^+ и K^+ приводят к увеличению скорости V.

Отметим, что наблюдается нелинейность зависимостей $P = f(\tau)$ для чистой воды (а также для одномолярных растворов KCl, NaCl). Согласно рис. 3, наклон кинетических кривых для этих

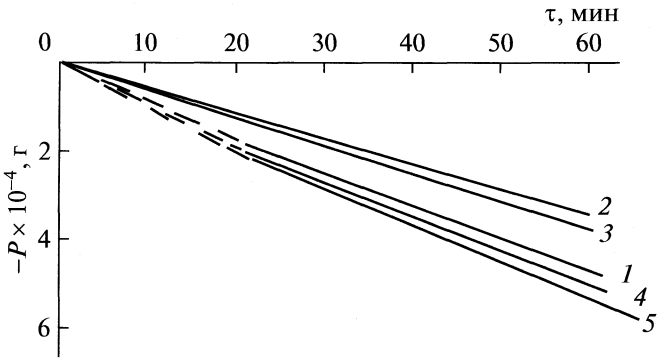


Рис. 3. Зависимости потерь массы P при испарении воды (*1*) и 1М растворов (*2* – $ZnCl_2$, *3* – $BaCl_2$, *4* – NaCl, 5 – KCl) в изотермическом режиме (19°C) от времени экспозиции τ (автоматическая запись эксперимента, точность измерений та же, что на рис. 1).

жидкостей в области τ ≅ 10–20 мин (при ~19°C) больше, чем при τ > 20 мин. Это свидетельствует о том, что скорость испарения в первые моменты наблюдения V_1 превышает скорость V, характерную для τ > 20 мин. Очевидно, это объясняется тем, что в первую очередь жидкость покидают частицы, слабо связанные с окружением. Наличие двух скоростей испарения чистой воды (V_1 и V) указывает на существование в жидкой H_2O, по крайней мере, двух надмолекулярных структур: легко испаряющейся, слабосвязанной с окружением, и прочносвязанной. Если учесть, что при испарении одномолярных растворов $BaCl_2$ и $ZnCl_2$ имела место лишь линейная зависимость $P = f(\tau)$, то естественно предположить, что она характеризует прочносвязанную структуру, имеющую скорость испарения V.

Результаты исследования потерь массы при испарении 1М растворов $ZnCl_2$ и чистой воды в изотермическом режиме от температуры показали, что изменения температуры в достаточно узком диапазоне существенно влияют на скорость испарения.

На рис. 4 показаны зависимости стационарной скорости испарения растворов $ZnCl_2$ от концентрации (молярности) растворов. Из этих результатов видно, что уменьшение концентрации ионов Zn^{2+} приводит к увеличению скорости испарения; при достижении концентрации 0.01 М скорости испарения раствора $ZnCl_2$ и воды практически выравниваются; скорости испарения растворов NaCl и KCl даже высокой концентрации (1М) практически равны значению V для воды.

Сравнение данных рис. 3 и 4 показывает, что одна и та же скорость испарения воды может быть обеспечена как изменением температуры, так и введением определенных ионов. Это свидетельствует о том, что в том и другом случаях происхо-

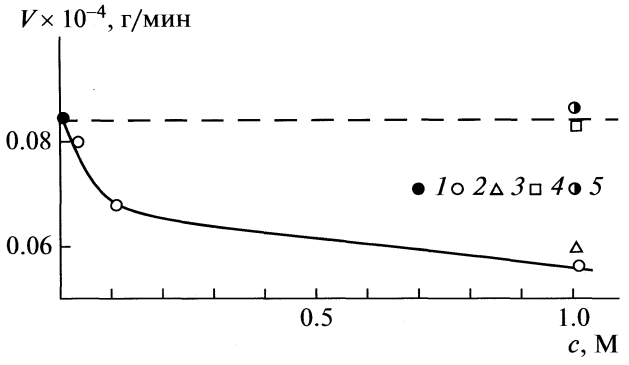


Рис. 4. Зависимости стационарной скорости испарения V воды (*1*) и растворов солей от их концентрации (c); *2–5* – см. рис. 3.

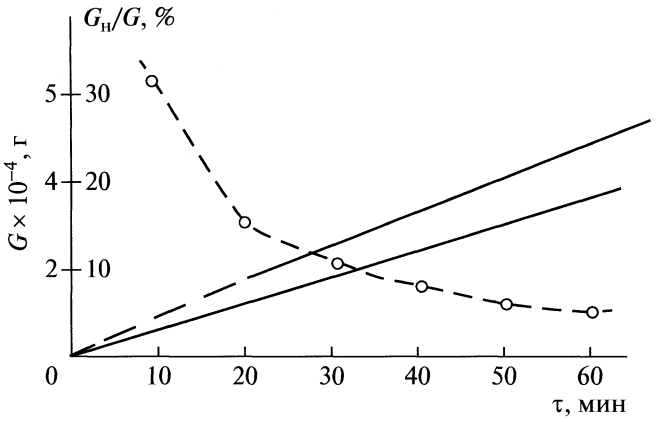


Рис. 5. Зависимости: *1* – удельного потока водяного пара G при изотермическом (19°C) испарении воды, *2* – 1М раствора $ZnCl_2$ ($G_н$) от времени наблюдения τ, *3* – $G_н/G$.

дит изменение структуры жидкости за счет переключения водородных связей.

Берналом и Фаулером [9] было введено понятие "структурной температуры". Авторы предположили, что ряд ионов понижают температуру воды, а некоторые ионы – повышают. Ионам, повышающим структурную температуру воды, свойственна отрицательная гидратация. При этом авторы понимали под "температурными изменениями, происходящими в воде", главным образом изменение структуры в направлении плотнейшей упаковки.

Зависимости рис. 1, 3 показывают, что наблюдаемый в изотермическом эксперименте поток пара воды G является суммой скоростей низкотемпературной $G_н$ (слабосвязанной) и высокотемпературной (сильносвязанной) фракций $G_в$ (рис. 5)

$$G = G_н + G_в\tau = G_н\left(1 + \frac{G_в}{G_н}\tau\right).$$

Можно построить кинетическую кривую для каждой составляющей, а также произвести оценку доли $G_н$ в общем потоке испаренной воды ($G_н/G$). Доля $G_н$ в общем потоке при ~19°C со временем уменьшается и стремится к насыщению при $\tau \approx 50$ мин. С ростом температуры величина $G_в$ возрастает, и при $t \geq 45$°C (рис. 2) общий поток пара определяется в основном высокотемпературной модификацией.

Теоретическое рассмотрение структуры воды с учетом квантовых эффектов взаимодействия ее молекул проведено в работе [10]. В соответствии с моделью авторов, вода представляет собой двухфазную конденсированную систему, основную часть которой составляют молекулы H_2O. Вторая фаза (~13%) – когерентная вода – представляет собой высокоориентированные ассоциаты, окруженные молекулами обычной воды. Эти кластеры имеют пониженную плотность и вследствие стремления системы к минимальной энергии со временем переходят в основное состояние с более высокой плотностью.

Отмеченные выше экспериментальные наблюдения, свидетельствующие о негомогенности воды, вероятно, подтверждают ее двухфазную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chadwell H.M.* // Chem. Rev. 1927. V. 4. P. 375.
2. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура жидкости. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. С. 280.
3. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. С. 169.
4. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е.* // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003. С. 107.
5. *Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В., Мюге Ф.* // Там же. С. 146.
6. *Минаев В.С.* Стеклообразные полупроводниковые сплавы. М.: Металлургия, 1991. С. 406.
7. *Минаев В.С., Тимошенков С.П., Новиков С.Н. и др.* Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2005. № 1. С. 4.
8. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.* // Polish. J. Chem. 2002. V. 76. P. 1363.
9. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 183.
10. *Azani R., Bono J., Preparata G.* // Jnt. J. Mod. Phys. B. 1995. V. 9. № 15. P. 1813.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 618–620

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.323.2:544.353.2:547.533

ЭНЕРГИИ ГИББСА ПЕРЕНОСА 2,2'-ДИПИРИДИЛА И ПИРИДИНА ИЗ МЕТАНОЛА В СМЕШАННЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ МЕТАНОЛ–ДИМЕТИЛФОРМАМИД

© 2010 г. Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt703@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.12.2008 г.

Методом распределения между двумя несмешивающимися фазами растворителей определены коэффициенты распределения 2,2'-дипиридила и пиридина во всем интервале составов метанол-диметилформамидного растворителя при температуре 298.15K и на их основе рассчитаны значения энергий Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина из метанола в его смеси с диметилформамидом. Проведен анализ изменения сольватного состояния аминов с использованием энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса переноса.

Информация о термодинамических характеристиках сольватации реагентов и продуктов реакции комплексообразования необходима для описания влияния состава растворителя на смещение равновесия реакции с позиции сольватационного подхода, основанного на термодинамической характеристике сольватации всех участников химического равновесия. Целью данной работы является определение изменения энергии Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина из метанола в метанол-диметилформамидные растворители.

Использованный в работе 2,2'-дипиридил марки "ч.д.а." дважды перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили в шкафу при температуре не более 60°С до постоянной массы. Пиридин марки "ч.д.а." обезвоживали с помощью NaOH, затем дважды перегоняли. Циклогексан марки "ч.д.а." использовали без дополнительной очистки. Метанол обезвоживали оксидом кальция и метилатом магния. Диметилформамид дважды выдерживали с молекулярными ситами, затем перегоняли при пониженном давлении ($t \approx 20$°С). Остаточное содержание воды в растворителях контролировали по методу Фишера. Для метанола оно составило 0.009 мас.%, для диметилформамида – 0.01 мас.%, для циклогексана – 0.01 мас.%.

Изменения энергий Гиббса сольватации аминов определяли методом распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися фазами. Работоспособность этого метода для аналогичных целей проверена в работе [1]. Известно [2], что метанол, диметилформамид и их смеси не смешиваются с циклогексаном. Для экспериментального подтверждения этого факта в колбе смешивали циклогексан с метанолом, диметилформамидом или их смесью. Колба устанавливалась на магнитную мешалку, которая помещалась в термостатируемый бокс, где поддерживалась температура 298.15 ± 0.1 K. Перемешивание средней интенсивности продолжалось в течение 8 ч. Затем колбу с гетерогенной смесью оставляли отстаиваться в течение 15 ч. После отстаивания отбирали пробы верхнего (циклогексан) и нижнего (метанол, диметилформамид или их смеси) слоев. Измеренные коэффициенты преломления отобранных проб сравнивали с коэффициентами преломления циклогексана, индивидуальных растворителей или их смесей. Полученные данные показали, что метанол, диметилформамид и его смеси не смешиваются с циклогексаном.

Определение коэффициентов распределения 2,2'-дипиридила или пиридина проводили при температуре 298.15 ± 0.1 K в серии из трех параллельных опытов. Смешивание растворителей с циклогексаном осуществляли в колбах ($V \approx 100$ мл) с пришлифованными пробками в течение 8 часов. В колбу помещали равные аликвоты по 25 мл раствора 2,2'-дипиридила или пиридина в метанол-диметилформамидном растворителе и циклогексана. После отстаивания (15 часов) отбирали пробы верхнего слоя циклогексана. Для определения концентрации 2,2'-дипиридила или пиридина в циклогексане использовали градуировочный график зависимости плотности циклогексана от концентрации амина. Определение плотности осуществляли пикнометрически. Точность определения плотности составляет ±0.0001 г/мл. Исходные концентрации аминов в циклогексане составляли 0.01 моль/л. Концентрацию 2,2'-дипиридила или пиридина в слое метанол-диметилформамидного растворителя вычисляли по формуле:

$$[\mathrm{Am}]^{\mathrm{MeOH-DMFA}} = c_{\mathrm{Am}} - [\mathrm{Am}]^{\mathrm{CHex}}, \qquad (1)$$

Экспериментальные и рассчитанные данные по изменению энергии Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина из метанола в метанол-диметилформамидные растворители

X_{DMFA}, мол. доли	$[Dipy]^{MeOH-DMFA}$, моль/л	$[Dipy]^{CHex}$, моль/л	K_2	$\Delta_{tr}G^\circ_{Dipy}$, кДж/моль	$[Py]^{MeOH-DMFA}$, моль/л	$[Py]^{CHex}$, моль/л	K_2	$\Delta_{tr}G^\circ_{Py}$, кДж/моль
0.2	0.0073	0.0027	0.36 ± 0.01	3.0 ± 0.1	0.0089	0.0011	0.124 ± 0.009	1.3 ± 0.1
0.4	0.0052	0.0048	0.91 ± 0.03	5.2 ± 0.3	0.0083	0.0017	0.22 ± 0.01	2.8 ± 0.2
0.6	0.0022	0.0078	3.6 ± 0.1	8.7 ± 0.4	0.0080	0.0020	0.29 ± 0.02	3.4 ± 0.2
0.8	0.0015	0.0085	5.8 ± 0.2	9.8 ± 0.5	0.0075	0.0025	0.38 ± 0.03	4.1 ± 0.2
1.0	0.0011	0.0089	7.9 ± 0.2	10.6 ± 0.6	0.0072	0.0028	0.53 ± 0.04	4.9 ± 0.3

Примечание. В случае переноса 2,2'-дипиридила $K_1 = 0.111 \pm 0.003$, пиридина – $K_1 = 0.0729 \pm 0.0005$.

где c_{Am} – исходная концентрация амина в метанол-диметилформамидном растворителе, моль/л; $[Am]^{CHex}$ – концентрация амина в слое циклогексана после смешения и отстаивания, моль/л; $[Am]^{MeOH-DMFA}$ – концентрация амина в метанол-диметилформамидном растворителе после смешения и отстаивания, моль/л.

В нашем случае, при равенстве объемов и неизменности их в ходе эксперимента использование формулы (1) для определения концентраций исследуемых веществ в сосуществующих фазах обосновано. Расчет коэффициентов распределения амина между несмешивающимися фазами и изменение энергии Гиббса переноса исследуемого вещества из метанола в метанол-диметилформамидные растворители вели по уравнениям:

$$K_1 = [Am]^{CHex}/[Am]^{MeOH}, \quad (2)$$

$$K_2 = [Am]^{CHex}/[Am]^{MeOH-DMFA}, \quad (3)$$

$$\Delta_{tr}G^\circ(Am)^{MeOH-DMFA} = RT\ln\frac{[Am]^{MeOH}}{[Am]^{MeOH-DMFA}} = RT\ln\frac{K_2}{K_1}. \quad (4)$$

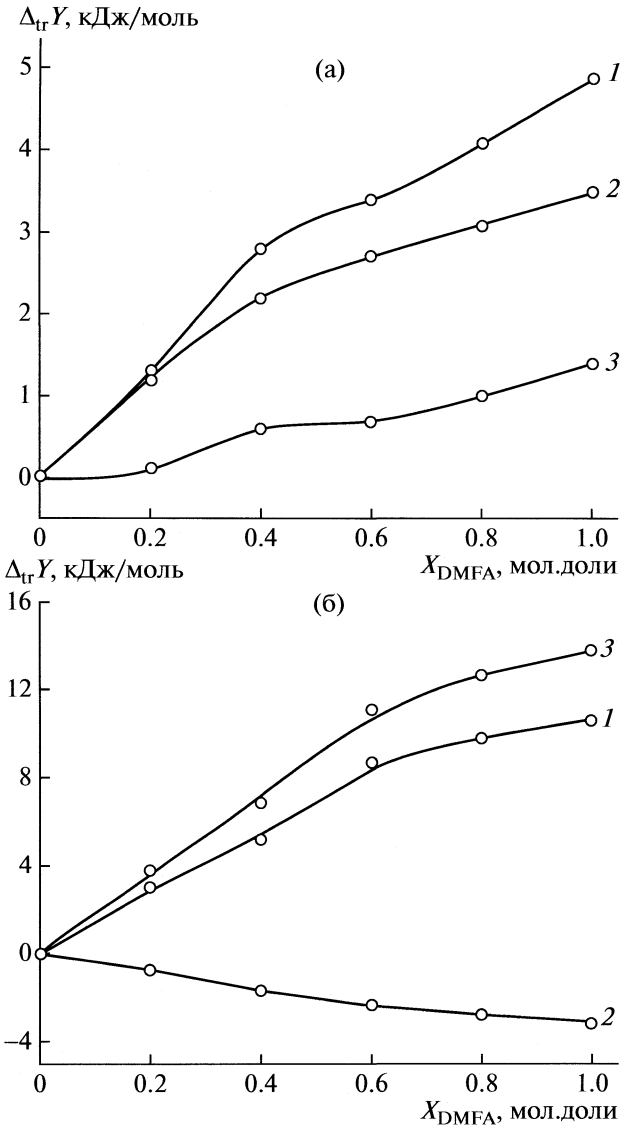
Полученные данные представлены в таблице. Так как концентрации веществ малы и раствор стремился к состоянию бесконечно разбавленного, то можно принять допущение о том, что рассчитанные значения энергии Гиббса переноса являются стандартными.

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации диметилформамида в смешанном растворителе энергия Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина возрастает, причем $\Delta_{tr}G^\circ$(Dipy) примерно в 2 раза больше $\Delta_{tr}G^\circ$(Py).

В литературе отсутствуют данные об изменении энергии Гиббса сольватации 2,2'-дипиридила и пиридина в неводных бинарных растворителях. В работах [3–7] методом растворимости определены изменения энергий Гиббса переноса 2,2'-дипиридила из воды в водно-диоксановые, водно-ацетонитрильные, водно-этанольные, водно-метанольные, водно-диметилсульфоксидные растворители. В перечисленных растворителях наблюдается уменьшение изменения энергии Гиббса переноса амина из воды в водно-органические растворители. Авторы [3, 4] полагают, что уменьшение изменения энергии Гиббса сольватации 2,2'-дипиридила происходит за счет стабилизирующего вклада от сольватации пиридиновых колец, который доминирует над вкладом десольватации атомов азота.

Характер зависимости изменения энергии Гиббса от состава растворителя определяется влиянием растворителя на энтальпийную и энтропийную составляющую ΔG. Как видно из рисунка а, рост энергии Гиббса переноса пиридина обусловлен как энтальпийной, так и энтропийной составляющей ΔG. Уменьшение экзотермичности сольватации пиридина [8] можно объяснить более значительным ослаблением взаимодействия атома азота по сравнению с усилением сольватации углеводородного радикала с увеличением концентрации диметилформамида. Исходя из донорно-акцепторных свойств метанола и диметилформамида, следует, что азот будет преимущественно сольватироваться спиртом, а СН-группы – диметилформамидом. О влиянии растворителя на сольватацию СН-группы можно судить по энтальпиям переноса бензола и дифенила из метанола в диметилформамид, которые соответственно равны –1.34 и –2.51 кДж / моль [9].

Внесение молекулы пиридина в метанол, который является более структурированным растворителем, чем диметилформамид вызывает большую разупорядоченность в системе. Поэтому с увеличением концентрации диметилформамида в смешанном растворителе изменение энтропии переноса пиридина уменьшается.



Изменение термодинамических характеристик сольватации пиридина (а) и дипиридила (б) при переносе из метанола в метанол-диметилформамидные растворители; $\Delta_{tr}G°$ (*1*), $\Delta_{tr}H°$ [8] (*2*), $-T\Delta_{tr}S°$ (*3*).

Иное соотношение вкладов изменения энтальпии и энтропии переноса в $\Delta_{tr}G$ наблюдается при сольватации 2,2'-дипиридила. Как следует из рисунка б, рост изменения энергии Гиббса переноса 2,2'-дипиридила с увеличением концентрации диметилформамида обусловлен преобладанием энтропийного вклада над энтальпийным. Рост экзотермичности сольватации 2,2'-дипиридила с увеличением концентрации диметилформамида объясняется преобладанием сольватации углеводородного радикала, состоящего из двух углеводородных колец, над сольватацией частично экранированных атомов азота. Как и в случае с пиридином, изменения энтропии переноса 2,2'-дипиридила уменьшается с увеличением концентрации диметилформамида. Следует отметить, что, как и в водно-органических растворителях [10], в исследуемой системе метанол–диметилформамид с увеличением размера амина роль энтропийной составляющей в изменение энергии Гиббса сольватации возрастает. Большее изменение энтропии переноса 2,2'-дипиридила из метанола в метанол-диметилформамидные растворители обусловлено тем, что молекула 2,2'-дипиридила более крупная по сравнению с пиридином и вызывает большую разупорядоченность в растворителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зевакин М.А., Граждан К.В., Шарнин В.А., Душина С.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. Вып. 8. С. 1445.
2. *Райхард Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973, 152 с.
3. *Пятачков А.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Куракина И.А.* // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 6. С. 793.
4. *Пухов С.Н., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Валошина Е.Г.* // Там же. 1985. Т. 11. № 3. С. 324.
5. *Bhattacharyya A.K., Sengupta D., Lahiri S.C.* // Z. Phys. Chem. 1984. B. 265. № 2. S. 372.
6. *Шарнин В.А., Гжейдзяк А., Олейничак Б. и др.* // Координац. химия. 1998. Т.24. № 10. С. 776.
7. *Пухов С.Н., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 4. С. 26.
8. *Быкова Г.С., Кузьмина И.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т.69. № 7. С. 1330.
9. *Fuchs R., Rodewald R.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5897.
10. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др.* // Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. С. 256.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 621–627

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31.031:546.185

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТА $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ В ОБЛАСТИ ОТ $T \to 0$ ДО 650 K

© 2010 г. В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Щелоков, Н. Н. Смирнова, М. В. Суханов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: petkov@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 04.03.2009 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и динамической сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ кристаллического кальций-циркониий фосфата в области 7–650 K. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \to 0$ до 650 K и стандартная энтропия образования $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ при $T = 298.15$ K. По данным о низкотемпературной ($30 \le T$, K ≤ 50) теплоемкости рассчитана фрактальная размерность D и сделано заключение о характере топологии структуры фосфата.

$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ принадлежит к структурному семейству минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ [1, 2]. Иногда в качестве родоначальника семейства называют изоструктурный коснариту синтетический фосфат $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP или NASICON) [3]. Эти соединения и материалы на их основе сохраняют устойчивость в экстремальных условиях при действии высоких и низких температур, их градиентов, давления, радиационных полей и агрессивных химических сред. Некоторые из них обладают уникальными теплофизическими характеристиками (малым и регулируемым тепловым расширением и малой анизотропией расширения, низкой теплопроводностью), суперионной проводимостью, биологической совместимостью с костной тканью [4]. NZP-фосфаты также исследуются как модельные системы для изучения широкого и разнообразного изоморфизма катионов и анионов, механизма теплового расширения кристаллических фосфатных материалов [5].

Стандартные термодинамические характеристики NZP-веществ необходимы для оптимизации процессов их синтеза, составления тепловых балансов, построения фазовых диаграмм, физико-химического анализа модельных систем с их участием.

Ранее авторами [6] проводились калориметрические исследования нескольких соединений состава $M_{0.5}L_2(PO_4)_3$ (M = Ca, Sr; L = Ti, Zr, Hf) со структурой NZP-типа, в том числе и фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. Для определения инкремента энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(298)]$ использован метод "drop"-калориметрии. Температурные зависимости теплоемкости в интервале температур 300–850 K определены дифференцированием соответствующих уравнений температурной зависимости инкремента энтальпии. Точность определения теплоемкости фосфатов в работе не приводится, что затрудняет сравнение результатов и их использование в последующих расчетах. Известно, что метод "drop"-калориметрии значительно уступает по точности определения C_p° адиабатической вакуумной калориметрии, причем погрешность определения истинной теплоемкости, полученной дифференцированием уравнений зависимости инкремента энтальпии от температуры, в несколько раз может превышать ошибку экспериментальных данных по энтальпии.

Настоящая работа продолжает исследование стандартных термодинамических свойств NZP-фосфатов [7, 8] и посвящена калориметрическому изучению температурной зависимости теплоемкости соединения $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в области от 7 до 650 K, расчету его стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, $S^\circ(T)$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ для области от $T \to 0$ до 650 K, определению стандартной энтропии образования при $T = 298.15$ K, оценке характера топологии структуры фосфата по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной ($30 \le T$, K ≤ 50) зависимости теплоемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный образец и его характеристики. При синтезе фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации "х. ч.": хлорид кальция $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и фосфорную

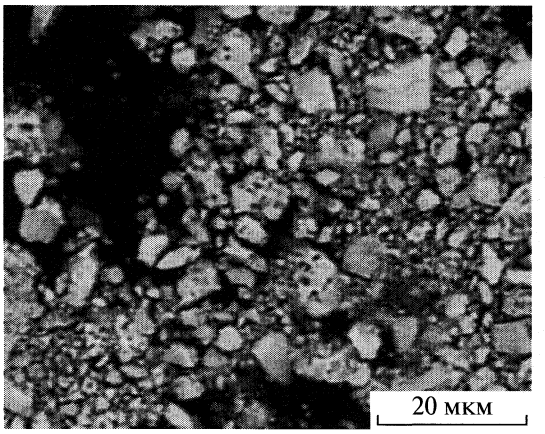


Рис. 1. Микроструктура $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

кислоту H_3PO_4. В процессе получения в 1 М раствор оксихлорида циркония (для предотвращения гидролиза его растворяли в подкисленной соляной кислотой дистиллированной воде) добавляли стехиометрическое количество 1 М раствора хлорида кальция. Затем при постоянном перемешивании приливали 1 М раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Образовавшийся гель высушивали при 363 K, подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 873, 1073 и 1273 K не менее 20 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Синтезированный образец представлял собой белый поликристаллический порошок. Состав и строение полученного фосфата подтверждены методами рентгенофазового, электронного микрозондового и ИК-спектроскопического анализов.

Рентгенограмма образца записана на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в CuK_α-фильтрованном излучении в диапазоне углов 2θ от 10 до 50 град. Набор межплоскостных расстояний сопоставлен с данными, приведенными в работе [9]. На рентгенограмме присутствовали рефлексы отражения, характерные лишь для $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. По результатам индицирования рентгенограммы этого фосфата методом наименьших квадратов рассчитаны параметры его элементарной ячейки (пространственная группа симметрии $R\bar{3}$): $a = 8.780(1)$ Å, $c = 22.653(3)$ Å, $V = 1512$ Å^3, $Z = 6$.

Химический состав и однородность образца контролировали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan MV-2300 (VEGA TS 5130 MM), оснащенного YAG-детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором Link INCA ENERGY 200C. Для расчета состава использовали метод PAP-коррекции. Результаты электронно-зондового анализа показали, что образец является однородным, состоит из кристаллитов размером от 1 до 10 мкм (рис. 1), его состав отвечает формуле $Ca_{0.53(5)}Zr_{2.01(4)}Hf_{0.02(1)}P_{2.95(3)}O_{12}$ и соответствует теоретическому с учетом погрешности метода.

Функциональный состав полученного образца подтверждают результаты ИК-спектроскопии. ИК-спектр поглощения образца, приготовленного методом тонкодисперсных пленок на подложке из KBr, записан на спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне частот 1400–400 см$^{-1}$: в спектре отсутствуют полосы поглощения характерные для пирофосфатных групп. По положению и форме полос поглощения он подобен спектру $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ опубликованному в [9] и типичен для ортофосфатов.

Аппаратура и методики калориметрических измерений. Для измерения температурной зависимости теплоемкости (C_p°) фосфата в области 7–350 K использовали теплофизическую установку БКТ-3 – полностью автоматизированный адиабатический калориметр с дискретным нагревом. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [10, 11]. Калориметрическая ампула представляла собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см^3. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ-11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, а также температур и энтальпий плавления *н*-гептана. По результатам калибровок и поверок калориметра установлено, что погрешность измерения теплоемкости веществ при температурах от 6 до 15 K не более ±2%, при повышении температуры до 40 K она уменьшалась до ±0.5% и в области 40–350 K составляла ±0.2%. Абсолютная погрешность измерений температуры составляла 5×10^{-3} K в соответствии с МТШ-90. В калориметрическую ампулу адиабатического калориметра помещали 0.6511 г исследуемого вещества. Теплоемкость измеренного образца составляла 35–75% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Для изучения теплоемкости фосфата в интервале 330–650 K применяли дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК), работающий по принципу тройного теплового моста [12]. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [13]. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда и меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. Погрешность определения

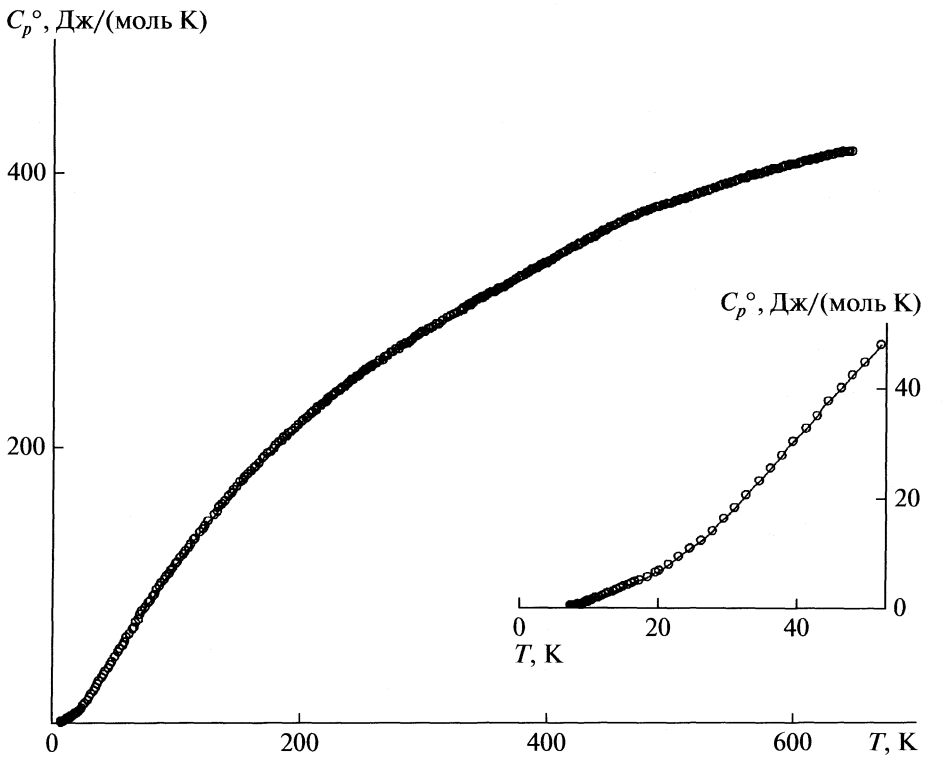


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

теплоемкости составляла ±2% во всем интервале температур. В ампулу ДСК помещали 0.7125 г образца.

Поскольку теплоемкость в интервале 330–350 K измеряли также и в адиабатическом калориметре с погрешностью ±0.2%, то условия измерения в ДСК подбирали специально. Так, отметим, что сканирование выполняли при малых скоростях нагрева и охлаждения, заполнение калориметрической ампулы навеской вещества было близким к 100%-ному. Это позволило получить совпадение значений C_p°, полученных разными методами, с приемлемой ошибкой, и полагали, что при $T \geq 350$ K теплоемкость измеряется с погрешностью ±(0.5–1.5)%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Теплоемкость кристаллического $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ изучена в области 7.4–650 K (табл. 1). При измерениях в адиабатическом калориметре получено 201 экспериментальное значение C_p°. Измерения теплоемкости в ДСК проведены в режиме непрерывного нагревания калориметра с веществом при средней скорости нагревания 0.025 K/с. Экспериментальные значения C_p° сглаживали с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Все экспериментальные точки C_p° и сглаженная кривая в интервале 7.4–650 K приведены на рис. 2. Видно, что теплоемкость фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры. Вид кривой $C_p^\circ = f(T)$ характерен для соединений NZP-структуры. Аналогичная зависимость $C_p^\circ = f(T)$ была получена нами ранее [8, 14], например, для $CsZr_2(PO_4)_3$ и $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. Отсутствие каких-либо полиморфных превращений на кривой $C_p^\circ = f(T)$ в изученной области температур обусловлено устойчивостью кристаллического фосфата.

При сравнении численных значений теплоемкости фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в области температур 300–650 K (табл. 1) с соответствующими значениями C_p° из работы [6] оказалось, что последние ниже на 8–25%, что, по-видимому, обусловлено погрешностью расчета C_p° по инкрементам энтальпии.

Представлялось интересным обработать данные низкотемпературной ($20 \leq T$, K ≤ 50) теплоемкости с учетом мультифрактальности колебатель-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) кристаллического $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, M = = 487.04 г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$
Серия 1		46.18	40.27	148.27	170.3	244.25	251.2	342.81	309.1	473.7	372
7.42	0.470	47.95	42.63	150.58	172.5	245.76	252.4	343.50	309.4	478.1	373
7.59	0.473	49.67	44.94	152.87	175.2	247.25	253.4	345.80	310.0	480.9	374
7.76	0.520	52.13	48.27	154.99	177.3	248.71	254.4	347.68	310.8	484.1	375
7.92	0.570	54.33	51.38	157.28	179.3	250.14	255.2	349.49	311.8	488.2	377
8.09	0.620	56.05	53.87	159.55	181.6	251.55	256.1	Серия 3		491.8	377
8.28	0.640	57.78	56.39	161.82	184.0	252.93	257.0	330.9	302	495.4	379
8.45	0.690	59.52	58.80	164.08	185.9	254.27	257.9	333.9	305	499.0	380
8.63	0.760	61.50	61.70	165.80	187.4	255.59	258.9	336.9	306	502.6	380
8.79	0.810	63.40	64.60	168.20	189.6	256.87	259.9	339.4	307	506.3	382
8.96	0.860	65.50	67.50	170.50	192.8	255.14	258.4	342.9	309	509.9	383
9.14	0.940	66.90	69.60	173.04	194.8	257.80	260.3	345.8	310	513.5	384
9.32	1.01	69.00	72.50	175.26	196.8	259.71	261.4	348.7	312	517.1	385
9.50	1.07	70.80	75.10	177.47	198.3	261.97	262.6	351.7	313	520.7	386
9.68	1.16	72.90	78.00	179.67	200.4	264.22	264.8	354.7	315	524.3	387
9.85	1.20	74.50	80.30	181.86	202.4	266.45	265.0	357.6	315	527.8	389
10.03	1.31	76.60	83.20	184.04	204.9	268.66	267.0	360.6	317	531.4	389
10.33	1.48	78.80	86.10	186.20	206.4	270.85	268.3	363.7	318	535.0	391
10.75	1.68	80.39	88.40	188.36	208.0	273.03	270.0	366.7	319	538.7	392
11.17	1.90	82.43	91.05	190.23	210.0	275.18	270.3	369.7	321	542.4	393
11.62	2.12	86.09	95.72	192.36	212.0	277.31	272.4	373.5	324	546.1	394
12.06	2.37	Серия 2		194.78	213.6	279.42	273.4	375.0	324	549.9	395
12.56	2.61	83.80	92.65	197.62	215.6	281.50	274.9	378.8	326	553.5	397
13.05	2.86	88.04	98.11	199.79	217.6	283.57	275.9	382.4	328	557.2	398
13.55	3.11	89.96	100.9	201.77	219.6	285.60	278.0	384.7	329	560.8	399
14.05	3.39	91.85	102.9	203.75	221.2	287.21	278.0	387.9	331	564.4	400
14.57	3.67	93.72	105.3	205.72	222.7	289.18	279.0	391.0	332	567.9	401
15.15	3.96	95.56	107.6	207.68	224.2	290.60	280.0	394.0	333	571.5	402
15.63	4.26	97.38	109.8	209.63	225.7	293.04	282.0	397.0	335	575.0	403
16.18	4.51	99.16	111.8	211.57	226.8	294.92	283.6	400.2	336	578.6	404
16.73	4.80	100.92	114.2	213.50	228.6	296.77	284.1	404.0	338	582.1	405
17.28	5.16	102.84	116.5	215.42	230.4	298.59	285.6	407.8	341	585.7	405
18.42	5.87	105.10	119.4	217.33	231.8	300.10	286.1	410.0	342	589.3	406
19.57	6.66	107.07	121.8	219.23	233.2	302.90	287.6	415.1	345	592.9	407
20.16	7.10	109.19	123.9	221.12	234.5	305.00	288.1	419.2	347	596.6	408
21.44	8.18	111.31	126.7	222.99	235.9	307.10	289.6	422.8	348	600.3	409
23.01	9.52	113.42	129.3	222.88	236.1	309.59	291.2	426.5	350	604.1	410
24.61	10.94	115.96	132.6	224.72	237.1	312.20	291.7	430.1	351	607.8	411
26.21	12.49	117.11	133.9	226.53	238.7	315.51	294.2	433.7	353	611.5	411
27.83	14.32	120.27	137.7	228.27	240.0	318.38	296.0	437.3	355	615.2	412
29.46	16.46	122.62	140.0	230.05	241.1	321.18	297.1	440.9	357	618.8	413
31.09	18.72	124.96	142.9	231.80	242.5	323.91	298.6	444.4	358	622.5	414
32.73	21.02	127.31	146.1	233.52	243.7	326.56	300.0	448.0	360	626.2	415
34.38	23.55	131.99	151.2	235.23	245.0	329.12	301.4	451.6	362	629.9	415
36.05	25.90	134.33	153.9	236.91	246.4	331.60	302.2	455.2	363	633.6	417
37.72	28.31	136.66	156.5	237.92	247.0	334.00	304.2	458.9	365	637.3	417
39.40	30.82	139.00	159.3	239.54	248.1	336.32	305.2	462.6	367	641.0	418
41.09	33.21	141.32	161.7	241.13	249.2	338.56	306.2	466.3	368	644.6	419
42.78	35.55	143.64	164.9	242.70	250.2	342.00	308.7	470.0	370	646.4	419
44.48	37.97	145.96	167.5								

ных состояний атомов и получить значение фрактальной размерности D [15, 16]. Значение D служит опосредованной характеристикой топологии строения твердых тел и позволяет судить о геометрическом характере структуры: в случае тел цепной структуры $D = 1$, слоистой – 2, пространственной – 3. Согласно [17, 18], величину D – показатель степени при T в функции теплоемкости в мультифрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости, можно оценить исходя из уравнения:

$$\ln C_v = \ln A + D\ln(T/\Theta_{max}), \quad (1)$$

где A – постоянная величина для конкретного твердого тела, Θ_{max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность.

Можно без заметной погрешности допустить, что при $T < 50$ K величина $C_p^\circ = C_v$, и тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости, получили $D = 3$ в интервале 30–50 K, что соответствует пространственной (каркасной) структуре исследуемого фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. Значение D получено с погрешностью ±0.5%. Отметим, что полученный вывод согласуется с данными структурных исследований $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ [19].

При $T < 20$ K вплоть до температуры начала измерений теплоемкость $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ описывается функцией теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = n\mathbf{D}(\Theta_D/T), \quad (2)$$

где **D** – символ функции теплоемкости Дебая.

Характеристическую температуру Θ_D подбирали по экспериментальным значениям C_p° фосфата в интервале 7–12 K при числе степеней свободы $n = 3$. Полученное значение $\Theta_D = 112.8$ K. Значение Θ_D рассчитывали по уравнению (2) с погрешностью ±1%, что не превышало погрешности измерения C_p° в указанной области температур.

В табл. 2 для сравнения приведены фрактальные размерности и характеристические температуры Дебая $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и изученного нами ранее $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ [8]. Оба соединения, судя по значениям D и данным рентгеноструктурного анализа, имеют пространственную (каркасную) структуру. Численные значения Θ_{max}, рассчитанные для одинакового интервала температур и приведенные на одно и тоже число степеней свободы, позволяют делать некоторые заключения об относительной жесткости каркасов сравниваемых фосфатов. Судя по значениям характеристических температур Дебая, жесткость их каркасов близка.

Стандартные термодинамические функции. Для расчета стандартных термодинамических функций кристаллического фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (табл. 3) температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от 7 до 0 K по функции теплоемкости твердых тел Дебая (2) с приведенными выше параметрами. Принимали, что при $T < 7$ K уравнение (2) воспроизводит значения C_p° с приведенной выше погрешностью.

Таблица 2. Фрактальные размерности D и характеристические температуры Θ_{max} фосфатов

Вещество	ΔT, K	D	Θ_{max}, K	n	δ, %
$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	7–12	3	112.8	3	1
	30–50	3	218.6	12	0.5
$Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ [8]	7–12	3	113.5	3	0.5
	30–50	3	193.9	12	1.7

Обозначения: n – число степеней свободы; δ – погрешность, с которой подбирались D и Θ_{max}.

Значения энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропии $S^\circ(T)$ изученного фосфата рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, функцию Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ – по энтальпиям и энтропиям соединения при соответствующих температурах. Полагали, что погрешность расчета функций не вносила существенного вклада в точность их определения, т.е. она не превышала указанной ранее погрешности измерения теплоемкости.

По величинам абсолютных энтропий кристаллического фосфата $S^\circ(Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, к, 298.15) = = 289.4 ± 1.0 Дж/(K моль) (табл. 3) и соответствующих простых веществ [20–22]: S°(Ca, к, 298.15) = = 41.59 ± 0.40 Дж/(K моль), S°(Zr, к, 298.15) = = 38.99 ± 0.10 Дж/(K моль), S°(P, к, 298.15) = 41.09 ± ± 0.25 Дж/(K моль), $S^\circ(O_2$, г, 298.15) = 205.07 ± 0.01 Дж/(K моль) рассчитали стандартную энтропию образования изученного соединения $\Delta_f S^\circ(Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, к, 298.15) = −1163 ± 6 Дж/(K моль). Полученная величина соответствует процессу:

$$0.5Ca(к) + 2Zr(к) + 3P(к, белый) + 6O_2(г) =$$

$$= Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3\,(к).$$

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена изобарная теплоемкость кристаллического фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в интервале 7–650 K и рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в диапазоне от $T \longrightarrow 0$ до 650 K, определена стандартная энтропия его образования из простых веществ при $T = 298.15$ K. По данным о низкотемпературной теплоемкости рассчитана фрактальная размерность D и определен тип топологии структуры $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($M = 487.04$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	0.169	0.000200	0.0564	0.0000710
10	1.28	0.00340	0.449	0.00113
15	3.90	0.0162	1.46	0.00560
20	6.940	0.04300	2.979	0.01653
25	11.31	0.08870	4.992	0.03613
30	17.17	0.1590	7.538	0.06710
40	31.69	0.4026	14.45	0.1754
50	45.41	0.7886	23.01	0.3617
60	59.53	1.313	32.52	0.6386
80	87.74	2.790	53.57	1.496
100	113.1	4.801	75.91	2.790
120	137.1	7.305	98.67	4.535
140	160.7	10.28	121.6	6.738
160	182.1	13.72	144.5	9.399
180	200.9	17.56	167.03	12.51
200	218.0	21.74	189.1	16.08
220	233.8	26.26	210.6	20.07
240	248.3	31.08	231.6	24.50
260	261.6	36.19	252.0	29.33
280	274.0	41.54	271.9	34.57
298.15	284.7	46.61	289.4	39.67
300	285.7	47.14	291.2	40.20
320	296.6	52.97	309.9	46.22
340	307.3	59.01	328.3	52.60
360	317	65.2	346	59.3
370	322	68.4	355	62.8
380	327	71.7	363	66.4
400	337	78.3	381	73.9
420	347	85.1	397	81.7
440	357	92.2	413	89.8
450	361	95.8	422	93.9
460	365	99.4	430	98.2
480	373	106.8	445	106.9
500	380	114.3	461	116.0
520	386	121.9	476	125.4
540	392	129.8	490	135.0
560	398	137.7	505	145.0
570	401	141.7	512	150.0
580	404	145.7	519	155.2
590	407	149.8	526	160.4
600	409	153.8	533	165.7
620	413	162.1	546	176.5
640	418	170.4	559	187.6

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brownfield M.E., Foord E.E., Sutley S.J., Botinelly T.* // Amer. Mineralogist. 1993. V. 78. № 5–6. P. 653.
2. *Sljukic M., Matkovic B., Prodic B., Anderson D.* // Z. Kristallogr. 1969. B. 130. № 1–3. S. 148.
3. *Hong H. Y.-P.* // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 173.
4. *Петьков В.И., Асабина Е.А.* // Стекло и керамика. 2004. № 7. С. 23.
5. *Петьков В.И., Орлова А.И.* // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 10. С. 1177.
6. *Krishnaiah M.V., Joseph J., Seenivasan G. et al.* // J. Alloys Comp. 2003. V. 351. № 1–2. P. 212.
7. *Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A.V. et al.* // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 80. № 3. P. 695.
8. *Петьков В.И., Маркин А.В., Быкова Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1351.
9. *Петьков В.И., Куражковская В.С., Орлова В.И., Спиридонова М.Л.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 5. С. 802.
10. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
11. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
12. *Kabo A.G., Diky V.V.* // Thermochimica Acta. 2000. V. 347. № 1–2. P. 79.
13. *Ягфаров М.Ш.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
14. *Асабина Е.А., Петьков В.И., Смирнова Н.Н., Маркин А.В.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 10. С. 1607.
15. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
16. *Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
17. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
18. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
19. *Alamo J., Rodrigo J.L.* // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 678.
20. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere Publ. Co., 1989.
21. *Chase M.W.Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 9, 1998. P. 1951.
22. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1965–1981.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 628–633

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 678.746:536.63

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРИДИНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ

© 2010 г. Н. Н. Смирнова*, А. В. Маркин*, Ю. А. Захарова*, Н. В. Кучкина, А. Л. Русанов**, З. Б. Шифрина****

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

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

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 07.04.2009 г.

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области 6–320 K измерена температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ жесткого пиридинсодержащего полифениленового дендримера второй генерации (G2-24Py). По полученным экспериментальным данным для него рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, энтропия $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ и функция Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ в интервале от $T \longrightarrow 0$ до 320 K, а также оценено значение стандартной энтропии образования G2-24Py при 298.15 K. Низкотемпературная теплоемкость G2-24Py проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая. Проведена ее фрактальная обработка, в результате определены значения характеристической температуры и фрактальной размерности D и сделаны некоторые заключения о типе топологии структуры.

Одно из новых и бурно развивающихся направлений полимерной науки связано с получением, изучением и применением дендримеров, представляющих собой индивидуальные высокоразветвленные упорядоченные макромолекулярные соединения. Синтез дендримеров осуществляют путем повторяющейся последовательности химических превращений, что позволяет эффективно контролировать молекулярную массу дендримера, а также топологию и химическую природу его функциональных групп. Сочетание структурного совершенства дендримеров и возможности модификации их групп лежит в основе разработки функциональных наноразмерных материалов с уникальными электронными, оптическими, магнитными и химическими свойствами, необходимыми для развития современных нанотехнологий [1–5].

К настоящему времени синтезированы дендримеры различного строения, такие как карбоцепные, карбосилановые, карбосилоксановые, феноксильные, фосфиновые, фосфониевые и ряд других [2, 3, 6–9]. Химия дендримеров продолжает интенсивно развиваться, а количество новых дендримерных соединений, обладающих перспективными свойствами, непрерывно увеличивается. Не так давно появились сведения о синтезе жестких полифениленовых дендримеров и их свойствах [10–12]. Жесткость полифениленовых дендримеров определяется как отсутствием в их структуре простых связей –С–С–, так и плотной упаковкой фенильных фрагментов. Таким образом, форма таких дендримеров остается постоянной, что позволяет с высокой степенью достоверности предсказать пространственное расположение функциональных групп в дендримерной молекуле. Еще одним важным преимуществом дендримеров этого семейства является их высокая химическая и термическая стабильность, в целом присущая полифениленам линейного строения. Вместе с тем, в отличие от своих линейных аналогов, такие дендримеры демонстрируют значительно улучшенную растворимость. Такое сочетание свойств делает полифениленовые дендримеры особенно привлекательными объектами для контролируемой модификации с целью последующего использования, например, для разработки на их основе высокоэффективных наноразмерных катализаторов.

Синтезированные в лаборатории высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН полипиридилфениленовые дендримеры [13, 14] представляют значительный интерес для использования в различных областях – в качестве темплатов для каталитических наночастиц [13] и квантовых точек [15], а также как возможные носители для доставки ДНК в клетку [16]. Несмотря на то, что синтезу, исследованию свойств и поиску путей практического использования дендримеров посвящено немало работ [1–6], одна из важнейших задач – выявление зависимостей между строением дендримеров и их термодина-

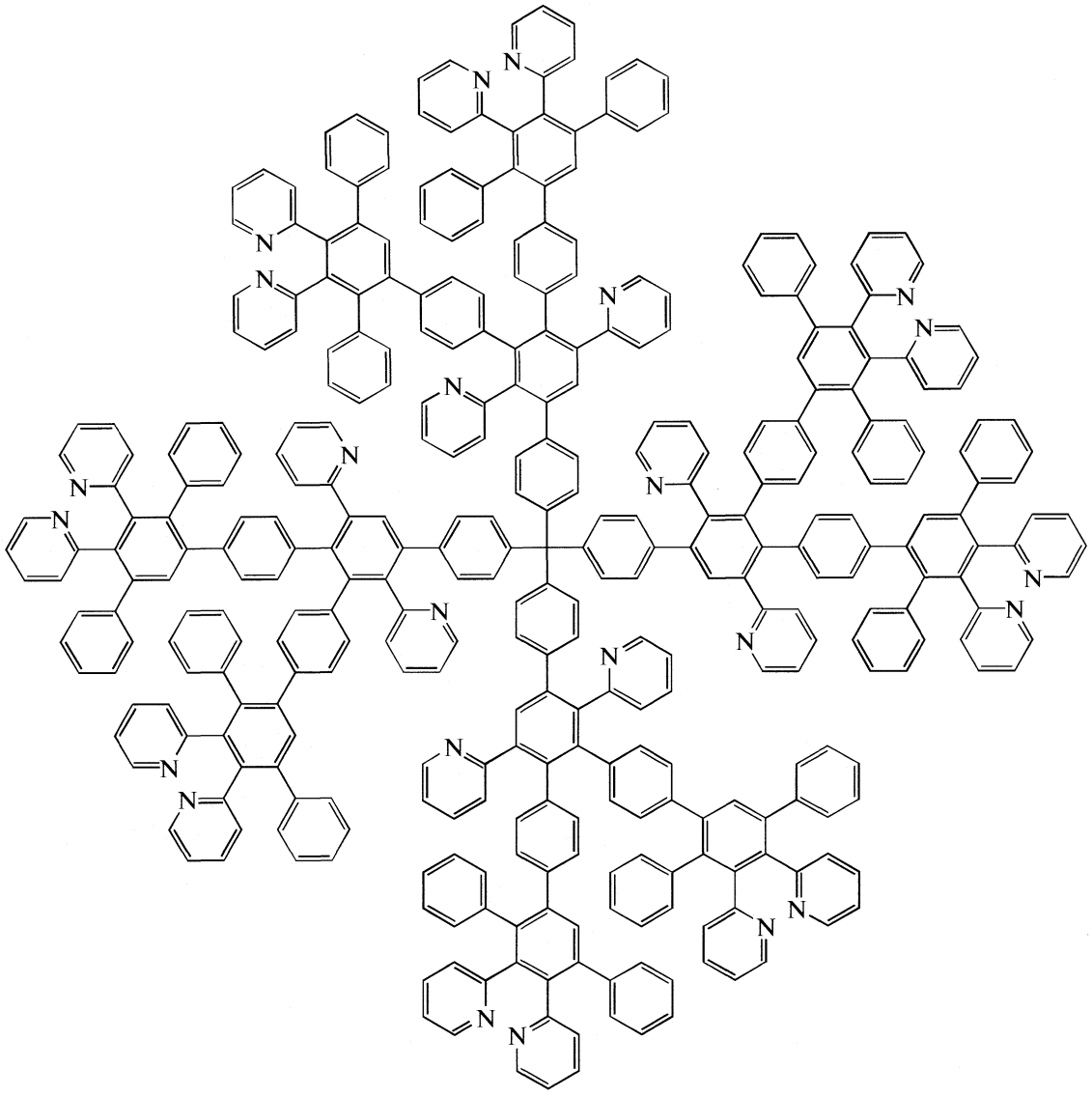


Рис. 1. Схема дендримера G2-24Py.

мическими свойствами. К настоящему времени в литературе отсутствуют данные о термодинамических свойствах полифениленовых дендримеров.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ жесткого пиридинсодержащего полифениленового дендримера второй генерации (G2-24Py) в области 6–320 K; оценка типа топологии структуры по данным мультифраткальной обработки низкотемпературной ($20 \le T$, K ≥ 50) теплоемкости; расчет по полученным экспериментальным данным стандартных термодинамических функций: $C_p^\circ(T)$, $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ в интервале от $T \longrightarrow 0$ до 320 K и определение стандартной энтропии образования G2-24Py при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики образца. Образец дендримера G2-24Py был синтезирован и охарактеризован с точки зрения строения и состава в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН. Методика синтеза была аналогичной описанной в работе [13]. Элементный анализ соответствовал формульному. Найдено (%) для $C_{361}H_{236}N_{24}$: C 87.84, H 4.66, N 6.40; вычислено (%): C 88.31, H 4.84, N 6.85. MALDI-TOF, $m/z = 4910$. Схематичное изображение структуры G2-24Py представлено на рис. 1. По данным термогравиметрического анализа изученный образец дендримера G2-24Py прояв-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) полифениленового пиридинсодержащего дендримера второй генерации, $M = 4910.07$ г/моль

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		48.33	1117	130.19	2473	229.94	4452
6.38	31.8	50.87	1178	133.25	2531	232.93	4513
6.94	40.9	54.30	1242	136.32	2580	235.93	4572
7.34	47.7	55.93	1272	139.38	2628	238.92	4624
7.76	56.1	58.46	1319	142.42	2687	241.90	4690
8.36	68.9	61.00	1363	145.47	2743	244.92	4748
8.84	80.0	63.62	1408	148.57	2792	247.94	4806
9.34	93.2	66.14	1453	151.62	2845	250.88	4878
9.81	107	68.65	1494	154.66	2897	253.87	4954
10.38	122	71.16	1533	157.70	2954	256.85	5021
10.82	136	73.69	1569	160.73	3013	260.10	5096
11.48	154	76.21	1610	163.77	3065	262.79	5157
11.65	162	78.73	1652	166.81	3129	265.75	5228
12.16	177	81.25	1691	169.84	3193	268.72	5285
12.75	196	83.77	1728	172.87	3241	272.30	5377
13.31	214	86.29	1766	175.89	3294	274.40	5419
13.76	229	Серия 2		178.91	3348	278.40	5508
14.75	259	83.77	1733	181.93	3402	280.52	5560
15.74	288.9	86.29	1772	184.95	3465	283.47	5646
16.77	321.7	88.79	1811	187.96	3529	286.40	5724
17.85	356.7	91.30	1856	190.96	3595	289.32	5798
18.96	383.0	93.80	1887	193.96	3655	292.22	5885
20.13	407.5	96.32	1915	197.01	3721	295.13	5976
22.54	476.3	98.94	1966	200.00	3784	298.02	6063
25.22	540.1	102.50	2041	203.00	3851	300.89	6155
27.82	624.9	105.58	2073	205.99	3918	304.00	6249
30.42	698.2	108.67	2121	208.98	3973	306.59	6325
33.00	768.2	111.75	2173	211.97	4038	309.39	6413
35.57	831.3	114.83	2222	214.97	4107	312.17	6495
38.14	897.0	117.90	2270	217.96	4177	314.89	6591
40.69	961.0	120.98	2325	220.96	4249	317.80	6708
43.24	1015	124.05	2382	223.95	4321	320.29	6793
45.79	1064	127.12	2430	226.95	4392		

ляет высокую термическую стабильность, потеря массы начинается с температуры ~745 K [13].

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ образца G2-24Py в области 6–320 K использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкий гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 4 кПа при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [17, 18]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p° эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда, бензойной кислоты марки К-2 и характеристик плавления *н*-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p° веществ с погрешностью ±2% до 15 K,

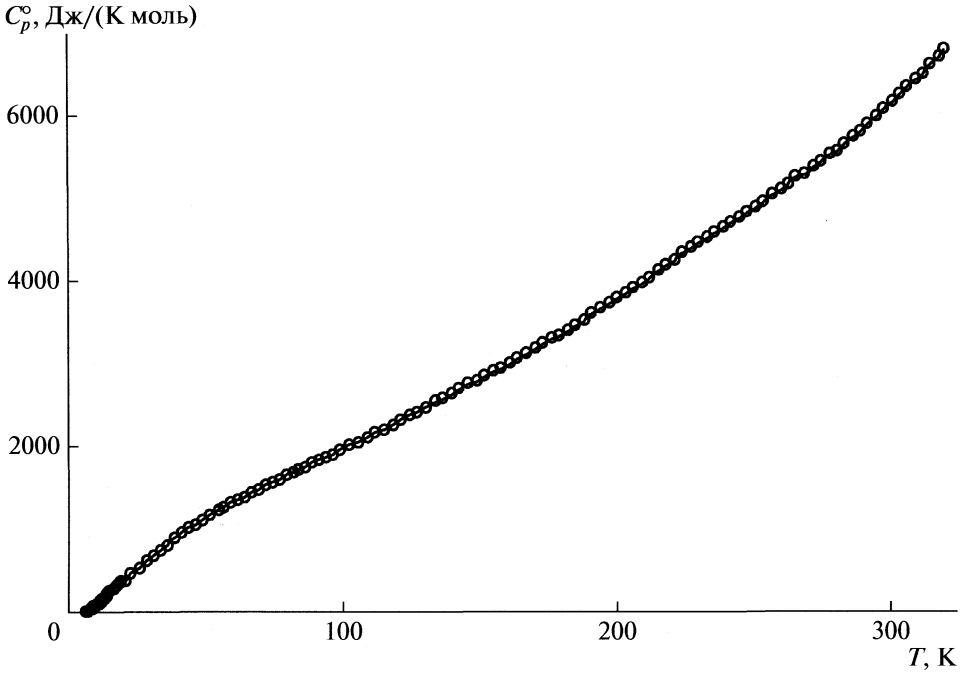


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости дендримера G2-24Py.

±0.5% в интервале 15–40 K и ±0.2% в области 40–320 K; измерять температуры фазовых переходов погрешностью ±0.01 K в соответствии с МТШ-90.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Данные измерений теплоемкости образца G2-24Py приведены в табл. 1. В калориметрическую ампулу БКТ-3 было помещали 0.1632 г вещества. В двух сериях, отражающих последовательность проведения эксперимента, получили 129 экспериментальных значений C_p°. Теплоемкость образца составляла от 25 до 35% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов, так чтобы относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой не превышало экспериментальной погрешности определения C_p°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Экспериментальные точки C_p° и сглаженная кривая $C_p^\circ = f(T)$ дендримера представлены на рис. 2. Исследуемое вещество в условиях нашей аппаратуры охлаждалось от комнатной температуры до температуры начала измерений (~6 K) со скоростью 0.02 K/с. При последующем нагревании теплоемкость дендримера плавно увеличивалась с ростом температуры и не имела каких-либо аномалий во всей изученной области. Расстеклования и кристаллизации образца G2-24Py в условиях калориметрического эксперимента не происходило. Так, по-видимому, ввиду жесткой структуры дендримера размораживание сегментарной подвижности отдельных участков макромолекул наступает при более высокой температуре.

Экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости ($20 \le T \le 50$ K) дендримера использовали для оценки его фрактальной размерности D [19, 20] и соответственно типа топологии его структуры. Во фрактальной модели теории теплоемкости твердых тел Дебая [20] показатель степени D при T в функции теплоемкости – фрактальная размерность. По значениям D представляется возможным установить тип топологии структуры твердого тела. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [21, 22], для тел цепной структуры зависимость C_p° от T в области пониженных температур пропорциональна T, твердых тел слоистой структуры – T^2, пространственной – T^3, т.е. для них значения D соответственно равны 1, 2, 3. Значения D представляется возможным оценить по экспериментальным данным низкотемпературной зависимости теплоемкости, по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

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

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции полифениленового пиридинсодержащего дендримера второй генерации, $M = 4910.07$ г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	15.1	0.0200	5.03	0.00630
10	110	0.290	39.0	0.0994
15	267	1.23	112	0.464
20	404.8	2.930	210.1	1.267
25	537.7	5.310	315.4	2.578
30	686.6	8.37	426.8	4.423
40	947.2	16.54	660.1	9.859
60	1346	39.60	1122	27.72
80	1669	69.83	1555	54.54
100	1989	106.4	1961	89.73
120	2308	149.4	2352	132.9
140	2644	198.9	2733	183.8
160	2998	255.3	3109	242.2
180	3371	318.9	3483	308.1
200	3782	390.4	3860	381.5
220	4226	470.4	4241	462.5
240	4655	559.3	4627	551.2
260	5092	658.2	5022	647.7
273.15	5389	727.1	5281	715.4
280	5551	764.6	5417	752.1
298.15	6067	869.9	5781	853.7
300	6123	881.1	5818	864.4
320	6785	1010	6233	984.9

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D + 1)$ – гамма-функция Эйлера, $\xi(D + 1)$ – функция Римана, Θ_{max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, которая может в принципе принимать значения от 1 до 4 [20]. Обозначив в уравнении (1) $3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)$ как A, запишем его в форме

$$C_V = A(T/\Theta_{max})^D. \quad (2)$$

Без существенной погрешности можно принять, что при $T < 50$ K значение $C_p^\circ = C_V$, тогда по зависимости $\ln C_p^\circ$ от $\ln T$ находим, что в интервале 20–50 K для дендримера $D = 1.3$. С найденным значением уравнение (2) воспроизводило величины C_p° в указанном интервале температур с погрешностью ±1.2%. Таким образом, образец G2-24Py имеет гетеродинамичную (цепочечно-слоистую) топологию структуры.

При понижении температуры ($T \le 20$ K) теплоемкость G2-24Py хорошо описывается предельным законом кубов Дебая.

Стандартные термодинамические функции. Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 2) температурную зависимость теплоемкости экстраполировали по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (3)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а $n = 3$ и $\Theta_D = 81.6$ K – специально подобранные параметры. Уравнение (3) с этими параметрами воспроизводит значения C_p° в интервале 6–11 K с погрешностью ±0.7%. Полагали, что с этой же погрешностью уравнение (3) описывает значения теплоемкости в области от $T \longrightarrow 0$ до 6 K.

Энтальпию и энтропию определяли численным интегрированием кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = \ln f(T)$ соответственно по температуре. Функцию Гиббса рассчитывали по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Методика расчета подробно описана в работе [23]. Полагали, что погрешность вычисленных значений функций составляла ±2% при $T < 15$ K,

±0.5% в интервале 15–40 K, ±0.2% в интервале 40–320 K.

Стандартную энтропию образования $\Delta_f S^\circ = -13960 \pm 54$ Дж/(K моль) изученного дендримера при 298.15 K рассчитали (4), используя значения абсолютных энтропий для него (табл. 2) и простых веществ – углерода, водорода и азота [24], согласно уравнению

$$361C(гр) + 118H_2(г) + 12N_2(г) \longrightarrow C_{361}H_{236}N_{24}(ст), (4)$$

где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр – графит, г – газ, ст – стеклообразное. Принимали при расчете, что нулевая (остаточная) энтропия равна нулю.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00214а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim Y., Zimmerman S.C.* // Current Opinion in Chemical Biology. 1998. № 6. V. 2. P. 733.
2. *Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 1665.
3. *Белецкая И.П., Чучуркин А.В.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 699.
4. *Lee C.C., Mackay J.A., Frechet J.M., Szoka F.C.* // Nature Biotech. 2005. № 12. V. 23. P. 1517.
5. *Esumi K.* // Top. Curr. Chem. 2003. V. 227. P. 31.
6. *Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddart W.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. B. 29. S. 138.
7. *Музафаров А.М., Ребров Е.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2000. № 11. Т. 42. С. 2015.
8. *Grayson S.M., Frechet M.J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3819.
9. *Inoue K.* // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 453.
10. *Wiesler U.M., Weil T., Mullen K.* // Dendrimers III. Design, Dimension, Function. Topics in Current Chemistry. V. 212. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
11. *Miller T.M., Neenan T.X.* // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 346.
12. *Moore J.S.* // Acc. Chem. Res. 1997. V. 30. P. 402.
13. *Shifrina Z.B., Rajadurai M.S., Firsova N.V. et al.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 9920.
14. *Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В. и др.* // Докл. АН. 2005. Т. 400. № 6. С. 774.
15. *Кучкина Н.В., Бронштейн Л.М., Изумрудов В.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. В печати.
16. *Shifrina Z.B., Kuchkina N.V., Rusanov A.L., Izumrudov V.A.* // Dokl. Chem., 2007. V. 416. P. 213.
17. *Малышев В.М. , Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. № 195. С. 28.
18. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
19. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
20. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., O.V. Shebersheneva* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269. P. 109.
21. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
22. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
23. *Lebedev B.V.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
24. Codata Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.: Hemisphere Publishing Corp., 1984.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 634–640

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.32

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ $EuBr_2$

© 2010 г. Д. Н. Сергеев*, В. Б. Моталов*, М. Ф. Бутман*, Л. С. Кудин*, K. W. Krämer, L. Rycerz***, M. Gaune-Escard******

**Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия*
E-mail: butman@isuct.ru
***Department of Chemistry, University of Bern, Switzerland*
E-mail: karl.kraemer@iac.unibe.ch
****Chemical Metallurgy Group, Faculty of Chemistry, Wroclaw University of Technology, Poland*
E-mail: leszek.rycerz@pwr.wroc.pl
*****Ecole Polytechnique, Mecanique Energetique, Technopole de Chateau-Gombert, Marseille, France*
E-mail: mge@polytech.univ-mrs.fr

Поступила в редакцию 08.04.2009 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен процесс испарения дибромида европия. Установлено, что в интервале температур 1049–1261 K насыщенный пар представлен в основном молекулами $EuBr_2$; доля молекул димеров Eu_2Br_4 не превышает 1 %. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 300–1100 K измерена теплоемкость твердого и жидкого дибромида европия и энтальпия плавления, по которым рассчитаны термодинамические функции $EuBr_2$ в конденсированном состоянии. Для всей совокупности экспериментальных данных, включая литературные, с использованием единого набора термодинамических функций по методикам второго и третьего законов термодинамики определены термодинамические характеристики испарения дибромида европия. Для реакции сублимации $EuBr_2$(кр.) = $EuBr_2$ рекомендовано значение: $\Delta_s H°(298.15\ K) = 354 \pm 5$ кДж/моль.

В отличие от трибромидов лантанидов [1–3] надежные термодинамические характеристики испарения дибромидов Eu, Yb и Sm, которые, как известно, могут устойчиво существовать в двухвалентном состоянии [4], в литературе отсутствуют. Это связано, с одной стороны, со скудостью экспериментальных данных по давлению и составу насыщенного пара над $LnBr_2$, а с другой, – с оценочным характером термодинамических функций данных соединений как в газовой, так и в конденсированной фазах. Сведения о давлении насыщенного пара получены лишь для $EuBr_2$ в измерениях по методике сбора и анализа эффузата из камеры Кнудсена [5, 6] и эффузионных измерениях с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения [7]. Закономерности испарения $YbBr_2$ и $SmBr_2$ до настоящего времени совершенно не изучены. Для температурной зависимости теплоемкости всех соединений $LnBr_2$ имеются лишь оценочные значения.

В связи с этим нами начаты систематические термодинамические исследования испарения дибромидов европия, иттербия и самария с использованием методов высокотемпературной масс-спектрометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные для $EuBr_2$, и проведен критический анализ термодинамических характеристик испарения, рассчитанных на основе всех имеющихся литературных данных с использованием единого набора обновленных термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испарение $EuBr_2$ изучалось на серийном магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90°$, радиус кривизны 200 мм), оборудованном испарителем с эффузионной камерой Кнудсена. Подробное описание прибора дано в [8]. Масс-спектры измерялись при энергии ионизирующих электронов E_e, варьируемой в пределах $E_e = 0–70$ эВ, и токе эмиссии с катода 1 мА. Система регистрации ионных токов представляла собой вторичный электронный умножитель в комбинации с пикоамперметром Кайтли. Чувствительность схемы регистрации составляла 10^{-17} А. Температура эффузионной ячейки измерялась стандартной вольфрам-рениевой термопарой, откалиброванной в точках плавления чистых NaBr и Ag. Загрузка препарата производилась в инертную графитовую ячейку, предварительно отожженную в вакууме. Соотношение площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.16 мм^2) оценивалось фактором ~300. Калибровка прибора проводилась по методике внутреннего стандарта

Таблица 1. Масс-спектры и энергии появления ионов

T, K	E_e, эВ	I, %				Источник
		Eu^+	$EuBr^+$	$EuBr_2^+$	$Eu_2Br_3^+$	
1212	70	20	100	16	0.32	Данная работа
1212	35	42	100	18	0.015	[7]
–	–	50	100	15		[5]
AE, эВ		14.3	10.1	9.3		Данная работа
			10.4			[5]

Примечание. Масс-спектры приведены с учетом изотопных разновидностей ионов. Погрешность в AE оценивается в ±0.5 эВ; I – относительная величина ионного тока.

с использованием в качестве стандарта металлического серебра.

Температура, теплота плавления и теплоемкость $EuBr_2$ в конденсированном состоянии измерялись на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) типа Кальве (Setaram DSC 121). Подробное описание прибора дано в [9,10]. Калибровка экспериментальной температурной шкалы проводилась с металлами со степенью чистоты не ниже 99.999% (In, Sn, Pb, Zn, Sb, Al), температуры плавления которых покрывали диапазон рабочих температур прибора. Кроме того, с теми же стандартами были определены температурные поправки, учитывающие влияние скорости нагревания/охлаждения на измеряемые температуры; измерения выполнены при разных скоростях изменения температуры. Температурная и энтальпийная калибровки ДСК 121 выполнены по стандартным веществам с отклонениями, не превышающими ±1 K и ±1% соответственно. Для измерений теплоемкости C_p° использовался метод ступенчатого нагрева [11, 12], в соответствии с которым, небольшие повышения температуры чередуются с ее изотермическими задержками, предназначенными для достижения теплового равновесия исследуемым препаратом. Для $EuBr_2$ каждая температурная ступень составляла 5 K с длительностью задержки 400 с. Измерения выполнялись в диапазоне температур 300–1100 K. Разность масс кварцевых ячеек (400–500 мг) в каждом опыте не превышала 1 мг. Температура и энтальпия плавления измерялись при скоростях нагрева и охлаждения 1–5 K/мин. Все манипуляции с $EuBr_2$ в связи с его гигроскопичностью проводились в сухом шкафу в атмосфере аргона.

Исследованные препараты $EuBr_2$ были синтезированы по известной NH_4Br-методике [13, 14], включавшей следующие стадии: растворение Eu_2O_3 (Fluka, 99.9%) в HBr; добавление бромистого аммония в пропорции Eu : NH_4Br, равной 1 : 3.5, с последующим выпариванием раствора, измельчением остатка ($(NH_4)_3EuBr_6$) и его нагреванием в потоке аргона до 180°C и далее в вакууме до 400°C с образованием смеси $EuBr_2$ и $EuBr_3$; дополнительное прокаливание в вакууме при 500°C до полного разложения $EuBr_3$ до $EuBr_2$ с выделением Br_2. Полученный продукт был проверен с помощью рентгеновского и химического (меркуриметрического по брому и комплексонометрического по европию) анализов с результатом: Eu, 48.74 ± 0.13 % (теоретическое значение 48.75 %); Br, 51.26 ± 0.12 % (теоретическое значение 51.25 %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительные интенсивности ионных токов Eu^+, $EuBr^+$, $EuBr_2^+$ и $Eu_2Br_3^+$, зарегистрированных в масс-спектре ионизации молекул электронами, представлены в табл. 1 вместе с данными [5,7]. Там же даны энергии появления (AE) ионов, полученные методом линейной экстраполяции припороговых участков кривых эффективности ионизации (рис. 1) с использованием серебра в качестве стандарта для калибровки шкалы энергий ионизирующих электронов. Температурные зависимости ионных токов, измеренные в интервале 1049–1261 K, представлены на рис. 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1), N – число измерений

Ион	A	B	N	T, K
Eu^+	15.67 ± 0.44	14.99 ± 0.38	13	1079–1261
$EuBr^+$	15.20 ± 0.25	15.34 ± 0.22	18	1049–1261
$EuBr_2^+$	14.16 ± 0.32	13.76 ± 0.27	13	1110–1259

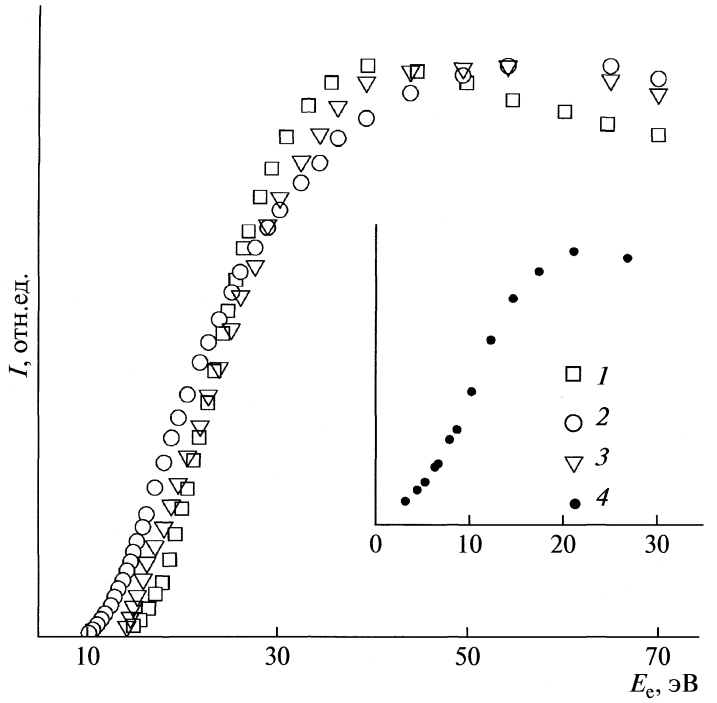


Рис. 1. Кривые эффективности ионизации электронами молекул $EuBr_2$: *1* – Eu^+, *2* – $EuBr^+$, *3* – $EuBr_2^+$, *4* – Ag^+ (стандарт).

Анализ коэффициентов линейного уравнения, использованного для аппроксимации ионных токов,

$$\ln I = -A \times 10^3/T + B \qquad (1)$$

(табл. 2), величин *AE*, форм кривых эффективности ионизации, не содержащих выраженных изломов, позволяет заключить, что ионы Eu^+, $EuBr^+$, $EuBr_2^+$ образуются из молекул $EuBr_2$, тогда как ионы $Eu_2Br_3^+$ являются продуктами диссоциативной ионизации молекул Eu_2Br_4. Некоторое различие в относительных ионных токах Eu^+, $EuBr^+$, $EuBr_2^+$, полученных в работах разных авторов, может быть следствием использования различных энергий ионизации, а также различия в геометрии источников ионов, взаимной пространственной ориентации молекулярного, электронного и ионного пучков и особенностей фокусировок ионно-оптической системы. Обращает на себя внимание существенно более низкая доля ионов $Eu_2Br_3^+$ в масс-спектре, приведенном в [7] (обсуждение этого различия дано ниже).

Парциальные давления молекул в паре рассчитывались по стандартной масс-спектрометрической методике при ионизации электронами с использованием соотношения

$$p_i = \frac{kT}{\sigma_i^{\text{mol}}} \sum_j \frac{I_{ij}}{\gamma_j a_j}, \qquad (2)$$

где k – константа чувствительности прибора, T – температура ячейки, σ_{mol} – полное сечение ионизации *i*-й молекулы при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов σ_{mol} [15] по выражению [16] $\sigma_{\text{mol}} = 0.75\sum_j \sigma_j^{\text{at}}$); $\sum_j I_{ij}/(a_j\gamma_j)$ – полный ионный ток всех типов ионов образующихся из молекулы *i*; a – коэффициент, учитывающий природную распространенность изотопов измеренного иона; γ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim qM^{-1/2}$ [17], q и M – заряд и молекулярная масса иона).

Рассчитанные парциальные давления p (Па) молекул $EuBr_2$ в насыщенном паре над жидким дибромидом европия 1049–1261 K аппроксимированы уравнением:

$$\ln p(EuBr_2) = (-36.224 \pm 0.643) \times 10^3/T + (18.611 \pm 0.558), \qquad (3)$$

со знаком ± дано стандартное отклонение. Давление димерных молекул составляет <1% от общего давления и при $T = 1212$ K равно 2.4×10^{-3} Па.

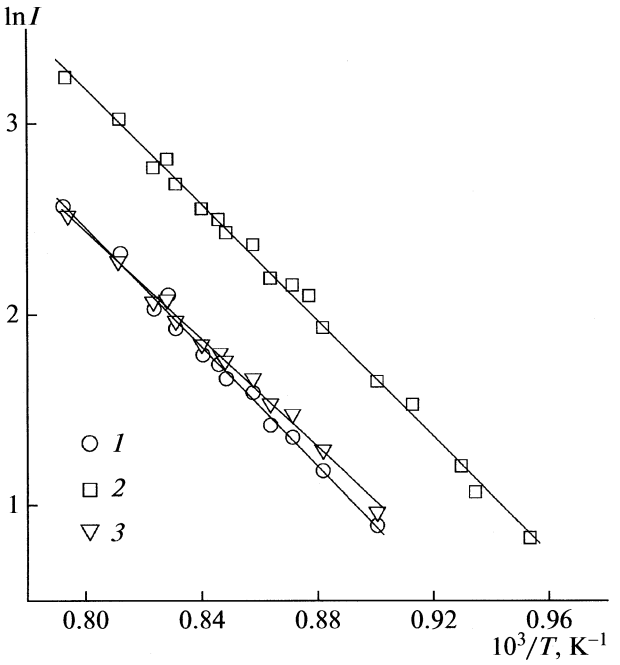


Рис. 2. Температурные зависимости ионных токов: *1* – Eu^+, *2* – $EuBr^+$, *3* – $EuBr_2^+$.

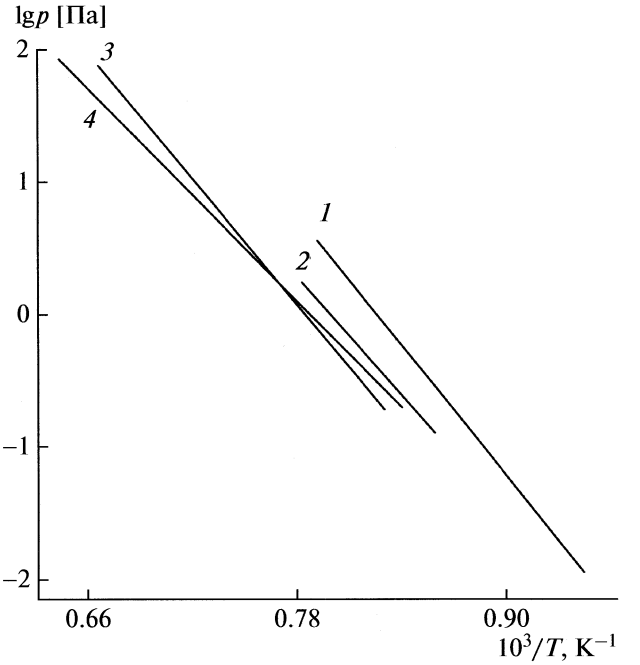


Рис. 3. Температурная зависимость давления насыщенного пара над $EuBr_2$: *1* – наши данные, *2* – [7], *3* – [6], *4* – [5].

На рис. 3 обобщены все имеющиеся результаты по температурным зависимостям $p(EuBr_2)$, включая данные масс-спектрометрического исследования [7] и данные [5,6] по общему давлению пара, которые с учетом малой доли димерных молекул в паре могут быть отнесены к давле-

Таблица 3. Термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi'(T)$ (Дж моль$^{-1}$ K^{-1}) и $H^\circ(T) - H^\circ(298.15\ K)$ (кДж моль$^{-1}$) $EuBr_2$ в конденсированном и газообразном состояниях

$EuBr_2$ (конд.)					$EuBr_2$ (г)				
T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$\Phi'(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$\Phi'(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$
298.15	76.27	136.91	136.91	0	298.15	56.65	355.24	355.24	0
400	77.12	159.45	139.92	7.81	400	57.32	371.99	357.47	5.81
500	77.95	176.74	145.61	15.56	500	57.63	384.82	361.70	11.55
600	78.78	191.03	152.03	23.40	600	57.80	395.34	366.46	17.33
700	79.61	203.23	158.49	31.32	700	57.91	404.26	371.24	23.11
800	80.44	213.92	164.77	39.32	800	57.97	412.00	375.86	28.91
900	81.27	223.44	170.77	47.41	900	58.02	418.83	380.26	34.71
941	81.61	227.07	173.14	50.75					
941	105.39	250.69	173.14	72.97					
1000	105.39	257.10	177.91	79.19	1000	58.06	424.95	384.433	40.51
1100	105.39	267.14	185.57	89.72	1100	58.08	430.48	388.372	46.32
1200	105.39	276.31	192.75	100.26	1200	58.10	435.54	392.095	52.13
1300	105.39	284.75	199.51	110.8	1300	58.12	440.19	395.618	57.94

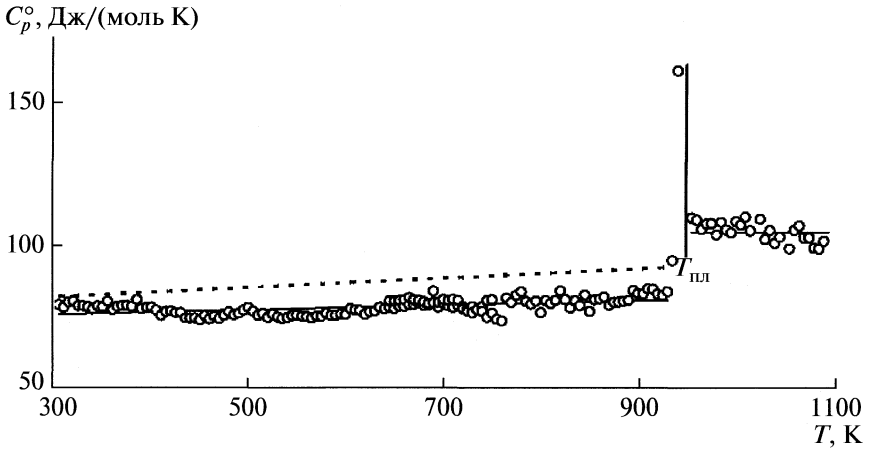


Рис. 4. Молярная теплоемкость $EuBr_2$: точки – экспериментальные данные; сплошная линия соответствует уравнению аппроксимации, пунктирная – данным [6].

нию молекул $EuBr_2$. Как видно из рис. 3, величина $p(EuBr_2)$ в настоящей работе оказалась существенно выше, чем в работах [5–7] (анализ причин данного расхождения см. ниже).

Для определения энтальпий и энтропий испарения дибромида европия по методикам второго и третьего законов термодинамики нами были рассчитаны термодинамические функции $EuBr_2$ в газообразном и конденсированном состояниях. Функции $\Phi'(T) = -(G^\circ(T) - H^\circ(298.15\ K))/T$ и $H^\circ(T) - H^\circ(298.15\ K)$ газообразных молекул (табл. 3) вычислены в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" (ЖРГО) по молекулярным параметрам, полученным методом газовой электронографии [18]: тип симметрии равновесной конфигурации C_{2v}, $r(Eu-Br) = 2.767 \pm \pm 0.006$ Å, $\angle Br-Eu-Br = 135.0 \pm 3.5°$, $\nu_1 = 225 \pm \pm 10$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 40 \pm 4$ см$^{-1}$, $\nu_1 = 223 \pm 10$ см$^{-1}$, электронное состояние принималось высокоспиновым (статистический вес 8). Погрешности в функциях приведенной энергии Гиббса рассчитывались исходя из двух вкладов [16]: 1) погрешность, обусловленная приближенным характером расчета в методе ЖРГО, принятая равной 5%; 2) погрешность, обусловленная неточностью моментов инерции и частот колебаний, вычисленная по уравнению

$$\frac{\delta\Phi'(T)}{R}\left\{\left[\frac{\delta(I_A I_B I_C)}{2 I_A I_B I_C}\right]^2 + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{n}\left[d_i \frac{[H^\circ(T) - H^\circ(298.15)]_{\text{г.о.},i}}{RT}\frac{\delta\nu_i}{\nu_i}\right]^2\right\}^{1/2}, \quad (4)$$

где d_i – вырождение i-го колебания, ν_i – его основная частота, $H^\circ(T)-H^\circ(298.15)$ – энтальпия i-го гармонического осциллятора, $\delta(I_A I_B I_C)$ – погрешность в произведении моментов инерции (принята равной 10 %). Оцененная по данной методике погрешность в величине $\Phi'(1000\ K)$ составила 4.5 Дж моль$^{-1}$ K^{-1}.

Для расчета функций $EuBr_2$ в конденсированной фазе были использованы результаты проведенных измерений ДСК [19]. В этих измерениях на термограммах зарегистрирован лишь один эндотермический пик, соответствующий плавлению $EuBr_2$. Определенные значения температуры и энтальпии плавления составили 941 K и 22.2 $\pm$ $\pm$ 0.4 кДж моль$^{-1}$ соответственно. Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости $EuBr_2$ представлены на рис. 4. В интервале температур до точки плавления они могут быть линейно аппроксимированы с точностью $\pm$2.25 Дж моль$^{-1}$ K^{-1} (стандартное отклонение) уравнением вида

$$C_p^\circ = 73.79 + 8.31 \times 10^{-3} T. \quad (5)$$

Для жидкой фазы $EuBr_2$ теплоемкость была усреднена и оценена постоянной величиной $C_p^\circ = 105.39 \pm 3.32$ Дж моль$^{-1}$ K^{-1}. Интересно отметить, что единственное оценочное значение теплоемкости кристаллического $EuBr_2$, имеющееся в литературе [6], систематически завышено по сравнению с нашими данными во всем температурном интервале (рис. 4).

Термодинамические функции $EuBr_2$ в конденсированном состоянии, рассчитанные в интервале температур 298–1300 K, приведены в табл. 3. Величина $S^\circ(EuBr_2, кр., 298.15\ K) = 136.91$ Дж моль$^{-1}$ K^{-1} взята из [6].

Термодинамические характеристики испарения/сублимации $EuBr_2$ рассчитаны по методикам второго и третьего законов термодинамики на основе оригинальных данных по давлению $p(EuBr_2)$ настоящего исследования и работ [5–7] с использованием единого набора вычисленных нами тер-

Таблица 4. Энтальпии (кДж моль$^{-1}$) и энтропии (Дж моль$^{-1}$ K^{-1}) реакции испарения/сублимации $EuBr_2$ (ж./кр.) = = $EuBr_2$

T, K	$T_{ср}$	II закон			III закон	Источник
		$\Delta_v H°(T_{ср})$	$\Delta_v S°(T_{ср})$	$\Delta_s H°$(298.15 K)	$\Delta_s H°$(298.15 K)	
1049–1261	1153	301.2 ± 5.3	154.7 ± 4.6	347.2 ± 5.8	354.4 ± 5.0	Данная работа
1158–1276	1230	272.5 ± 2.6	123.4 ± 2.2	331.4 ± 3.4	365.9 ± 5.0	[7]
1220–1512	1366	288.7 ± 2.9	130.9 ± 2.1	344.7 ± 3.7	374.9 ± 5.0	[6]
1185–1568	1377	243.8 ± 3.2	96.4 ± 2.3	300.3 ± 3.9	377.7 ± 4.5	[5]

Примечания. Со знаком "±" приведены следующие погрешности: в расчетах по II закону для $\Delta_v H°(T_{ср})$ – стандартное отклонение; для $\Delta_s H°$(298.15 K) – погрешность $\Delta_v H°(T_{ср})$ дополнена погрешностью инкремента энтальпии реакции испарения; в расчетах по III закону – погрешность, определяемая оцененной погрешностью приведенной энергии Гиббса реакции испарения; $T_{ср}$ – средняя гармоническая температура.

модинамических функций и представлены в табл. 4. Видно, что согласие величин $\Delta_s H°$(298.15 K), определенных по двум методикам, наблюдается только для данной работы. Энтальпии, определенные по третьему закону на основе данных [5–7], не согласуются в пределах оцененных погрешностей. Причина этого расхождения вызвана ранее отмеченным различием в величинах абсолютных давлений $p(EuBr_2)$.

Как известно, измеряемое давление пара над индивидуальными соединениями в существенной степени зависит от чистоты исследованных препаратов. Наличие примесей может приводить к его существенному понижению. При этом следует ожидать и снижения доли димеров в паре по отношению к доле мономерных молекул. Именно такая ситуация наблюдается при сравнении с данными [5, 7]. Отметим, что в работе [5], в которой получено самое низкое давление $p(EuBr_2)$, молекулы димеров вообще не были зарегистрированы в паре. Более детальный анализ результатов основан на выявлении температурного хода рассчитанных по третьему закону энтальпий сублимации и на сравнении энтропий сублимации, определенных экспериментально по второму закону и вычисленных теоретически [20]. Результаты такого анализа представлены на рис. 5. Видно, что подобный подход свидетельствует о высокой надежности результатов настоящего исследования – наблюдается наименьший температурный ход величины $\Delta_s H°$(298.15 K) и наименьшее различие экспериментальной и теоретически рассчитанной энтропий сублимации. Таким образом, для реакции сублимации $EuBr_2$(кр.) = $EuBr_2$ рекомендовано значение $\Delta_s H°$(298.15 K) = 354 ± 5 кДж/моль.

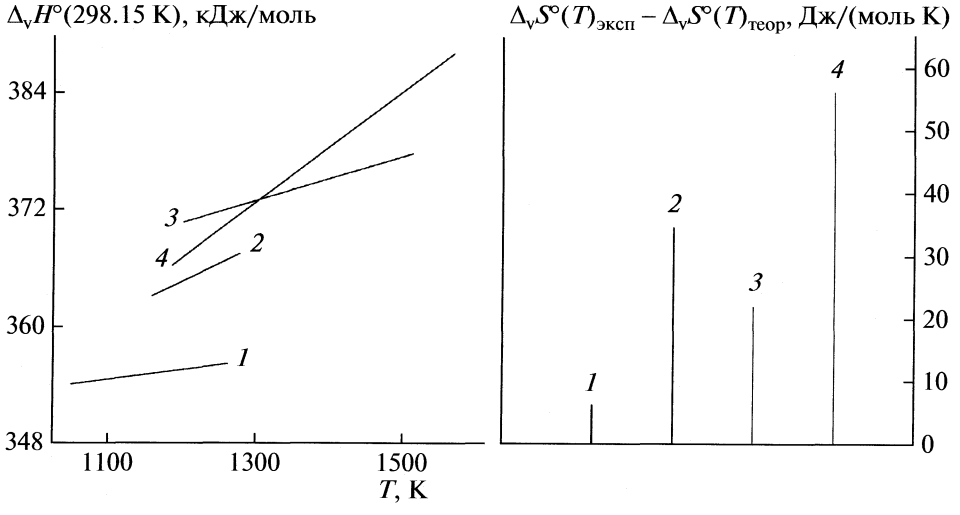


Рис. 5. Результаты анализа температурного хода величин $\Delta_v H°(EuBr_2, 298.15)$ и разности $\Delta_s S°(EuBr_2, T)_{эксп} - \Delta_s S°(EuBr_2, T)_{теор}$: *1* – наши данные, *2* – [7], *3* – [6], *4* – [5].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-97536).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gietmann C., Gigli G., Niemann U., Hilpert K.* // Electrochem. Soc. Proc. 1997. V. 97–39. P. 657.
2. *Brunetty B., Piacente V., Scardala P.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 1801.
3. *Гришин А.Е., Крючков А.С., Бутман М.Ф. и др.* // Матер. XVI Междунар. конф. по химической термодинамике в России (RCCT 2007), 1–6 июля 2007, Суздаль. Иваново: ОАО «Издательство "Иваново"», 2007. Т. I. С. 190.
4. *Meyer G.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 93.
5. *Haschke J. M., Eick H.A.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8. P. 1806.
6. *Haschke J.M.* // High Temp. Sci. 1977. V. 9. P. 77.
7. *Пелипец О.В., Шлыков С.А., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И.* // Матер. II Междунар. симп. по высокотемпературной масс-спектрометрии, 7–10 июля 2003, Плёс, Россия / Под ред. Л.С. Кудина, М.Ф. Бутмана, А.А. Смирнова. Иваново: ИГХТУ, 2003. С. 170.
8. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.* // Rap. Comm. Mass Spec. 1997. V. 11. P. 1536.
9. *Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W.* // J. Alloy Compd. 1996. V. 235. P. 176.
10. *Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A.* // J. Alloy Compd. 1994. V. 204. P. 193.
11. *Rycerz L., Gaune-Escard M.* // Z. Naturforsch. 2002. B. 57a. S. 79.
12. *Rycerz L., Gaune-Escard M.* // Ibid. 2002. B. 57a. S. 215
13. *Meyer G., Wickleder M.S.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. by K.A. Gschneidner and L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 28. Ch. 177. P. 53.
14. *Meyer G.* // Inorg. Synth. 1989. V. 25. P. 146.
15. *Mann J.B.* // Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. by K. Ogata, T. Haykawa. University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1978–1984.
17. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683.
18. *Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Пелипец О.В.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 1. С. 50.
19. *Rycerz L., Gadzuric S., Ingier-Stocka E. et al.* // J. Nucl. Mater. 2005. V. 344. P. 115.
20. *Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Кудин Л.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 227.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 641–646

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК: 66.094.373:661.993

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ CO

© 2010 г. С. Г. Хаминец*, Л. Л. Потапова*, В. З. Радкевич*, Д. И. Кочубей, Ю. Г. Егиазаров***

**Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск*
E-mail: yegiazarov@ifoch.bas-net.by
***Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*
E-mail: kochubey@catalysis.ru

Поступила в редакцию 18.03.2009 г.

Ряд платиносодержащих катализаторов на основе нетканого углеродного волокна карбопон приготовлен с использованием спиртовых растворов H_2PtCl_6. Определена каталитическая активность полученных образцов в низкотемпературном окислении монооксида углерода кислородом воздуха. Установлено влияние природы растворителя прекурсора на активность катализаторов. Лучшие результаты получены в присутствии катализатора 1.5% Pt/карбопон, приготовленного с использованием изобутилового спирта: в условиях респираторного режима (12000 $ч^{-1}$, комнатная температура) достигается 100%-ная конверсия CO.

Очистка воздуха от примесей монооксида углерода – важная экологическая проблема. Единственный эффективный способ удаления монооксида углерода из воздуха – каталитическое окисление, поэтому на протяжении многих лет проводятся многочисленные исследования, направленные на разработку активных катализаторов окисления CO. Первым низкотемпературным катализатором окисления CO, который нашел практическое применение, является гопкалит (смесь оксидов меди и марганца). Вплоть до настоящего времени подобные каталитические системы, содержащие оксиды переходных металлов, изучаются и патентуются [1–3]. Эти катализаторы дешевы и доступны, но быстро теряют свою активность в присутствии влаги.

Благородные металлы, нанесенные на термостабильные и химически инертные оксиды (Al_2O_3, SiO_2), катализируют окисление CO только при температуре выше 150°C, так как CO, прочно сорбируясь на поверхности металла при низкой температуре, препятствует адсорбции кислорода [4, 5]. Каталитические системы, представляющие собой благородный металл, нанесенный на восстанавливаемый оксид (SnO_2, MnO_2, Fe_2O_3), могут работать при низкой температуре [6–10] и более устойчивы во влажной атмосфере, чем гопкалит. Предполагается [9], что благородный металл снижает прочность связи Me–O в оксиде-подложке, т.е. катализирует восстановление и реокисление оксида. Благодаря этому генерируется активный кислород для реакции окисления CO.

Поскольку эффективность нанесенных металлических катализаторов во многом определяется физико-химическими свойствами носителя, закономерен возрастающий интерес к новым типам носителей. В частности, в последнее время исследователи уделяют много внимания углеродным материалам волокнистой структуры. Эти формы активированного угля наряду с такими полезными свойствами, как большая удельная поверхность и электропроводность, имеют малый диаметр волокна (5–10 мкм), что способствует интенсификации массообменных процессов и, как следствие, повышает активность каталитической системы.

Ранее [11, 12] нами был приготовлен и исследован в реакции окисления CO ряд нанесенных металлических катализаторов на основе нетканого углеродного волокна карбопон. Катализаторы готовили методом пропитки водными растворами солей металлов с последующим восстановлением, нанесением из гидрозолей и ионным обменом. Был сделан вывод о том, что наиболее перспективны для низкотемпературного окисления CO платиносодержащие катализаторы. Однако даже лучшие образцы, дающие 100%-ную конверсию монооксида углерода при комнатной температуре, не проявляли высокой активности в условиях респираторного режима (при высоких линейных скоростях газового потока), синтезировались по сложной многостадийной методике и содержали большие количества благородного металла.

Цель настоящего исследования – разработать способ получения эффективного катализатора, представляющего собой благородный металл, нанесенный на углеродное волокно, для низкотем-

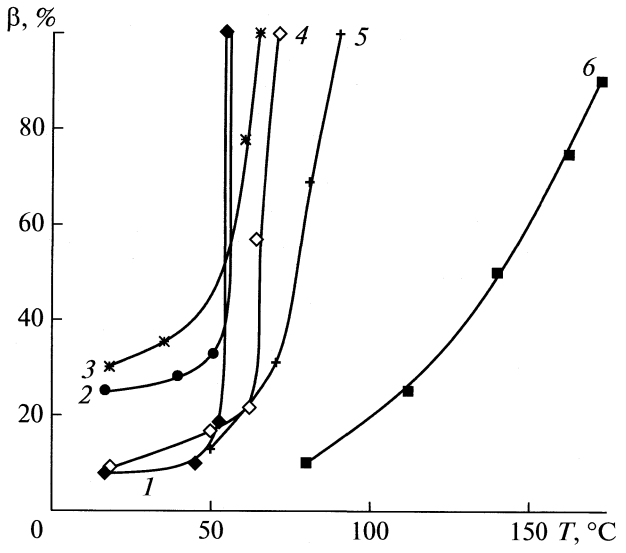


Рис. 1. Зависимости конверсии CO от температуры при $v = 3200$ ч$^{-1}$; *1–5* – образцы 0.5%Pt/карбопон, полученные из этанольного раствора H_2PtCl_6; *6* – образец 0.5%Pt/карбопон из водного раствора H_2PtCl_6. Температура восстановления: 350 (*3*), 400 (*1*), 450 (*2*, *6*), 500 (*4*), 650°C (*5*).

пературного окисления монооксида углерода, сохраняющего свою активность при высоких линейных скоростях газового потока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовали углеволокнистый материал карбопон, выпускаемый ПО "Химволокно" (г. Светлогорск, Беларусь). Адсорбционно-структурные характеристики карбопона: диаметр волокна 5–10 мкм, сорбционный объем (по воде) 0.64 см^3/г, средний диаметр пор 23 Å, удельная поверхность ($s_{уд.}$ по адсорбции азота) 780 м^2/г. Платину наносили на карбопон из спиртовых растворов платинохлористоводородной кислоты методом пропитки. В ряде экспериментов пропитке предшествовала стадия выдерживания спиртового раствора прекурсора в автоклаве при 70°C. Образцы карбопона, пропитанные спиртовым раствором H_2PtCl_6, сушили в токе воздуха при 70°C в течение 0.5 ч и восстанавливали водородом при 350–650°C.

Активность катализаторов в окислении монооксида углерода определяли в проточном реакторе в интервале объемных скоростей v подачи реакционной смеси 3200–12000 ч$^{-1}$ (0.1 об.% CO в воздухе). Исходную смесь и продукты реакции анализировали на хроматографе "Газохром". Скорость газа-носителя (воздух) 100 мл/мин. Ряд образцов подвергали ступенчатой активации: определяли активность образца, восстановленного водородом, затем проводили активационную обработку (водород – 0.5 ч, 50°C, гелий – 2 ч, 600°C), снова определяли активность, проводили следующую активационную обработку и т.д.

Образцы катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM 100 CX. Спектры EXAFS платины снимали на EXAFS-спектрометре Сибирского центра синхротронного излучения по методике на пропускание. В качестве монохроматора использовали двойной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ проводили по стандартной методике [13]. Предкраевую часть экстраполировали на область EXAFS-осцилляций полиномами Викторина. Плавную часть спектра поглощения строили в виде кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS-спектра брали точку перегиба на краю поглощения платины. Для получения функции радиального распределения атомов применяли преобразование $k^3\chi(k)$ в интервале 2.5–15.0 Å^{-1}. Погрешность определения межатомных расстояний составляла ±0.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены зависимости конверсии монооксида углерода от температуры опыта в присутствии катализаторов 0.5% Pt/карбопон, полученных из этанольного раствора H_2PtCl_6 (кривые *1–5*). Как видно, образцы, восстановленные водородом при 400–450°C (кривые *1*, *2*), обеспечивают 100%-ную конверсию CO при 55°C. Для сравнения на рисунке приведена зависимость для образца 0.5% Pt/карбопон, полученного из водного раствора H_2PtCl_6 и восстановленного при 450°C (кривая *6*). Можно видеть, что этот катализатор по активности значительно уступает образцу, полученному из спиртового раствора.

Спирт в процессе приготовления катализатора, по-видимому, выполняет две функции, что, в конечном счете, приводит к формированию активных частиц платины: 1) способствует более равномерному распределению прекурсора по объему углеродного волокна; 2) восстанавливает Pt (IV) до Pt (II) [14]. Учитывая это, логично предположить, что спирты с более длинным углеводородным радикалом как более гидрофобные вещества и более мягкие восстановители будут более предпочтительны в качестве растворителя H_2PtCl_6. Поэтому в дальнейшей работе использовались предельные спирты C_3–C_5. Поскольку восстановительная способность этих спиртов невелика, для интенсификации процесса восстановления Pt (IV) до Pt (II) спиртовые растворы H_2PtCl_6 до нанесения на углеродное волокно выдерживались в автоклаве при нагревании.

На рис. 2 представлены зависимости конверсии монооксида углерода от температуры опыта в

присутствии катализаторов 0.5% Pt/карбопон, приготовленных с использованием различных спиртов. Как видно, более высокой активностью обладают образцы, приготовленные с использованием изопропилового и изобутилового спирта (кривые *1* и *2*). Они обеспечивают полное превращение CO в условиях эксперимента при 30°C. Более низкая активность катализаторов, приготовленных с использованием этилового и изоамилового спиртов (рис. 2, кривые *3* и *4*) может быть связана, с одной стороны, с гидрофильностью этилового спирта и, с другой стороны, с низкой восстановительной способностью изоамилового спирта (с ростом длины углеводородного радикала она падает). Изобутиловый и изопропиловый спирты, по всей видимости, удачно сочетают в себе относительно высокую восстановительную способность и достаточно высокую гидрофобность.

В присутствии катализатора 1.5% Pt/карбопон, полученного с выдерживанием раствора H_2PtCl_6 в изобутиловом спирте, конверсия CO при комнатной температуре в условиях эксперимента (3200 $ч^{-1}$, 0.1 об.% CO) достигает 100%.

В ходе дальнейшей экспериментальной работы было обнаружено, что активность катализаторов, полученных из спиртовых растворов прекурсора, может быть заметно улучшена в результате их дополнительной активационной обработки водородом и гелием.

В таблице приведены результаты измерения конверсии монооксида углерода в присутствии образцов катализаторов, восстановленных водородом при 450°C и затем подвергнутых ступенчатой активационной обработке. Как видно из таблицы, каталитическая активность образца 1, содержащего 0.5% Pt на карбопоне, повышается с каждой активационной обработкой. После четвертой обработки конверсия CO достигает 100%

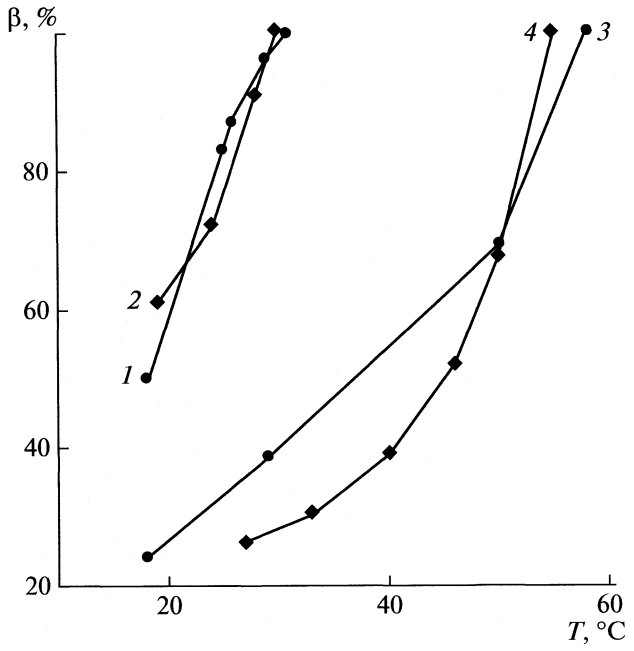


Рис. 2. Зависимости конверсии CO от температуры в присутствии катализаторов 0.5% Pt/карбопон, полученных с выдерживанием спиртового раствора H_2PtCl_6 в автоклаве при 70°C. Температура восстановления образцов 450°C, v = 3200 $ч^{-1}$; *1* – изобутиловый, *2* – изопропиловый, *3* – изоамиловый, *4* – этиловый спирты.

при объемной скорости подачи газовой смеси 6400 $ч^{-1}$. Образец 2, содержащий 1.5% Pt на карбопоне, значительно более активен. В его присутствии CO окисляется полностью при 6400 $ч^{-1}$ уже после восстановления водородом при 450°C. После двух активационных обработок этого образца 100%-ная конверсия CO достигается в условиях респираторного режима (12000 $ч^{-1}$, 0.1 об.% CO в

Результаты каталитических опытов по окислению CO со ступенчатой активацией образцов (20°C, 0.1 об. % CO в смеси с воздухом)

№ п/п	Pt, мас. %	v, $ч^{-1}$	β	β_1	β_2	β_3	β_4
1	0.5	3200	50	–	–	–	–
		6400	21	62	85	95	100
2	1.5	3200	100	–	–	–	–
		6400	100	–	–	–	–
		12000	60	87	100	60	–
3	2.5	3200	100	–	–	–	–
		6130	60	100	–	–	–
		9300	–	64	100	–	–
		12000	–	–	100	–	–

Обозначения: v – объемная скорость подачи газовой смеси; β и β_i – конверсия CO после восстановления в токе H_2 при 450°C и после активационных обработок соответственно, %.

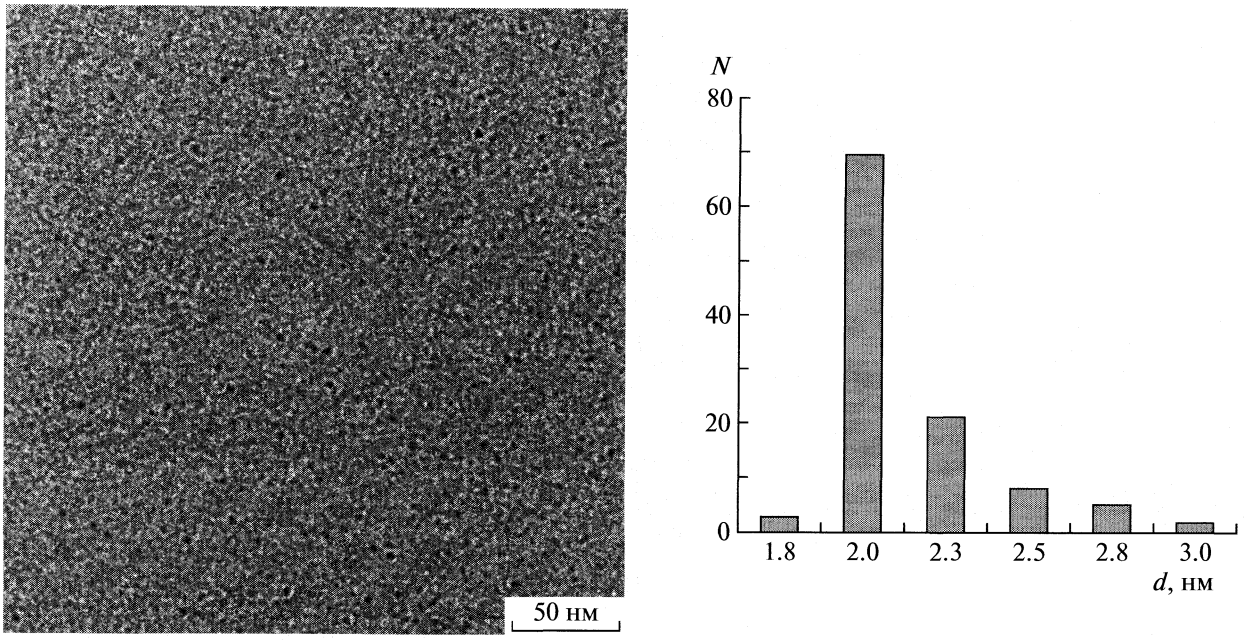


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок неактивированного образца 1.5% Pt/карбопон (температура восстановления 450°C) и гистограмма распределения частиц Pt по размерам (d); N – число частиц.

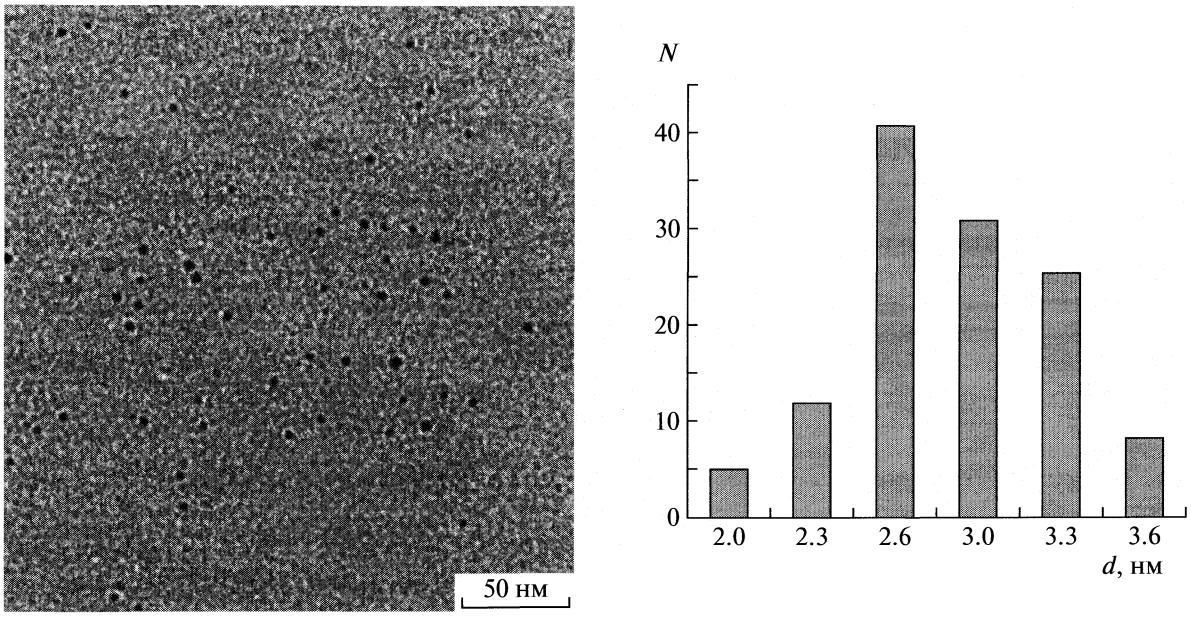


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок активированного образца 1.5% Pt/карбопон (температура восстановления 450°C, две ступени активации) и гистограмма распределения частиц Pt по размерам.

смеси с воздухом). Интересно отметить, что третья активационная обработка образца приводит к снижению каталитической активности, следовательно, существует некий оптимум свойств активного металла, который достигается после второй активации. Образец 3 (2.5% Pt на карбопоне) по активности близок к образцу 2. Из полученных результатов можно сделать заключение о нецелесообразности дальнейшего увеличения содержания платины в катализаторе.

Электронно-микроскопические снимки неактивированного и активированного образцов катализатора с 1.5% Pt, представлены на рис. 3, 4. Как видно, в неактивированном образце катализатора преобладают частицы платины размерами 2.0–2.3 нм, в то время как в активированном об-

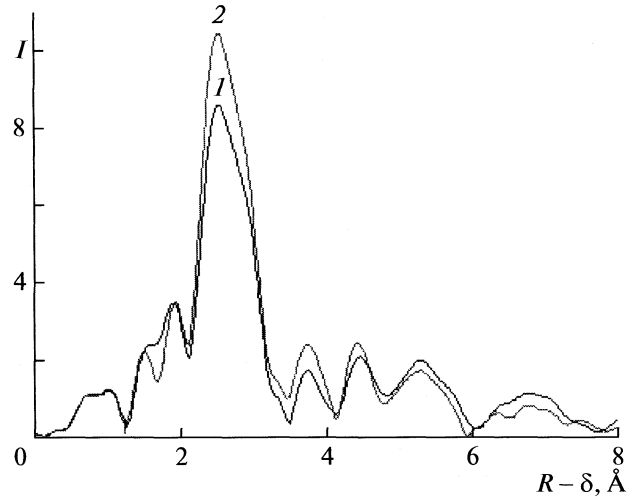


Рис. 5. Кривые РРА, полученные из спектров EXAFS, для катализатора 1.5% Pt/карбопон; *1* – образец, восстановленный в токе водорода при 450°С, *2* – тот же образец после двухступенчатой активации.

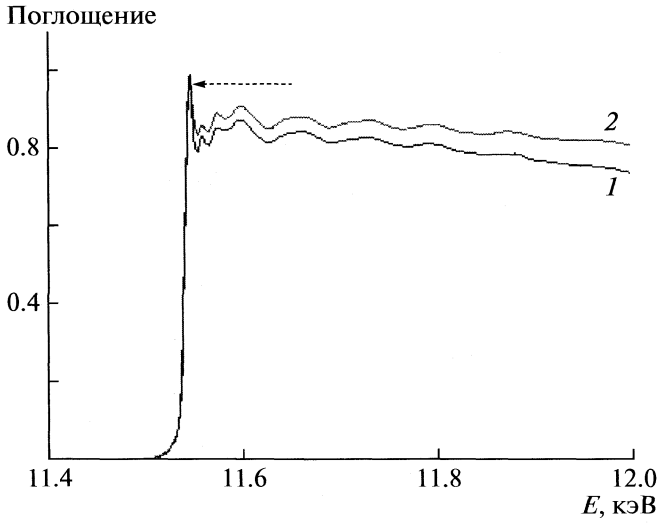


Рис. 6. EXAFS спектры катализатора 1.5% Pt/карбопон, нормализованные на максимум скачка поглощения; *1* – образец, восстановленный в токе водорода при 450°С, *2* – тот же образец после двухступенчатой активации (стрелкой показан пик на скачке поглощения).

разце средний размер частиц выше и составляет 2.6–3.3 нм.

Можно предположить, что падение активности образца с 1.5% Pt после третьей активации (таблица) связано со спеканием частиц (каждая активация – новое воздействие высокой температуры). Для выяснения характера изменений, происходящих с нанесенной платиной в процессе активации, был применен метод EXAFS. На рис. 5 показаны кривые РРА, полученные из спектров EXAFS, для катализатора 1.5% Pt/карбопон (образец 2 в таблице) после восстановления в водороде при 450°С (неактивированный образец) и последующей двухступенчатой активации (активированный образец). Согласно полученным результатам, платина как в неактивированном, так и в активированном образце находится полностью в металлическом состоянии. Кривые РРА для образцов катализатора отличаются интенсивностью пиков, что свидетельствует о различиях в размерах частиц металла. Активационная обработка приводит к некоторому укрупнению частиц, что согласуется с результатами ПЭМ.

Представляет интерес тот факт, что активированный образец имеет меньший дефицит электронной плотности по сравнению с неактивированным образцом. Об этом свидетельствуют экспериментальные спектры, нормализованные на максимум, – спектры XANES (рис. 6). На спектрах XANES видна "белая линия" – пик на скачке поглощения, соответствующий переходам на незанятые *d*-уровни платины. Этот пик меньше для активированного образца (спектр *2*). В случае крупнодисперсного металла интенсивность "белой линии" низка ввиду высокой заселенности *d*-уровней в металле.

Ранее [15] при изучении активности Pd-цеолитных катализаторов в окислении CO нами было сделано предположение о том, что усиление основности носителя приводит к "электрон-избыточности" палладия благодаря донированию электронной плотности от носителя к металлу. Следствием этого является зафиксированное экспериментально уменьшение количества адсорбированного CO. Было установлено, что отношение количеств O_2 и CO, адсорбированных на поверхности металла, коррелирует с каталитической активностью.

Сравнивая полученные в настоящей работе результаты с выводами [15], можно заметить определенную аналогию. Очевидно, активированный Pt-содержащий катализатор должен слабее сорбировать CO по сравнению с неактивированным образцом и в большей степени сорбировать кислород. Это может быть обусловлено образованием при активации поверхностной кристаллической фазы платины 1 × 1 (кубическая решетка) [16]. Эта поверхностная фаза более реакционноспособна, и на ней, помимо сорбции монооксида углерода, происходит диссоциативная адсорбция кислорода. Оказалось, что диссоциативная адсорбция O_2 активированным образцом протекает настолько интенсивно, что он дезактивируется на воздухе в отсутствие восстановителя, вероятно, вследствие внедрения кислорода в приповерхностные слои кластеров платины и преобразования поверхностной кристаллической фазы 1 × 1 в

гексагональную [17–19]. Поэтому полученный катализатор целесообразно применять в непрерывных процессах окисления монооксида углерода. Хранить его следует в инертной атмосфере.

Таким образом, разработан способ получения катализатора, представляющего собой высокодисперсную платину, нанесенную на углеродное волокно, обеспечивающего 100%-ную конверсию CO при комнатной температуре и высоких линейных скоростях газового потока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cheng Tao, Fang Zhiyong, Hu Qixiu et al.* // Catal. Com. 2007. V. 8. P. 1167.
2. *Luo Meng-Fei, Ma Jing-Meng, Lu Ji-Qing et al.* // J. Catal. 2007. V. 246. P. 52.
3. *Пат.* 2006020701 JP. A 62 B 18/2; A 62 D 3/30; A 62 D 3/38. Gas mask.
4. *Gracia F.J., Bollmann L., Wolf E.E. et al.* // J. Catal. 2003. V. 220. P. 382.
5. *Son I.H., Shamsuzzoha M., Lane A.M.* // Ibid. 2002. V. 210. P. 460.
6. *Hoflund G.B., Upchurch B.T., Schryer D.R. et al.* // Ibid. 1991. V. 129. P. 114.
7. *Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S.* // Ibid. 1989. V. 115. P. 301.
8. *Schryer D.R., Upchurch B.T., Van Norman J.D. et al.* // Ibid. 1990. V. 122. P. 193.
9. *Hoflund G.B., Epling W.S.* // Rec. Res. Devel. in Catal. 1996. V. 1. P. 31.
10. Пат. 0129406 EP. A 62 D 9/00; B 01 D 53/36; B 01 J 23/40. Breathing apparatus.
11. *Егиазаров Ю.Г., Радкевич В.З., Хаминец С.Г. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 3. С. 62.
12. *Хаминец С.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Егиазаров Ю.Г.* // Журн. прикл. химии. В печати.
13. *Кочубей Д.И.* EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992, 144 с.
14. *Mizukoshi Y., Takagi E., Okuno H. et al.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2001. V. 8. № 1. P. 1.
15. *Радкевич В.З., Ивко А.А., Егиазаров Ю.Г.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 574.
16. *Imbihl R., Cox M.P., Ertl G. et al.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 4. P. 1578.
17. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981, 286 с.
18. *Von Oertzen A., Mikhailov A., Rotermund H.-H., Ertl G.* // Surf. Sci. 1996. V. 350. P. 259.
19. *McMillan N., Lele T., Snively C., Lauterbach J.* // Catalysis Today. 2005. V. 105. P. 244.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 647–654

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК (543.544.25+519.242.5)

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al В КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

© 2010 г. Л. А. Аркатова

Томский государственный университет

E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2009 г.

В процессе углекислотного риформинга метана исследованы каталитические системы на основе интерметаллида Ni_3Al с варьированием содержания никеля и алюминия. Катализаторы получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Методом рентгенофазового анализа изучен фазовый состав полученных каталитических систем. Показано, что каталитическая активность образцов возрастает с увеличением содержания никеля в системе. Методами растровой электронной микроскопии, элементного анализа, дифференциального термического анализа показано, что данные каталитические системы претерпевают структурные изменения, подвергаются незначительному зауглероживанию, не влекущему за собой потерю каталитической активности во времени.

При переработке природного газа первой стадией является получение синтез-газа, из которого в дальнейшем получают различные химические продукты. В России для получения синтез-газа реализован только метод паровой конверсии метана, где в качестве окислителя используется вода. Однако метод имеет свои недостатки – высокая стоимость перегретого водяного пара, образование значительных избыточных количеств CO_2, получаемый синтез-газ удобен для синтеза аммиака, но неудобен для синтеза метанола, уксусной кислоты и углеводородов по методу Фишера–Тропша [1, 2].

Один из наиболее привлекательных способов переработки природного газа – углекислотная конверсия метана (УКМ) [3, 4], включающая протекание следующей реакции:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2,\ \Delta H^\circ_{298} = 247\ \text{кДж/моль}. \quad (1)$$

Здесь следует подчеркнуть, что состав образующегося синтез-газа соответствует мольному соотношению компонентов $CO:H_2 = 1:1$, весьма благоприятному для синтеза диметилового эфира как альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания.

В данной работе представлены результаты по разработке катализаторов первой стадии двухстадийного процесса конверсии природного газа в диметиловый эфир, а именно – стадии УКМ в синтез-газ.

Для процесса УКМ можно использовать катализаторы, аналогичные катализаторам реакции паровой конверсии вследствие близости механизмов их протекания [1, 2]. Активными катализаторами являются системы на основе никеля и благородных металлов. Никель является наиболее подходящим активным компонентом для промышленной реализации процесса, что связано с его высокой активностью и относительно низкой стоимостью. Главная проблема для промышленной реализации данной реакции – большая вероятность образования кокса на поверхности катализатора в термодинамически благоприятных для этого условиях углекислотной конверсии метана, что способствует дезактивации контакта.

При использовании одновременно в составе катализатора нескольких металлов можно в широких пределах регулировать каталитические свойства [5, 6]. Более того, сочетание нескольких активных компонентов в катализаторе может способствовать увеличению его стабильности и повышению устойчивости к отравлению и закоксовыванию [6]. Интерметаллид Ni_3Al зарекомендовал себя как весьма перспективный материал, обладающий высокой термостабильностью, теплопроводностью, устойчивостью в агрессивных средах и проявляющий каталитические свойства в процессе углекислотного риформинга метана, как было нами ранее показано в работах [7, 8].

Цель данной работы – выявить оптимальное содержание никеля в интерметаллидах системы Ni–Al, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), для обеспечения высокой активности и стабильности работы данного контакта в условиях окис-

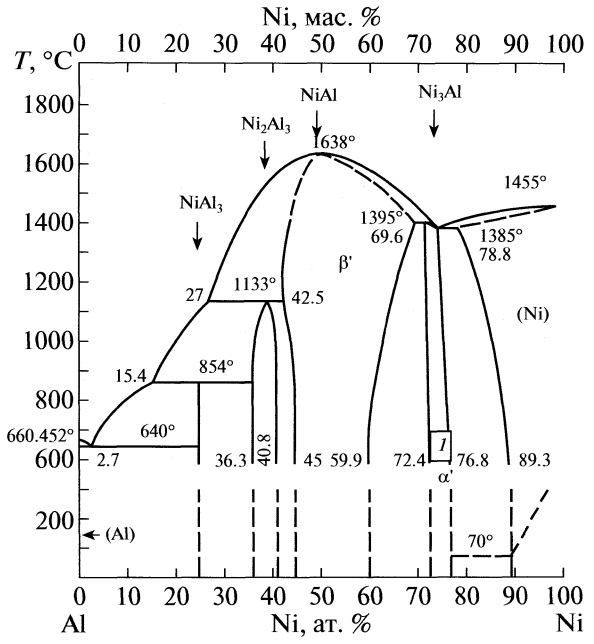


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы никель–алюминий [10].

лительно-восстановительной среды процесса углекислотной конверсии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов осуществлен из смесей предварительно просушенных в вакууме при 100°C в течение 4 ч порошков никеля (ПНЭ-1), алюминия (АСД-4). Смеси отвечающего интерметаллическим соединениям состава приготовлены методом сухого перемешивания. Далее путем двустороннего прессования порошков были подготовлены заготовки цилиндрической формы для получения оптимальной плотности, влияющей на протекание процесса СВС [9]. Рассчитанная пористость составляла 37%, что лежит в области оптимальной пористости для базового компонента Ni_3Al, диапазон которой 20–40%.

Непосредственно синтез катализаторов проводился в бомбе постоянного давления объемом 3 л. Атмосфера – аргоновая. Система Ni_3Al характеризуется высоким значением теплоты образования интерметаллида [9], поэтому высокотемпературный синтез осуществлялся без предварительного нагрева в печи, а тепловой импульс был подведен к торцевой части прессованной заготовки с помощью вольфрамовой спирали. При этом в поверхностном слое возбуждалась химическая реакция, которая самопроизвольно распространялась в виде волны горения, бегущей вдоль оси заготовки, оставляя за собой остывающий продукт. Полученный в виде штабика образец подвергался дроблению и просеиванию. Для каталитических исследований отбиралась фракция с размером частиц в пределах 1000–600 мкм для каждой из полученных систем.

Фазовый состав образцов до и после каталитических испытаний был определен методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 с излучением CuK_α, $\lambda = 0.154187$ нм. База данных: PCPDFWIN and POWDER CELL 2.4.

С использованием проточно-каталитической установки исследована активность и стабильность работы синтезированных катализаторов в процессе УКМ. Реактор – трубчатый кварцевый с внутренним диаметром 5 мм. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществлялся хроматографически на приборе "Хромос ГХ 1000.1". В схеме анализа использованы металлические спиральные насадочные колонки с "Carbosieve S II" для определения CH_4, C_2H_6, CO_2, C_2H_4, C_3H_8, C_3H_6, H_2O, N_2, H_2, CO. Условия хроматографирования: скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин, колонка стальная длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, время анализа – 20 мин при программированном нагреве от 40 до 225°C. Для расчета концентраций газообразных продуктов реакции использован метод абсолютной градуировки.

Электронно-микроскопические исследования каталитических систем проводились на растровом электронном микроскопе VEGAII LMU (Чехия) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, интегрированного с VEGAII LMU, Oxford INCA Energy 350.

Дифференциальный термический анализ проведен на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 (Германия), сочетающем одновременно термогравиметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию (ДТА/ДСК). Прибор интегрирован с масс-спектрометром QMS 403 (Германия). Диапазон температур окислительной обработки катализаторов 25–1100°C со скоростью нагрева 10 К/мин в потоке воздуха.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно фазовой диаграмме, приведенной на рис. 1, система Ni–Al характеризуется возможным образованием целого ряда химических соединений между никелем и алюминием, в частности NiAl, Ni_2Al_3, $NiAl_3$, Ni_3Al [10].

В работах [7, 8] нами было показано, что среди указанных соединений максимальную каталитическую активность в процессе УКМ проявила единственная система на основе Ni_3Al, содержащая в своем составе малые количества фазы металлического никеля, причем конверсии метана и углекислого газа достигали значений 86–95% при температурах 800–950°C. А система, содержащая только одну фазу Ni_3Al, оказалась малоактивной. Вполне логичным кажется предположение о том,

Таблица 1. Каталитические данные, полученные в процессе УКМ на катализаторах на основе Ni_3Al с различным содержанием никеля (в скобках указано содержание алюминия, мас. %)

Катализатор	Конверсия CH_4, %			Конверсия CO_2, %			Выход H_2, %			Выход CO, %			H_2/CO		
	800°C	900°C	950°C	800°C	900°C	950°C	800°C	900°C	950°C	800°C	900°C	950°C	800°C	900°C	950°C
Ni_3Al (7.5 Al)	59	76	93	72	88	96	21	23	27	23	27	36	0.91	0.88	0.75
Ni_3Al (10 Al)	52	70	89	67	81	93	19	20	22	23	28	32	0.83	0.71	0.69
Ni_3Al (13.4 Al)	51	69	82	64	78	91	19	21	21	21	29	33	0.90	0.72	0.64

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа для каталитических систем на основе интерметаллида Ni_3Al

№	Система	Ni_3Al			Al–Ni			AlO			C (графит)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Ni_3Al (7.5 Al) – I	25	3.577	45	60	3.539	42	–	–	–	–	–	–
2	Ni_3Al (7.5 Al) – II	16	3.578	20	80	3.522	19	–	–	–	4	$a = 2.370$ $c = 6.701$	30
3	Ni_3Al (10 Al) – I	92	3.556	17	8	3.538	–	–	–	–	–	–	–
4	Ni_3Al (10 Al) – II	35	3.574	16	53	3.537	17	9	5.769	40	3	$a = 2.448$ $c = 6.763$	25
5	Ni_3Al (13.4 Al) – I	100	3.565	15	–	–	–	–	–	–	–	–	–
6	Ni_3Al (13.4 Al) – II	94	3.566	16	–	–	–	4	5.770	20	2	$a = 2.570$ $c = 6.690$	23

Обозначения. В столбцах цифрами указаны следующие характеристики: 1 – количество фазы, об. %, 2 – параметр решетки, нм; 3 – размер ОКР, нм. Системы: I – исходная, II – после катализа.

что каталитически активными центрами являются именно кластеры металлического никеля. Как видно из фазовой диаграммы (рис. 1), область гомогенности интерметаллида Ni_3Al имеет относительно широкий диапазон содержаний компонентов, т.е. для образования интерметаллида можно варьировать соотношение масс исходных компонентов в пределах поля *1* фазовой диаграммы, однако в данном случае, учитывая неравновесность процесса СВС, в готовом продукте может выделяться различное количество фазы металлического никеля. Поэтому в данной работе синтезированы три катализатора на основе Ni_3Al, отличающиеся друг от друга содержанием никеля и соответственно алюминия. Для простоты и удобства катализаторы обозначены как $Ni_3Al(x\text{Al})$, где x – содержание алюминия (в мас. %) на момент приготовления, т.е. непосредственно перед СВС.

В табл. 1 представлена репрезентативная выборка, показывающая изменение конверсий исходных компонентов и выходов целевых продуктов, а также мольных соотношений H_2/CO в зависимости от температуры. Очевидно, что при повышении температуры для всех катализаторов наблюдается сильное увеличение конверсий как метана, так и диоксида углерода, причем самую высокую каталитическую активность проявила система с малым содержанием алюминия (высоким содержанием никеля) – Ni_3Al (7.5Al), где конверсии CH_4 и CO_2 достигают 93 и 96% соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и для выходов целевых продуктов. Синтез-газ, получаемый в данном процессе, несколько отличается от "стехиометрического", получаемого согласно уравнению (1): доля монооксида углерода немного больше, чем водорода. Это делает синтез-газ пригодным не только для синтеза диметилового эфира, но и метилметакрилата и уксусной кислоты. С повышением температуры мольное соотношение H_2/CO плавно уменьшается во всем интервале исследованных температур, что может быть объяснено протеканием побочной реакции:

$$H_2 + CO_2 = CO + H_2O,\ \Delta H^\circ_{298} = 41\ \text{кДж/моль}. \quad (2)$$

Итак, наибольшую активность в углекислотной конверсии CH_4 проявила система Ni–Al с избыточным содержанием никеля относительно состава Ni_3Al, т.е. Ni_3Al(7.5Al).

Согласно данным РФА, представленным в табл. 2, в исходных образцах катализаторов с различным содержанием исходных компонентов наблюдается увеличение относительного содержания фазы Ni_3Al по мере уменьшения содержания никеля в исходной смеси компонентов, и в образце № 5 (Ni_3Al(13.4Al)) присутствует только данная фаза. Следовательно, с увеличением содержания никеля в исходной смеси компонентов в ходе син-

теза СВС происходит выделение твердого раствора Al в Ni (далее обозначен как Al–Ni), о чем свидетельствует увеличение параметра решетки данной фазы 3.539 нм (для образца Al(7.5Al))) по сравнению с идеальным параметром решетки никеля, равным 3.526 нм), что не противоречит приведенной выше фазовой диаграмме, и, в частности, для образца № 1 (исходный Al (7.5Al)) доля твердого раствора Al–Ni достигает значительной величины (60 об. %) по сравнению с полученной в образце № 3 (8%), в то время как доля фазы Al в данных образцах составляет 25 и 92%, соответственно. Кроме того, некоторое различие исходных образцов наблюдается и в наличии фазы NiAl для образца № 1 (содержание фазы составляет 15 об. % с размером ОКР 37 нм, что не указано в табл. 2). Причем с увеличением содержания никеля размеры ОКР как для фазы Ni_3Al, так и для Ni_3Al–Ni также закономерно возрастают, что играет важную роль как в основном процессе, так и в побочном углеотложении.

После каталитических испытаний в процессе УКМ в диапазоне 600–950°C при скорости потока $CH_4 + CO_2 +$ He (20:20:60 об. %), равной 100 мл/мин, мольном соотношении $CH_4 + CO_2$, равном 1:1 и времени работы 24 ч фазовый состав катализаторов изменился следующим образом: в образце № 2 содержание фазы Ni_3Al уменьшилось в 1.56 раза, образце № 4 – в 2.63 раза, а в образце № 6 – в 1.06 раза. Это означает, что происходит разрушение фазы Ni_3Al с преобразованием ее преимущественно в твердый раствор на основе никеля, т.е. Ni_3Al–Ni, так как наблюдается одновременное увеличение количества Ni_3Al–Ni (например, для образца №2 – содержание увеличивается в 1.33 раза, в образце № 4 – в 6.63 раза по сравнению с исходными катализаторами). Кроме того, в образцах с относительно невысоким содержанием никеля (№№ 4, 6) наблюдается образование нестехиометрической фазы AlO, что предполагает частичное окисление алюминия (видимо, в момент разрушения фазы Ni_3Al) в условиях окислительно-восстановительной среды процесса УКМ.

Особенностью всех отработавших в процессе углекислотной конверсии метана катализаторов является наличие некоторого количества фазы графита, что свидетельствует о частичном зауглероживании контактов в ходе процесса, причем наблюдается закономерное увеличение количества графита с ростом содержания никеля в системе. Причиной тому, наиболее вероятно, служит образование больших кристаллов никеля Ni^0 в составе твердого раствора, на которых идет разложение метана до углерода согласно реакциям:

$$CH_4 = C + 2H_2,\ \Delta H^\circ_{298} = 75\ \text{кДж/моль}, \quad (3)$$

$$2CO = C + CO_2,\ \Delta H^\circ_{298} = -172\ \text{кДж/моль}. \quad (4)$$

Согласно РФА, с увеличением содержания никеля размер кристаллитов Ni в твердом растворе тоже возрастает от 17 до 42 нм, что и ведет к более сильному углеотложению. Это согласуется с данными, например [11], о том, что процесс дезактивации вследствие коксоотложения наблюдается именно на крупных кристаллах никеля. В частности, на катализаторах 10%Ni/Al_2O_3, приготовленных методом импрегнирования, наблюдается образование достаточно больших кластеров никеля (более 100 нм), и катализаторы в значительной степени зауглероживаются. В противоположность этому, на катализаторе 10%Ni/Al_2O_3, приготовленным золь–гель-методом с использованием органической соли алюминия [11], образуются дисперсные частицы с очень малыми размерами Ni, составляющими 2.9–3.2 нм, и сажеобразование практически отсутствует. В принципе, для борьбы с этим явлением применяются разные приемы. Так, в процессе SPARG, разработанном фирмой "Topsoe" [1], углеотложение на никеле подавляется путем пассивации серой. Считают, что сера препятствует образованию больших ансамблей углерода и таким образом ингибирует процесс углеотложения сильнее, чем реакцию (1). Однако для исследованного в данной работе процесса присутствие серы нежелательно из-за возможного отравления катализатора.

В данной работе подчеркивается принципиальная роль в процессе конверсии метана в синтез-газ природы носителя. Носителем или матрицей здесь служит не оксид металла, а сам интерметаллид Ni_3Al, в структуре которого присутствуют кластеры металлического никеля, являющиеся центрами активации молекул метана и углекислого газа.

Применение метода растровой электронной микроскопии и параллельно проведенного элементного анализа позволило однозначно подтвердить частичное зауглероживание катализаторов, установить морфологические особенности исходных и отработанных в ходе УКМ катализаторов, а также топографические характеристики отложившихся продуктов уплотнения. На рис. 2а, в, д представлены структуры исходных катализаторов на основе Ni_3Al с различным содержанием никеля. Поверхность представляет собой типичный скол сплава, относительно гладкий с незначительными шероховатостями, имеющий протяженные расщелины со средней шириной 0.5–1 мкм, практически не имеет пор. Отдельные фрагменты образуют слабовыраженные "ступеньки" высотой 0.5–2 мкм и протяженностью 1–3 мкм каждая.

Кроме того, согласно данным элементного анализа, большая часть поверхности представлена никелем. Причем данный анализ, осуществленный из разных мест статистически подтвердил, что по мере увеличения содержания никеля в исходных смесях компонентов на поверхности также фиксируется большее содержание данного элемента. Если судить по средним значениям концентрации поверхностного никеля, то можно

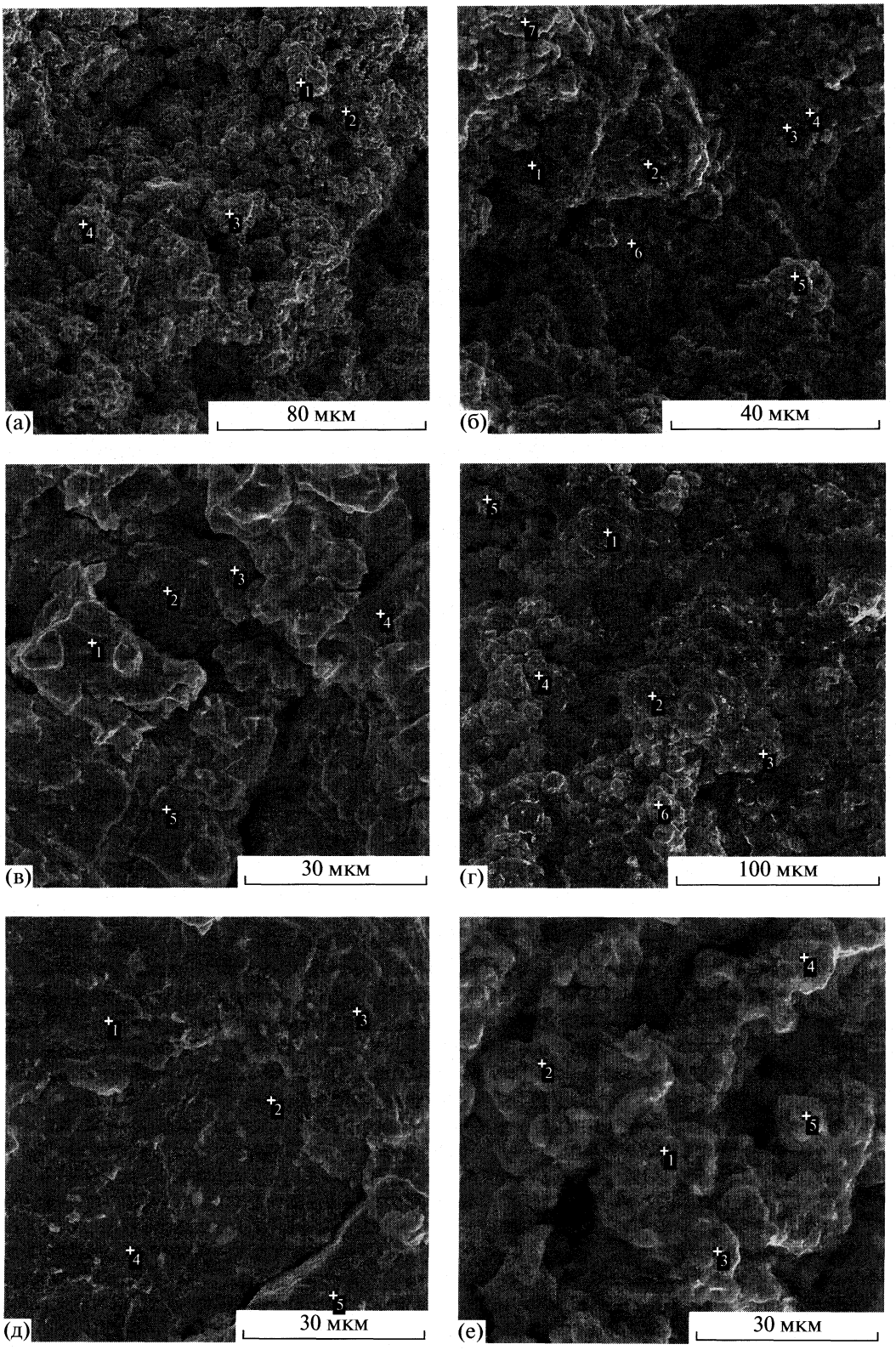


Рис. 2. Морфологические изменения катализаторов: а, б – Ni_3Al (7.5Al); в, г – Ni_3Al (10Al); д, е – Ni_3Al (13.4Al); а, в, д – исходные катализаторы; б, г, е – отработанные в ходе процесса УКМ в условиях: 800–950°C, мольное соотношение CH_4:CO_2 = 1:1, объемная скорость подачи сырья CO_2 + CH_4 + He (20:20:60 об. %) 1100 $см^3$/мин.

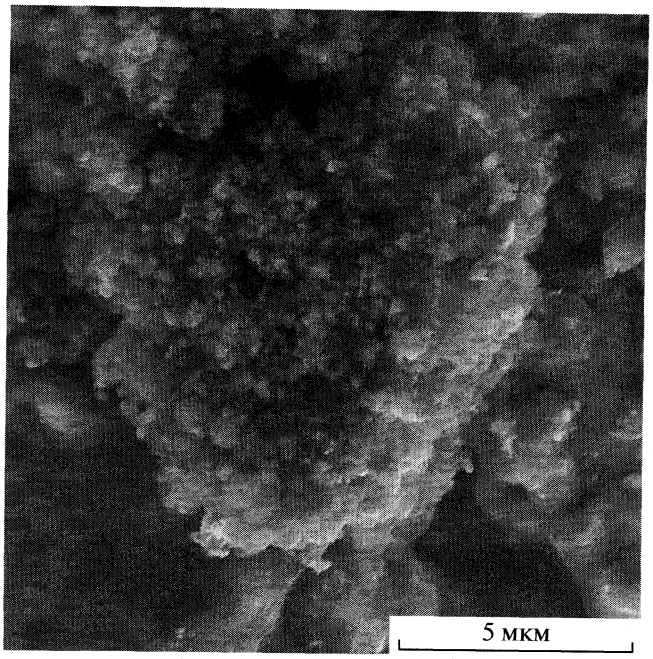


Рис. 3. Морфологическая структура продуктов углеотложения, образованных в процессе УКМ на катализаторе $Ni_3Al(7.5Al)$ в условиях: 800–950°C, мольное соотношение CH_4:CO_2 = 1:1, объемная скорость подачи сырья CO_2 + CH_4 + He (20:20:60 об.%) 100 $см^3$/мин.

выявить ряд: 91.69% (для $Ni_3Al(13.4Al)$) < 95.57% (для $Ni_3Al(10Al)$) < 96.13% (для $Ni_3Al(7.5Al)$), и, в свою очередь, в обратном порядке изменяется концентрация поверхностного алюминия. Присутствие малых количеств таких элементов как углерод и кислород объясняется сорбцией углекислого газа из воздуха.

В условиях процесса конверсии метана при высоких температурах, а также жесткой окислительно-восстановительной среды, структура катализаторов претерпевает существенные изменения (рис. 2 б, г, е). Видно, что по мере увеличения содержания никеля в системе происходит более сильное "зачехление" катализатора новыми структурами, не наблюдавшимися ранее на исходных катализаторах. Так, на рис. 2е наблюдается слабо заметное экранирование поверхности катализатора углеродной пленкой, в то время как на рис. 2г, и особенно на рис. 2б отчетливо фиксируются "глобулярные скопления" с диаметром 0.1–0.8 мкм, характерные именно для углеродных отложений на массивном никелевом катализаторе. Точечный элементный анализ показал, что в отдельных местах поверхности углерод фиксируется в очень больших количествах, и при направлении электронного пучка непосредственно на глобулярные новообразования (например, точки *1*, *2*, *3* на рис. 2 б,г,е) фиксируется количество углерода ≥70%. В состав продуктов коксоотложения также входит малое количество кислорода, т.е. образующиеся продукты уплотнения содержат гетероатомы, что, в принципе, согласуется с литературными данными, в частности [12]. В местах поверхности, где не наблюдается каких-либо новообразований (точки *5*, *7* рис. 2б) элементный состав показывает значительное содержание никеля, алюминия, незначительное количество кислорода и совсем малое количество углерода (последние могут быть продуктами обычной сорбции углекислого газа из воздуха, как было и в исходных образцах).

Таким образом, на некоторых отдельных фрагментах поверхности катализатора образуются углеродистые отложения, в то время как основная часть поверхности катализатора свободна от них. При более детальном рассмотрении можно отчетливо наблюдать глобулярное строение (рис. 3) образовавшихся продуктов зауглероживания. Такого рода углеродистые отложения представляют собой сажу как совокупность субмикроскопических частиц сферической формы, объединенных в цепочки, образования типа узоров и сетки, ксерогелевые структуры [12]. Отдельные частицы сажи слагаются из пакетов параллельно расположенных графитовых сеток, в которых может полностью отсутствовать ориентация слоев относительно общей нормали. Параметр решетки по оси *a* в пакетах такой же, как и у графита. Однако параметр по оси *c* у сажи значительно больше, чем у графита, и находится в пределах 6.7–7.1 Å, что в данной работе подтверждается данными РФА (табл. 2). Это объясняется тем, что в пакете беспорядочно наложенных друг на друга графитовых сеток не достигается минимального значения энергии. Таким образом, сажа обладает двумерным периодом идентичности в слое, но у нее не сложилась такая идентичность в трех направлениях.

На рис. 3 отчетливо видно, что размер частиц сажи колеблется приблизительно в пределах 50–700 нм, т.е. часть из них имеет относительно крупные размеры. А пакеты графитовых сеток в относительно крупных сажевых частицах расположены по сферическим поверхностям с радиальной ориентацией нормалей к их базовым плоскостям [12]. Периферийные атомы сеток в пакетах, из которых состоят сажевые частицы, валентно ненасыщенны. Поэтому поверхность сажевых частиц может быть насыщена кислородом, легкими углеводородами и др., что подтверждается данными элементного анализа. В этих частицах рост слоев может начаться только после прогрева при такой температуре, при которой водород может быть удален. Однако, если активные группы на концах графитовых слоев связаны, например, водородом, то он эффективно препятствует росту слоев. Поэтому вопрос регенерации катализаторов требует дополнительных исследований. Наиболее вероятно, что коксоотложение в данном случае

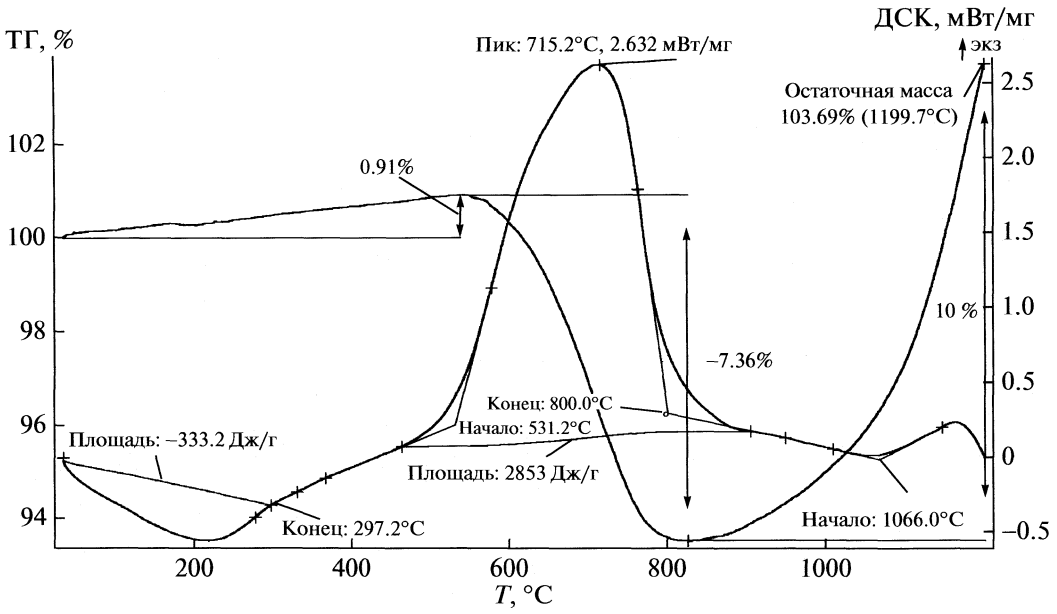


Рис. 4. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа для катализатора Ni_3Al (7.5Al), отработанного в условиях углекислотной конверсии метана (каталитические условия те же).

реализуется по механизму карбидного цикла, позволяющему объяснить все закономерности и особенности образования углеродных отложений на металлах подгруппы железа [12, 13].

Указанные выше изменения морфологии, а также данные РФА, подтверждающие наличие фазы графита, могут служить доказательством частичной блокировки поверхности данных катализаторов вследствие образования продуктов уплотнения, что, в принципе, может привести к потере их каталитической активности. Однако при проведении процесса УКМ в течение 40 ч было показано, что не наблюдается падения каталитической активности. Более того, происходит разработка катализаторов во времени, и наблюдается слабовыраженное увеличение конверсии метана и углекислого газа, а также и выходов монооксида углерода и водорода. Особенностью в данном случае является только то, что с увеличением времени работы катализаторов мольное соотношение H_2/CO падает, что предполагает протекание реакции (2) и реакции, обратной (4). В целом, не выявлено конкретной зависимости между процессом зауглероживания поверхности в ходе каталитической реакции и степенью дезактивации катализатора.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии всех вышеуказанных образцов катализаторов, отработанных в процессе УКМ в течение 24 ч, можно утверждать, что выгорание углеродистых отложений в воздушной среде на всех образцах характеризуется единственным отчетливо выраженным экзопиком с температурой максимума, лежащей в диапазоне 670–715°C. При увеличении содержания никеля в системе происходит слабое смещение экзоэффекта в более высокотемпературную область, и, что более важно, фиксируется увеличение количества выгоревших продуктов зауглероживания. Показательны здесь данные рис. 4, на котором представлены кривые ДСК-ТГ для наиболее зауглероженного образца Ni_3Al(7.5Al). Видно, что на первоначальном этапе обработки катализатора в воздушной среде при программированном нагреве со скоростью 10 К/мин наблюдается едва заметное увеличение массы катализатора, видимо, за счет частичного окисления поверхности кислородом, затем при 200°C наблюдается некоторая задержка в увеличении массы, сопровождающаяся слабовыраженным эндоэффектом, обусловленным десорбцией воды и углекислого газа (подтверждено масс-спектрометрически), адсорбировавшихся из воздуха. Далее в области 530–800°C происходит выгорание углеродистых отложений (с температурой максимума 715°C), одновременно сопровождающееся потерей массы в 7.36%, что и соответствует содержанию продуктов углеотложения. Следует отметить, что на данном этапе в масс-спектрах наблюдается резкое увеличение концентрации углекислого газа и воды, что подтверждает факт сгорания именно углеродистых отложений. При температуре выше 820°C на кривой ТГ фиксируется значительный прирост массы, соответствующий окислению никеля до оксидов.

Итак, данные, полученные методом ДСК-ТГ, подтвердили факт зауглероживания катализаторов, причем процесс закоксования протекает в

одной форме (что также доказано методом РЕМ), поскольку отсутствуют какие-либо изломы или дополнительные пики выгорания. Для регенерации катализатора в окислительной среде воздуха требуются достаточно высокие температуры (~800–850°C).

Таким образом, из серии полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллидов на основе Ni_3Al с различным содержанием никеля и алюминия максимальную каталитическую активность проявила система со сверхстехиометричным относительно состава Ni_3Al содержанием никеля, т.е. система, обозначенная как Ni_3Al (7.5 Al), представляющая из себя матрицу – собственно интерметаллид Ni_3Al и твердый раствор Al в Ni. Другими словами, – это малого размера (17–42 нм) кластеры никеля, распределенные в решетке интерметаллида Ni_3Al, который придает катализатору высокую теплопроводность, исключающую локальные перегревы по слою, а также механическую прочность, термостабильность и до некоторой степени резистентность к углеотложению. В целом, данная система перспективна с точки зрения разработки эффективного катализатора для процесса переработки природного газа в синтез-газ.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН Ю.С. Найбороденко, Н.Г. Касацкому, Н.Н. Голобокову за помощь в синтезе катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
2. *Крылов О.В.* // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 1. С. 19.
3. *Bradford M.C.J. and Vannice M.A.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1999. V. 41. № 1. P. 1.
4. *Juan-Juan J., Roman-Martinez M.C., Illan-Gomes M.J.* // Appl. Cat. A: General. 2009. V. 355. P. 27.
5. *Лапидус А.Л., Цапкина М.В., Крылова А.Ю. и др.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 635.
6. *Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 340 с.
7. *Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1403.
8. *Galaktionova L.V., Arkatova L.A., Kharlamova T.S. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. № 10. P. 1718.
9. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: ТГУ, 1989. 210 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 2 т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 991 с. 11.
11. *Попова Н.М., Досумов К.* Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы, 2007. 203 с.
12. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 205 с.
13. *Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 407.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 655–660

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.4:547.759:546.173

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРИТА ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ОКТАСУЛЬФОФЕНИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА КОБАЛЬТА

© 2010 г. Е. А. Власова, С. В. Макаров, М. Н. Малинкина

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: makarov@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.05.2009 г.

Показано, что октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта является эффективным катализатором восстановления нитрита диоксидом тиомочевины. Установлено, что промежуточным продуктом восстановления нитрита является оксид азота (II), конечным – аммиак. Определены кинетические и активационные параметры стадий каталитического процесса.

Химия и биохимия нитрита переживает в последние годы бурный расцвет. Показано, что нитрит является важнейшим резервуаром оксида азота (II), "буфером гипоксии", эффективным средством лечения ряда серьезных заболеваний, в частности, цистического фиброза [1–4].

Химия нитрита интересна тем, что, в зависимости от типа катализатора, возможно не только значительное изменение кинетических характеристик реакций с участием нитрита, но и состава продуктов реакции. Катализаторами процессов восстановления нитрита в природе являются ферменты – нитрит-редуктазы [5–7].

В [8, 9] изучены кинетика и механизм восстановления нитрита дитионитом и сульфоксилатом (предшественником сульфоксилата в растворах является диоксид тиомочевины $(NH_2)_2CSO_2$, ДОТМ)) в присутствии тетрасульфофталоцианинов железа и кобальта в водных растворах. Показано, что на состав продуктов восстановления нитрита существенно влияет природа восстановителя, а также металла в комплексе с тетрасульфофталоцианином.

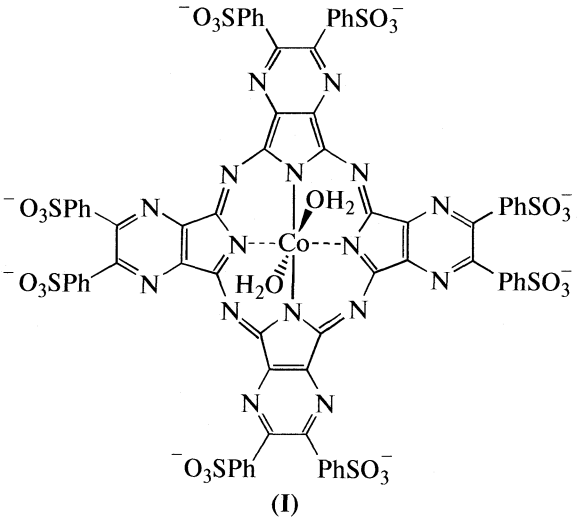
Благодаря высокой стабильности и каталитической активности металлофталоцианины активно исследуются в последние годы [9–11]. Однако их аналоги, тетрапиразинопорфиразины, изучены в значительно меньшей степени. Показано, в частности, что они могут использоваться в качестве фото-сенсибилизаторов в терапии рака, при получении высокопроводящих пленок [12, 13].

Проведенные ранее исследования выявили высокую каталитическую активность комплекса кобальта с октасульфофенилтетрапиразинопорфиразином – лигандом, обладающим ярко выраженными электроноакцепторными свойствами – в процессах окисления N,N'-диметилтиомочевины, тиомочевины, диэтиламина, цистеина кислородом воздуха [14, 15]. Установлено, что данный комплекс эффективно катализирует реакцию в нейтральных и слабокислых средах и неактивен в сильно щелочных средах.

В настоящей работе изучена каталитическая активность октасульфофенилтетрапиразинопорфиразина кобальта ($[Co^{II}\{PyzPz(PhSO_3)_8\}(H_2O)_2]^{8-}$) в реакции восстановления нитрита диоксидом тиомочевины. Полученные данные сопоставлены с результатами восстановления нитрита дитионитом в присутствии тетрасульфофталоцианина кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта (**I**) получен и



(I)

очищен по методикам [14].

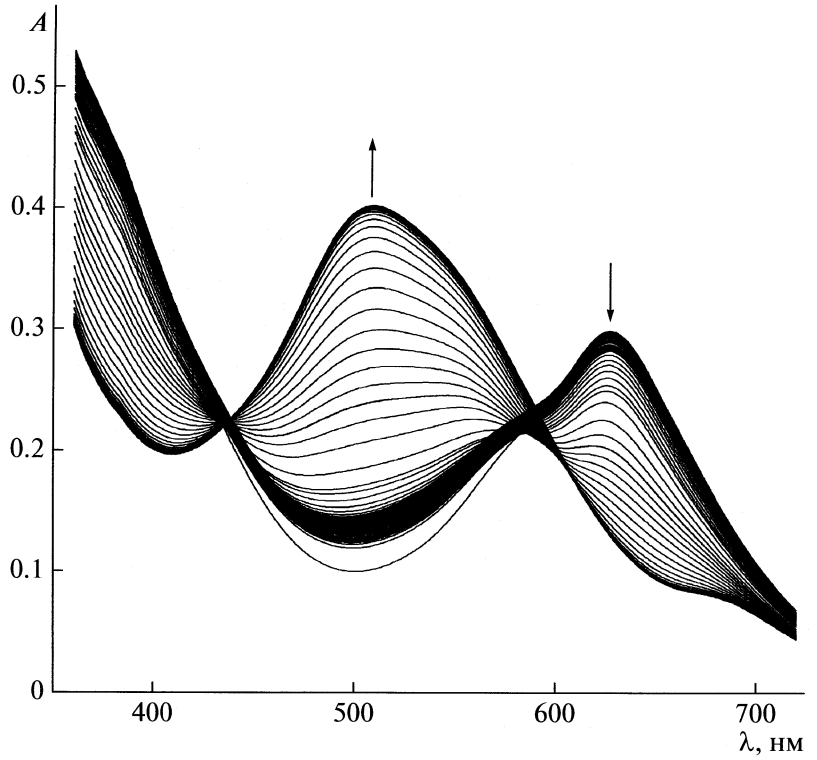


Рис. 1. Спектральные изменения, сопровождающие процесс восстановления комплекса **I** диоксидом тиомочевины в анаэробных условиях. Экспериментальные условия: pH 8.3, 25°C, [**I**] – 2×10^{-5} моль/л, [ДОТМ] – 2×10^{-3} моль/л. Аргон продували в течение 15 мин.

Нитрит натрия, диоксид тиомочевины (ДОТМ, Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Для определения продуктов восстановления нитрита методом ЯМР ^{15}N использовали $Na^{15}NO_2$ (95% ^{15}N). Кинетические эксперименты проводили на термостатируемом (±0.1°C) приборе Hi-Tech SF-3L low-temperature stopped-flow в анаэробных условиях (предварительно через растворы в течение 15 мин пропускали аргон) при длинах волн 510 и 636 нм, отвечающих максимумам поглощения восстановленной и исходной форм комплекса, при избытке одного из реагентов. Для обработки полученных данных использовали программы Origin 8.0 и SPECFIT. Для поддержания заданной величины pH применяли универсальные буферные растворы Бриттона–Робинсона и 0.1 М ТРИС-буфер. Восстановление металлокомплекса проводили с использованием как свежеприготовленных растворов ДОТМ, так и выдержанных (под этим термином подразумеваются растворы ДОТМ, которые предварительно выдерживались 4 ч в 0.1 н. NaOH в анаэробных условиях [16], при этом образуется сульфоксилат (SO_2^{2-} (SO_2H^-)); единственный азотсодержащий продукт разложения диоксида тиомочевины в сильнощелочных средах – мочевина, как показано ранее [17], не влияет на скорость редокс-процессов).

Концентрацию NO определяли с помощью электрода ISO-NO Mark II; ^{15}N-ЯМР и ЭПР спектры регистрировали на спектрометрах Bruker Avance DRX 400 WB и Bruker ESR 300 E соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование кинетики каталитического восстановления нитрита диоксидом тиомочевины включало в себя две серии экспериментов. В начале изучена кинетика реакции комплекса **I** ($2 \times \times 10^{-5}$ моль/л) с ДОТМ в анаэробных условиях. Восстановление комплекса **I** сопровождается изменением цвета раствора с зеленого на красный. При этом в спектре поглощения появляется новая интенсивная полоса на 510 нм, в то время как *Q*-полоса (630 нм) практически полностью исчезает (рис. 1).

Вид кинетической кривой (рис. 2, кривая *1*) свидетельствует о протекании нескольких реакций. С целью доказательства последнего кривая была условно разделена на четыре части, для каждой из которых построены изменения спектров.

Разделение кривой на участки позволило получить в спектрах четкие изосбестические точки. Необходимо отметить, что перегибы (несколько участков) на кинетической кривой восстановления комплекса **I** наблюдаются и при использовании других восстановителей: L-цистеина [18], сульфоксилата (рис. 2, кривая *3*).

Как видно из рис. 2 (кривая *1*), кинетическая кривая имеет продолжительный участок, практически параллельный оси абсцисс. В спектрах, относящихся к этому участку, наблюдаются очень незначительные изменения (четкие изосбестические точки сохраняются). Известно, что многие реакции восстановления диоксидом тиомочевины протекают с начальным индукционным периодом, наличие которого обусловлено взаимодействием кислорода с продуктом распада ДОТМ – сульфоксилатом [19]. Поскольку комплексы металлов с родственными порфиразинам фталоцианинами склонны к образованию аддуктов с кислородом в щелочных средах [20], в настоящей работе была осуществлена проверка возможности образования аддуктов комплекса **I** с кислородом.

Как видно из рис. 3, длительное пропускание аргона приводит к снижению интенсивности полосы при 630 нм и полосы Соре (347 нм) с одновременным ростом поглощения при длинах волн 430–580 нм, наблюдаются изосбестические точки при 433 и 580 нм. При барботировании воздуха электронный спектр поглощения возвращается к исходному виду. Кроме того, при восстановлении диоксидом тиомочевины комплекса **I**, через раствор которого был пропущен аргон в течение 7 ч, наблюдается сокращение участка, параллельного оси абсцисс (при этом присутствие кислорода практически не влияет на скорость восстановления металлокомплекса). На основании изложенных результатов можно заключить, что октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта в щелочных растворах образует аддукт с кислородом, который разрушается только при длительном пропускании аргона.

По-видимому, при взаимодействии диоксида тиомочевины с указанным аддуктом происходит его распад (это отражает первый участок кинетической кривой (рис. 2, кривая 1)), на котором происходит быстрое, но незначительное изменение оптической плотности) с выделением кислорода, который далее взаимодействует с восстановителем (второй участок кривой – плато (рис. 2, кривая *1*)). Только после исчезновения кислорода начинается восстановление комплекса кобальта.

Необходимо отметить, что в более щелочной среде (pH 9.7) скорость реакции увеличивается, плато сокращается, третий и четвертый участки кривой восстановления порфиразина кобальта диоксидом тиомочевины и сульфоксилатом в анаэробных условиях не разделимы (рис. 2, кривая *2*). Установлено, что скорость восстановления

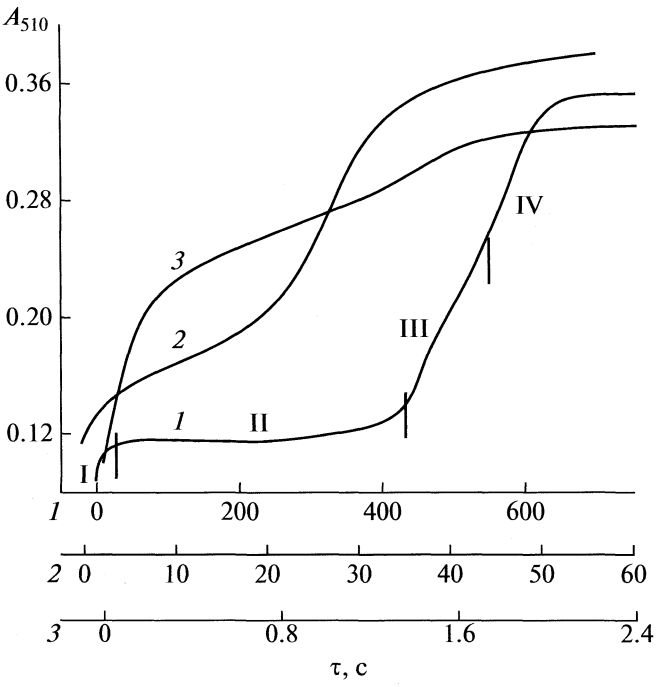


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления комплекса **I** (2×10^{-5} моль/л) диоксидом тиомочевины (2×10^{-3} моль/л) при 25°C и разных pH: 8.3 (*1*), 9.7 (*2*); сульфоксилатом (5×10^{-4} моль/л) при pH 9.7 (*3*). Аргон продували в течение 15 мин.

октасульфотетрапиразинопорфиразина кобальта для участка кривой, на котором наблюдается основное изменение оптической плотности, не зависит от концентрации металлокомплекса при pH 8.3.

Рассчитанная на основании экспериментальных данных константа скорости восстановления порфиразина кобальта при pH 8.3 для участка кривой с наибольшим изменением оптической плотности (третий участок) сопоставима с константой скорости разложения ДОТМ в растворе. Так, при pH 8.3 и $T = 298$ K константа скорости разложения ДОТМ в растворе составляет 5.6×10^{-5} c^{-1} [17], а константа скорости восстановления порфиразина, определенная делением наблюдаемой константы скорости нулевого порядка на концентрацию ДОТМ, в тех же условиях равна $3.2 \times \times 10^{-5}$ c^{-1}. Следовательно, можно полагать, что лимитирующей стадией процесса является разложение ДОТМ по реакции

$$NH_2NHCSO_2^- \longrightarrow SO_2H^- + HN=C=NH, \quad (1)$$

$$HN=C=NH + H_2O \longrightarrow (NH_2)_2CO. \quad (2)$$

В щелочных средах (pH 9.7) порядок реакции по комплексу **I** для третьего участка кинетической кривой восстановления равен единице.

Зависимости константы скорости реакции комплекса **I** с ДОТМ, рассчитанные для третьего участка кинетической кривой, от концентрации

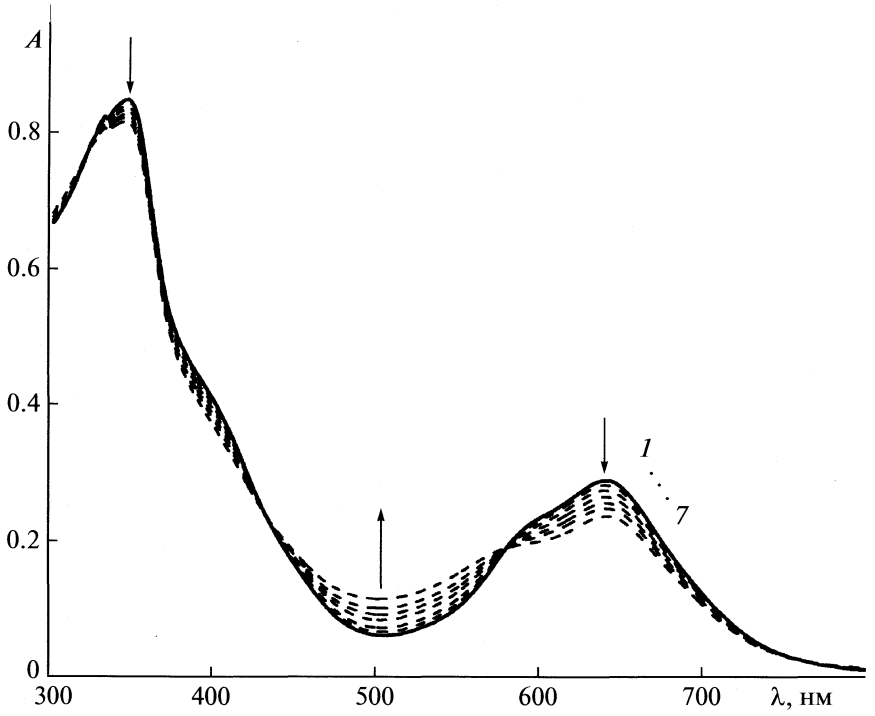


Рис. 3. Изменения спектра поглощения раствора комплекса **I** в буфере с pH 8.3 в процессе пропускания через раствор аргона в течение: 0 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*), 4 (*5*), 5.5 (*6*), 7 ч (*7*), [**I**] = 2×10^{-5} моль/л, 293 K.

восстановителя при pH 9.7 нелинейны, но линеаризуются в координатах $1/k_{1\text{набл.}} - 1/[\text{ДОТМ}]$ во всем изученном интервале концентраций (рис. 4), т.е. реализуется кинетика Михаэлиса–Ментен:

$$[Co^{II}(L)(H_2O)(OH^-)]^{8-} + NH_2NHCSO_2^- \overset{K_1}{\leftrightarrow} [Co^{II}(L)(NH_2NHCSO_2^-)(OH^-)]^{9-} + H_2O$$

$$\downarrow k_1$$

$$[Co^{II}(L^-)NH_2NHCSO_2]^{9-} + OH^-,$$

где $L = PyzPz(PhSO_3^-)_8$.

Соответствующее уравнение для константы скорости в данном случае может быть записано следующим образом:

$$k_{1\text{набл.}} = \frac{k_1 K_1 [\text{ДОТМ}]}{1 + K_1 [\text{ДОТМ}]}. \qquad (3)$$

Кинетические параметры изучаемой реакции при pH 9.7 при различных температурах приведены в таблице.

Из зависимости Эйринга определены активационные параметры лимитирующей стадии изучаемого процесса: $\Delta H^{\neq} = 40 \pm 2$ кДж/моль, $\Delta S^{\neq} = -116 \pm 9$ Дж/(моль K). Таким образом, можно полагать, что скоростьопределяющей стадией процесса является реакция образования промежуточного комплекса порфиразина кобальта и диоксида тиомочевины.

Второй этап исследования заключался в изучении реакции восстановленного комплекса кобальта **II** с нитритом натрия. Кинетические исследования проводили в анаэробных условиях при pH 8.3 и 298 K при избытке окислителя; для кинетических измерений использовали изменение поглощения на 510 нм. Следует отметить, что под действием нитрита в исходное состояние возвращается не менее 97% комплекса. Кинетические кривые, отражающие взаимодействие комплекса **II** с нитритом, не имеют индукционных периодов. Это обусловлено тем, что окисление комплекса **II** протекает с более высокими скоростями по сравнению с восстановлением комплекса **I**. Зависимость концентрации восстановленной формы комплекса от времени хорошо описывается экспоненциальным уравнением. Зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации нитрита нелинейна, но линеаризуется в

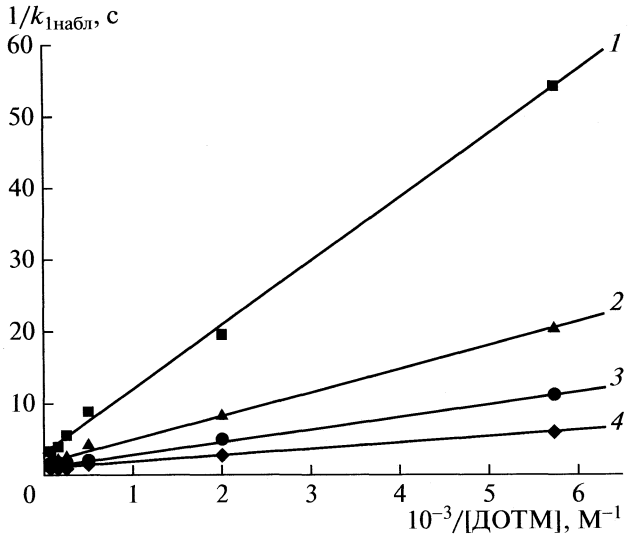


Рис. 4. Зависимости $1/k_{1набл}$ от 1/[ДОТМ] при различных температурах ([**I**] – 2×10^{-5} моль/л, pH 9.7): 16 (*1*), 25 (*2*), 35 (*3*), 45°C (*4*).

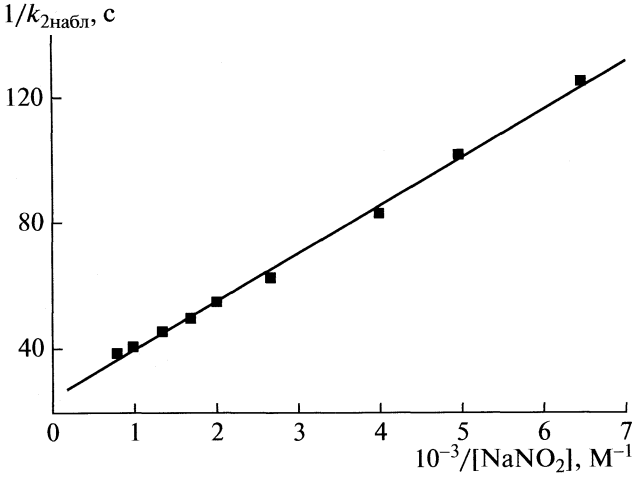


Рис. 5. Зависимость $1/k_{2набл}$ от $1/[NaNO_2]$. Экспериментальные условия: pH 8.3, 25°C, [**I**] – $2 \times \times 10^{-5}$ моль/л, [ДОТМ] – 2×10^{-3} моль/л.

координатах $1/k_{2набл.}$ – $1/[NaNO_2]$ во всем изученном интервале концентраций (рис. 5, где $k_{2набл.}$ – наблюдаемая константа скорости реакции комплекса **I** с нитритом). Таким образом, кинетика исследуемого процесса хорошо описывается уравнением Михаэлиса–Ментен:

$$k_{2набл.} = \frac{k_2 K_2 [NaNO_2]}{1 + K_2 [NaNO_2]}, \qquad (4)$$

$$[Co^{II}(L^-)NH_2NHCSO_2]^{9-} + NO_2^- \overset{K_2}{\longleftrightarrow}$$

$$\overset{K_2}{\longleftrightarrow} [Co^{II}(L^-)NH_2NHCSO_2(NO_2^-)]^{9-} \xrightarrow{k_2}$$

$$\xrightarrow{k_2} \text{продукты}.$$

Значения K_2 и k_2 (см. выше) при 298 K равны 2027 ± 117 л/моль и $3.63 \times 10^{-2} \pm 9 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$ соответственно. Реакция комплекса **II** с нитритом характеризуется относительно низким значением энтальпии активации ($\Delta H^{\neq} = 17.1 \pm 0.8$ кДж/моль), при этом энтропия активации велика по абсолютному значению и отрицательна ($\Delta S^{\neq} = -219 \pm \pm 27$ Дж/(моль K)). Это позволяет предположить, что скоростьопределяющей стадией является присоединение нитрита к комплексу кобальта, за которым следует быстрый внутримолекулярный перенос электрона (см. выше).

Кинетические параметры восстановления комплекса **I** диоксидом тиомочевины при pH 9.7

T, K	K_1, л/моль	k_1, $с^{-1}$
289	60 ± 4	0.48 ± 0.03
298	119 ± 14	1.28 ± 0.08
308	152 ± 26	1.78 ± 0.15
318	346 ± 70	1.83 ± 0.13

С помощью электрода, селективного по отношению к оксиду азота (II), определено, что в ходе реакции восстановленного комплекса кобальта с нитритом происходит накопление NO. Однако в ^{15}N-ЯМР-спектре NO не был обнаружен. В ^{15}N-ЯМР-спектре наблюдается сигнал –284 ppm, который относится к координированному $^{15}NH_3$ [9]. Таким образом, NO является промежуточным продуктом реакции между восстановленным металлокомплексом и нитритом, а $^{15}NH_3$ – конечным продуктом указанной реакции. Аммиак является также конечным продуктом восстановления нитрита дитионитом в присутствии тетрасульфофталоцианина кобальта [9], а каталитический цикл, как и в случае с порфиразином кобальта, включает в себя две стадии – восстановление комплекса и взаимодействие восстановленного комплекса с нитритом.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и Румынской Академии (код проекта № 07-03-91687-РА-а) и DAAD (программа "Михаил Ломоносов").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bryan S.N.* // Free Radical Biology & Medicine. 2006. V. 41. P. 691.
2. *Gladwin M.T., Schechter A.N., Kim-Shapiro D.B. et al.* // Nature Chem. Biology. 2005. V. 1. № 6. P. 308.
3. *Yoon S.S., Coakley R., Lau G.W. et al.* // J. Clin. Invest. 2006. V. 116. № 2. P. 436.
4. *Lundberg J.O., Weitzberg E.* // Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol. 2008. V. 295. P. H477.

5. *Cossins A., Berenbrink M.* // Nature. 2008. V. 454. P. 416.
6. *Hendgen-Cotta U.B., Merx M.W., Shiva S. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2008. V. 105. № 29. P. 10256.
7. *Yi J., Safo M.K., Richter-Addo G.B.* // Biochemistry. 2008. V. 47. № 32. P. 8247.
8. *Kudrik E.V., Makarov S.V., Zahl A., van Eldik R.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 6470.
9. *Kudrik E.V., Makarov S.V., Zahl A., van Eldik R.* // Ibid. 2003. V. 42. P. 618.
10. *Kazuyuki I., Kobayashi N.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 198. P. 231.
11. *Fukuda T., Ogi Y., Kobayashi N.* // Chem. Commun. 2006. P. 159.
12. *Sakamoto K., Kato T., Kawaguchi T. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002. V. 153. P. 245.
13. *Toyama M., Demets G.J.F., Araki K., Toma H.E.* // Electrochem. Commun. 2000. V. 2. P. 749.
14. *Kudrik E.V., Theodoridis A., van Eldik R., Makarov S.V.* // Dalton Trans. 2005. P. 1117.
15. *Шишкин В.Н., Кудрик Е.В., Макаров С.В., Шапошников Г.П.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 660.
16. *Makarov S.V., Kudrik E.V., van Eldik R., Naidenko E.V.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002. P. 4074.
17. *Svarovsky S.A., Simoyi R.H., Makarov S.V.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 511.
18. *Шишкин В.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2006. 135 с.
19. *Макаров С.В.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 996.
20. *Gruen L.C., Blagrove R.J.* // Aust. J. Chem. 1973. V. 26. P. 319.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 661–667

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

РОЛЬ РАДИКАЛЬНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ ОЗОНИРОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕДИССОЦИИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2010 г. А. Н. Игнатьев, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

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

E-mail: alexignat@gmail.com

Поступила в редакцию 08.05.2009 г.

Предложен теоретический подход к определению областей протекания озонирования по радикальному и молекулярному механизмам. Рассмотрено озонирование водных растворов недиссоциирующих веществ в открытых и закрытых реакторах. Проанализировано влияние величин констант скоростей реакций субстрата с озоном, ОН-радикалом, ионом O^-, а также условий проведения озонирования (pH раствора, концентрации реагентов и др.) на роль радикальных и молекулярных реакций при озонировании химических соединений.

Озонирование является перспективным методом очистки и дезинфекции сточных вод, делигнификации растительного сырья в целлюлозно-бумажном производстве и находит ряд других приложений. Озон также используется в тонком органическом синтезе. При выборе оптимальных условий озонирования следует учитывать разложение озона в водной среде. Распад озона приводит к образованию активных радикалов, например, гидроксильного радикала. Поэтому растворенные в воде субстраты взаимодействуют не только с молекулярным озоном, но и участвуют в радикальных реакциях. Путь озонирования (молекулярный, радикальный или смешанный) определяется природой растворенного вещества, pH раствора, концентрациями озона и субстрата, присутствием веществ, ускоряющих или замедляющих разложение озона и т.п.

Настоящая статья посвящена определению с использованием методов математического моделирования роли радикальных и молекулярных реакций субстрата при озонировании водных растворов недиссоциирующих веществ.

Пусть недиссоциирующий субстрат S взаимодействует с молекулярным озоном, гидроксильным радикалом и кислородным ион-радикалом O^- с константами скоростей k_{S-O_3}, k_{S-OH} и k_{S-O^-}:

$$S + O_3 \longrightarrow P_1, \quad k_{S-O_3}, \qquad (1)$$

$$S + OH \longrightarrow P_2, \quad k_{S-OH}, \qquad (2)$$

$$S + O^- \longrightarrow P_3, \quad k_{S-O^-}, \qquad (3)$$

где P_{1-3} – продукты соответствующих реакций.

Рассмотрим сначала озонирование соединения S в закрытой системе.

Озонирование в закрытой системе

Введем величину z, равную отношению числа молей субстрата S, прореагировавших с озоном по реакции (1), к числу молей этого же субстрата, израсходованных в ходе радикальных процессов (2) и (3)

$$z(t) = \frac{n_{S-O_3}(t)}{n_{S-OH}(t) + n_{S-O^-}(t)} =$$

$$= k_{S-O_3}\int_0^t [S][O_3]dt \Big/ \left(k_{S-OH}\int_0^t [S][OH]dt + k_{S-O^-}\int_0^t [S][O^-]dt \right). \qquad (4)$$

Очевидно, при $z \gg 1$ основную роль в процессе озонирования играют реакции вещества S с молекулярным озоном. Взаимодействием субстрата с радикалами в этом случае можно пренебречь. При $z \ll 1$, наоборот, доминирующими становятся радикальные реакции с участием растворенного вещества S. Непосредственное взаимодействие субстрата с озоном при этом незначительно. Озон играет роль источника активных радикалов. Если $z \sim 1$, то вклад реакции (1) сопоставим с вкладом реакций (2) и (3), и ни одним из процессов пренебрегать не следует.

Для расчета величины z по формуле (4) необходимо знать концентрации озона и короткоживущих активных радикалов на всем протяжении процесса озонирования. Такие данные можно получить с помощью математического моделирования.

В работе [1] нами предложена кинетическая схема разложения озона, применимая к широко-

Константы скорости реакций (M^{-1} c^{-1}) некоторых субстратов с озоном, ОН-радикалом и ион-радикалом O^-

Субстрат	k_{S-O_3} [3]	$k_{S-OH} \times 10^{-9}$ [2]	$k_{S-O^-} \times 10^{-9}$ [4]
Глюкоза	0.9 ± 0.2	1.9 ± 0.15	–
Хлороформ	≤0.1	0.014	–
Этанол	0.37 ± 0.04	1.9 [4]	1.2
Формальдегид	0.1 ± 0.03	2	–
Бензол	2 ± 0.4	7.8 ± 1.1	–
Нитробензол	0.09 ± 0.02	3.2 ± 0.4	–
Толуол	2.5 ± 0.5	3.0 ± 0.7	2.1
Диэтиловый эфир	1.1 ± 0.1 [4]	3.9	0.95

му интервалу pH. На ее основе составлена система дифференциальных уравнений. Константы скоростей различных стадий кинетической схемы [1] отличаются на несколько порядков, поэтому соответствующая система дифференциальных уравнений является жесткой. Для ее численного решения использован модифицированный алгоритм Розенброка второго порядка. При решении полученной системы вычислены различные характеристики процесса распада озона: константа скорости, концентрации промежуточных соединений и т.п.

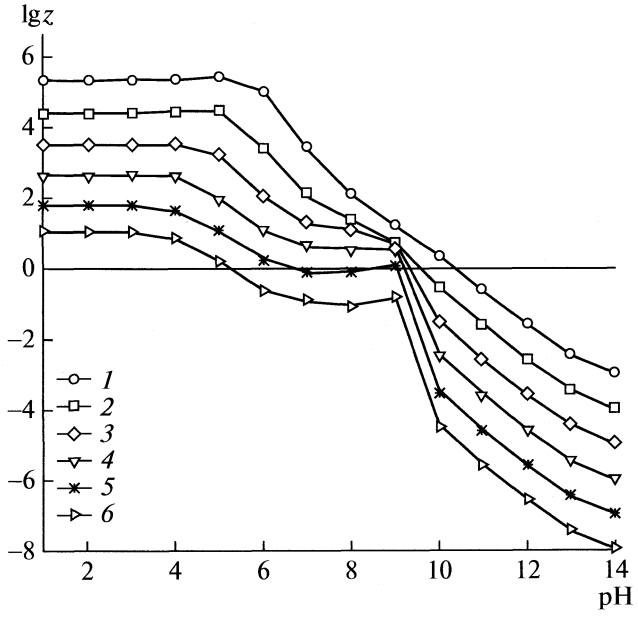


Рис. 1. Зависимости параметра z от pH при k_{S-O_3}, M^{-1} c^{-1} = 10^3 (*1*), 10^2 (*2*), 10 (*3*), 1 (*4*), 0.1 (*5*), 0.01 (*6*) при озонировании водного раствора недиссоциирующего субстрата в закрытой системе. $[O_3]_0 = [S]_0 = 10^{-4}$ M.

В данной работе кинетическая схема [1] дополнена уравнениями реакций (1)–(3). Константы скоростей k_{S-O_3}, k_{S-OH} и k_{S-O^-} для некоторых соединений приведены в таблице. Данные для других веществ можно найти в работах [2–4].

На рис. 1 в полулогарифмических координатах построены теоретически вычисленные зависимости величины z от pH при k_{S-O_3} от 10^{-2} до 10^3 M^{-1} c^{-1}. Константы скоростей k_{S-OH} и k_{S-O^-} приняты равными 10^9 M^{-1} c^{-1}. При моделировании интегрирование в формуле (4) проводилось по всему времени озонирования, пока концентрация озона или субстрата не становилась менее 10^{-10} M. Сплошная горизонтальная линия на рис. 1 соответствует $z = 1$. Область выше этой прямой является зоной доминирования молекулярной реакции (1), а полуплоскость под ней соответствует преимущественному протеканию радикальных процессов (2) и (3).

В кислой среде z практически не зависит от pH. Значения $z \gg 1$ указывают на преобладание в кислых растворах реакций субстрата с молекулярным озоном даже при малых величинах k_{S-O_3}. При переходе в щелочную область происходит уменьшение z. Это свидетельствует о возрастающей роли радикальных процессов. Они становятся доминирующими при pH > 10. Для области pH 7–9 показано, что $z \sim 1$, т.е. вклад радикальных и молекулярных реакций с участием субстрата S соизмерим.

Увеличение константы k_{S-O_3} при прочих равных условиях приводит к увеличению z и возрастанию роли молекулярных реакций. При значениях $k_{S-O_3} < 10$ M^{-1} c^{-1} в слабощелочной области на графике z(pH) наблюдается появление локального максимума или плато. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем меньше константа скорости взаимодействия озона с субстратом S. По-видимому, причина заключается в том, что субстрат выступает тушителем радикалов, образующихся при разложении озона. Это замедляет процесс распада озона и приводит к увеличению роли молекулярного озонирования. При $[O_3]_0 \sim 10^{-4}$ M указанное явление наблюдается для сравнимой или избыточной концентрации субстрата (см. рис. 2). При недостатке субстрата ($[S]_0 \le 10^{-5}$ M) максимум отсутствует даже при $k_{S-O_3} = 10^{-2}$ M^{-1} c^{-1}. Моделирование также показало, что для $[O_3]_0 = 10^{-6}$–10^{-5} M описанного явления не наблюдается ни при каких концентрациях субстрата и значениях k_{S-O_3}.

Зависимость z(pH) имеет ярко выраженный концентрационный эффект. Например, как видно из рис. 2, при $k_{S-O_3} = 1$ M^{-1} c^{-1}, $[O_3]_0 \sim 10^{-4}$ M и

недостатке субстрата радикальные реакции начинают преобладать при pH > 7. Использование избытка субстрата позволяет сместить область доминирования радикальных процессов в сильнощелочную область (pH > 10).

Отметим, что константы скорости k_{S-OH} для многих органических соединений составляют величину ~10^9 M^{-1} c^{-1}. Это значение использовано при моделировании. Известно, что в некоторых случаях [2] ион-радикал O^- проявляет более слабую реакционную способность по сравнению с OH-радикалом. К сожалению, литературных данных по кинетике реакций O^- значительно меньше, чем информации о гидроксильном радикале. Поэтому большинство расчетов проведено в предположении того, что $k_{S-OH} = k_{S-O^-} = 10^9$ M^{-1} c^{-1}. Тем не менее интересно определить, какое влияние оказывает константа k_{S-O^-} на параметр z. При pH < 6 величина z практически не зависит от k_{S-O^-}. Это обусловлено тем, что в кислой среде ион-радикал кислорода практически отсутствует. В щелочной среде OH-радикал в значительной степени превращается в ион O^-, в результате чего уменьшение k_{S-O^-} приводит к снижению значения z. Следовательно, различие в реакционной способности OH-радикала и O^- необходимо учитывать.

При озонировании в закрытой системе значение параметра z не является постоянным во времени. Для различных участков кинетической кривой z принимает различные значения. Расчеты показали, что чем больше времени проходит с начала озонирования, и чем меньше непрореагировавшего озона остается в растворе, тем величина z меньше. Т.е. с течением времени роль радикальных процессов возрастает. Для примера рассмотрим озонирование в закрытой системе субстрата S ($k_{S-O_3} = 1$ M^{-1} c^{-1}) при pH 7 и исходных концентрациях $[O_3]_0 = [S]_0 = 10^{-4}$ M. Среднее для всей кинетической кривой значение z составляет 4.0 Однако, на начальном этапе озонирования, когда концентрация озона снижается вдвое, z = 6.3. При дальнейшем снижении концентрации озона до 10^{-5} M, значение z уменьшается до 3.8. На заключительной стадии озонирования z < 2. Величины z, представленные в настоящей статье, рассчитаны для полной кинетической кривой.

Далее рассмотрим некоторые опытные данные, опубликованные в литературе. В статье [5] изучено озонирование атразина (2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазина) в закрытом реакторе в кислых и нейтральных водных растворах. Атразин широко используется как гербицид для борьбы с сорными растениями. Вследствие чрезмерного применения во многих странах атразин стал одним из опасных загрязнителей подземных и поверхностных вод. Следовательно, проблема его утилизации является актуальной.

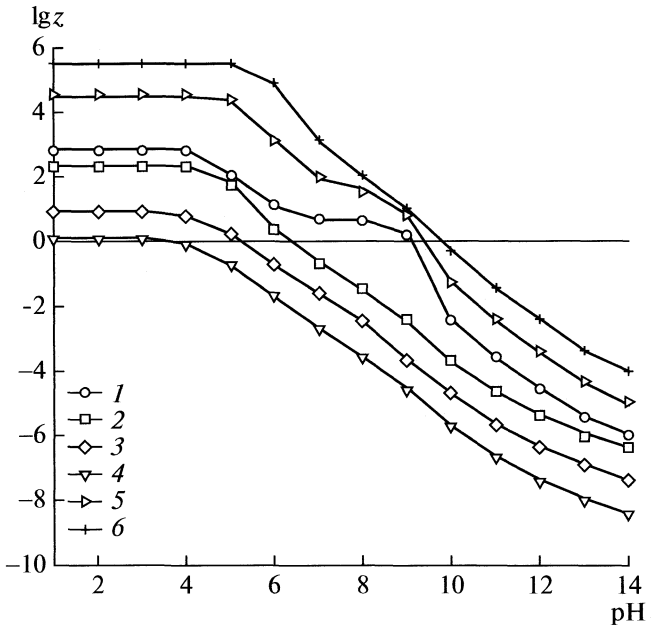


Рис. 2. Зависимости величины z от pH при избытке и недостатке субстрата по отношению к озону $[O_3]_0 = 10^{-4}$ M; $[S]_0 = 10^{-4}$ (*1*), 10^{-5} (*2–4*), 10^{-3} M (*5*, *6*); $k_{S-O_3} = 1$ (*1*, *2*, *5*), 0.1 (*3*), 0.01 (*4*), 10 M^{-1} c^{-1} (*6*).

На рис. 3 проведено сравнение экспериментальной кинетической кривой убыли атразина при его озонировании [5] с результатами расчетов, выполненных в настоящей работе. Для идентификации и измерения концентрации атразина авторы [5] использовали методы ВЭЖХ и масс-спектрометрии. Озонирование атразина в работе [5] проведено в присутствии *трет*-бутанола, тушителя радикалов. Поэтому для моделирования этого процесса мы добавили в кинетическую схему уравнения следующих реакций:

$$\text{Atr} + O_3 \longrightarrow P_4, \quad k_5 = 2.3\ M^{-1}\ c^{-1}\ [2], \qquad (5)$$

$$\text{Atr} + OH \longrightarrow P_5, \quad k_6 = 10^9\ M^{-1}\ c^{-1}\ [2], \qquad (6)$$

$$\text{Atr} + O^- \longrightarrow P_6, \quad k_7 = 10^9\ M^{-1}\ c^{-1}, \qquad (7)$$

$$t\text{-Bu} + O_3 \longrightarrow P_7, \quad k_8 = 3 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ c^{-1}\ [6], \qquad (8)$$

$$t\text{-Bu} + OH \longrightarrow P_8, \quad k_9 = 6 \times 10^8\ M^{-1}\ c^{-1}\ [6], \qquad (9)$$

$$t\text{-Bu} + O^- \longrightarrow P_9, \quad k_{10} = 6 \times 10^8\ M^{-1}\ c^{-1}, \qquad (10)$$

где Atr – атразин, *t*-Bu – *трет*-бутанол, P_{4-9} – продукты реакций (5)–(10). При расчетах предполагалось, что реакционная способность радикалов OH и O^- по отношению к атразину и *трет*-бутанолу одинакова. Удовлетворительное соответствие опытных данных и результатов моделирования наблюдает-

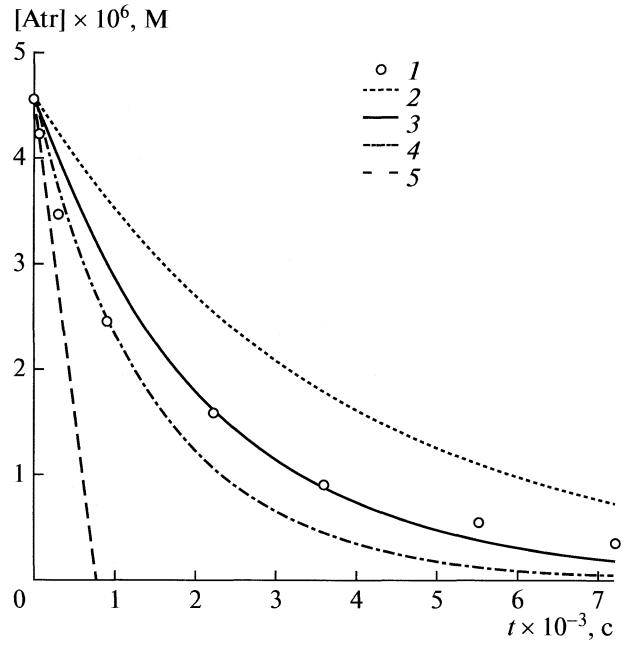


Рис. 3. Экспериментальная [5] (*1*) и теоретические (k_{Atr-O_3} = 1.3 (*2*), 2.3 (*3*), 3.3 (*4*), 2.3 M^{-1} c^{-1} (*5*); [*t*-Bu] = = 2×10^{-3} (*2*–*4*), 0M (*5*)) кинетические кривые убыли атразина при его озонировании; pH 7, $[O_3]_0 = 2.1 \times \times 10^{-4}$ M, $[Atr]_0 = 4.5 \times 10^{-6}$ M.

ся при использовании в расчетах значения k_5 = = 2.3 M^{-1} c^{-1}. Приведенное значение k_5 не противоречит литературным данным [2], согласно которым разброс k_5 составляет от 2.3 M^{-1} c^{-1} до 13 M^{-1} c^{-1}.

Моделирование показало, что кинетическая кривая убыли атразина чувствительна к значению константы k_5, но слабо зависит от значений констант k_6 и k_7. В присутствии 2×10^{-3} M раствора *трет*-бутанола варьирование значений этих констант от 10^8 до 10^{10} M^{-1} c^{-1} не приводит к заметному изменению хода кинетической кривой атразина. В отсутствие *трет*-бутанола такое влияние имеет место, но оно невелико. Из рис. 3 видно, что озонирование в отсутствие *трет*-бутанола протекает с большей скоростью. Следовательно, при озонировании атразина значительную роль играют радикальные реакции.

Это подтверждается и вычисленными значениями параметра z. Действительно, при pH 7 и [*t*-Bu] = = 2×10^{-3} M величина $z = 4.1 \times 10^2 \gg 1$, что указывает на преобладание молекулярных реакций с участием субстрата. При нулевой концентрации *трет*-бутанола $z = 0.22$. Т.е. с молекулярным озоном реагирует лишь каждая пятая молекула атразина, а взаимодействие атразина с гидроксильным радикалом протекает в пять раз интенсивнее.

В некоторых работах, например, [3] константу скорости k_{S-O_3} определяли следующим образом. В кювету с кислым (pH 2–5) раствором субстрата вводили раствор озона. Затем фиксировали изменение во времени оптического поглощения, строили кинетическую кривую и вычисляли константу скорости. Проведенное нами моделирование показало, что при $k_{S-O_3} > 0.1$ M^{-1} c^{-1} и pH < 5 озонирование протекает по молекулярному механизму, т.е. при этих условиях использование методики [3] позволяет определить истинные значения констант скоростей реакций с озоном. При меньших значениях k_{S-O_3} даже в кислой среде значительную роль играют радикальные реакции.

Озонирование в открытой системе

Процессы с участием озона часто проводят в открытой системе, например, в барботажном реакторе. В этом случае реакции озонирования являются газожидкостными. Поэтому при анализе кинетики их протекания в открытой системе следует учитывать диффузию озона при его растворении. Для общего случая газожидкостной бимолекулярной реакции в работе [7] нами предложено уравнение (11), приведенное ниже и позволяющее описывать кинетику реакции при любых концентрациях растворенного вещества без предположения о том, в какой области протекает процесс (кинетической, диффузионной и т. д.). Это уравнение получено с использованием пленочной модели и имеет следующий вид:

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{(D_{O_3} k_{S-O_3} [S]_0)^{1/2} K [O_3] (\mathrm{th}h + H) s}{(1 + H\mathrm{th}h) V_ж}. \quad (11)$$

Здесь D_{O_3} – коэффициент диффузии озона, K – константа Генри, s – площадь раздела между газовой и жидкой фазами, $V_ж$ – общий объем раствора. Параметр Хатта h и величина H определяются следующими соотношениями:

$$h = (k_{S-O_3}[S]_0 / D_{O_3})^{1/2} \delta, \quad (12)$$

$$H = (k_{S-O_3}[S]_0 / D_{O_3})^{1/2} V/s, \quad (13)$$

где δ – толщина пленки, неперемешиваемой части раствора между газовой фазой и основным объемом жидкой фазы, V – объем перемешиваемой части раствора.

Отметим, что при выполнении двух условий:

$$h \ll 1, \quad (14)$$

$$H\mathrm{th}h \ll 1, \quad (15)$$

формула (11) может быть приближенно преобразована к уравнению (16)

$$d[S]/dt = -kK[O_3]_г[S]_0. \quad (16)$$

Реакция озонирования в этом случае протекает в кинетической области. При этом кинетика газожидкостного процесса лимитируется скоростью озонирования в растворе, а концентрация озона может быть найдена с использованием равновесного закона распределения.

Многие из приведенных в таблице веществ взаимодействуют с озоном с константами скоростей $k_{S-O_3} < 1$ M^{-1} c^{-1}. Для таких значений, как показано в работе [7], озонирование в барботажном реакторе будет протекать в кинетическом режиме при концентрациях субстрата вплоть до 5×10^{-3} М (с точностью до 2%) или до 10^{-2} М (с точностью до 10%).

Если условия (14) и (15) не выполняются, то при моделировании необходимо учитывать диффузионные процессы, или рассматривать такую открытую систему, в которой диффузия газа отсутствует. В последнем случае для описания кинетики озонирования достаточно уравнения (16) с соответствующими начальными условиями и соотношениями материального баланса.

Для открытой системы, находящейся в стационарном состоянии, вместо параметра z введем величину z^*, равную отношению скорости молекулярной реакции (1) к суммарной скорости радикальных процессов (2) и (3)

$$z^* = \frac{r_{S-O_3}}{r_{S-OH} + r_{S-O^-}} = \frac{k_{S-O_3}[O_3]_{ст}}{k_{S-OH}[OH]_{ст} + k_{S-O}[O^-]_{ст}}. \quad (17)$$

Стационарные концентрации $[O_3]_{ст}$, $[OH]_{ст}$ и $[O^-]_{ст}$ вычислены с помощью математического моделирования. Расчеты z^* проведены для значений $W = 0.1$ c^{-1}, $[O_2] = 2.7 \times 10^{-4}$ М и $[O_3]_0 = 10^{-6}$, 10^{-5}, 10^{-4} М. Здесь W – скорость поступления озона и субстрата в реактор. При этих значениях и близких к ним часто проводят экспериментальные исследования. Выбранная концентрация растворенного кислорода соответствует равновесию между раствором и воздухом при $T = 298$ K и атмосферном давлении. Значения константы $k_{S-O_3} = 0.1$–100 M^{-1} c^{-1}. и концентрация субстрата $[S]_0 = 10^{-5}$ М, использованные при моделировании, соответствуют кинетическому режиму протекания газожидкостного процесса озонирования.

Проведено сравнение зависимостей z(pH) для открытой системы и z^*(pH) для закрытого реактора. В целом в кислой среде $z < z^*$, а в щелочной $z > z^*$. Однако при $[O_3]_0 = 10^{-4}$ М и небольших значениях k_{S-O_3} имеет место двойное пересечение кривых z(pH) и z^*(pH).

Также моделирование показало, что кривые z^*(pH), соответствующие различным концентрациям субстрата (взятом как в избытке, так и в недостатке по отношению к озону), идут параллельно во всем интервале pH. Исключение составляют низкие концентрации субстрата ($<10^{-7}$ М). Как и в случае закрытого реактора, большая концентрация субстрата соответствует большему значению z^*.

При фиксированной начальной концентрации озонируемого вещества функция z^*(pH) слабо зависит от исходной концентрации озона. В кислой среде различия и вовсе отсутствуют.

Графики функций z^*(pH) для различных значений k_{S-O_3} также идут параллельно друг другу. В отличие от закрытой системы локальных максимумов не наблюдается. Зависимость z^* от k_{S-O_3} линейная. Большая константа скорости k_{S-O_3} соответствует большему значению z^* и большей роли молекулярных процессов.

Озонирование в присутствии пероксида водорода

Пероксид водорода используется на практике для интенсификации озонирования.

$$O_3 + H_2O_2 \longrightarrow OH + HO_2 + O_2, \quad k_{18} = 6.5 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (18)$$

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+, \quad k_{19\,пр} = 4.5 \times 10^{-2}\ c^{-1}, \quad k_{19\,обр} = 2.0 \times 10^{10}\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (19)$$

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^- + HO_2, \quad k_{20} = 2.8 \times 10^6\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (20)$$

$$HO_2 \Leftrightarrow O_2^- + H^+, \quad pK_a = 4.8, \quad (21)$$

$$O_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^- + O_2, \quad k_{22} = 1.6 \times 10^9\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (22)$$

$$O_3^- + H^+ \Leftrightarrow HO_3, \quad k_{23\,пр} = 5.2 \times 10^{10}\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad k_{23\,обр} = 3.7 \times 10^4\ c^{-1}, \quad (23)$$

$$HO_3 \longrightarrow OH + O_2, \quad k_{24} = 1.1 \times 10^5\ c^{-1}. \quad (24)$$

Непосредственно H_2O_2 медленно реагирует с озоном, но при ее диссоциации образуется гидропероксид-ион HO_2^-, который участвует в быстрой реакции (20) с O_3. Образующийся при этом гидропероксид-радикал диссоциирует и O_2^- реагирует с озоном по реакции (22). В ходе стадий (20) и (22) образуется озонид-ион. Его протонирование

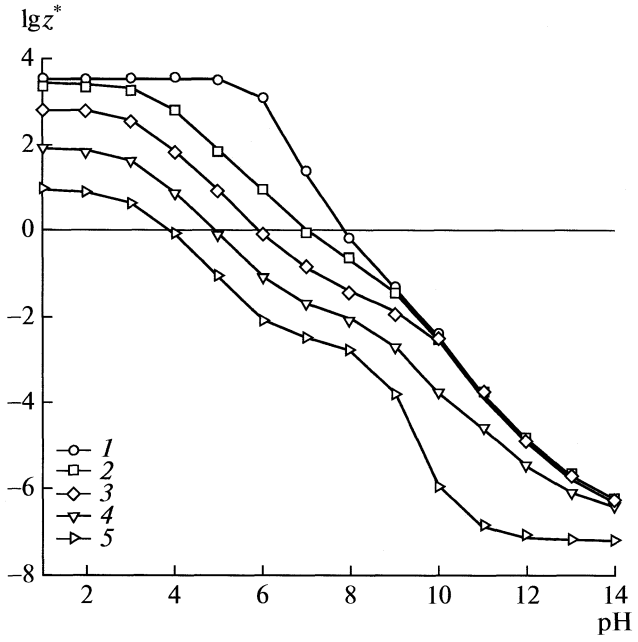


Рис. 4. Влияние пероксида водорода ($[H_2O_2]_{доб}$ = 0 (*1*), 10^{-6} (*2*), 10^{-5} (*3*), 10^{-4} (*4*), 10^{-3} М (*5*)) на параметр z^*; $[O_3]_0 = [S]_0 = 10^{-4}$ М, $k_{S-O_3} = 1$ M^{-1} c^{-1}.

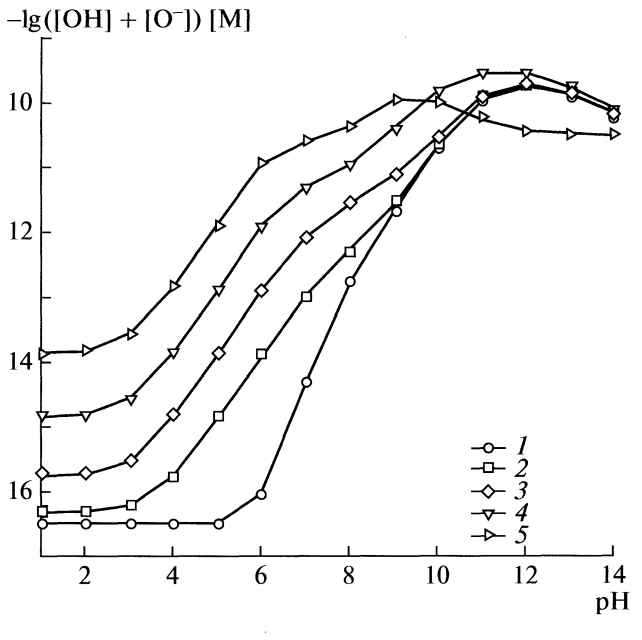


Рис. 5. Зависимости суммарных концентраций OH-радикала и иона O^- от концентрации перекиси водорода; $[O_3]_0 = [S]_0 = 10^{-4}$ М, $k_{S-O_3} = 1$ M^{-1} c^{-1}. Обозначения см. рис. 4.

и дальнейший распад радикала HO_3 приводят к образованию гидроксильного радикала.

Следовательно, реакции (19)–(24) [1] стимулируют разложение озона и образование гидроксильного радикала. Поэтому при добавлении H_2O_2 к раствору озона следует ожидать ускорения радикальных процессов.

Действительно, из анализа рис. 4 следует, что увеличение концентрации дополнительно вводимой в открытую систему пероксида водорода $[H_2O_2]_{доб}$ в 10 раз приводит к смещению зоны доминирования радикальных процессов в кислую область на 1 единицу pH.

Влияние пероксида водорода в кислой среде проявляется сильнее, чем в щелочной. Это хорошо видно на рис. 5, который иллюстрирует зависимость суммарной стационарной концентрации OH-радикала и иона O^- от pH и концентрации H_2O_2. Например, при pH 7 добавление 10^{-5} М раствора пероксида водорода к 10^{-4} М раствору озона приводит к возрастанию концентрации активных радикалов в 1000 раз. Во столько же раз увеличивается и параметр z^*. При pH > 10 введение даже 10^{-4} М раствора пероксида водорода не приводит к существенному увеличению концентрации OH-радикалов. Более того, избыток H_2O_2 способствует уменьшению стационарной концентрации радикалов OH и O^-, что является следствием следующих реакций:

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2^- + H^+,$$

$$k_{25} = (2.7 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1},$$

$$O^- + H_2O_2 \longrightarrow OH^- + O_2^- + H^+,$$

$$k_{26} < 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1},$$

$$OH + HO_2^- \longrightarrow OH^- + O_2^- + H^+,$$

$$k_{27} = (7.5 \pm 1.0) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1},$$

$$O^- + HO_2^- \longrightarrow OH^- + O_2^-,$$

$$k_{28} = (4.0 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}.$$

Можно заключить, что использование пероксида водорода для интенсификации радикальных процессов при озонировании целесообразно при pH < 10.

Таким образом, в настоящей статье предложен теоретический способ определения областей протекания радикальных и молекулярных реакций субстрата при его озонировании в водной среде. Рассмотрено озонирование в открытой и закрытой системах. Показано, что доля субстрата, расходующегося на реакции с OH-радикалами, возрастает с ростом pH. Увеличение концентрации субстрата в растворе, а также возрастание константы скорости его взаимодействия с озоном, напротив, стимулирует молекулярные процессы.

Также показано, что введение даже небольших количеств пероксида водорода приводит к значительному увеличению концентрации активных радикалов. При этом молекулярный путь озонирования субстрата сменяется на радикальный. Полученные результаты могут быть использованы при определении оптимальных условий озонирования различных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игнатьев А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1151.
2. *Dorfman L.M, Adams G.E.* // Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions. National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1973.
3. *Hoigne J., Bader H.* // Wat. Res. 1983. V. 17. P. 173.
4. *Buxton G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 513.
5. *Acero J.L., Stemmler K., Gunten U.* // Env. Sci. Tech. 2000. V. 34. P. 591.
6. *Bezbarua B.K., Reckhow D.A.* // Ozone: Sci. Eng. 2004. V. 26. № 4. P. 345.
7. *Пряхин А.Н., Игнатьев А.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2277.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 668–671

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:547.89-145

ЭНТАЛЬПИИ СОЛЬВАТАЦИИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЭФИРА ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8 В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

© 2010 г. В. П. Баранников, С. С. Гусейнов

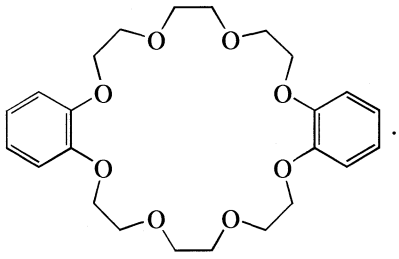
Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vpb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 04.02.2009 г.

Калориметрическим методом получены величины энтальпий растворения дибензо-24-краун-8 в тетрахлорметане, бензоле, хлороформе, пиридине, ацетоне, ацетонитриле, ДМФА, ДМСО и пропиленкарбонате при 298.15 K. На основе полученных данных оценены изменения энтальпии взаимодействия эфира с растворителем при переносе его из инертного тетрахлорметана в различные растворители. Проведено сравнение полученных характеристик для растворов дибензо-24-краун-8 с аналогичными данными для эфира дибензо-18-краун-6, молекулы которого имеют меньший размер цикла. Показано, что экзотермический эффект взаимодействия эфира с бóльшим циклом изменяется в меньшей степени при переносе в полярные растворители, но более резко возрастает при переносе в хлороформ. Сделан вывод, что с увеличением размера цикла вклад электростатических взаимодействий с растворителем снижается в результате роста структурной подвижности цикла и уменьшения его полярности, а вклад водородных связей с хлороформом возрастает вследствие увеличения числа донорных атомов в молекуле эфира. Установлено, что способность к специфическому взаимодействию с молекулами ацетонитрила исчезает при переходе от 18-членного к 24-членному циклу.

Циклические краун-эфиры с различным размером внутримолекулярной полости представляют интерес как эффективные рецепторы ионов и молекул [1, 2]. Физико-химические свойства среды оказывают существенное влияние на конформационное и энергетическое состояние, а также реакционную способность их молекул. Ранее было выполнено калориметрическое исследование растворов 18-членного циклического эфира дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) в различных растворителях [3]. В данной работе получены аналогичные данные для 24-членного дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) с целью изучения эффекта размера молекулы в процессе сольватации циклического эфира. Размер и химическая структура молекулы растворенного вещества сложным образом отражаются на величинах энтальпий сольватации, содержащих вклады от различных типов взаимодействий растворенное вещество – растворитель и конкурирующего с ним взаимодействия растворитель – растворитель. Скачкообразно изменяется способность к специфическим взаимодействиям с полярными молекулами при увеличении размера цикла [2]. Разделение энтальпии сольватации на вклады образования полости в растворителе и взаимодействия растворенного вещества с растворителем позволяет делать определенные выводы о межмолекулярных взаимодействиях в растворе при варьировании свойств его компонентов, что продемонстрировано нами ранее для растворов циклических эфиров [3–7]



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый эфир ДБ24К8 (2,3,14,15-дибензо-1,4,7,10,13,16,19,22-октаоксациклотетракоза-2,14-диен) с содержанием основного вещества 98% осушали в вакууме при 380 K. Медленной кристаллизацией расплавленного вещества выделили β-полиморфную форму эфира [8]. Температура плавления полученного эфира, измеренная методом ДСК, составила 375 ± 0.5 K. Методы очистки и чистота использованных растворителей аналогичны описанным в работах [4, 5]. Энтальпии растворения ДБ24К8 измерены на калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 ± 0.005 K, технические характеристики и результаты тестирования которого приведены в тех же работах.

Таблица 1. Экспериментальные значения энтальпии (кДж/моль) растворения эфира дибензо-24-краун-8 в различных растворителях при 298.15 K (m, моль/кг)

$m \times 10^4$	$\Delta_{sol}H$	$m \times 10^4$	$\Delta_{sol}H$	$m \times 10^4$	$\Delta_{sol}H$	$m \times 10^4$	$\Delta_{sol}H$	$m \times 10^4$	$\Delta_{sol}H$
Бензол		Пиридин		ДМСО		Ацетонитрил		ДМФА	
5.4	36.0	3.4	29.6	2.9	37.1	0.7	30.0	3.5	30.6
6.1	36.0	5.2	29.6	6.9	37.0	0.95	30.1	7.0	30.7
6.5	35.9	9.7	29.6	12.9	37.0	1.0	30.0	9.3	30.5
7.8	36.1	10.2	29.6	16.8	36.9	2.0	30.2	10.2	30.5
9.0	36.0	15.5	29.6	22.3	37.2	2.9	30.2	13.1	30.6
Хлороформ		Ацетон		Пропиленкарбонат		3.6	30.3		
2.6	5.8	6.0	42.7	7.0	30.9	4.0	30.3		
4.6	5.5	9.2	42.5	9.2	30.8	5.7	30.5		
8.3	5.4	13.0	42.4	12.8	30.85	7.6	31.0		
10.5	5.7	18.7	42.6	15.95	31.1	17.5	31.4		
12.3	5.5	23.8	42.6						

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии растворения $\Delta_{sol}H_m$ эфира ДБ24К8 в тетрахлорметане, бензоле, хлороформе, ацетоне, пиридине, ацетонитриле, ДМФА, ДМСО, и пропиленкарбонате при 298.15 K представлены в табл. 1. Моляльные концентрации растворов в эксперименте варьировались от 7×10^{-5} до $2.23 \times \times 10^{-3}$ моль/кг. Измеренные величины $\Delta_{sol}H_m$ в изученной области концентраций эфира не имеют концентрационной зависимости для всех систем в пределах погрешности опыта. Поэтому стандартные значения изменения энтальпии в процессе растворения $\Delta_{sol}H_m^\circ$, представленные в табл. 2, найдены как средневзвешенные величины из серии шести–десяти независимых неравноточных измерений. Стандартные отклонения величин $\Delta_{sol}H_m^\circ$, найденные с учетом средне-квадратичной приборной погрешности для каждой серии опытов приведены в скобках.

Для сравнения свойств растворов ДБ24К8 в разных средах рассчитаны энтальпии переноса $\Delta_{tr}H_m^\circ$ ($CCl_4 \longrightarrow$ S) из инертного растворителя – тетрахлорметана, в данный растворитель S. Рассчитанные величины $\Delta_{tr}H_m^\circ$ показаны в табл. 2 в сравнении с имеющимися аналогичными данными для эфира ДБ18К6 [3]. В величинах $\Delta_{tr}H_m^\circ$ в результате переноса частично компенсируются вклады образования полости $\overline{H}_{cav}$ и дисперсионного взаимодействия растворенного вещества с растворителем (часть вклада $\overline{H}_{int}$), поскольку согласно теории масштабных частиц

$$\Delta_{sol}H^\circ = \Delta_{sub}H + \Delta_{solv}H^\circ = \\ = \Delta_{sub}H + \overline{H}_{int} + \overline{H}_{cav} - RT(1 - \alpha_p T), \quad (1)$$

$$\Delta_{tr}H^\circ = \delta\Delta_{sol}H^\circ = \delta\Delta_{solv}H^\circ = \\ = \delta\overline{H}_{int} + \delta\overline{H}_{cav} - RT^2\delta(\alpha_p), \quad (2)$$

где α_p – коэффициент термического расширения растворителя. Величины $\delta\overline{H}_{int}$, дающие информацию об изменении межмолекулярных взаимодействий в растворе при замене растворителя, могут быть получены путем комбинации экспериментальных $\Delta_{tr}H_m^\circ$ и расчетных $\overline{H}_{cav}$ величин. Символом δ обозначена разность соответствующих функций в исследуемом и стандартном растворителе.

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения и переноса эфира ДБ24К8 из тетрахлорметана в различные растворители в сравнении с эфиром ДБ18К6 при 298.15 K (кДж/моль)

Растворитель	ДБ24К8		ДБ18К6
	$\Delta_{sol}H^\circ$	$-\Delta_{tr}H^\circ$	$-\Delta_{tr}H^\circ$ [3]
Тетрахлорметан	37.0 (0.5)	0	0
Бензол	36.0 (0.5)	1.0	0.0
Хлороформ	5.6 (0.4)	31.4	18.0
Ацетон	42.6 (0.5)	−5.6	4.7
Пиридин	29.6 (0.5)	7.4	12.8
Ацетонитрил	30.0 (0.3)	7.0	25.0
ДМФА	30.6 (0.5)	6.4	9.0
ДМСО	37.0 (0.5)	0.0	13.2
Пропиленкарбонат	30.9 (0.4)	6.1	12.7

Таблица 3. Величины энтальпии образования полости и изменения энтальпии взаимодействия растворенное вещество – растворитель в процессе переноса эфира ДБ24К8 из тетрахлорметана в различные растворители в сравнении с эфиром ДБ18К6 при 298.15 K (кДж/моль)

Растворитель	ДБ24К8		ДБ18К6
	$\overline{H}_{cav}$	$-\delta\overline{H}_{int}$	$-\delta\overline{H}_{int}$ [3]
Тетрахлорметан	78.3	0	0
Бензол	85.7	8.3	6.5
Хлороформ	88.6	41.7	28.7
Ацетон	85.7	1.7	5.3
Пиридин	106.6	35.9	38.7
Ацетонитрил	117.3	45.9	60.3
ДМФА	128.1	56.4	53.5
ДМСО	149.7	71.6	76.9
Пропиленкарбонат	108.5	36.5	39.8

Таблица 4. Термодинамические характеристики переноса эфира дибензо-24-краун-8 из пропиленкарбоната в полярные растворители

Растворитель	$\Delta_{tr}G^*$, кДж/моль	$\Delta_{tr}H$, кДж/моль	$\Delta_{tr}S$, Дж/(моль K)
Ацетон	0.85	11.7	36.4
ДМСО	–1.37	6.1	25.0
ДМФА	–2.17	–0.3	6.3
Ацетонитрил	–1.94	–0.9	3.5

* Получено из данных [13, 14].

Оценка вклада образования полости $\overline{H}_{cav}$ в различных растворителях проведена по методу Пьеротти, который был применен нами ранее к растворам циклических эфиров [4]. Там же приведены необходимые для расчета данные о размерах и свойствах молекул растворителей

$$\overline{H}_{cav} = RT^2\alpha_p\frac{y}{(1-y)^3}\left((1-y)^2 + 3(1-y)\frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 3(1+2y)\frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2}\right) + \frac{\pi N_A}{6}p\sigma_2^3, \quad (3)$$

где $y = \pi N\sigma_1^3/6V_1$ – фактор упаковки молекул растворителя, σ_1 и σ_2 – диаметры твердых сфер, эквивалентных по объему молекулам растворителя и растворенного вещества, α_p – коэффициент термического расширения растворителя, p – внешнее давление. Диаметр твердой сферы, эквивалентной по объему молекуле эфира ДБ24К8, найден равным 0.927 нм на основе рентгеноструктурных экспериментальных данных [9]. Результаты расчета вкладов образования полости в растворителе и изменения энтальпии взаимодействия растворенного вещества с растворителем $\delta\overline{H}_{int}$ при переносе из тетрахлорметана в различные растворители приведены в табл. 3. Здесь же показаны величины $\delta\overline{H}_{int}$ для аналогичного эфира с меньшим размером цикла – ДБ18К6, взятые из работы [3].

Анализ данных табл. 3 показывает, что экзотермический эффект взаимодействия эфира ДБ24К8 с растворителем при переносе из тетрахлорметана $\delta\overline{H}_{int}$ возрастает с увеличением дипольного момента молекул растворителя в ряду:

бензол < пиридин < ацетонитрил < < ДМФА < ДМСО.

Следовательно, электростатические взаимодействия эфира с этими растворителями вносят заметный вклад в энергетику процесса сольватации, поскольку энергия диполь-дипольных взаимодействий пропорциональна дипольному моменту частиц. Известно, что структурно-подвижные молекулы ДБ24К8 могут принимать как неполярную конформацию, реализуемую в свободном эфире [9] и комплексе с ионами калия [10], так и полярную чашеобразную конформацию, характерную для комплексов с ионами бария [11] и натрия [12]. Молекулы эфира в полярной конформации имеют большой дипольный момент, это обуславливает их способность к диполь-дипольному взаимодействию с молекулами полярных растворителей. Экзотермический эффект изменения взаимодействия при переносе в полярные растворители немного выше для эфира ДБ18К6, по сравнению с эфиром ДБ24К8. Этот факт свидетельствует о том, что молекулы ДБ18К6 имеют больший дипольный момент по сравнению с менее полярными молекулами ДБ24К8.

Для обоих эфиров изменения энтальпии взаимодействия $\delta\overline{H}_{int}$ при переносе в ацетон и пропиленкарбонат не укладываются в закономерный ряд полярности растворителей. Аналогичные аномалии ранее были отмечены для ацетоновых растворов эфиров 15-краун-5 [4], 18-краун-6 [5], 1,10-диаза-18-краун-6 [6] и N,N-дибензил-диаза-18-краун-6 [7]. Эти факты указывают, что в растворах ацетона и пропиленкарбоната доминируют неполярные конформеры изученных структурно-подвижных молекул эфиров. В пользу высказанного выше предположения свидетельствуют данные об энтропии переноса эфира $\Delta_{tr}S$ (табл. 4), полученные с использованием имеющихся в литературе величин изменения энергии Гиббса для процесса переноса в различные растворители [13, 14]. Как видно из табл. 4, процесс переноса эфира ДБ24К8 из пропиленкарбоната в ацетон характеризуется наиболее благоприятным энтропийным эффектом $\Delta_{tr}S$ по сравнению с переносом в другие полярные рас-

творители. Наибольшая положительная величина $\Delta_{tr}S$ в этом случае свидетельствует о наименьшей структурной упорядоченности раствора в ацетоне вследствие уменьшения вклада электростатических взаимодействий.

Заметим, что рассмотренные выше закономерности не проявляются в явном виде в изменении экспериментальных величин энтальпий переноса $\Delta_{tr}H^\circ$ вследствие непостоянства вклада образования полости в серии изученных растворителей.

Согласно данным табл. 2 и 3 перенос эфира ДБ24К8 из тетрахлорметана в хлороформ сопровождается значительным экзотермическим эффектом, резко выделяющим этот растворитель из серии изученных сред. Данный факт свидетельствует о существенном вкладе в сольватацию специфического взаимодействия эфира с указанным растворителем. Сравнение величин $\delta\overline{H}_{int}$ показывает, что экзотермический эффект специфического взаимодействия с хлороформом выше для эфира ДБ24К8 на 13.0 кДж/моль по сравнению с эфиром ДБ18К6. Это связано с увеличением числа донорных центров молекулы, способных к образованию водородных связей с растворителем по типу $Cl_3CH\cdots O$, при добавлении двух групп $-CH_2CH_2O-$ к молекуле ДБ18К6.

Специфические взаимодействия с ацетонитрилом известны для 18-членных эфирных циклов в составе молекул 18-краун-6 [5] и дибензо-18-краун-6 [3]. Взаимодействие донорных атомов кислорода цикла с поляризованной группой CH_3 молекулы ацетонитрила по данным Элбазиони [15] является результатом комбинации водородных связей и электростатического диполь-дипольного взаимодействия. Специфическое взаимодействие эфира ДБ18К6 с ацетонитрилом проявляется в резком возрастании отрицательных величин $\Delta_{tr}H^\circ_m$ и $\delta\overline{H}_{int}$ по сравнению с другими растворителями (табл. 2 и 3). Для эфира ДБ248 величина изменения энтальпии взаимодействия при переносе в ацетонитрил занимает закономерное место в ряду других полярных растворителей в соответствии с дипольным моментом их молекул. Таким образом, увеличение размера цикла при переходе от эфира ДБ18К6 к ДБ24К8 приводит к потере способности к специфическому многоцентровому взаимодействию с молекулами растворителя, содержащими поляризованную CH_3-группу. Данный факт демонстрирует стереоспецифичность циклического эфирного цикла к многоцентровым межмолекулярным взаимодействиям с молекулами растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. *Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И.* // Координац. химия. 2002. Т. 28. № 3. С. 163.
3. *Barannikov V.P., Guseynov S.S., Vyugin A.I.* // J. Thermal Anal. Cal. 2009. V. 98. № 2. C. 547.
4. *Barannikov V.P., Guseynov S.S., Parfenyuk E.V., Vyugin A.I.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. P. 75.
5. *Barannikov V.P., Guseynov S.S., Vyugin A.I.* // J. Chem. Thermodyn. 2004. V. 36. № 4. P. 277.
6. *Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 216.
7. *Баранников В.П., Гусейнов С.С.* // Там же. 2005. Т. 79. № 1. С. 69.
8. *Раевский О.А., Соловьев В.П., Говоркова Л.В.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 6. С. 1381.
9. *Hanson I.R., Hughes D.L., Truter M.R.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1976. P. 972.
10. *Hughes D.L., Mortimer C.L., Truter M.R.* // Acta Cryst. 1978. V. B34. P. 800.
11. *Mercer M., Truter M.R.* // J. Chem. Soc. Dalton. 1973. P. 2469.
12. *Hughes D.L.* // J. Chem. Soc. Dalton. 1975. P. 2374.
13. *Katsuta S., Tachibana H., Takeda Y.* // J. Solut. Chem. 2002. V. 31. № 6. P. 499.
14. *Chantoni M.K., Roland J.R., Koltoff J.M.* // J. Solut. Chem. 1988. V. 17. № 2. P. 175.
15. *Elbasyouny A., Brügge H.J., Deuten K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 22. P. 6568.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 672–677

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.35:544.355–128

ЭНТАЛЬПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Ca^{2+} (aq) И $C_2O_4^{2-}$ (aq) В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОНОВ: КОНКУРЕНЦИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ

© 2010 г. А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, Б. Д. Березин, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.

При 25°C измерены тепловые эффекты смешения водного раствора хлорида кальция с растворами цитрата и этилендиаминтетраацетата натрия в отсутствие и в присутствии оксалата натрия. Определены тепловые эффекты разбавления водных растворов хлорида кальция. Рассчитаны тепловые эффекты осаждения оксалата кальция и образования комплексов кальция с цитрат- и этилендиаминтетраацетат-ионами. Обнаружено, что 1%-ный раствор цитрата натрия оказывает ингибирующее действие на процесс образования CaC_2O_4 (тв.); в 1%-ном растворе этилендиаминтетраацетата натрия при $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] > 10^{-5}$ эндотермичная реакция образования комплекса $[CaEdta]^{2-}$ быстро сменяется экзотермичной реакцией осаждения. Показано, что 3%- и 5%-ные растворы комплексонов оказывают выраженное ингибирующее действие на образование мочевых камней, даже когда концентрация ионов кальция и оксалата в растворе превышает произведение растворимости CaC_2O_4 на четыре порядка и более.

Мочекаменная болезнь – достаточно широко распространенное заболевание. Считается [1], что 5–10% населения Европы страдает этой патологией, причем в большинстве случаев причиной заболевания служит образование в почке нерастворимого моногидрата оксалата кальция или смешанных камней на его основе. В этой связи становится понятным стремление широкого круга специалистов понять молекулярный механизм образования оксалатных камней, установить способы ингибирования осаждения и предложить пути удаления из организма сформировавшихся конкрементов [2–8]. Очевидно, что до полного понимания протекающих процессов еще далеко. Однако в течение последних лет получены ответы на множество практически важных вопросов. Было показано, что важную роль ингибитора образования нерастворимых солей кальция в моче выполняет цитрат-ион, и именно уменьшение его концентрации вследствие как возрастных, так и патологических изменений во многом ответственно за камнеобразование [5, 6].

Оказалось, что растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), и, в частности, белков, также способствуют ингибированию роста оксалатных конкрементов [2–4]. Однако механизм действия ПАВ иной: если комплексон образует устойчивый комплекс с катионом кальция [9], что частично или полностью ингибирует осаждение [2, 6], то белки вследствие адсорбции на поверхности ж/тв экранируют ее от адсорбции ионов Ca^{2+} (aq) и $C_2O_4^{2-}$ (aq), существенно затормаживая рост кристалла и уменьшая его прочность. Обнаружено, что добавка даже совсем малых количеств бычьего сывороточного альбумина способствует замедлению осаждения оксалата кальция, при этом наблюдается преимущественное образование термодинамически менее стабильного, но слабо агрегирующего дигидрата [4]. Во многом схожая картина обнаруживается при взаимодействии ионов Ca^{2+} (aq) и $C_2O_4^{2-}$ (aq) в водном растворе бромида цетилтриметиламмония, где добавка катионного ПАВ существенно замедляет осаждение и способствует образованию рыхлого кристаллогидрата [8]. Более эффективное ингибирующее действие оказывают растворы этилендиаминтетраацетата натрия (трилон Б), который образует устойчивый комплекс $[CaEdta]^{2-}$ [9]. Проведенные нами исследования, однако, показали, что 1%-ный раствор трилона Б неполностью ингибирует образование CaC_2O_4 (тв), поскольку эндотермичная реакция взаимодействия ионов Ca^{2+} и H_2Edta^{2-} быстро сменяется экзотермичной реакцией осаждения.

В настоящей работе исследовано влияние добавок 1–5 мас. % цитрата и этилендиаминтетраацета-

та натрия на энергетику взаимодействия ионов Ca^{2+} (aq) и $C_2O_4^{2-}$ (aq).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты смешения и разведения измеряли на изопериболическом калориметре с компьютерной записью и обработкой данных [10]. Точность поддержания температуры в термостате при 25°C была выше ±0.001 K, чувствительность схемы измерения температуры калориметра на основе эталонного измерителя температуры [10] выше ~0.00001 K. Соль $CaCl_2$ (фармакопейной, Реахим) перекристаллизовывали из метанола и высушивали при 250°C в вакууме до постоянной массы; $Na_2C_2O_4$ ("х.ч.", Реахим), $Na_2H_2Edta \cdot 2H_2O$ (Chemapol, > 99%) и $Na_3Cit \cdot 2H_2O$ (Panreac, >99%) использовались без дополнительной очистки и лишь высушивали при 80°C в вакууме до постоянной массы. Смеси готовили внесением точной навески препаратов в заданный объем свежеприготовленного бидистиллята. Стеклянная ампула содержала 0.2–0.4 г раствора $CaCl_2$ (m = = 0.50808 моль/кг). Калориметрическую ячейку ($V \approx 60$ см^3) заполняли водой при определении тепловых эффектов разведения, водным раствором $Na_2C_2O_4$ ($m \approx 0.005$ моль/кг) для определения энтальпии осаждения, растворами комплексонов с концентрацией 1–5 мас. % в случае измерения тепловых эффектов комплексообразования и, наконец, раствором оксалата натрия с добавками комплексонов для исследования ингибирования образования CaC_2O_4 (тв.).

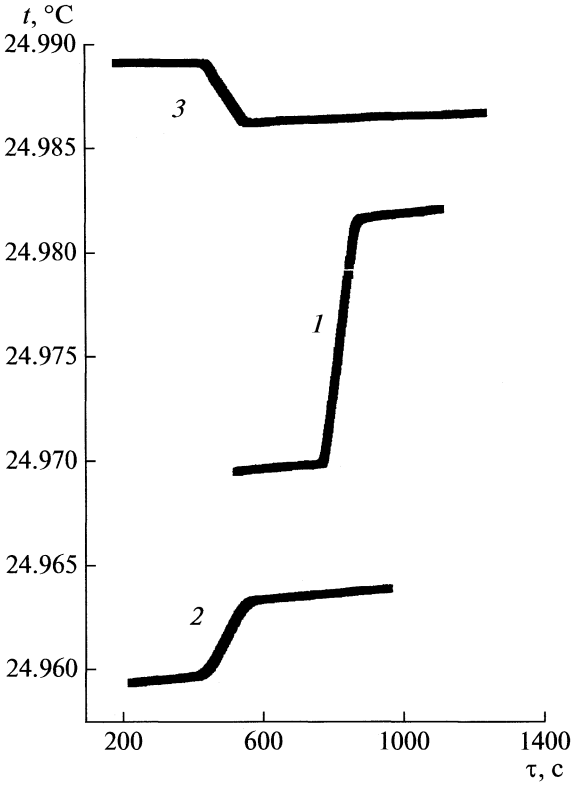


Рис. 1. Изменение температуры при смешении водного раствора $CaCl_2$ с раствором $Na_2C_2O_4$ (m = = 0.005 моль/кг) (*1*) и 3%-ными растворами цитрата (*2*) и этилендиаминтетраацетата (*3*) натрия при 25°C. Кривые здесь и далее смещены друг относительно друга по оси ординат для наглядности, линейные участки – начальный и конечный периоды протекания процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии разбавления раствора хлорида кальция и энтальпии смешения представлены в табл. 1. Как видно, процесс разведения экзотермичен, и, как показали проведенные расчеты, экспериментальная энтальпия разбавления мало отличается от рассчитанной в рамках теории Дебая–Хюккеля во втором приближении [11]. Энтальпии смешения раствора хлорида кальция с растворами комплексонов имеют разные знаки: в случае трилона Б смешение эндотермично, тогда как в растворах цитрата натрия оно сопровождается хотя и отрицательным, но весьма незначительным изменением энтальпии. Энтальпии комплексообразования вычислялись как разность между энтальпией смешения $\Delta_{смеш}H$ и энтальпией разбавления $\Delta_{разб}H$ раствора хлорида кальция в воде от 0.50808 моль/кг до конечной концентрации m $(CaCl_2)_{кон}$: $\Delta_{компл}H = \Delta_{смеш}H - \Delta_{разб}H$. Как видно из табл. 1, энтальпия комплексообразования катиона кальция с цитрат-ионом отрицательна, мала по абсолютной величине, но увеличивается при переходе от 1%-ного к 5%-ному раствору. В свою очередь, изменение энтальпии при образовании комплекса $[CaEdta]^{2-}$ положительно при любом составе раствора. Очевидно, что в данной системе положительное значение $\Delta_{компл}H$ определяется большим эндотермическим эффектом депротонирования иона H_2Edta^{-} [12]. Авторами [12] показано, что реакция взаимодействия Ca^{2+} (aq) с $HEdta^{3-}$ сопровождается отрицательным изменением энтальпии. Это указывает на преобладающее влияние эффекта депротонирования на знак энтальпии комплексообразования.

На рис. 1 сравниваются термокинетические кривые процессов комплексообразования Ca^{2+} (aq) с ионами Cit^{3-} (aq), H_2Edta^{2-} (aq), а также осаждения CaC_2O_4. Как видно все три реакции протекают достаточно быстро, однако изменение температуры для них существенно различается. Если корректированный на теплообмен подъем температуры в калориметре при образовании CaC_2O_4 (тв) больше 0.01 K (кривая *1*), то для реакции образования комплекса $[CaCit]^{-}$ в тех же условиях он составляет менее 0.003 K (кривая *2*).

Таблица 1. Энтальпии разбавления растворов $CaCl_2$ ($\Delta_{разб}H$), энтальпии смешения ($\Delta_{смеш}H$) и комплексообразования ($\Delta_{компл}H$) в растворах трилона Б и цитрата натрия при 25°C (кДж/моль)

$n(CaCl_2) \times 10^4$, моль	$n_к \times 10^4$, моль	$m(CaCl_2)_{кон}$, моль/кг	$-\Delta_{смеш}H$	$-\Delta_{разб}H$	$-\Delta_{компл}H$
вода					
2.1139	–	0.003456	–	2.98	–
2.4931	–	0.004049	–	2.92	–
4.2088	–	0.006809	–	2.72	–
4.3740	–	0.007155	–	2.71	–
1 мас. % трилона Б					
1.0490	19.76	0.001745	–5.85	3.21	–9.06
1.5317	20.34	0.002441	–5.96	3.11	–9.07
1.6180	20.20	0.002597	–5.92	3.09	–9.01
1.6476	20.50	0.002605	–5.88	3.09	–8.97
2.3119	19.76	0.003806	–5.82	2.94	–8.76
					$\Delta_{компл}H_{ср} = 8.97 \pm 0.07$
5 мас. % трилона Б					
1.6862	94.63	0.002676	–3.24	3.08	–6.32
1.7554	95.45	0.002735	–3.51	3.07	–6.58
1.7557	96.33	0.002737	–3.13	3.07	–6.20
1.9717	93.22	0.003150	–3.96	3.02	–6.97
					$\Delta_{компл}H_{ср} = 6.52 \pm 0.34$
1 мас. % цитрата натрия					
1.5715	24.02	0.002527	3.51	3.10	0.41
1.6247	24.52	0.002560	3.65	3.09	0.55
1.6311	24.51	0.002571	3.66	3.09	0.57
					$\Delta_{компл}H_{ср} = -0.51 \pm 0.10$
3 мас. % цитрата натрия					
1.1280	74.18	0.001763	6.55	3.21	3.34
1.2367	73.97	0.001938	6.50	3.18	3.32
1.2692	72.79	0.002022	6.37	3.17	3.20
					$\Delta_{компл}H_{ср} = -3.28 \pm 0.09$
5 мас. % цитрата натрия					
1.2391	109.30	0.002201	7.35	3.14	4.11
1.8815	125.18	0.002918	6.93	3.05	3.89
1.7481	124.74	0.002721	6.35	3.07	3.28
					$\Delta_{компл}H_{ср} = -3.76 \pm 0.50$

Примечание. В первых двух колонках приведено число молей хлорида кальция и комплексона до смешения. Погрешности здесь и далее выражены в виде удвоенного стандартного отклонения.

Комплексообразование кальция с трилоном Б в свою очередь сопровождается уменьшением температуры (кривая *3*). Таким образом, в зависимости от типа термокинетической кривой можно легко определить, какой из процессов доминирует в системе при одновременном присутствии в растворе комплексона и ионов Ca^{2+} и $C_2O_4^{2-}$.

В табл. 2 приведены тепловые эффекты смешения водного раствора $CaCl_2$ и раствора $Na_2C_2O_4$, содержащего добавки комплексонов в количестве 1–5 мас. %. Как видно из табл. 2, в растворах Na_3Cit при всех изученных концентрациях доминирует эффект комплексообразования. Присутствие оксалат-ионов в растворе отражается на величине энтальпии комплексообразования фактически как влияние "фонового" электролита, даже в том случае, когда $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] > 2.5 \times 10^{-5}$ (произведение растворимости CaC_2O_4 равно

Таблица 2. Энтальпии смешения водных растворов $CaCl_2$ и $Na_2C_2O_4$ ($\Delta_{смеш}H$), энтальпии осаждения или комплексообразования ($\Delta_{осажд}H$, $\Delta_{компл}H$) при 25°C (кДж/моль)

$n(Na_2C_2O_4)\times10^4$, моль	$n(CaCl_2)\times10^4$, моль	$n_к\times10^4$, моль	$m(CaCl_2)_{кон}$, моль/кг	$-\Delta_{смеш}H$	$-\Delta_{разб}H$	$-\Delta_{компл}H$
			вода			
3.0038	1.2352	–	0.001961	24.33	3.12	21.21
3.4760	1.3263	–	0.001928	23.71	3.18	20.53
2.9397	1.4470	–	0.002345	24.00	2.83	21.17
3.4300	1.5624	–	0.002299	23.90	3.13	20.77
3.0431	1.7163	–	0.002686	23.63	3.08	20.54
3.3610	1.7687	–	0.002655	23.80	3.21	20.59
2.9349	1.9333	–	0.003134	23.70	3.02	20.68
3.4140	1.9530	–	0.002899	23.51	3.05	20.46
						$\Delta_{осажд}H_{ср} = -20.74 \pm 0.22$; −20.37 [8], −20.56 [11]
			1 мас. % трилона Б			
3.1104	1.2645	18.51	0.002002	7.52	3.17	−10.69
3.1043	1.4151	18.48	0.002278		осаждение $Ca_2C_2O_4$	
3.1529	1.7273	18.77	0.002737		осаждение $Ca_2C_2O_4$	
3.1168	1.9225	18.55	0.003086		осаждение $Ca_2C_2O_4$	
			3 мас. % трилона Б			
						$\Delta_{компл}H_{ср} = 8.71 \pm 0.10$ [8]
			5 мас. % трилона Б			
3.2766	1.6555	92.37	0.002676	−3.37	3.08	−6.45
3.3619	1.7657	94.78	0.002782	−3.62	3.06	−6.56
3.4498	1.8059	97.25	0.002773	−3.50	3.06	−6.68
						$\Delta_{компл}H_{ср} = 6.56 \pm 0.13$
			1 мас. % цитрата натрия			
3.0887	1.3376	23.72	0.002185	3.98	3.15	0.84
3.1303	1.6593	24.03	0.002675	4.14	3.08	1.27
3.1416	1.8359	24.12	0.002949	4.31	3.04	1.06
3.1433	2.9687	24.13	0.004777	3.79	2.85	0.94
						$\Delta_{компл}H_{ср} = -1.03 \pm 0.09$
			3 мас. % цитрата натрия			
3.1194	1.5140	72.60	0.002424	6.37	3.11	3.26
3.1988	1.5562	74.45	0.002430	6.43	3.11	3.32
3.2146	1.6118	74.82	0.002504	6.38	3.10	3.28
3.1045	1.7159	72.26	0.002760	6.44	3.07	3.37
						$\Delta_{компл}H_{ср} = -3.31 \pm 0.05$
			5 мас. % цитрата натрия			
3.1297	1.3986	120.77	0.002233	6.26	3.14	3.14
3.1575	1.4349	121.85	0.002271	6.74	3.13	3.61
3.1439	1.4420	121.32	0.002292	6.66	3.13	3.53
3.1691	1.5288	122.29	0.002408	6.82	3.11	3.71
						$\Delta_{компл}H_{ср} = -3.50 \pm 0.25$

Примечание. В первых двух колонках приведено число молей оксалата натрия и хлорида кальция в растворе до смешения.

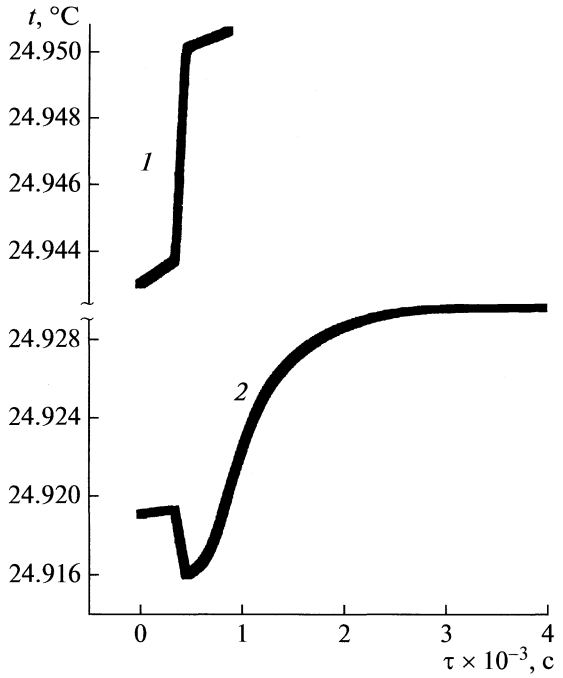


Рис. 2. Изменение температуры при смешении водного раствора $CaCl_2$ с раствором $Na_2C_2O_4$ (m = = 0.005 моль/кг) с добавкой 1 мас. % цитрата (*1*) и этилендиаминтетраацетата натрия (*2*).

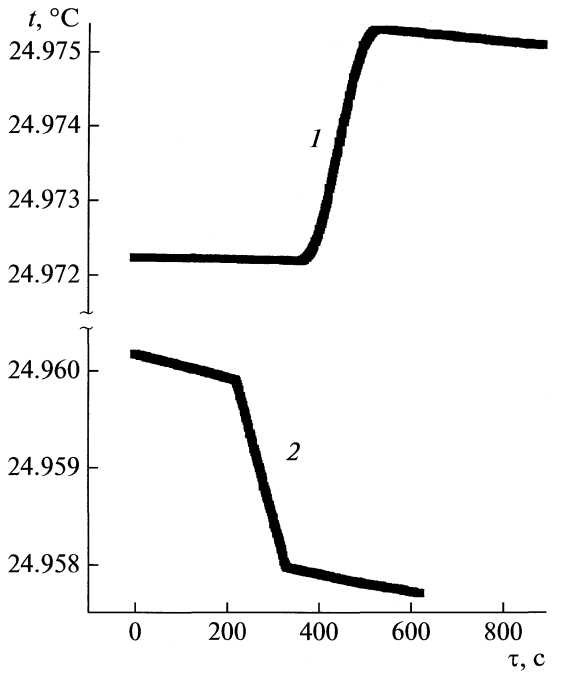


Рис. 3. Изменение температуры при смешении водного раствора $CaCl_2$ с раствором $Na_2C_2O_4$ (m = = 0.005 моль/кг) с добавкой 5 мас. % цитрата (*1*) и этилендиаминтетраацетата натрия (*2*).

2.3×10^{-9} при 25°C [13]). На это указывают и данные рис. 2, поскольку термокинетическая кривая в растворе оксалата натрия оказывается идентичной таковой, представленной на рис. 1, где оксалат-ионы в растворе отсутствуют. Лишь при исследовании более концентрированных растворов в процессе длительного наблюдения обнаруживается постепенное выпадение осадка CaC_2O_4.

Поскольку трилон Б образует значительно более термодинамически устойчивый комплекс с катионом кальция [9], то из общих соображений следовало бы ожидать, что его ингибирующее действие будет выражено сильнее. Данные табл. 2 показывают, однако, совершенно иную картину: 1%-ный раствор трилона Б ингибирует образование CaC_2O_4 (тв.) лишь при $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] \leq 10^{-5}$. Из рис. 2 следует, что дальнейшее увеличение произведения $[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$ приводит к тому, что первоначально протекающая эндотермическая реакция комплексообразования быстро сменяется экзотермической и значительно большей по величине ΔH реакцией осаждения CaC_2O_4 (кривая *2*). Это достаточно удивительно, поскольку, во-первых, число молей комплексона в растворе, приходящееся на 1 моль ионов кальция в 6 раз больше, чем число молей оксалат-ионов (табл. 2), а, во-вторых, как уже отмечалось, трилон Б образует значительно более устойчивый комплекс с катионом кальция, чем цитрат-ион. Возможно, причина этого состоит в значительно меньшей кинетической устойчивости комплекса $[CaEdta]^{2-}$ по сравнению с цитратом кальция. Тем не менее, очевидно, что осаждение оксалата кальция из комплекса протекает значительно медленнее, чем из водного раствора в отсутствие комплексона (рис. 1). Полученные результаты ясно показывают, что калориметрия в этом случае оказывается чувствительным индикатором образования CaC_2O_4 (тв.).

На рис. 3 приведены термокинетические кривые, характеризующие процесс смешения водных растворов хлорида кальция и оксалата натрия с добавками 5 мас. % трилона Б и цитрата натрия. Сравнение приведенных на рис. 1 и 3 данных показывает, что в обоих случаях доминирует эффект комплексообразования. Это указывает на полное ингибирование осаждения. Аналогичная картина имеет место и в 3%-ных растворах комплексонов. Таким образом, можно утверждать, что добавка к водным растворам, содержащим ионы кальция и оксалат-ионы, 3–5 мас. % Na_2H_2Edta и, особенно, Na_3Cit надежно предотвращает образование CaC_2O_4 (тв.), даже в случае очень значительного превышения величины произведения растворимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-12053-офи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prié D., Ravery V., Boccon-Gibod L., Friedlander G.* // Kidney Int. 2001. V. 60. P. 272.
2. *Qiu S.R., Wierzbicki A., Orme C.A. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 1811.
3. *Junfeng L., Huaidong J., Xiang-Yang L.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 18. P. 9085.
4. *Qiu S.R., Wierzbicki A., Salter E.A., Zepeda S.* // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 25. P. 9036.
5. *Caudarella R., Vescini F., Buffa A., Stefoni S.* // Front. Bioscience. 2003. V. 8. № 9. P. 1084.
6. *Pak C.Y.C.* // Miner. Electr. Metab. 1994. V. 20. P. 371.
7. *Wang L., Guan X., Tang R. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 9085.
8. *Кустов А.В., Березин Б.Д., Стрельников А.И. и др.* // Докл. АН. 2006. Т. 410. С. 62.
9. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 414 с.
10. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
11. *Кустов А.В., Березин Б.Д.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 138.
12. *Белоногова А.К.* Термодинамические исследования этилендиаминтетраацетатных комплексов в водном растворе. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1976. 128 с.
13. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. С. 93.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 678–682

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

p–V–T-ПАРАМЕТРЫ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА И *цис*, *транс*-ДЕКАГИДРОНАФТАЛИНА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–50°С И ДАВЛЕНИЙ 1–1000 БАР

© 2010 г. В. Д. Киселев, А. В. Болотов

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова

E-mail: vladimir.kiselev@ksu.ru

Поступила в редакцию 25.03.2009 г.

В интервале температур 20–50°С и давлений 1–1000 бар методом взвешивания жидкости измерена сжимаемость пропиленкарбоната и *цис*, *транс*-декалина (40:60 мас. %). В этом интервале температур рассчитаны коэффициенты *C* и *B* уравнения Тэйта. На примере пропиленкарбоната показано, что предложенное ранее уравнение для жидкостей $1/\beta_T = 0.9759 \times (1000V_0/\Delta V_{1\text{кбар}}) - 4386$ позволяет с высокой точностью предсказать коэффициенты *C* и *B*.

Пропиленкарбонат (4-метил-1,3-диоксолан-2-он) и промышленная смесь *цис*, *транс*-изомеров декагидронафталина (40:60 мас. %) являются многоцелевыми растворителями в химии. Пропиленкарбонат применяется как высокополярный ($\varepsilon_{20} = 64.9$) растворитель органических и неорганических соединений, полимерных материалов и в качестве экстрагента. Декалин – неполярный ($\varepsilon_{20} = 2.2$), экологически безопасный высококипящий растворитель нашел широкое применение в лакокрасочной и полимерной промышленности, а также в качестве экстрагента многих природных соединений.

Сжимаемость – фундаментальная характеристика жидкости, отражающая баланс энергий межмолекулярного притяжения и отталкивания [1, 2]. Важное значение имеет и изменение этого баланса при варьировании температуры и давления. Электрострикция растворителя при сольватации заряженных частиц также определяется сжимаемостью [3.4]. Подъем температуры растворителя на 10–20 К в закрытой системе приводит к повышению давления на 150–500 бар, поэтому важно знать значения коэффициентов расширения (α_p), сжимаемости (β_T) и температурного коэффициента давления ($\gamma = \alpha_p/\beta_T$) для технологии процесса экстракции в широком интервале давлений и температур.

В [5] был предложен новый прецизионный метод определения изотермической сжимаемости жидкостей в интервале давлений до 1000 бар и температур 20–100°С. Зависимость изменения объема жидкости от давления надежно описывается соотношением Тэйта:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0 - V_p}{V_0} = \frac{d_p - d_0}{d_p} = C\ln\frac{B+p}{B} \qquad (1)$$

Здесь d_0 и V_0, d_p и V_p – плотности и объемы при атмосферном и повышенном давлении (p) соответственно; *C* и *B* – константы для каждой жидкости при данной температуре. Коэффициент *C* обычно не зависит от температуры, а *B* описывается полиномиальной функцией вида:

$$B_T = B_0 + B_1T + B_2T^2. \qquad (2)$$

Коэффициент изотермической сжимаемости (β_T) можно определить путем дифференцирования выражения (1):

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{C}{B+p}\right)\left(\frac{V_0}{V_p}\right). \qquad (3)$$

Коэффициент объемного расширения (α_p) определяется соотношением:

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p. \qquad (4)$$

Температурный коэффициент давления рассчитывается:

$$\gamma_V = (\partial p/\partial T)_V = \alpha_p/\beta_T. \qquad (5)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пропиленкарбонат (Acros, 99.5%) и смесь *цис*:*транс*-изомеров декалина (40:60) (Sigma-Aldrich, 99%) использовали без дополнительной очистки. В табл. 1 приведены полученные значения плотности при 20, 30, 40 и 50°С, которые сопоставлены с имеющимися в литературе данными. Метод определения сжимаемости жидкости основан на равенстве объемов сжатия и расширения. Детали расчета изложены ранее [5]. Массу введенной жидкости в объемы двух бомб высокого давления определяли при заполнении (20°С)

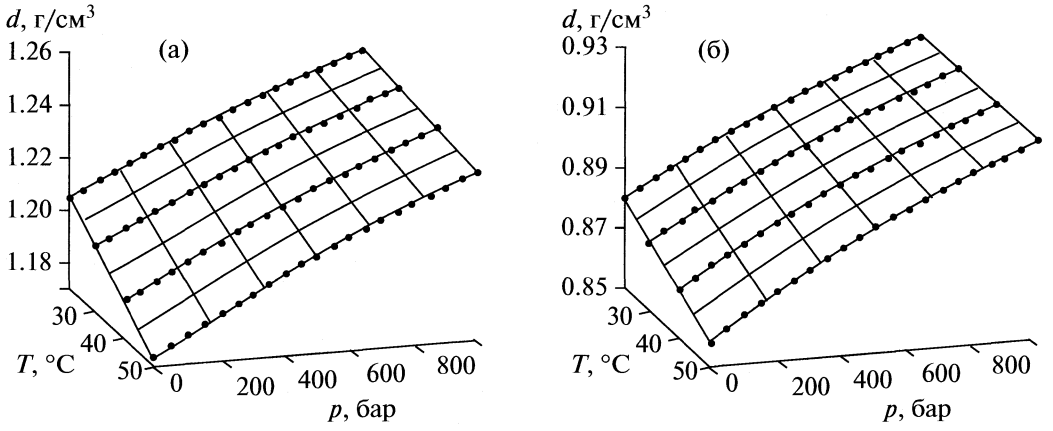
Таблица 1. Плотность (d, г см$^{-3}$) пропиленкарбоната, *цис*- и *транс*-изомеров декалина и их смеси (40 : 60) при исследуемых температурах

T, °C	Пропиленкарбонат		Декалин			
	$d_{эксп}$	$d_{литер}$	$d_{эксп}$	$d_{цис}$	$d_{транс}$	$d^{a}_{(40:60)}$
20	1.2047	1.2047[b], 1.2045[c], 1.2035[d], 1.2042[e], 1.2047[f], 1.2006[g]	0.8804	0.8970[h], 0.8967[i], 0.8962[j]	0.8698[h], 0.8697[i], 0.8696[j]	0.8807, 0.8805, 0.8803
25	1.1995	1.1995[b], 1.1993[c], 1.1981[d], 1.1987[e], 1.1951[g], 1.1998[k]	0.8767	0.8932[h], 0.8924[j]	0.8660[h], 0.8659[j]	0.8769, 0.8765
30	1.1942	1.1941[b], 1.1940[c], 1.1927[d], 1.1934[e]	0.8730	0.8894[h], 0.8885[j]	0.8623[h], 0.8621[j]	0.8731, 0.8727
40	1.1837	1.1836[b], 1.1834[c],	0.8656	0.8817[h], 0.8808[j]	0.8548[h], 0.8546[j]	0.8656, 0.8651
50	1.1731	1.1730[b], 1.1729[c],	0.8581	0.8741[h], 0.8732[j]	0.8474[h], 0.8471[j]	0.8581, 0.8575

[a] Плотность смеси изомеров $d_{(40:60)}$ декалина рассчитана по аддитивной схеме; [b] данные [6], [c] [7], [d] [8], [e] [9], [f] [10], [g] [11], [h] [12], [i] [13], [j] [14], [k] [15].

Таблица 2. Значения плотности (d, г см$^{-3}$) пропиленкарбоната и смеси *цис*, *транс*-декалина (40 : 60)

p, бар	Пропиленкарбонат				*цис*, *транс*-Декалин			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	1.2047	1.1942	1.1837	1.1731	0.8804	0.8730	0.8656	0.8581
50	1.2077	1.1973	1.1870	1.1765	0.8835	0.8762	0.8690	0.8616
100	1.2107	1.2004	1.1902	1.1799	0.8865	0.8793	0.8722	0.8651
150	1.2136	1.2034	1.1933	1.1831	0.8894	0.8824	0.8754	0.8683
200	1.2164	1.2064	1.1964	1.1863	0.8922	0.8853	0.8784	0.8715
250	1.2192	1.2093	1.1994	1.1894	0.8950	0.8881	0.8813	0.8746
300	1.2219	1.2121	1.2023	1.1925	0.8976	0.8908	0.8842	0.8775
350	1.2245	1.2148	1.2052	1.1955	0.9002	0.8935	0.8869	0.8804
400	1.2272	1.2176	1.2080	1.1984	0.9027	0.8961	0.8896	0.8832
450	1.2297	1.2202	1.2108	1.2012	0.9052	0.8986	0.8922	0.8859
500	1.2323	1.2228	1.2135	1.2040	0.9076	0.9011	0.8947	0.8885
550	1.2347	1.2254	1.2161	1.2068	0.9099	0.9035	0.8972	0.8910
600	1.2372	1.2279	1.2187	1.2094	0.9122	0.9058	0.8996	0.8935
650	1.2396	1.2304	1.2213	1.2121	0.9144	0.9081	0.9020	0.8960
700	1.2419	1.2328	1.2238	1.2147	0.9166	0.9103	0.9043	0.8983
750	1.2442	1.2352	1.2263	1.2172	0.9187	0.9125	0.9065	0.9006
800	1.2465	1.2376	1.2287	1.2197	0.9208	0.9146	0.9087	0.9029
850	1.2488	1.2399	1.2311	1.2222	0.9228	0.9167	0.9108	0.9051
900	1.2510	1.2422	1.2334	1.2246	0.9248	0.9187	0.9129	0.9072
950	1.2532	1.2444	1.2357	1.2270	0.9268	0.9207	0.9150	0.9093
1000	1.2553	1.2466	1.2380	1.2293	0.9287	0.9227	0.9170	0.9114



p-d-T-диаграммы пропиленкарбоната (а) и *цис*, *транс*-декалина (б).

весовым методом. С помощью масляного компрессора создавали давление ~1000 бар, перекрывали кран высокого давления и выдерживали систему для выравнивания температуры ~1 ч до постоянства показаний манометра. Температуру в термостате поддерживали с точностью ±0.02 K. Измерение давления проводили с помощью цифрового манометра ("ДМ 5007А", ±0.1 бар).

Давление в системе медленно сбрасывали игольчатым клапаном, направляя гидравлическую жидкость (ГЖ) с помощью капилляра в емкость, расположенную на весах ("ACCULAB-VICON", ±1 мг). Экспериментально определяли зависимость выведенной массы ГЖ (m) от внешнего давления в системе (p). Оптимальная скорость сброса ГЖ ($\partial p/\partial t$) составляла ~2 бар/мин. Выполнение изотермических условий проверяли по неизменным показаниям прецизионного манометра при быстром перекрывании игольчатого клапана. Значения коэффициентов расширения и сжимаемости рассчитывали по данным об изменении плотности при фиксированном давлении или температуре. Следует отметить заметный разброс литературных данных о плотности для пропиленкарбоната и близкое соответствие для декалина (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения плотности изученных жидкостей в экспериментальном ряду давлений и температур собраны в табл. 2.

По этим данным были построены p–d–T-диаграммы растворителей (рисунок) и рассчитаны значения коэффициентов α_p, β_T и γ в изученном интервале давлений и температур (табл. 3, 4).

Можно отметить хорошее соответствие полученных в работе данных по сжимаемости пропиленкарбоната при 25°C и атмосферном давлении с результатами работ [16–18] и значительное расхождение с данными [19] (табл. 4). Значение $\beta_0 = 51.2 \times 10^{-6}$ бар$^{-1}$ получено авторами [17] при полной статистической обработке результатов работы [16]. Данные [18] измерены в интервале давлений до 70 бар, причем данные денсиметрических измерений на $0.002\beta_0$, а данные пьезометрических измерений на $0.075\beta_0$ меньше полученного нами значения. Приведенное Дэком с сотр. [19] значение изотермической сжимаемости на $0.12\beta_0$ больше полученного нами значения и, вероятно, ошибочно.

Ранее [5] нами была обнаружена высоконадежная корреляция между обратной величиной изотермической сжимаемости при атмосферном давлении ($1/\beta_0$) и модулем сжатия при 1000 бар ($V_0/\Delta V_{1\text{кбар}}$) для жидкостей в широком интервале температур, позволяющая предсказывать сжима-

Таблица 3. Параметры уравнения Тэйта (C и B, бар) для пропиленкарбоната и смеси *цис*, *транс*-декалина

Параметр	Пропиленкарбонат				*цис*, *транс*-Декалин (40 : 60)			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
C	0.0919	0.0919	0.0919	0.0919	0.0845	0.0845	0.0845	0.0845
B	1815	1723	1634	1551	1176	1122	1063	1001

Таблица 4. Коэффициенты изотермической сжимаемости ($\beta \times 10^6$, бар$^{-1}$), термического расширения ($\alpha \times 10^4$, K^{-1}) и температурные коэффициенты давления (γ, бар K^{-1}) для пропиленкарбоната и смеси *цис*, *транс*-декалина (40 : 60)

p, бар	Пропиленкарбонат				*цис*, *транс*-Декалин			
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	30°C	40°C	50°C
				Значения β				
1	50.6	53.3	56.2	59.3	71.9	75.3	79.5	84.4
100	48.2	50.7	53.3	56.0	66.7	69.7	73.2	77.4
200	46.1	48.3	50.6	53.1	62.2	64.8	67.9	71.5
300	44.1	46.1	48.3	50.5	58.4	60.6	63.3	66.4
400	42.3	44.1	46.1	48.1	55.0	57.0	59.4	62.1
500	40.6	42.3	44.1	46.0	52.0	53.8	55.9	58.3
600	39.1	40.7	42.4	44.0	49.3	50.9	52.8	55.0
700	37.7	39.2	40.7	42.3	46.9	48.4	50.1	52.0
800	36.4	37.7	39.2	40.6	44.7	46.1	47.6	49.4
900	35.1	36.4	37.8	39.1	42.8	44.0	45.4	47.0
1000	34.0	35.2	36.5	37.8	41.0	42.1	43.4	44.9
				Значения α				
1	8.7	8.8	8.9	9.0	8.4	8.5	8.6	8.7
100	8.4	8.5	8.6	8.7	8.1	8.1	8.2	8.3
200	8.2	8.3	8.4	8.5	7.8	7.8	7.8	7.8
300	8.0	8.1	8.2	8.2	7.6	7.6	7.5	7.5
400	7.8	7.9	7.9	8.0	7.4	7.3	7.3	7.2
500	7.6	7.7	7.8	7.8	7.2	7.1	7.0	6.9
600	7.4	7.5	7.6	7.7	7.1	7.0	6.8	6.7
700	7.3	7.4	7.4	7.5	6.9	6.8	6.6	6.5
800	7.2	7.2	7.3	7.3	6.8	6.6	6.4	6.3
900	7.0	7.1	7.1	7.2	6.7	6.5	6.3	6.1
1000	6.9	6.9	7.0	7.1	6.6	6.4	6.1	5.9
				Значения γ				
1	17.1	16.5	15.9	15.3	11.6	11.3	10.8	10.4
100	17.5	16.8	16.2	15.6	12.1	11.7	11.2	10.7
200	17.8	17.2	16.6	16.0	12.5	12.0	11.5	10.9
300	18.1	17.5	16.9	16.3	13.0	12.5	11.9	11.3
400	18.4	17.8	17.2	16.7	13.5	12.9	12.2	11.6
500	18.8	18.2	17.6	17.0	13.9	13.2	12.6	11.9
600	19.1	18.5	17.9	17.4	14.4	13.7	13.0	12.2
700	19.4	18.8	18.2	17.7	14.8	14.0	13.2	12.4
800	19.7	19.1	18.6	18.0	15.2	14.4	13.5	12.7
900	20.0	19.4	18.9	18.4	15.6	14.7	13.8	12.9
1000	20.3	19.7	19.2	18.7	16.0	15.1	14.1	13.2

Примечание. При 25°C и атмосферном давлении получены следующие значения $\beta_0 \times 10^6$, бар$^{-1}$: 51.9 и 73.5 (расчет по (3) для пропиленкарбоната и смеси соответственно), 73.6 (для смеси, расчет по данным [14]); для пропиленкарбоната – 51.4 [16], 51.2 [17], 59.0 [19]; 51.8 и 48.0 (по данным денсиметрических и пьезометрических измерений [18]).

Таблица 5. Экспериментальные значения обратной величины изотермической сжимаемости при атмосферном давлении ($1/\beta_0$, бар), экспериментальные и рассчитанные из уравнения (7) значения модуля сжатия ($V_0/V_{1\ кбар}$) при 1000 бар и рассчитанные методом наименьших квадратов параметры Тэйта (C и B, бар) для пропиленкарбоната

T, °C	$1/\beta_0$	$pV_0/\Delta V^{эксп}_{1\ кбар}$	$pV_0/\Delta V^{расч}_{1\ кбар}$	$-\Delta$, %	C	B
20	19750	24794	24733	0.25	0.0919	1810
30	18749	23776	23707	0.29	0.0919	1717
40	17780	22790	22714	0.33	0.0919	1627
50	16877	21868	21789	0.36	0.0919	1544

Примечание. Значение Δ рассчитано из соотношения: $100[(V_0/V_{1\ кбар})_{расч} - (V_0/V_{1\ кбар})_{эксп}]/(V_0/V_{1\ кбар})_{эксп}$.

емость индивидуальных жидкостей при высоких давлениях. В корреляцию ($n = 272$) включены все известные нам данные для жидкостей разных классов и при разных температурах (циклические, линейные и разветвленные алканы, алкены, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, нитрилы, галоген- и нитропроизводные, амины, амиды, гетероциклы, бифункциональные соединения и даже ртуть):

$$1/\beta_0 = (-4559 \pm 22.9) + (0.9865 \pm 0.0010) \times 1000 V_0/\Delta V_{1\ кбар}, \quad (6)$$
$$r = 0.9999, \quad n = 272.$$

Интересно отметить, что если исключить ртуть, резко отличающуюся по сжимаемости от остальных жидкостей, то параметры корреляции практически не изменяются:

$$1/\beta_0 = (-4386 \pm 51.2) + (0.9759 \pm 0.0030) \times 1000 V_0/\Delta V_{1\ кбар}, \quad (7)$$
$$r = 0.9993, \quad n = 271.$$

Обнаруженные зависимости (6), (7) для большого числа соединений различных классов при разных температурах позволяют сделать вывод о выполнении правила непересечения кривых сжатия. Это соответствует тому, что начальная сжимаемость определяет и последующую сжимаемость при более высоком давлении. В табл. 5 приведены предсказанные из уравнения (7) параметры Тэйта C и B для пропиленкарбоната. Максимальная ошибка расчета величины $V_0/\Delta V_{1кбар}$ не превышает 0.4%.

Измерения плотности бинарной смеси с мольной долей *цис*-изомера, равной 0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65, 0.8, 1, были проведены в работе [14]. Для описания свойств промышленной смеси декалина (40:60) мы изучили изменение плотности этой смеси изомеров в интервале давлений до 1000 бар при 20–50°C с шагом 10 K. Полученные параметры Тэйта C и B приведены в табл. 3. Коэффициент изотермической сжимаемости при 25°C и атмосферном давлении, полученный экстраполяцией данных [14] лишь на $0.001\beta_0$ (0.1%) больше полученного нами значения. Сопоставление кривых сжимаемости *цис*- и *транс*-декалина [14] с полученными данными (табл. 4) позволяет утверждать о выполнении правила аддитивности для смеси изомеров, откуда можно рассчитать сжимаемость и для любых других составов изомеров декалина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00219).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Isaacs N.S.* Liquid Phase High Pressure Chemistry. Chichester; N.Y.; Brisbane; Toronto: Wiley-Interscience, 1981. 414 p.
2. *Hamman S.D.* // Ann. Rev. Chem. 1964. V. 4. P. 938.
3. *Marcus Y., Hefter G.T.* // J. Mol. Liq. 1977. V. 73. P. 61.
4. *Kiselev V.D.* // Mend. Commun. 2008. V. 18. P. 59.
5. *Kiselev V.D., Bolotov A.V., Satonin A.P. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 6674.
6. *Moumouzias G., Panopoulos K., and Ritzoulis G.* // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. P. 20.
7. *Zhao Y., Wang J., Xuan X., and Lu J.* // Ibid. 2000. V. 45. P. 441.
8. *Moumouzias G., Ritzoulis G.* // Ibid. 2000. V. 45. P. 202.
9. *Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д., Голубев В.А.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1376.
10. *David R.L.* Handbook of chemistry and physics / Boca Raton: CRC Press, 1994–1995. 75th ed. P. 3–145.
11. *Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.* Organic Solvents N.Y.: John Wiley & Sons, 1986. V. 2. P. 434.
12. *Hogenboom D.L., Webb W., Dixon J.A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46, № 7. P. 2586.
13. *Дроздов Г.В.* Справочник нефтехимика / Под ред. С.К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. Т. 2.
14. *Miyake Y.* // Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 252. P. 79.
15. *Aveyard R., Thompson Y.* // Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 856.
16. *Uosaki Y.* // J. Chem Thermodyn. 1992. V. 24. P. 559.
17. *Cibulka I., Hnedkovsky L., Takagi T.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 2.
18. *Bottomley G.A., Bremers M.T.* // Aust. J. Chem. 1986. V. 39. P. 1959.
19. *Dack M.R., Bird K.J., Parker A.J.* // Ibid. 1975. V. 28. P. 955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 683–690

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 543.422:541.572.5

SPECTROSCOPIC STUDIES OF MULTIPLE CHARGE TRANSFER COMPLEXES OF *p*-TOLUIDINE WITH π-ACCEPTOR PICRIC ACID ACCEPTOR IN DIFFERENT POLAR SOLVENTS

© 2010 Neeti Singh, Afaq Ahmad

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Aligarh Muslim University, Aligarh –202002, India
E. mail: afaqahmad212@gmail.com, neetisingh72@gmail.com

Received April 06, 2009

Abstract—The charge transfer complexes of the donor *p*-toluidine with π-acceptor picric acid have been studied spectrophotometrically in various solvents such as acetone, ethanol, and methanol at room temperature using absorption spectrophotometer. The results indicate that formation of CTC in less polar solvent is high. The stoichiometry of the complex was found to be 1:1 ratio by straight line method between donor and acceptor with maximum absorption bands. The data are discussed in terms of formation constant (K_{CT}), molar extinction coefficient (ε_{CT}), standard free energy (ΔG°), oscillator strength (f), transition dipole moment (μ_{EN}), resonance energy (R_N) and ionization potential(I_D). The results indicate that the formation constant (K_{CT}) for the complex were shown to be dependent upon the nature of electron acceptor, donor and polarity of solvents which were used.

INTRODUCTION

Charge transfer complexation is important phenomenon in biochemical and bioelectrochemical energy transfer process [1]. Charge transfer phenomenon was introduced first by Mulliken. The term charge transfer gives a certain type of complex resulting from interactions of donor and acceptor with the formation of weak bands [2, 3] and discussed widely by Foster [4]. Molecular interactions between electron donors and acceptors are generally associated with the formation of intensely colored charge transfer complexes (CTC) in which absorb radiation in the visible region [5]. Molecular complexation and structural recognition are important processes in biological systems, for example, drug action, enzyme catalysis and ion transfers through lipophilic membranes all involve complexation [6]. Charge transfer complexes are currently of great importance since these materials can be utilized as organic semiconductors [7], photo catalysts [8]. and dendrimers [9]. They are also important in studying redox processes [10], second order non-liner optical activity [11]. and micro emulsion [12].

In the present studies the CT complex formed between picric acid (acceptor) and *p*-toluidine (donor). Picric acid forms molecular complexes with aromatic hydrocarbons such as anthracene [13], some aniline derivatives [14] and also with aromatic amines [15–17]. Mulliken suggested that the formation of molecular complexes from two aromatic molecules can arise from the transfer of an electron from a π-molecular orbital of a Lewis base to vacant π-molecular orbital of a Lewis acid, with resonance between this dative structure and the no-band structure stabilizing the complex [18]. He also noted the possibility of complex formation through the donation of an electron from a nonbonding molecular orbital in a Lewis base to a vacant π-orbital of an acceptor (n–π) [19]. with resonance stabilization of the combination. As part of such studies picric acid are able to from CT complex with *p*-toluidine in different polar solvents.

In this paper we investigated the interaction of Pi-OH (picric acid) with PTD (*p*-toluidine) in solvents of different polarity at room temperature by visible spectra data of CT complex (π–π) of *p*-toluidine with π-acceptor, picric acid in said solvents viz-acetone, ethanol, and methanol and also studied the effect of solvents on the formation of CT complex. We have determined the formation constant and λ_{max} for the CT complex of picric acid with *p*-toluidine in different polar solvents.

EXPERIMENTAL

Materials: *p*-toluidine (CDH), picric acid (Aldrich) were of the highest purity and used without further purification. Ethanol (Merck analytical grade), acetone (Merck), methanol (Merck) were used without further purification.

Preparation of standard solutions: Solutions of donor of different concentrations (0.1, 0.15, 0.2, 0.25, and 0.3M) were prepared in different volumetric flask by dissolving *p*-toluidine accurately weighed in different solvents such as acetone, ethanol and methanol. A standard solution of acceptor, picric acid (0.01 M) concentration was prepared by dissolving accurate

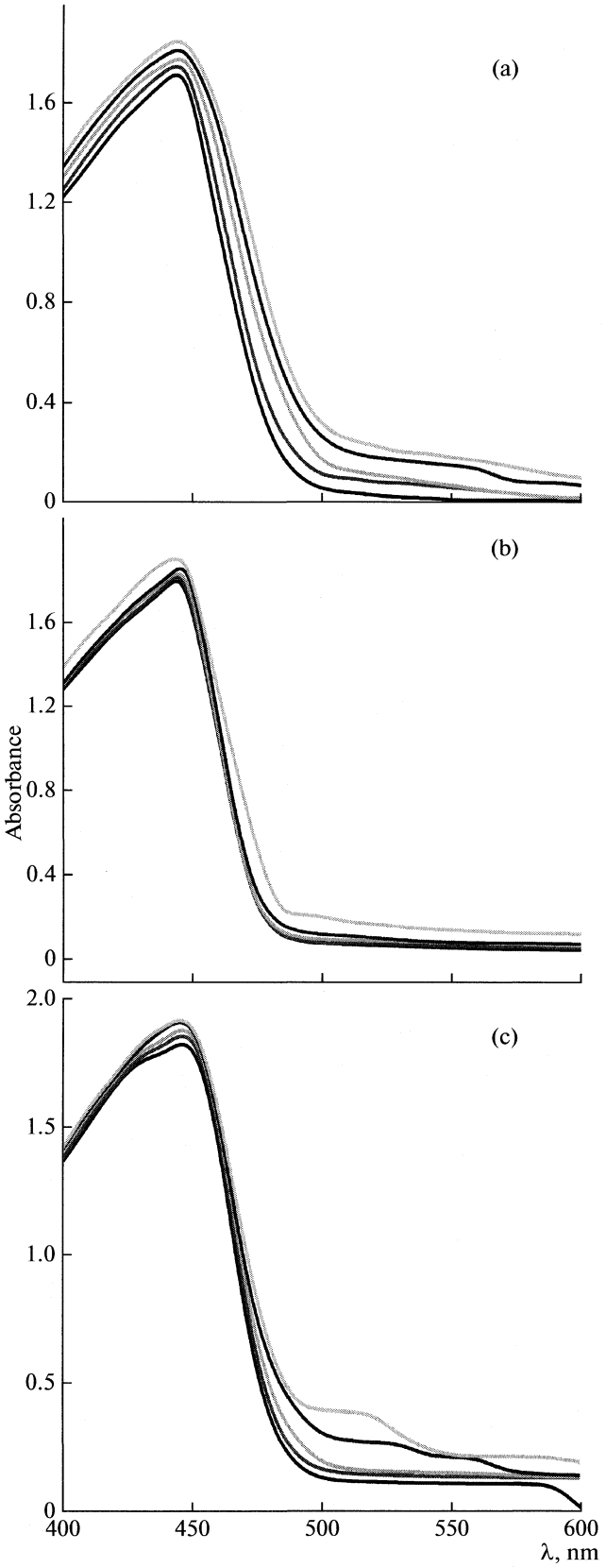


Fig. 1. Absorption spectra of picric acid (1×10^{-2} M) in (a) acetone, (в) ethonal, and (c) methanol with addition of *p*-toluidine concentrations ranging from 0.1 to 0.3 M are shown with increasing concentrations bottom to top.

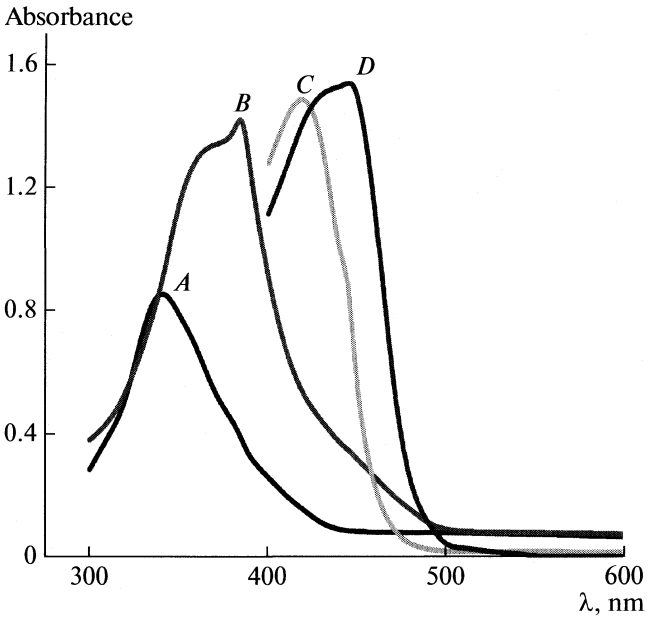


Fig. 2. Absorption spectra of (*A*) blank solvent (acetone), (*B*) 0.01 M picric acid, (*C*) 0.1 M *p*-toluidine, (*D*) CTC of 0.1 M PTD and 0.01 M PiOH in acetone.

weight of acceptor in above solvents in different volumetric flask.

RESULTS AND DISCUSSION

Observation of CT bands

The electronic absorption spectra of the donor *p*-toluidine, acceptor picric acid and the resulting complex in acetone, ethanol and methanol were recorded in the visible range 400–600 nm using a spectrophotometer ELICO SL 177 scanning mini spectrophotometer with a 1cm quartz cell path length are shown in Fig. 1.

A 3ml volume of donor and acceptor were scanned separately through a spectrophotometric titration 20 at room temperature with their wavelength of maximum absorption 385 nm for picric acid, 420 nm for *p*-toluidine in acetone and for blank solvent(acetone) 340 nm shown in Fig. 2. For the reaction mixture of donor (10 ml) and acceptor (10 ml) in different solvents viz, acetone, ethanol and methanol. A dark yellow color charge transfer complex was formed (The complex for each of the reaction mixture standing overnight at room temperature to form stable couple before analysis at the maximum absorbance 445 nm for acetone, 445 nm for ethanol and 450 nm for methanol). The concentration of the donor in the reaction mixture was kept greater than acceptor, $[D]_0 \gg [A]_0$ [18, 19] and changed over a wide range of concentration from 0.1 to 0.3 M while concentration of π-acceptor(picric acid) was kept fixed [18] at 0.01 M in each solvents, these produced solutions with donor:

Table 1. Data for spectrophotometric determination of stoichometry, absorption maxima (λ_{CT}), and association constants (K_{CT}), molar absorptivities (ε_{CT}), of CTC of PiOH and PTD in acetone, ethanol, and methanol at 298 K

System	Solvent	[D], M	A	λ_{CT}, nm	K_{CT}, l mol^{-1}	ε_{CT}, l mol^{-1} cm^{-1}
PiOH/PTD	acetone	0.1	1.732	445	172	193
		0.15	1.760			
		0.2	1.789			
		0.25	1.824			
		0.3	1.858			
PiOH/PTD	ethanol	0.1	1.831	445	157.2	194
		0.15	1.853			
		0.2	1.861			
		0.25	1.879			
		0.3	1.915			
PiOH/PTD	methanol	0.1	1.867	450	155	198
		0.15	1.898			
		0.2	1.922			
		0.25	1.938			
		0.3	1.945			

Note: $[A]_0 = 0.01$ M, [D] is donor concentration, A is absorbance at λ_{CT}.

Table 2. Gaussion curve analysis for the CTC in spectrum of PiOH with PTD different polar solvents

System	Solvent	A	W	x_c	Y_0
PiOH + PTD	acetone	128.79 ± 7.55	57.29 ± 3.27	430.81 ± 1.28	−0.00498 ± 0.0358
PiOH + PTD	ethanol	123.35 ± 9.08	53.06 ± 3.90	429.92 ± 1.52	0.03911 ± 0.04598
PiOH + PTD	methanol	138.41 ± 10.11	59.48 ± 4.28	431.17 ± 1.72	0.07419 ± 0.04653

Note. A is area of the curve, W is width of the curve, x_c is centre of the curve.

acceptor molar ratios varying from 10:1 to 30:1, these concentrations ratios were used to straight line diagram for determination of the formation constants of CTC were shown in Table 1.

To obtain the CT bands, the spectrum of solution of 0.01 M PiOH, and 0.1 M PTD in different solvents were recorded with solvents used as a reference, it is observed that new absorption peak appear in the visible region. In some cases multiple peaks were obtained, the longest wavelength peak was considered as CT peak [19]. The change of the absorption intensity to higher for all complexes in this study when adding the donor was detected and invested are shown in table [3]. These measurements were based on the CT absorption bands exhibited by the spectra of the systems which were above mentioned and given in Fig. 1. In all system studied the absorption spectra are of similar nature except for the position of absorption maxima (λ_{max}) of the complex. The CTC absorption spectra were analyzed by fitting to the Gaussian function

$$y = y_0 + [A/w(\pi/2)^{1/2}]\exp[-2(x - x_c)^2/w^2],$$

where x and y denote wavelength and absorbance, respectively. The results of the Gaussian analysis for all systems under study are shown in Table 2. The wavelengths at these new absorption maxima ($\lambda_{max} = x_c$) and the corresponding transition energies ($h\nu$) are summarized in Table 3.

Determination of Ionization Potentials of the Donor

The ionization potentials of the donor (I_D) in the charge transfer complexes are calculated using empirical equation derived by Aloisi and Piganatro [20]

$$I_D, \text{eV} = 5.76 + 1.53 \times 10^{-4}\nu_{CT}, \quad (1)$$

where ν_{CT} is the wave number in cm^{-1} of the complex were determined in different solvents, viz, acetone,

Table 3. CT absorption maxima (λ_{CT}), transition energies ($h\nu_{CT}$), of the PiOH complexes, experimentally determined values of ionization potentials (I_D), oscillator strength (f), dipole moments (μ_{EN}), and resonance energies (R_N) of complexes

System	Solvent	λ_{CT}, nm	$h\nu_{CT}$, eV	I_D, eV	$f \times 10^5$	μ_{EN}, D	$[R_N]$
PiOH + PTD	acetone	430.81	2.88	9.30	2.38	0.934	0.0071
PiOH + PTD	ethanol	429.92	2.89	9.30	2.22	0.936	0.0072
PiOH + PTD	methanol	431.17	2.88	9.29	2.54	0.946	0.0073

ethanol and methanol. The values of ionization potentials thus determined are given in Table 4.

Determination of Oscillator Strength, (f), and Transition Dipole moment, (μ_{EN})

From the CT absorption spectra, one can extract oscillator strength. The oscillator strength f is estimated using the formula

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \varepsilon_{CT}\, d\nu, \qquad (2)$$

where $\int \varepsilon_{CT}\, d\nu$ is the area under the curve of the extinction coefficient of the absorption band in question vs. frequency. To a first approximation

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \varepsilon_{max} \Delta\nu_{1/2}, \qquad (3)$$

where ε_{max} is the maximum extinction coefficient of the band and $\Delta\nu_{1/2}$ is the half- width, i.e., the width of the band at half the maximum extinction. The observed oscillator strengths of the CT bands are summarized in Table 3.

The extinction coefficient is related to the transition dipole by

$$\mu_{EN} = 0.0952[\varepsilon_{max} \Delta\nu_{1/2}/\Delta\nu]^{1/2}, \qquad (4)$$

Table 4. The CTC transition energies (E_{CT}), CTC absorption maxima (λ_{max}), and Ionization potential (I_D) of donor of in different polar solvents

System	Solvent	E_{CT}, eV	λ_{max}, nm	I_D, eV
PiOH/PTD	acetone	2.794	445	9.19
PiOH/PTD	ethanol	2.794	445	9.19
PiOH/PTD	methanol	2.763	450	9.15

Table 5. Association constant (K_{CT}), correlation coefficients (r) and standard free energy changes ($\Delta G°$) of PiOH/PTD complexes obtained from Benesi–Hildebrand plots

System	Solvent	K_{CT}, l mol^{-1}	$-\Delta G°$(298 K), kJ mol^{-1}	r
PiOH/PTD	acetone	172	12.752	0.899
PiOH/PTD	ethanol	157.2	12.530	0.867
PiOH/PTD	methanol	155	12.495	0.994

where $\Delta\nu \approx \nu$ at ε_{max} and μ_{EN} is defined as $-e\int \psi_{ex} \sum_i r_i \psi_g\, d\tau$. μ_{EN} for the complexes of PiOH with PTD are given in Table 3.

Determination of resonance energy (R_N)

Briegleb and Czekalla [21] theoretically derived the relation

$$\varepsilon_{max} = 7.7 \times 10^{-4}/[h\nu_{CT}/R_N - 3.5], \qquad (5)$$

where ε_{max} is the molar extinction coefficient of the complex at the maximum of the CT absorption, ν_{CT} is the frequency of the CT peak and R_N is the resonance energy of the complex in the ground state, which, obviously is a contributing factor to the stability constant of the complex (a ground state property). The values of R_N for the complexes under study have been given in Table 3.

Determination of Standard free energy changes, ($\Delta G°$), and energy (E_{CT}), of the π–π^* interaction between donor and acceptor

The standard free energy changes of complexation ($\Delta G°$) were calculated from the association constants by the following equation derived by Martin, Swarbrick and Cammarata [22]:

$$\Delta G° = -2.303RT \log K_{CT}, \qquad (6)$$

where $\Delta G°$ is the free energy change of the complexes (kJ mol^{-1}), R is the gas constant (8.314 J mol^{-1} K), T is the temperature in K~ and K_{CT} is the association constant of the complexes (l mol^{-1}) in different solvents at room temperature. The values thus calculated are represented in Table 5.

The energy (E_{CT}) of the π–π^* interaction between donor (PTD), and acceptor, (PiOH), is calculated using the following equation derived by G. Briegleb [23].

The calculated values of E_{CT} given in Table 4.

$$E_{CT} = 1243.667/\lambda_{CT}, \qquad (7)$$

where λ_{CT} is the wavelength of the CT band, nm.

Spectrophotometric study of formation constants of the charge transfer complexes of PiOH/PTD in different polar solvents

Stoichiometries and the formation constants of the charge transfer complex of *p*-toluidine with picric acid have been determined in different polar solvents viz-

acetone, ethanol and methanol at room temperature using Benesi–Hildebrand equation [24, 25]. The spectrophotometric data were employed to calculate the values of formation constants, K_{CT} of the complex. The changes in the absorbance upon addition of PTD to a solution of PiOH of fixed concentration follow the Benesi–Hildebrand [8, 24] equation in the form:

$$[A]_0/A = (1/K_{CT}\varepsilon_{CT})/[D]_0 + 1/\varepsilon_{CT}, \quad (8)$$

where $[D]_0$ and $[A]_0$ are the concentrations of the *p*-toluidine donor, and picric acid acceptor, respectively, A is the absorbance of the donor–acceptor mixture at λ_{CT}, against the solvents as reference, K_{CT} is the formation constant and ε_{CT} is the molar extinction coefficient, is not quite that of complex eq. (8) [24, 25] is valid under the condition $[D]_0 \gg [A]_0$ [18, 19] for 1:1 donor-acceptor complexes. The concentration of the donor (PTD) was changed over a wide range from 0.1 to 0.3M while concentration of π acceptor PiOH was kept fixed at 0.01 M in each reaction mixture. These produced solution with donor: acceptor molar ratio varying from 10:1 to 30:1, experimental data are given in Table 1.

The Benesi – Hildebrand [24, 25] method is an approximation that has been used many times and gives decent results. But the extinction coefficient is really a different one between the complex and free species that absorbs at the same wavelength. The intensity in the visible region of the absorption bands, measured against the solvent as reference, increases with increased in the polarity and addition of PTD. The typical absorbance data for charge transfer complexes of PTD with PiOH in different polar solvents at room temperature are reported in table 1–3. In all systems very good linear plots according to eq. (7) [24, 25] are obtained, shown in Fig. 3. Formation constants for the complex in different polar solvents at room temperature determined from the BH plots are summarized in Table 1. The correlation coefficients of all such plots were above than 0.86. Plots of $[A]_0/A$ against $1/[D]_0$ were found to be linear in all systems in Fig. 3 showing 1:1 charge transfer complex, i.e. the straight lines are obtained with the slopes $1/K_{CT}\varepsilon_{CT}$, these results prove the formation of the 1:1 CTC. From slope $1/K_{CT}\varepsilon_{CT}$ and intercept, $1/\varepsilon_{CT}$, K_{CT} and ε_{CT} of the complex were calculated.

Effect of solvents on the formation of CT-complexes

The experimental results of the CT interaction between PiOH with PTD in different polar solvents show the values of association constants K_{CT} (172 l mol^{-1} in acetone, 157.2 l mol^{-1} in ethanol, and 155 l mol^{-1} in methanol) and the values of molar extinction coefficient ε_{CT}, 193 l mol^{-1} cm^{-1} in acetone, 194 l mol^{-1} cm^{-1} in ethanol, and 198 l mol^{-1} cm^{-1} in methanol) and spectroscopic properties were markedly affected by the variation in solvent polarity in which measurements were carried out. In the present investigation the K_{CT} values increases significantly from methanol to acetone with decreasing solvents polarity. Moreover, the increase in K_{CT} values with decreasing solvents polarity, may also be due to the fact that, CTC should be stabilized in less polar solvent [26]. Dissociation of the complexes into D^+–A-radicals have been found to oc-

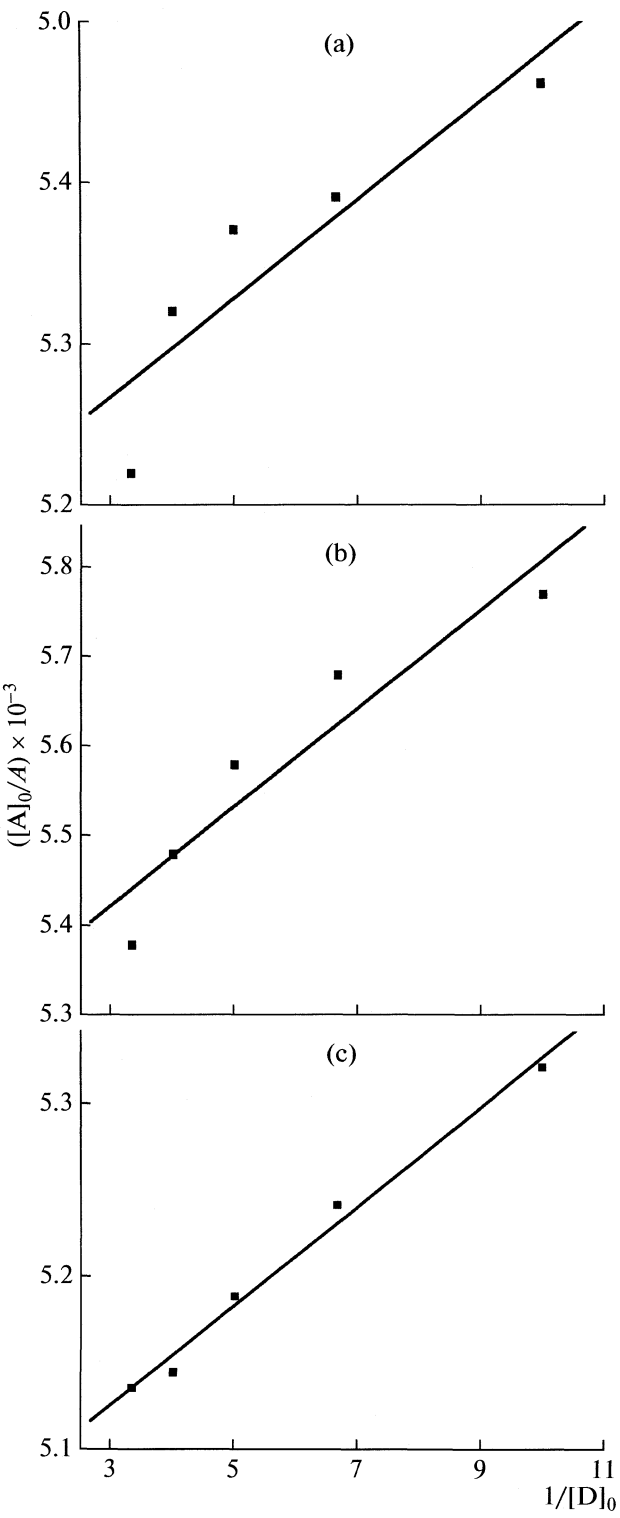


Fig. 3. B–H plot between $[A]_0/A$ and $1/[D_0]$ for CTC of PiOH/PTD in (a) acetone, (b) ethanol, and (c) methanol.

Table 6. Characteristic infrared frequencies* (cm^{-1}) and tentative assignments for PiOH, PTD and their complex

PiOH	PTD	Complex	Assignments
3108s, br	3410sharp	3235sh	ν(O–H), H bonded
–	3338 br	3085sharp	ν(N–H)
–	3211br	–	
	3013br	–	
	2909br	2925br	ν(C–H)
2875w	2855w	2589br	ν_s(C–H)
	2357sharp	2362w	ν_{as}(C–H)
1630vs			$\nu_s(NO_2)$
1606ms	1618vs	1628ms	ν_s(C = N)
1529br	1515vs	–	ν(C=C)
–	–	1561ms	δdef (N–H), $+NH_2$ ring
	–	1509ms	breathing bands
	–	1437vs	C–H deformation
1437ms	–	–	
–	1340sh	1370br	ν(C–C), $\nu_s NO_2$
1341vs		–	ν(C–N)
1275vs	1267vs	1267br	ν(C–O)
1154ms	1174w	–	
	1117w	1163ms	(C–H) in plane bending
1083ms	1040br		
	–	1081ms	
916ms	–	936sharp	δrock , $+NH_2$
830w		812sharp	
779sharp	812sharp		$CH_{2\,rock}$ skeletal vibrations
	735vs	745vs	
734ms	678vs	–	C–H out of plane
703ms	–		bending
663w	507ms	699vs	
546w	480ms	541sh	δ(ONO), PiOH
521w	–	482sharp	CNC deformation
419sharp	404sharp	409ms	

Note: s, strong, w, weak; m, medium; sh, shoulder; v, very; vs, very strong; br, broad; ν, stretching; ν_s, symmetrical stretchin; ν_{as}, asymmetrical stretchin.

cur in the ground state [27]. It means the CTC should be strong in less polar solvent than polar solvent. The red shift occurred in CTC complex caused by polarity change on going from acetone to methanol.

However the data given in Table 1, shows that PiOH interacts more strongly with PTD in acetone among the other two solvents. The experimentally determined values of oscillator strength, f, (2.38×10^{-5} in acetone, 2.22×10^{-5} in ethanol and 2.54×10^{-5} in methanol) and the values of transition dipole moment μ_{EN} (0.934 D in acetone, 0.936 D in ethanol, and 0.946 D in methanol), and values of resonance energy R_N, (0.0071 in acetone, 0.0072 in ethanol, and 0.0073 methanol) given in Table [3], indicate that complex should be stable in less polar solvent (acetone) than other two solvents (ethanol and methanol). The very low values of f, indicate that CT complex studied here have almost neutral character in their ground state.

The parameters thus obtained are represented in Table 5, and these values show that complexation is thermodynamically favored. The free energy change of the complexation also reveals that the CTC formation between used donor (PTD) and acceptor (PiOH) is of exothermic in nature. The values of ΔG° (−12.752 kJ mol^{-1} in acetone, −12.530 kJ mol^{-1} in ethanol, and −12.495 kJ mol^{-1} in methanol) given in Table 5, generally become more negative as the association constants for molecular complex increases. As the bond between the components becomes stronger and thus the components are subjected to more physical strain or loss of freedom, the values of ΔG° more negative.

The ionization potentials (I_D, eV) of the donor can be calculated using the experimentally determined λ_{max} of the CTC from eq. (1), [20]. The calculated values of I_D (9.19 eV in acetone, 9.19 eV in ethanol, and 9.15 eV in methanol) of PiOH/PTD system are shown in Table 4. The approximate constancy of I_D values, indicates that the ionization potential show a negligibly small effect on K_{CT} values.

Comparative Study of FTIR Spectra of CT Complex and Reactants

FTIR spectra of picric acid, *p*-toluidine and the reaction product obtained from solid state reaction between acceptor and donor were recorded with the help of FTIR spectrometer INTERSPEC-2020 (spectra lab U.K.) measured in KBr pellets. FTIR spectra of the free acceptor and donor as well as the formed CT complex are given in Fig. 4 and their bands assignments reported in Table 6. However the appearance of a group of FTIR spectral bands in the spectra of CT complex support the conclusion that a deformation of the electronic environment of *p*-toluidine has occurred by accepting a proton from PiOH. The shift of the FTIR bands of the acceptor to lower wave numbers and those of the donor part to higher values reflects a donor to acceptor charge transfer of π–π* interaction, $D_{HOMO} \longrightarrow A_{LUMO}$ transition [28].

The FTIR spectrum of the complex of PiOH and PTD in Fig 4a. Shows the presence of characteristic absorption bands due to the varied forced constants in the donor and the acceptor species on account of the prevalent charge transfer mechanism. This makes the crystals of this type more ionic than other organic crystals. In the FTIR spectra of the complex the O–H and N–H stretching vibrations are observed at

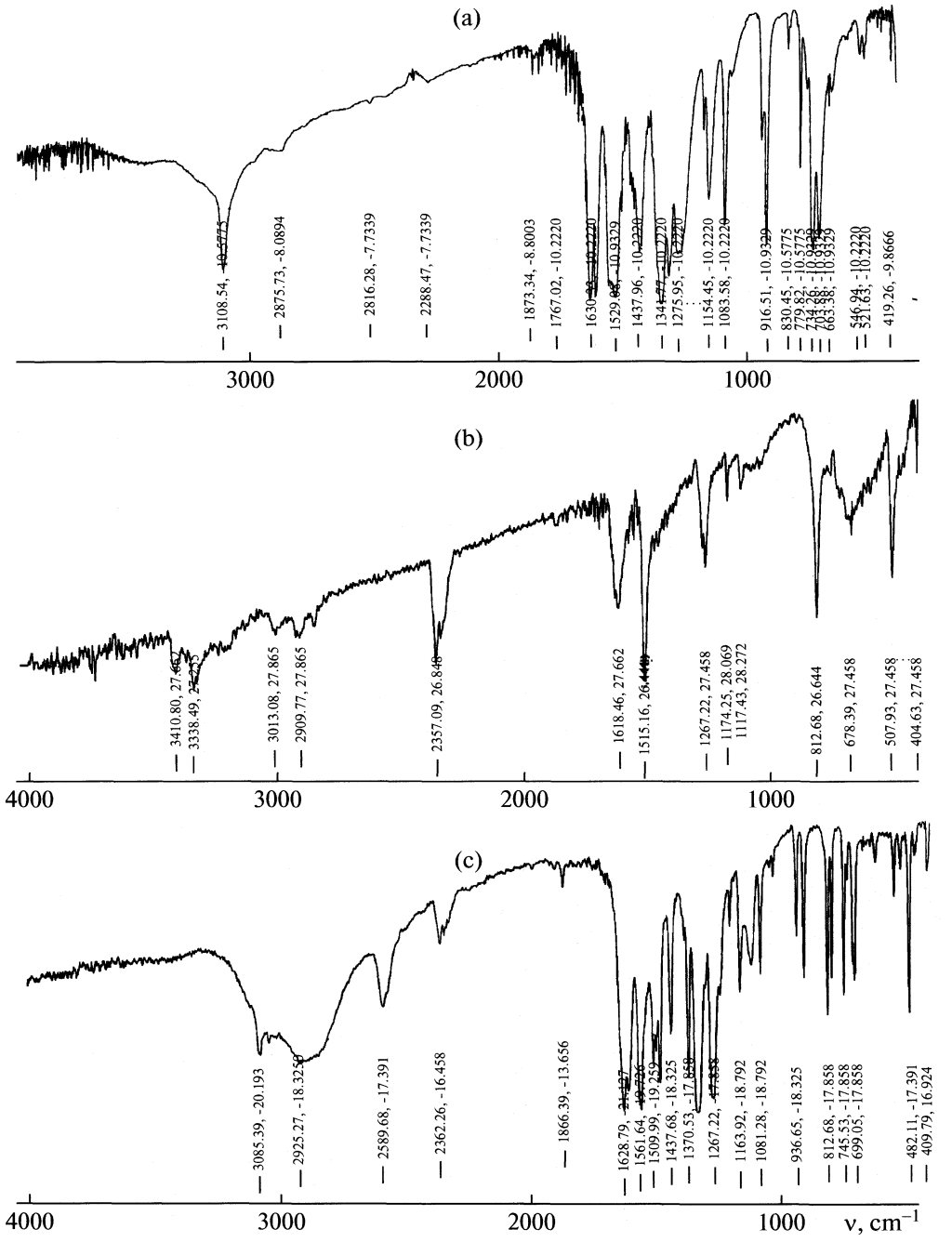


Fig. 4. FTIR spectra of (a) picric acid (acceptor), (в) *p*-toluidine (donor), and (c) CTC of picric acid and *p*-toluidine.

3235.17 and 3085.39 cm^{-1} respectively. The band at 2925.27 cm^{-1} is due to the aromatic C–H stretching vibration. The $-NH_2$ deformation mode is observed by the absorption at 1628.79 cm^{-1}. This band overlaps with the aromatic C=C stretching vibrations. The asymmetric and symmetric stretching vibrations of the $-NO_2$ group are observed at 1561.64 and 1370.53 cm^{-1} respectively. Normally the asymmetric stretching vibration of the $-NO_2$ group is sensitive to polar influences and the electronic states of the species. Therefore, it has been realized that the shift to lower frequency of ν_{as} (NO_2) vibration (1561.64 cm^{-1}) in the spectrum of the complex compared with free picric acid (1606 cm^{-1}) is due to the increased electron density on the picric acid moiety owing to the charge transfer interaction in the complex [29]. The absorption at 1628.79, 1561.64, 1509.99 and 1437.68 cm^{-1} are due to the aromatic C=C absorption stretching vibrations. The absorption at 1267.22 cm^{-1} is due to the C–N stretching vibration. The C–O stretching vibration is ob-

served as a band of medium intensity at 1163.92 cm^{-1}. The C–H in plane bending vibration is observed at 1081.28 cm^{-1} and the C–H out of plane bending is evidenced by the presence of a band at 789.95 cm^{-1}. The C–NO_2 stretching is observed at 936.65 cm^{-1}. The NO_2 wagging vibrations are observed at 734.26 and 789.95 cm^{-1}. The band at 699.05 cm^{-1} is due to the ring bending vibration. The assignments of various absorption frequencies of the compound are given in Table 6. In the spectra of CT- complex of *p*-toluidine and picric acid, PTD almost completely consumed evidence of H-bonding and –OH intensity decreased and position of the peak also shifted.

CONCLUSIONS

The UV-VIS spectrophotometric method for the study of CTC of picric acid with *p*-toluidine reveals that it forms 1:1 (A : D) complex in all three solvents, viz- acetone, ethanol and methanol. In all systems the stoichiometry is unaltered by changing the solvent. The association constants, K_{CT} and molar extinction coefficients, ε_{CT}, of all systems were evaluated by the Benesi–Hildebrand method. The values of association constant of the CTC decrease with increasing solvent polarity, due to the destabilization of CTC in polar solvents and then the dissociation of the complex into D^+ A^-. The interaction between the donor and acceptor was found to be π–π^* transitions by the formation of radical ion pairs. The spectroscopic and thermodynamic parameters of the complexes were found to be solvents dependent. The values of oscillator strengths, (*f*), transition dipole moments, (μ_{EN}), resonance energies, (R_N), and standard free energies, ($\Delta G°$), have been estimated for the PiOH/PTD systems in different polar solvents. The results show that the investigated complex is stable, exothermic and spontaneous. From the trends in the CT absorption bands, the ionization potentials of the donor molecules have been estimated. The FTIR spectrum shows that the complex formed between donor and acceptor by transferring a proton from acceptor (PiOH) to donor (PTD).

ACKNOWLEDGMENTS

Author thanks Dr. Arunima Lal chairperson of chemistry department of Aligarh Muslim University, India, for providing the facilities of instruments of F.T.I.R Spectrometer, UV – Visible spectrophotometer. Financial assistance by the UGC, New Delhi extended through the scholarship, is also gratefully acknowledged. The authors also thank the learned referee for making valuable comments.

REFERENCES

1. *D.K. Roy, A. Saha, A.K. Mukherjee,* Spectochim. Acta A 61 (2005) 2017.
2. *R.S. Mulliken,* J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 600.
3. *R.S. Mulliken, W.B. Pearson,* Molecular Complexes (Wiley Publishers, New York 1969).
4. *R. Foster,* Charge Transfer Complexes, (Academic Press, London, 1969).
5. *M.M.A. Hamed, M.I. Abdel-Hamid, M.R. Mahmoud,* Monatsh. Chem. 129 (1998) 121.
6. *A. Dozal, H. Keyzer, H.K. Kim, W.W. Way,* Int. J. Antimicrob. Agent 14 (2000) 261.
7. *A. Eychmuller, A.L. Rogach,* Pure Appl. Chem. 72 (2000) 179.
8. *R. Dabestani, K.J. Reszka, M.E. Sigman,* J. Photochem. Photobiol. A 117 (1998) 223.
9. *R. Jakubiak, Z. Bao, L. Rothberg,* Syn. Met. 114 (2000) 61.
10. *K. Brueggermann, R. S. Czernuszewicz, J.K. Kochi,* J. Phys. Chem. 96 (1992) 4405.
11. *M. Krishnamurthy, K. Surendrababu, U. Muralikrishna, Indian.* J. Chem. 27A (1988) 669.
12. *S.M. Andrade, S.M.B. Costa, R. Pansu,* J. Coll. Interf. Sci. 226 (2000)260.
13. *A. Bhal, B.S. Bhal.* Text book of Advanced Organic chemistry Ist ed, (1977) p. 1069.
14. *M.S. Rizk, Y.M. Issa, M.A. Ahmed, S.M. Shaaben,* J. Material Science: Materials in Electronic. 4(2) (1993) 109–112.
15. *G. Saito, Y. Matsunuga,* Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 963.
16. *G. Saito, Y. Matsunuga,* Bull. Chem. Soc. Jpn. 44 (1971) 3328.
17. *G. Saito, Y. Matsunuga,* Bull. Chem. Soc. Jpn. 46(1973) 714.
18. *R.S. Mulliken,* J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 600.
19. *R.S. Mulliken,* J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 811.
20. *G. Aloisi, S. Pignataro,* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 69 (1972) 534.
21. *G. Briegleb, J. Czekalla,* Z. Physikchem. (Frankfurt) 24 (1960) 237.
22. *A.N. Martin, J. Swarbrick, A. Cammarata,* Physical Pharmacy, 3rd ed., Lee and Febiger, (Philadelphia, PA 1969) p. 344.
23. *G. Briegleb, Z. Angew.* Chem. 72 (1960) 401. G. Briegleb, Z. Angew. Chem. 76 (1964) 326.
24. *H.A. Benesi, J.H. Hildebrand,* J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2703.
25. *P. Douglas, G. Waechter, A. Mills,* Photochem. Photobiol. 52 (1990) 473.
26. *Mohammad, E. El – Zaria,* Spectrochim. Acta A 69 (2008) 216–221.
27. *R. Foster, T.J. Thomson,* Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 860.
28. *R.D. Kross, V.A. Fassel,* J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 38.
29. *S.M. Teleb, A.S. Gaballa,* Spectrochim. Acta A 62 (2005) 140.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 691–694

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:541.13

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ L-АЛАНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЛИЦЕРИНА, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ ПРИ 298.15 K

© 2010 г. И. Н. Межевой, В. Г. Баделин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: inm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.04.2009 г.

Методом калориметрии измерены интегральные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^m$ L-аланина в смесях воды с глицерином, этиленгликолем и 1,2-пропиленгликолем при концентрации органических растворителей до 0.32 мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H^\circ$) и переноса ($\Delta_{tr}H^\circ$) аминокислот из воды в смешанный растворитель. Показано, что рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий L-аланина с молекулами сорастворителей имеют положительные значения. Полученные данные интерпретированы с точки зрения преобладания различных типов взаимодействий в растворах и влияния природы сорастворителей на термохимические характеристики растворения аминокислоты.

Хорошо известно, что многоатомные спирты участвуют в стабилизации природных конформаций глобулярных белков [1]. Изучение взаимодействий между белками и полиспиртами необходимо для понимания механизмов конформационной устойчивости биополимеров в растворах. Однако довольно сложная структура белков делает затруднительным термодинамическое изучение этих взаимодействий. Поэтому довольно часто изучают взаимодействия небольших биомолекул (аминокислот, пептидов и т.д.) с компонентами раствора, которые некоторым образом отражают поведение белков в смешанных растворителях. Этот модельный подход предложен ранее и в настоящее время успешно применяется [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения интегральных энтальпий растворения проводили на сконструированном нами герметичном четырехампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, позволяющем проводить последовательные измерения серии тепловых эффектов при растворении нескольких навесок вещества в одном и том же объеме растворителя без перезарядки калориметрической ячейки [3]. Реакционная часть калориметра и все внутренние детали, соприкасающиеся с раствором, выполнены из титанового сплава ВТ-1. Емкость калориметрической ячейки составила ~110 мл.

Стабильность системы термостатирования в ходе калориметрических измерений поддерживалась с точностью 10^{-3} K. Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составили 2×10^{-4} K/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсация теплового эффекта проводилась электрическим током. Для оценки точности и надежности работы калориметрической установки измерены тепловые эффекты растворения KC в воде при 298.15 K. Из десяти независимых измерений энтальпий растворения KCl в H_2O и данных по энтальпиям разведения [4] получено значение стандартной $\Delta_{sol}H^\circ = 17.23 \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с рекомендуемой величиной в литературе (17.22 ± 0.04 кДж/моль) [5, 6].

Концентрация L-аланина варьировалась в интервале 0.006–0.009 моль/кг. Величины энтальпий растворения $\Delta_{sol}H^m$ аминокислоты в исследованной концентрационной области (до 0.009 моль/кг) не зависят от концентрации биомолекулы, поэтому за стандартные значения $\Delta_{sol}H^\circ$ приняты средние арифметические значения тепловых эффектов растворения $\Delta_{sol}H^m$ из четырех–шести измерений. L-аланин (Aldrich, 99%) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 343 K в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность 10^{-5} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$). Органические растворители (все Aldrich) глицерин (99.5%), этиленгликоль (99%) и 1,2-пропиленгликоль (99%) использовали без дополнительной очистки. Водно-смешанные растворители готовили весовым методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по $\Delta_{sol}H^\circ$ L-аланина (Ala) в смешанных растворах воды с глице-

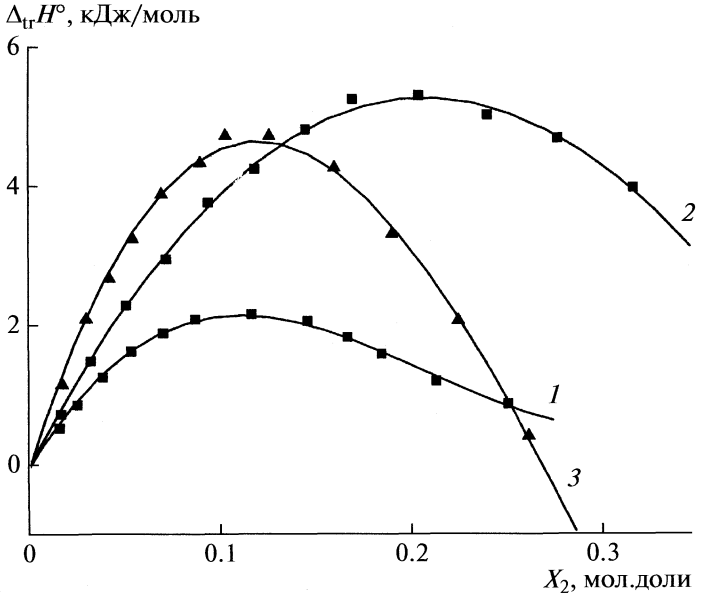
Стандартные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H°$ (кДж/моль) L-аланина в смешанном растворителе вода – многоатомные спирты при 298.15 K

m_y	$\Delta_{sol}H°$	m_y	$\Delta_{sol}H°$	m_y	$\Delta_{sol}H°$
H_2O–глицерин		H_2O–этиленгликоль		H_2O–1,2-пропиленгликоль	
0	7.66 ± 0.05	0	7.66 ± 0.05	0	7.66 ± 0.05
0.8763	8.20 ± 0.05	0.9321	8.40 ± 0.05	0.9675	8.82 ± 0.05
1.4237	8.53 ± 0.05	1.8402	9.15 ± 0.05	1.7027	9.75 ± 0.06
2.2158	8.92 ± 0.05	2.9671	9.95 ± 0.05	2.4415	10.34 ± 0.06
3.1151	9.29 ± 0.06	4.2714	10.62 ± 0.06	3.1821	10.91 ± 0.06
4.1678	9.55 ± 0.06	5.7235	11.43 ± 0.06	4.1342	11.55 ± 0.06
5.2650	9.75 ± 0.06	7.4547	11.91 ± 0.06	5.4672	12.00 ± 0.06
7.2954	9.82 ± 0.06	9.4474	12.47 ± 0.07	6.3784	12.39 ± 0.06
9.4659	9.72 ± 0.06	11.3850	12.90 ± 0.07	8.0160	12.38 ± 0.07
11.1191	9.49 ± 0.05	14.3305	12.95 ± 0.07	10.6023	11.92 ± 0.07
12.5746	9.25 ± 0.06	17.6234	12.67 ± 0.07	13.0924	10.97 ± 0.06
15.0678	8.86 ± 0.05	21.3385	12.34 ± 0.06	16.1368	9.72 ± 0.05
18.5687	8.54 ± 0.04	25.7733	11.63 ± 0.06	19.6478	8.08 ± 0.05

Примечание: m_y – моляльность аминокислоты, моль/кг.

рином (Гл), этиленгликолем (ЭГ) и 1.2-пропиленгликолем (ПГ) представлены в таблице. Зависимость энтальпий переноса $\Delta_{tr}H°$ Ala из воды в водно-органические смеси от мольной доли сорастворителя (X_2) представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, зависимости имеют экстремальный характер. Энтальпии переноса определяются различными вкладами с противоположными знаками от конкурирующих в растворе взаимодействий различной природы и сольватационных процессов. Для интерпретации наблюдаемых зависимостей использован модельный подход на основе взаимодействий растворенного вещества и сорастворителя [7]. В трехкомпонентных системах аминокислота – органический сорастворитель – вода молекулы гидратированных растворенных веществ находятся на достаточно близком расстоянии, чтобы



Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H°$) L-аланина из воды в ее смеси с глицерином (*1*), этиленгликолем (*2*) и 1,2-пропиленгликолем (*3*) от концентрации органического сорастворителя (X_2) при 298.15 K.

их гидратные оболочки перекрывались. Получаемые значения $\Delta_{tr}H^\circ$ для L-аланина будут определяться суммой вкладов с различными знаками:

$$\Delta_{tr}H^\circ = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (1)$$

где ΔH_1 – ион-биполярные взаимодействия, происходящие между цвиттер-ионными центрами аминокислоты и ОН-группами многоатомных спиртов; ΔH_2 – гидрофобно-гидрофильные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты или органических сорастворителей и ОН-группами сорастворителей или цвиттерионных центров L-аланина; ΔH_3 – гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между неполярными частями аминокислоты и многоатомных спиртов. Согласно этой модели, первый из этих типов взаимодействий вносит отрицательный, а второй и третий типы – положительные вклады в $\Delta_{tr}H^\circ$ аминокислоты из воды в водно-органические растворители.

Положительные значения $\Delta_{tr}H^\circ$(Ala) во всех водных растворах органических растворителей (рисунок) указывают на преобладание второго (ΔH_2) и третьего (ΔH_3) типов взаимодействий. После прохождения максимума $\Delta_{tr}H^\circ$ начинают уменьшаться, что означает доминирование ион-биполярных взаимодействий. По-видимому, при увеличении концентраций сорастворителя взаимодействия между полярными группами многоатомных спиртов и цвиттерионными центрами L-аланина становятся более интенсивными, что приводит к увеличению доли экзоэффектов в трехкомпонентном растворе. Максимумы при различных мольных долях исследованных сорастворителей показывают, что вклады от гидрофобно-гидрофильных и гидрофобно-гидрофобных групповых взаимодействиях максимальны при соответствующих концентрациях спиртов.

Межчастичные взаимодействия в трехкомпонентных водных системах охарактеризованы в рамках теории МакМиллана–Майера [8] путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) аминокислоты с молекулами органических растворителей. Для их расчета концентрационная зависимость $\Delta_{sol}H^\circ = f(m_y)$ аминокислот в водно-органических растворах была аппроксимирована полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^\circ = a_0 + a_1 m_y + a_2 m_y^2 + a_3 m_y^3, \quad (2)$$

где m_y – моляльная концентрация органического сорастворителя, a_0, a_1, a_2 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате получены следующие уравнения:

$$\Delta_{sol}H^\circ = (7.66 \pm 0.03) + (0.71 \pm 0.01)m_y - \ldots, \quad (3)$$
$$R = 0.999, \quad SD = 0.024, \quad N = 12,$$

$$\Delta_{sol}H^\circ = (7.65 \pm 0.07) + (0.89 \pm 0.02)m_y - \ldots, \quad (4)$$
$$R = 0.998, \quad SD = 0.071, \quad N = 12,$$

$$\Delta_{sol}H^\circ = (7.65 \pm 0.08) + (1.39 \pm 0.04)m_y - \ldots, \quad (5)$$
$$R = 0.998, \quad SD = 0.073, \quad N = 12$$

для Ala в водных растворах глицерина (3), этиленгликоля (4) и 1.2-пропиленгликоля (5).

Значения свободных членов уравнений (3)–(5) соответствуют стандартным энтальпиям растворения L-аланина в чистой воде и хорошо согласуются с полученными нами (таблица) и литературными данными, например $\Delta_{sol}H^\circ$(Ala) = 7.67 ± 0.04 (кДж/моль) [9].

Для расчета энтальпийного коэффициента парных взаимодействий h_{xy} использован коэффициент a_1, который связан с ним соотношением $h_{xy} = a_1/2$ [10]. Полученные значения h_{xy} (Дж кг моль$^{-2}$) для Ala в растворах многоатомных спиртов при 298.15 K представлены ниже: 355 ± 7 (глицерин), 444 ± 13 (этиленгликоль), 694 ± 19 (1, 2-пропиленгликоль).

Все коэффициенты h_{xy} имеют положительные значения в водно-органических растворителях. Это означает, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой трехкомпонентного раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек L-аланина и органических растворителей, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул. Энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия увеличиваются в ряду: Гл < ЭГ < ПГ. Более высокое значение h_{xy} для 1.2-пропиленгликоля по сравнению с этиленгликолем связан с наличием в молекуле дополнительной метильной группы, что содействует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водородных связей воды вокруг CH_3-групп [11]. Это способствует увеличению структурной перестройки раствора при взаимодействии сольватированных молекул, увеличению эндоэффектов и росту h_{xy}. Менее положительный коэффициент h_{xy} для Гл по сравнению с ПГ связан с замещением в молекуле 1,2-пропиленгликоля атома водорода метильной группы на полярную ОН-группу, способную образовывать донорно-акцепторные связи. В результате экзотермичность растворения Ala увеличивается и энтальпийный параметр взаимодействия h_{xy} для системы L-аланин–глицерин уменьшается.

Таким образом, на энтальпийные характеристики растворения алифатической аминокислоты L-аланина оказывают влияние структурные особенности молекул органических растворителей, эффекты структурной перестройки трехкомпонентного раствора (дегидратация взаимодействующих веществ и гидрофобные эффекты), а также концентрация многоатомных спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Santoro M.M., Liu Y., Khan S.M.A. et al.* // Biochemistry. 1992. V. 31. P. 5278.
2. *Lilley T.H.* // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 2551.
3. *Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 732.
4. *Parker V.B.* // Washington. Ed. NSRDS-NBS 2. 1965. P. 66.
5. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73 P. 1625.
6. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1.
7. *Friedman H.L., Krishnan C.V.* Water, a Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N. Y.: Plenum Press, 1973. V. 3. Chapter 1.
8. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
9. *Palecz B.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 435. P. 99.
10. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P.* // J. Solution Chem. 1976. V. 5. P. 631.
11. *Ide M., Maeda Y., Kitano H.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7022.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 695–700

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.147.5

СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕЗОНАНСНЫХ СОСТОЯНИЙ ОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРОЙ С ПЕРЕМЕННЫМ ЗАРЯДОМ

© 2010 г. Д. Д. Харлампиди*, А. И. Дементьев*, С. О. Адамсон**

**Московский педагогический государственный университет*

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

E-mail: macmurr@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2009 г.

Проанализирована возможность использования стабилизации однородно заряженной сферой с переменным зарядом постоянного радиуса для расчетов фазового сдвига и параметров резонансных состояний. На основании расчетов, проведенных для модельного потенциала Хейзи–Тейлора, сделан предварительный вывод о применимости рассматриваемого подхода для вычисления фазового сдвига, а также энергии и ширины резонансного состояния с относительной ошибкой менее 1%. Также обсуждены вопросы выбора оптимального базисного набора.

Стабилизация резонансных состояний однородно заряженной сферой (или эквивалентной ей системой точечных зарядов) впервые была использована Ватсоном (Watson) для оценки энергии резонансного состояния аниона O^{2-} около 50 лет назад [1]. Позднее этот подход применялся для расчетов энергий и ширин резонансных состояний ряда атомных и молекулярных анионов [2–6]. В общем случае процедура расчета параметров резонансных состояний проводится в два этапа. На первом этапе строится зависимость энергий стабилизированных состояний непрерывного спектра от выбранного параметра стабилизирующего потенциала, как правило, радиуса сферы, при этом второй параметр полагается постоянным. В некоторых случаях в качестве стабилизационного параметра выбирается заряд сферы при ее постоянном радиусе [4]. Далее по полученным зависимостям энергии квазистационарных состояний от выбранного стабилизационного параметра (так называемым "стабилизационным кривым") вычисляют параметры резонансных состояний [1–6].

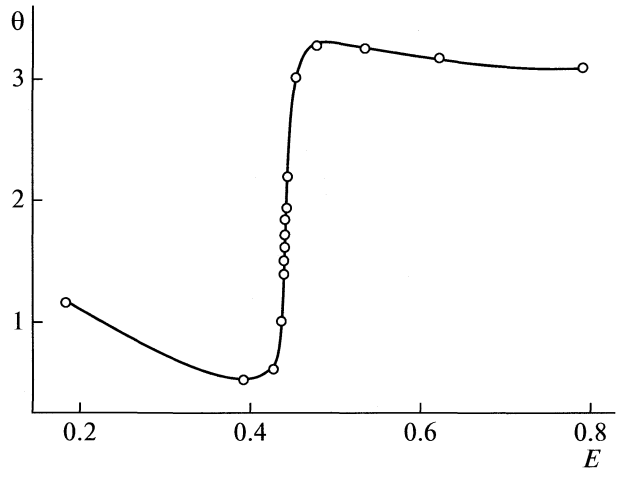
Однако для всех указанных случаев вычисления проводились в предположении эквивалентности применяемой процедуры [1–6] технике стабилизации с граничными условиями Дирихле без учета влияния потенциала заряженной сферы на асимптотическое поведение волновой функции [7–11]. Кроме того, было найдено, что значения энергий и ширин резонансных состояний зависят не только от заряда и радиуса заряженной сферы, но и от способа решения электронного уравнения Шредингера. Этот эффект ранее был рассмотрен на примере резонансных состояний анионов CO^-, N_2^- и был объяснен недостатками используемых квантово-химических методов [5, 6].

С другой стороны, стабилизация однородно заряженной сферой или, точнее, асимптотическим потенциалом вида

$$V_{as}(r) = Ze^2(1/R - 1/r),$$

где Z и R – параметры потенциала, аналогичные заряду и радиусу сферы; e – абсолютная величина заряда электрона; применялась для расчета резонансных состояний в модельных системах [12]. Подчеркнем, что $V_{as}(r)$ в данном случае есть потенциал однородно заряженной сферы, смещенный на величину $V_0 = Ze^2/R$ для выполнения условия $V_{as}(r) = 0$ при $r < R$. Было показано, что возникновение ошибок в оценке энергии и ширины резонанса обусловлено недостаточной точностью решения уравнения Шредингера. В частности, причиной может быть использование базисных наборов недостаточного качества [12].

Настоящая работа продолжает исследование возможностей метода стабилизации асимптотическим кулоновским потенциалом на примерах расчетов модельных систем. В отличие от [12], здесь основное внимание уделено возможности применения техники стабилизации заряженной сферой с постоянным радиусом. Для проведения этого исследования есть как минимум две причины. Во-первых, систематическое исследование применения данной техники построения стабилизационных кривых на сегодняшний день еще не проводилось. Во-вторых, подобный подход может быть менее требовательным к выбору базисного набора по сравнению с техникой стабилизации сферой с постоянным зарядом, в которой необходимо варьировать радиус сферы (R) в значительном интервале (10–25 а.е.) для построения стабилизационных кривых, что требует включения в базисный набор большого числа



Зависимость фазового сдвига от энергии по результатам [15].

функций, описывающих асимптотическую часть волновой функции.

СТАБИЛИЗАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРЫ

Стабилизация состояний непрерывного спектра модифицированным потенциалом заряженной сферы в одномерном или сферически-симметричном случаях реализуется добавлением в гамильтониан системы одночастичного асимптотического потенциала вида

$$V_{as}(r) = \begin{cases} V_0 - Ze^2/r & r \geq R, \\ 0 & r < R, \end{cases} \quad (1)$$

где $V_0 = Ze^2/R$, e – абсолютная величина заряда электрона, а Z и R – заряд и радиус сферы. При введении потенциала (1) в окрестности точки наложения (R) для волновой функции и ее первой производной должно соблюдаться условие непрерывности

$$\left.\frac{1}{\varphi_I(r)}\frac{d\varphi_I(r)}{dr}\right|_{r\to R-0} = \left.\frac{1}{\varphi_{II}(r)}\frac{d\varphi_{II}(r)}{dr}\right|_{r\to R+0}. \quad (2)$$

Здесь $\varphi_I(r)$ – волновая функция внутренней области ($0 < r < R$) а $\varphi_{II}(r)$ – функция внешней области ($r \geq R$). Как следует из результатов [12], решение для внешней области является вещественной функцией, и может быть представлено в виде

$$\varphi_{II}(x) = xU(1-a, 2, x)e^{-x/2} = U(-a, 0, x)e^{-x/2},$$

где $U(\beta, \gamma, x)$ – функция Трикоми. Здесь использованы следующие обозначения: $a = 2MZe^2\lambda/\hbar^2$, $\hbar = h/2\pi$ – константа Планка, $x = r/\lambda$, где $\lambda = [\hbar^2/8M(V_0 - E)]^{1/2}$ и M – масса частицы. Альтернативные формы представления волновой функции возникают вследствие существования преобразования $U(-a, 0, x) = xU(1-a, 2, x)$, аналогичного преобразованиям Куммера для первого решения $M(\beta, \gamma, x)$ вырожденного гипергеометрического уравнения (уравнения Куммера) [13]. Вещественность решения для внешней области позволяет записать решение для внутренней области в виде $\varphi_I(r \longrightarrow R) \sim \sin(kr + \theta)$, R полагается достаточно большим. Тогда выполнение условия (2) для состояний непрерывного спектра приводит к соотношению, связывающему фазовый сдвиг с параметрами асимптотического потенциала:

$$\mathrm{tg}(kr+\theta) = \frac{1}{2}\left[\frac{E}{V_0 - E}\right]^{1/2} \times \times x\Big/\left(1 + \frac{x}{f(x)}\frac{df(x)}{dx} - \frac{x}{2}\right)\Bigg|_{\substack{x = r/\lambda, \\ r = R}} \quad (3)$$

где θ – фазовый сдвиг, E – энергия стабилизированного состояния, k – волновое число, определяемое как $k^2 = 2ME/\hbar^2$. Функция $f(x)$ есть функция Трикоми $U(1-a, 2, x)$. При $x \longrightarrow \infty$ она может быть представлена в асимптотической форме [13, 14]

$$U(1-a, 2, x) \approx x^{a-1}{}_2F_0(1-a, -a; -1/x) \longrightarrow x^{a-1}.$$

Используя выражение (3), можно вычислить функцию фазового сдвига и параметры резонансного состояния.

ДЕТАЛИ ЧИСЛЕННОЙ ПРОЦЕДУРЫ

В качестве объекта исследования нами был использован резонанс в потенциале Хейзи–Тейлора, энергия и ширина которого составляют 0.441333 и 0.008996 а.е. [15]. Выбор этого модельного потенциала обусловлен двумя причинами. Во-первых, для него существуют достаточно точные расчеты зависимости фазового сдвига от энергии (рисунок) [15]. Во-вторых, потенциал Хейзи–Тейлора имеет только одно резонансное состояние, что позволяет описать фазовый сдвиг в окрестности резонанса формулой Брейта [16]. В этом случае параметры резонансного состояния можно вычислить, аппроксимируя производную фазы $d\theta/dE$ функцией Лоренца

$$\frac{d\theta}{dE} \approx \frac{d\delta}{dE} = \frac{\Gamma/2}{(E - E_{res})^2 + \Gamma^2/4},$$

где δ – резонансная компонента фазового сдвига, E_{res} и Γ – энергия и ширина резонансного состояния [7–10, 15, 17].

Для расчета функции фазового сдвига преобразуем уравнение (3) к виду

$$\theta = \mathrm{arctg}\left(\frac{A(k) - \mathrm{tg}(kR)}{1 + A(k)\mathrm{tg}(kR)}\right), \quad (4)$$

где функция $A(k)$ является правой частью выражения (3). Для вычисления функции Трикоми $U(\beta, \gamma, x)$ рассчитывались значения $U(\beta - [\beta], \gamma, x)$

и $U(\beta - [\beta] + 1, \gamma, x)$, которые далее использовались в рекуррентном соотношении [13, 14, 18]:

$$U(\beta - 1, \gamma, x) + (\gamma - 2\beta - x)U(\beta, \gamma, x) + \\ + \beta(1 + \beta - \gamma)U(\beta + 1, \gamma, x) = 0. \quad (5)$$

Для вычисления производной $U'(\beta, \gamma, x)$ было использовано соотношение [13, 14]:

$$\beta(1 + \beta - \gamma)U(\beta + 1, \gamma, x) - \\ - \beta U(\beta, \gamma, x) - xU'(\beta, \gamma, x) = 0. \quad (6)$$

Функции $U(\beta - [\beta], \gamma, x)$ и $U(\beta - [\beta] + 1, \gamma, x)$, инициирующие рекурсию, вычислялись по формуле

$$U(s, t, x) \approx \frac{1}{x^s}\sum_{n=0}^{m}\frac{G_n}{x^n}\Big/\sum_{n=0}^{m}\frac{H_n}{x^n}, \quad (7)$$

где G_n и H_n – некоторые коэффициенты [19].

Для построения функции фазового сдвига $\theta(E)$ были использованы значения энергий стабилизированных состояний в интервале 0.02–1.14 а.е., что соответствует варьированию параметра V_0 в интервале ~0.1–7.0 а.е. при фиксированном значении R. Функция фазового сдвига была построена путем объединения фрагментов, вычисленных для разных стабилизированных корней. Объединение проводилось в точках, отвечающих условию $V_0 > (E_{\min}(V_0))_{n+1} \geq (E_{\max}(V_0))_n$, где n – номер стабилизированного корня, начиная с низшего по энергии. Энергия и ширина резонансного состояния находились из аппроксимации производной $d\theta/dE$ функцией Лоренца.

При стабилизации кулоновским потенциалом радиальное уравнение решалось разложением волновой функции по базисам интегрируемых с квадратом функций. Были опробованы два типа базисных функций: собственные функции гармонического осциллятора (функции Эрмита – базис I)

$$\varphi_n(rb^{1/2}) = (b/\pi)^{1/4}(2^n n!)^{-1/2} \times \\ \times \exp(-br^2/2)H_n(rb^{1/2}), \quad (8)$$

где $H_n(rb^{1/2})$ – полином Эрмита n-й степени, $b > 0$ – масштабирующий множитель;

и базис функций (базис II)

$$\varphi_n(br) = C_n \exp(-br/2)(br)^{k+1}L_n^{2k}(br), \quad (9)$$

где $L_n^{2k}(br)$ – присоединенный полином Лагерра степени n, $k \geq 0$, $b > 0$ – масштабирующий множитель и C_n – нормирующий множитель вида

$$C_n = \left[(2n + 2k + 1)^2\frac{(n + 2k)!}{n!} + \right. \\ \left. + (n + 1)^2\frac{(n + 1 + 2k)!}{(n + 1)!} + (n + 2k)^2\frac{(n - 1 + 2k)!}{(n - 1)!}\right]^{-1/2}. \quad (10)$$

Для обоих базисных наборов была использована комбинированная схема построения матрицы гамильтониана, в соответствии с которой матричные элементы оператора кинетической энергии вычислялись аналитически, а матричные элементы оператора потенциала – численно. Численное интегрирование включало раздельное вычисление матричных элементов для модельного и асимптотического потенциалов в масштабированных координатах ($rb^{1/2}$ – для базиса I и rb – для базиса II). Правая граница области интегрирования для потенциалов совпадала, тогда как левая граница была различной. Области интегрирования разбивались на одинаковое число интервалов, в каждом из которых проводилось интегрирование методом Гаусса–Лежандра.

Правильность выбора области интегрирования определялась проверкой величин диагональных элементов матрицы интегралов перекрывания. В случае отклонения значений более чем на 10^{-8} область интегрирования увеличивалась. Устойчивость схемы интегрирования к выбору числа точек на интервалах проверялась для шести низших собственных значений стабилизированного гамильтониана. Найдено, что разбиения областей интегрирования на 20 интервалов при 121 точке интегрирования на каждом из них достаточно для нахождения собственных значений гамильтониана с ошибкой ~10^{-8} а.е. для базисных наборов, включающих до 120 функций. При расчетах с разложением волновой функции по базису II интегрируемый потенциал смещался в область положительных r на величину ($r_0 = 10$ а.е.), достаточную для выполнения граничного условия $\varphi(r)|_{r\to 0} \longrightarrow 0$. При этом радиус стабилизирующей сферы отсчитывался от точки r_0.

Для решения радиального уравнения были использованы базисные наборы, включающие 30, 50 и 70 базисных функций. Масштабирующие множители выбирались следующими: $b = 0.2$ (базис I) и $b = 4.0$ (базис II). Величина коэффициента k ($k \geq 1$) для присоединенных полиномов Лагерра (9) принципиального значения не имеет, но в нашем случае была положена равной единице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проверки эффективности и устойчивости метода были построены стабилизационные кривые для различных значений радиуса сферы ($6 < R < 16$ а.е.). По полученным данным вычислялись функции фазового сдвига и параметры резонансного состояния. Найдено, что для обоих типов базисных наборов достаточно 50 базисных функций для получения функции фазового сдвига с максимальной относительной погрешностью ~0.1% (соответствует абсолютной ошибке ~0.002 рад) в области резонанса (табл. 1), за исключением нескольких точек с большими значениями погрешности. Для базисов большего размера (70 функций) средняя относительная ошибка в функции фазового сдвига уменьшается до ~0.01% (абсо-

Таблица 1. Зависимости абсолютной величины относительной ошибки (%) для функции фазового сдвига от радиуса сферы (R) и числа базисных функций (N)

E	$R = 6$			$R = 10$			$R = 14$		
	$N = 30$	$N = 50$	$N = 70$	$N = 30$	$N = 50$	$N = 70$	$N = 30$	$N = 50$	$N = 70$
					базис I				
0.18295	0.0069	0.0055	0.0053	1.7138	0.0054	0.0002	–	9.0302	0.2416
0.39033	0.1420	0.0041	0.0063	1.9164	0.0019	0.0001	23.1575	0.0633	0.0001
0.42430	0.0933	0.0515	0.0513	0.1705	0.0004	0.0002	115.1719	0.0025	0.0010
0.43564	0.0736	0.0050	0.0041	0.0402	0.0016	0.0005	146.8509	0.0086	0.0030
0.43887	0.1723	0.0096	0.0075	0.1252	0.0059	0.0018	79.5279	1.3656	0.0457
0.43946	0.2062	0.0111	0.0087	0.1539	0.0081	0.0031	30.7069	6.2821	0.0195
0.44001	0.2432	0.0122	0.0093	0.1893	0.0105	0.0032	23.8744	5.2598	0.0212
0.44053	0.2818	0.0153	0.0106	0.2311	0.0147	0.0056	83.2894	3.2579	0.0150
0.44105	0.3226	0.0165	0.0112	0.2868	0.0193	0.0064	147.1405	2.8429	0.0089
0.44156	0.3618	0.0138	0.0080	18.6667	0.1080	0.0019	–	2.2560	0.0003
0.44264	0.4604	0.0233	0.0168	37.2142	0.1786	0.0070	–	1.2496	0.0034
0.45089	2.9018	0.2920	0.3066	19.5526	0.0087	0.0026	–	0.0820	0.0099
0.47377	0.4706	0.0572	0.0575	1.9658	0.0019	0.0003	–	0.0752	0.0328
0.53383	0.1022	0.0619	0.0606	0.3518	0.0349	0.0163	–	30.8508	0.0667
0.62092	0.8769	0.6959	0.6740	–	0.6016	0.0501	–	1.1352	0.0076
0.78868	0.9992	0.4387	0.3394	0.8294	0.0073	0.0035	–	4.7076	0.0361
					базис II				
0.18295	0.0289	0.0078	0.0059	0.0236	0.0011	0.0002	181.5250	0.0002	0.0002
0.39033	0.0304	0.0113	0.0074	0.1674	0.0012	0.0003	2.4552	0.0061	0.0006
0.42430	0.2395	0.0531	0.0514	0.3195	0.0042	0.0006	6.3473	0.0345	0.0043
0.43564	1.1200	0.0151	0.0045	0.9415	0.0251	0.0021	8.7649	0.1587	0.0218
0.43887	2.7510	0.0359	0.0082	2.0548	0.0833	0.0091	110.2163	0.0364	0.0020
0.43946	3.2762	0.0432	0.0092	2.5009	0.1100	0.0119	65.5400	0.0595	0.0013
0.44001	3.8414	0.0512	0.0108	3.0871	0.1474	0.0180	49.6720	0.0500	0.0015
0.44053	4.4381	0.0604	0.0137	3.9014	0.1994	0.0278	37.7659	0.0504	0.0011
0.44105	5.0579	0.0691	0.0148	5.0860	0.2748	0.0419	28.4279	0.0607	0.0035
0.44156	5.6844	0.0749	0.0119	6.0575	0.1333	0.0162	21.6793	0.0602	0.0021
0.44264	6.9078	0.1127	0.0256	0.6160	0.0292	0.0109	13.7123	0.0720	0.0034
0.45089	4.8359	0.4169	0.3748	7.1194	0.1351	0.0069	104.7596	0.3528	0.0436
0.47377	0.9699	0.0910	0.0653	8.3783	0.1027	0.0143	141.8459	1.4215	0.2145
0.53383	1.2181	0.0818	0.0657	34.9368	0.5720	0.1010	–	0.3187	0.0411
0.62092	24.9357	1.0331	0.7625	91.1977	1.2588	0.2223	–	3.7055	0.3132
0.78868	45.5732	1.8788	0.6952	99.1229	0.7732	0.0911	–	3.2164	0.2901

Примечание. В качестве точных использованы данные [15]. Энергия и радиус приведены в а.е.

лютная ошибка ~0.0002 рад), причем интервал энергий, для которого фазовый сдвиг воспроизводится с минимальной ошибкой, увеличивается.

Использование базисов минимального размера позволяет оценить функцию фазового сдвига с ошибкой не более 7–8%, но только для малых значений радиуса сферы (R = 6–10 а.е. для базиса I и R = 6–12 а.е. для базиса II). Причем, для базисного набора I ответ более точен (~1–2%), нежели для базиса II (табл. 1). При больших значениях радиуса величина относительного отклонения фазового сдвига от [15] может превышать 100%. Увеличение числа базисных функций до 70 позволяет вычислить функцию фазового сдвига с вы-

Таблица 2. Энергия и ширина (а.е.) резонансного состояния в зависимости от числа базисных функций (N) и радиуса стабилизирующей сферы (R)

R	$N = 30$		$N = 50$		$N = 70$	
	E_{res}	Г	E_{res}	Г	E_{res}	Г
			базис I			
6	0.44135	0.00899	0.44133	0.00899	0.44133	0.00900
8	0.44128	0.00899	0.44134	0.00899	0.44134	0.00900
10	0.44256	0.00900	0.44133	0.00899	0.44133	0.00898
12	–	–	0.44133	0.00900	0.44133	0.00901
14	–	–	0.44130	0.00883	0.44134	0.00898
16	–	–	0.44361	0.01221	0.44132	0.00901
			базис II			
6	0.44162	0.00901	0.44133	0.00897	0.44133	0.00899
8	0.44154	0.00891	0.44134	0.00899	0.44134	0.00899
10	0.44120	0.00983	0.44134	0.00903	0.44133	0.00899
12	0.44130	0.00843	0.44133	0.00899	0.44133	0.00901
14	0.44036	0.00266	0.44134	0.00896	0.44134	0.00899
16	–	–	0.44133	0.00911	0.44133	0.00903

Примечание. Согласно [15], $E_{res} = 0.441333$, $\Gamma = 0.008996$.

сокой точностью в обоих базисах практически для всех сравниваемых значений энергии.

Сравнение функций фазового сдвига, вычисленных для различных значений радиуса сферы, показывает, что для базисов, включающих 50 и более функций, минимальным значением радиуса стабилизирующей сферы, позволяющим провести вычисление функции фазового сдвига со средней ошибкой, не превышающей 1%, является 6 а.е. Отклонение функции фазового сдвига от точных значений минимально для интервала радиусов от 6 до 12 а.е. для базисов, включающих 50 функций. Расширение базисов приводит к увеличению верхней границы интервала до 16 а.е.

Найденные закономерности можно объяснить неполнотой применяемых базисных наборов. Для базиса конечного размера при малых радиусах сферы основные вклады в волновую функцию дают базисные функции с минимальными степенями полиномов (наиболее компактные), что приводит к ошибкам в фазовом сдвиге (как это было найдено для базисного набора II для 30 функций при малых значениях радиуса). При больших радиусах сферы размера базиса недостаточно для воспроизведения асимптотики волновой функции, что также должно приводить к увеличению ошибки в функции фазового сдвига. Расширение базиса за счет добавления в него базисных функций (8), (9) от полиномов с бóльшими степенями, т.е. локализованных при больших r, должно приводить к улучшению качества волновой функции в этой области, что позволит проводить стабилизацию сферой с радиусом большей величины. Именно эта закономерность и наблюдалась в нашем случае для базисов, содержащих 30, 50 и 70 функций (табл. 1).

Найденные функции фазового сдвига были использованы для расчетов энергии и ширины резонансного состояния. Сравнивая полученные значения с результатами расчетов функции фазового сдвига при различных радиусах стабилизирующей сферы, можно видеть, что минимальные отклонения энергии и ширины резонансного состояния от точных получаются в тех случаях, когда функция фазового сдвига вычислена с минимальной ошибкой. Лучшее совпадение вычисленных параметров с точными наблюдается для $6 < R < 12$ а.е. (50 базисных функций) и $6 < R < 16$ а.е. (70 базисных функций) (табл. 2). Для этого диапазона радиусов величина абсолютной ошибки в вычисленных значениях энергии и ширины резонанса не превышает значения 10^{-5} а.е.

Таким образом, техника стабилизации заряженной сферой с постоянным радиусом применима для расчетов функций фазового сдвига и параметров резонансных состояний. Точность расчета данным методом зависит от точности решения уравнения Шредингера. Можно предположить, что опробованная нами техника может быть более эффективной по сравнению со стабилизацией сферой с переменным радиусом, так как позволяет использовать базисы сравнительно небольшого размера (достаточно 50 функций).

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта № 09-03-00655).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watson R.E.* // Phys. Rev. 1958. V. 111. P. 1108.
2. *Sabelli N.H., Gislason E A.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 4002.
3. *DeRose E., Gislason E.A., Sabelli N.H.* // Ibid. 1985. V. 82. P. 4577.
4. *Chao J.S.-Y., Falcetta M.F., Jordan K.D.* // Ibid. 1990. V. 93. P. 1125.
5. *Izmaylov A.F., Adamson S.O., Zaitsevskii A.* // J. Phys. B. 2004. V. 37. P. 2321.
6. *Izmaylov A.F., Shchegoleva L.N., Scuseria G.E., Zaitsevskii A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3933.
7. *Maier C.H., Cederbaum L.S., Domcke W.* // J. Phys. B. 1980. V. 13. P. L119.
8. *Lefebvre R.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4201.
9. *Mandelshtam V.A., Ravuri T.R., Taylor H.S.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 1932.
10. *Mandelshtam V.A., Taylor H.S., Ryaboy V., Moiseyev N.* // Phys. Rev. A. 1994. V. 50. P. 2764.
11. *Ludena E.V., Gregori M.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2235.
12. *Adamson S., Kharlampidi D., Dementiev A.* // Ibid. 2008. V. 128. P. 024101.
13. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Высшие трансцендентные функции, Т. 1. М.: Наука, 1973. 294 с. Гл. 6.
14. Справочник по специальным функциям/Под ред. М. Абрамовица, И. Стигун. М.: Наука, 1979. 832 с. Гл. 13.
15. *Hazi A.U., Taylor H.S.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 1109.
16. *Breit G.* // Phys. Rev. 1940. V. 58. P. 506. Breit G. Handbuch der Physik/Ed. by S. Flügge. V. 41/1 (Berlin, Springer-Verlag, 1959).
17. *Pong W.J., Ho Y.K.* // J. Phys. B. 1998. V. 31. P. 2177.
18. *Temme N.M.* // Numer. Math. 1983. V. 41. P. 63.
19. *Yoshida T.* // Inf. Proc. Soc. Japan. 1995. V. 36. P. 2335.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 701–707

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.4:546.73:547.759:547.475.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА И ОКТАСУЛЬФОФЕНИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА КОБАЛЬТА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2010 г. А. С. Погорелова*, Е. А. Власова, М. Н. Малинкина**, С. В. Макаров**, О. И. Койфман*,****

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: makarov@isuct.ru

Поступила в редакцию 09.04.2009 г.

Проведено сравнительное исследование спектральных свойств и ассоциации тетрасульфофталоцианина и октасульфофенилтетрапиразинопорфиразина кобальта. Полученные данные сопоставлены с результатами кинетического исследования взаимодействия комплексов с биологически важным соединением – аскорбиновой кислотой.

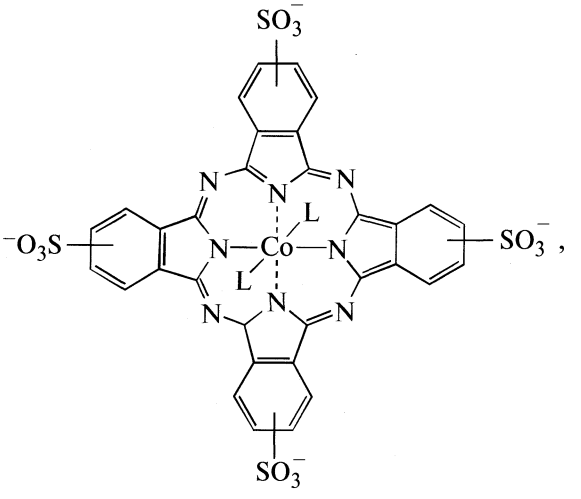
Металлофталоцианины обладают рядом уникальных свойств и широко используются в различных областях в качестве красителей [1], газовых сенсоров [2–4], гомогенных и гетерогенных катализаторов многих химических реакций [5–9]. Этим обусловливается повышенный интерес исследователей к данному классу металлокомплексов. Методы их получения, области применения, спектральные и физико-химические свойства подробно обсуждены в ряде обзоров и монографий [10–12]. Хорошо известно, что тетрасульфофталоцианины металлов образуют ассоциаты в водных растворах [13–15]. Димеры тетрасульфофталоцианина кобальта ($Co^{II}TSPc$) обладают большей каталитической активностью в реакции окисления меркаптанов [9] и сульфид-иона [5] кислородом воздуха. В то же время авторами [16] показано, что только мономеры $Co^{II}TSPc$ электрохимически активны.

В отличие от фталоцианинов их аза аналоги – тетрапиразинопорфиразины значительно меньше изучены, несмотря на выявленную эффективность их применения в фотодинамической терапии рака [17], при получении высоко проводящих пленок [18] и создании молекулярных платформ [19]. Наличие четырех пиразиновых колец, содержащих электроноотрицательные атомы азота, приводит к существенным отличиям физико-химических и спектральных свойств этих соединений по сравнению с фталоцианинами [20].

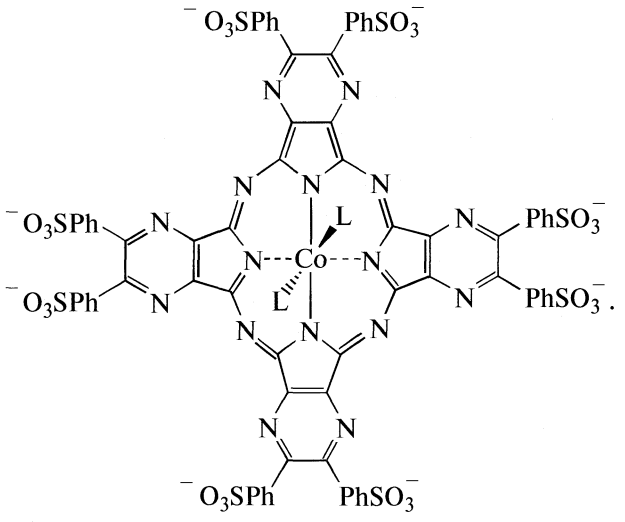
В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования спектральных свойств тетрасульфофталоцианина и октасульфофенилтетрапиразинопорфиразина кобальта ($Co^{II}PyzPz(PhSO_3)_8$). Полученные данные сопоставлены с результатами кинетического исследования взаимодействия комплексов с биологически важным соединением – аскорбиновой кислотой (АК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрасульфофталоцианин (**I**) и октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин (**II**) кобальта получены и очищены по известным методикам [21, 22].



(I)



(II)

Все реактивы (Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Для поддержания заданного значения pH растворов применяли TRIS и ацетатный буферы, а также универсальную буферную смесь Бриттона–Робинсона.

Кинетические эксперименты проводили в режиме термостатирования (±0.1°C) на спектрофотометрах Cary-5 и Specord M40 в бескислородных условиях (предварительно в течение 15 мин через растворы пропускали аргон). Для исследований кинетики быстрых реакций использовали спектрофотометр SX 18MV, Applied Photophysics. Полученные данные анализировали, используя программу Origin 7.5. Кинетику восстановления комплекса **I** изучали путем измерения во времени оптической плотности на длине волны 450 нм, соответствующей восстановленной форме. Для определения величины ε восстановленной формы комплекса **I** проведены эксперименты с разными начальными концентрациями $Co^{II}TSPc$. Установлено, что закон Ламберта–Бугера–Бера выполняется до концентрации 3.3×10^{-5} моль/л. Можно полагать, что в этом диапазоне и для $Co^{I}TSPc$ будет выполняться закон Ламберта–Бугера–Бера. Показано, что при использовании в качестве восстановителя дитионита натрия и диоксида тиомочевины при одной и той же концентрации $Co^{II}TSPc$ конечная оптическая плотность при 450 нм одинакова. Очевидно, в обоих случаях реакция восстановления протекает до конца, и конечная оптическая плотность на 450 нм отвечает концентрации $Co^{I}TSPc$, равной исходной концентрации $Co^{II}TSPc$. На основании указанных данных рассчитывалось значение ε_{450} для $Co^{I}TSPc$. Аналогичная процедура использована для комплекса **II**, восстановленная форма которого имеет максимум при 510 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что электронные спектры поглощения (ЭСП) металлофталоцианинов характеризуются наличием интенсивной *Q*-полосы в видимой области, соответствующей π-π*-переходам, менее интенсивной полосы (колебательный спутник) и полосы Соре в УФ-области [10, 23]. ЭСП отражают равновесие между димерной и мономерной формами комплекса, которое зависит от ионной силы, pH и температуры [13]. В спектре

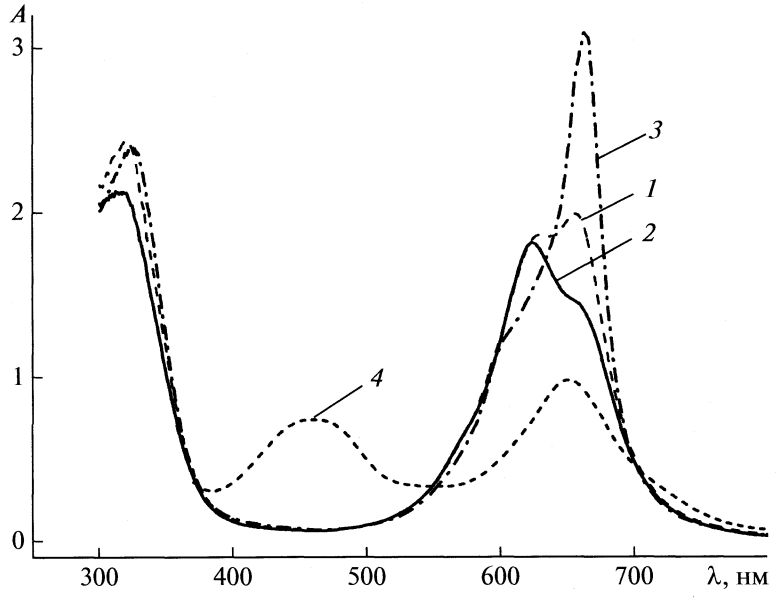


Рис. 1. ЭСП комплекса **I** в воде (*1*), буферном растворе с pH 10 (*2*), в 50% водном изопропиловом спирте (*3*), после взаимодействия при pH 12 с аскорбиновой кислотой (*4*), [**I**] = 3.05×10^{-5} моль/л, [АК] = 1×10^{-3} моль/л, 298 K.

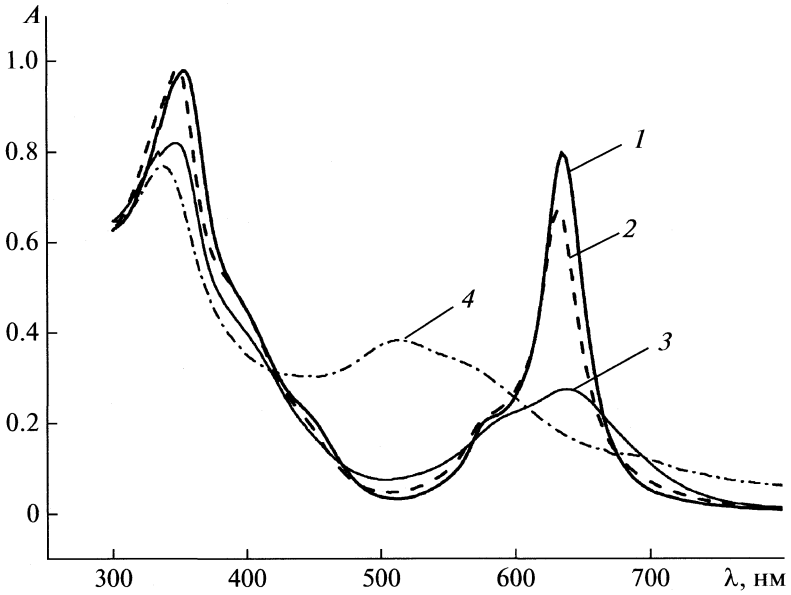


Рис. 2. ЭСП комплекса **II** в ДМФА (*1*), в воде (*2*), в буферном растворе с pH 8.4 (*3*), после взаимодействия с аскорбиновой кислотой при pH 8.4 (*4*), [**II**] = 2×10^{-5} моль/л, [АК] = 1×10^{-3} моль/л, 298 K.

неассоциированного металлокомплекса *Q*-полоса узкая, представлена единичным пиком с высоким поглощением. Образование ассоциатов сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволновой *Q*-полосы с одновременным падением ее интенсивности.

На рис. 1 представлены ЭСП комплекса **I** в воде (*1*), буферном растворе с pH 10 (*2*) и 50%-м растворе изопропилового спирта (2-PrOH) в воде (*3*). Спектр комплекса в водном изопропиловом спирте отличается наличием узкой интенсивной *Q*-полосы с максимумом при 663 нм, характерной для мономеров [24]. Напротив, в спектре водного раствора комплекса наблюдается уширение *Q*-полосы, значительное снижение ее интенсивности, а также гипсохромный сдвиг до 657 нм. Указанные наблюдения отражают процесс ассоциации комплекса **I** в растворе. ЭСП металлокомплекса в буферном растворе претерпевает еще более существенные изменения: *Q*-полоса плохо выражена, гипсохромно сдвинута до 656 нм, ее интенсивность понижается.

Ранее установлено, что пропускание кислорода через водный щелочной раствор $Co^{II}TSPc$ приводит к увеличению пика мономера в спектре с последующим батохромным сдвигом пика до 670 нм [13]. По мнению авторов [13], эти спектральные изменения отражают образование кислородного аддукта, который может быть разрушен путем пропускания через раствор азота при 70°C. В нейтральных средах аддукты с кислородом не образуются даже при пропускании кислорода через раствор комплекса в течение нескольких часов [13]. Добавление 0.1 моль/л NaOH к раствору комплекса в водном 20%-м этиловом спирте, в котором $Co^{II}TSPc$ существует преимущественно в виде мономеров, вызывает те же спектральные изменения, что и в отсутствие этанола [13]. Однако для разрушения кислородного аддукта в этом случае достаточно пропускания азота через раствор при комнатной температуре. Очевидно, димеры $Co^{II}TSPc$ образуют более прочные аддукты с кислородом по сравнению с мономерами.

На рис. 2 приведены спектры поглощения растворов комплекса **II** в различных растворителях. Как и в случае металлофталоцианинов, в ЭСП данного соединения наблюдаются две основные полосы поглощения – *Q* в видимой области и Соре в УФ-диапазоне. *Q*-полоса гипсохромно смещена примерно на 30 нм по сравнению с аналогичной полосой в ЭСП металлофталоцианинов. Из рис. 2 видно, что в спектре комплекса **II** в ДМФА имеет место узкая интенсивная *Q*-полоса (рис. 2, кривая *1*). Характер спектральной кривой указывает на то, что в данном растворе комплекс находится преимущественно в мономерной форме. При переходе к воде наблюдается гипсохромный сдвиг *Q*-полосы, а также снижение ее интенсивности, что свидетельствует о существовании в растворе не только мономеров, но и димеров (рис. 2, кривая *2*). Еще более заметные изменения в спектрах происходят при использовании в качестве растворителей различных буферных растворов (TRIS, ацетатного, фосфатного, Бриттона–Робинсона). Из рис. 2 (кривая *3*) видно, что в этом случае интенсивность длинноволновой полосы поглощения комплекса **II** существенно снижается, кроме того, происходит уширение спектра. На основании

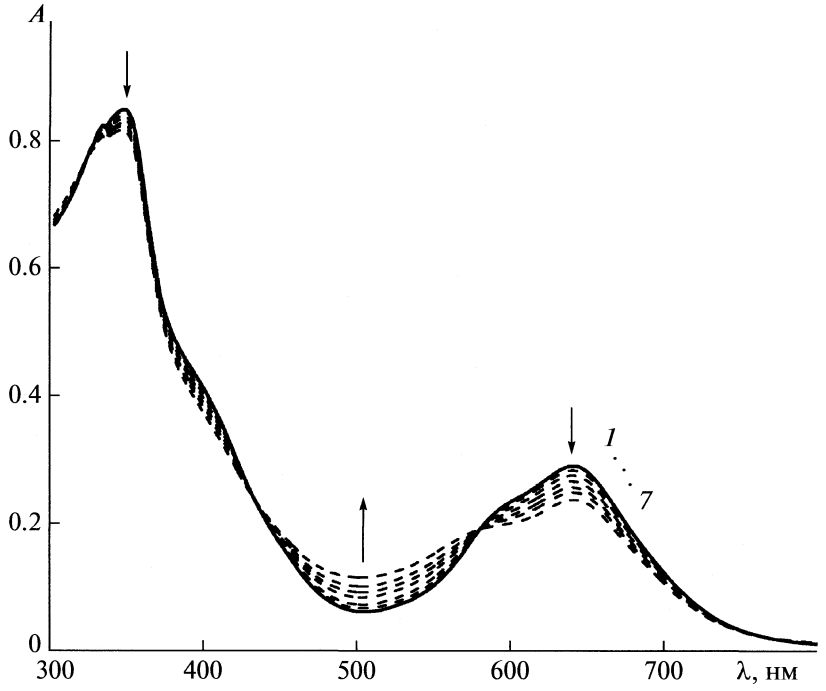


Рис. 3. Изменения ЭСП раствора комплекса **II** в буфере с pH 8.4 в процессе пропускания через раствор аргона в течение различного времени: 0 (*1*), 0.5 (*2*), 1 (*3*), 2 (*4*), 3 (*5*), 4 (*6*), 5 ч (*7*), [**II**] = 2×10^{-5} моль/л, 293 K.

этого можно полагать, что степень ассоциации соединения в буферных растворах значительно возрастает.

Таким образом, сравнивая спектры поглощения комплексов **I** и **II** в воде и органическом растворителе, можно сделать вывод, что тетрасульфофталоцианин кобальта более склонен к образованию ассоциатов в воде. Ассоциацию комплексов, особенно комплекса **II**, усиливает присутствие в растворе электролитов. Следует отметить, что свойства комплекса **II** исследовались в ряде работ [25, 26], однако вопросы, связанные с ассоциацией данного соединения и ее влиянием на реакционную способность металлокомплекса, в указанных работах не рассматривались.

Исследования возможности образования в растворе комплексом **II** аддуктов с кислородом также не проводились. В работе [25] приведены ЭСП данного соединения до и после пропускания через раствор аргона в течение 15 мин. Поскольку за указанное время спектр не претерпел значительных изменений, предполагалось, что комплекс **II** не образует устойчивых аддуктов с кислородом. Более детально этот вопрос в работе [25] не рассматривался. На рис. 3 показаны изменения в спектре комплекса **II** при пропускании через его растворы аргона в течение длительного времени; эксперимент проводили как с использованием буферного раствора, так и органического растворителя (ДМФА), в которых $Co^{II}PyzPz(PhSO_3)_8$ находится преимущественно в ассоциированной и мономерной формах соответственно. Видно, что за 2 ч спектр комплекса в ДМФА остался неизменным, в то время как спектр ассоциата претерпел заметные изменения: наблюдается снижение интенсивности *Q*-полосы при 640 нм и полосы Соре

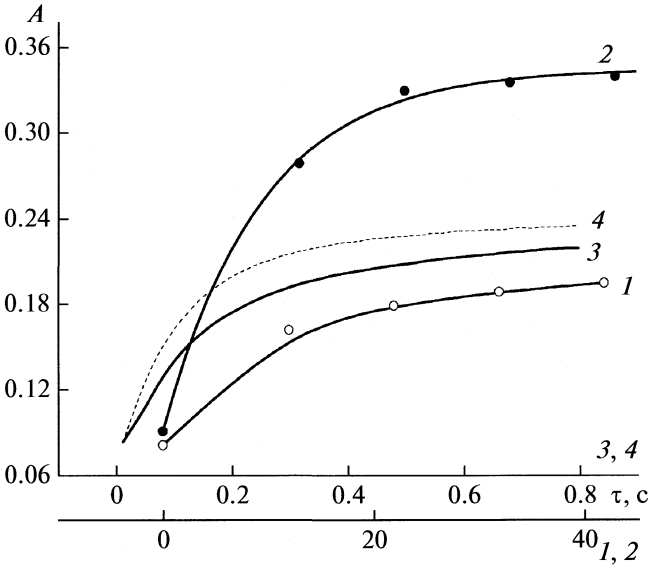


Рис. 4. Кинетические кривые восстановления комплекса **I** аскорбиновой кислотой при pH 10.3 (*1*), 12 (*2*) и комплекса **II** при pH 5.8 (*3*), 7 (*4*), [AK] = 1×10^{-3} моль/л, [**I**] = 3.05×10^{-5} моль/л, [**II**] = 2×10^{-5} моль/л, 298 K.

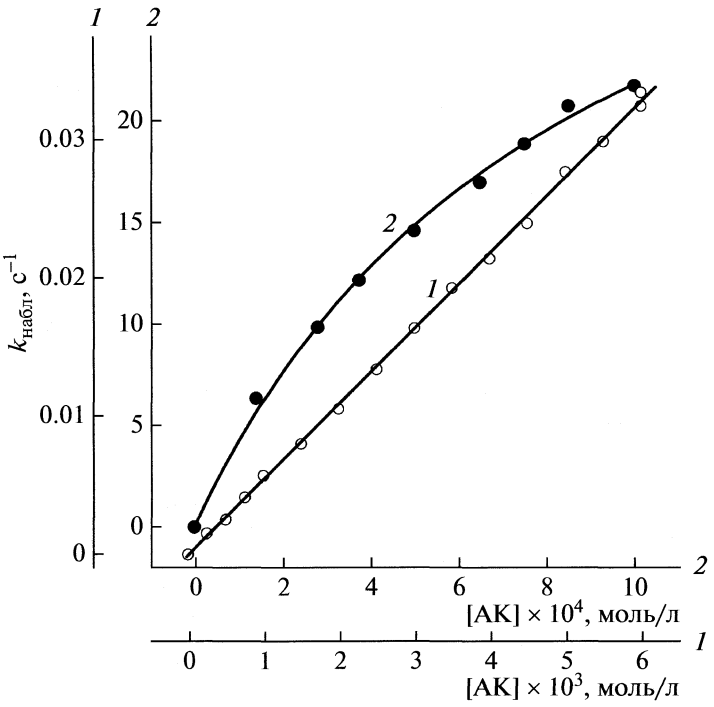


Рис. 5. Зависимости наблюдаемой константы скорости восстановления комплекса **I** аскорбиновой кислотой при pH 9 (*1*) и комплекса **II** при pH 5.8 (*2*) от концентрации АК, [**I**] = 3.05×10^{-5} моль/л, [**II**] = 2×10^{-5} моль/л, 298 K.

(347 нм) с одновременным ростом поглощения в районе 500 нм, при этом имеют место изосбестические точки при 433 и 580 нм, свидетельствующие о присутствии в растворе двух форм соединения. По аналогии с тетрасульфофталоцианином кобальта можно предположить, что ассоциаты октасульфофенилтетрапиразинопорфиразина кобальта образуют довольно прочные аддукты с кислородом, которые разрушаются только при длительном пропускании через растворы аргона. Мономеры, напротив, прочных аддуктов не образуют.

Далее исследовано взаимодействие комплексов **I** и **II** с аскорбиновой кислотой. Кинетические эксперименты проводили в условиях реакции псевдопервого порядка при избытке АК в отсутствие кислорода.

Установлено, что добавление аскорбиновой кислоты к раствору $Co^{II}TSPc$ при pH > 7 приводит к появлению в спектре полосы с λ_{max} = 450 нм (рис. 1, кривая *4*), характерной для $Co^{I}TSPc$ [7, 24, 27, 28]. При введении в раствор $Co^{I}TSPc$ кислорода образуется исходный комплекс $Co^{II}TSPc$.

На рис. 4 (кривые *1*, *2*) представлены кинетические кривые, полученные при измерении во времени оптической плотности на длине волны 450 нм, соответствующей восстановленной форме, при различных значениях pH. Зависимость логарифма концентрации металлофталоцианина от времени линейна, что свидетельствует о первом порядке по комплексу. Зависимость наблюдаемой константы скорости восстановления $Co^{II}TSPc$ от концентрации АК также линейна (рис. 5, кривая *1*), при этом наклон прямой равен константе скорости k'. Таким образом, взаимодействие $Co^{II}TSPc$ и аскорбиновой кислоты описывается следующим кинетическим уравнением: $r = k_{набл}[Co^{II}TSPc]$, где $k_{набл} = k'[АК]$.

Следует отметить, что скорость восстановления комплекса **I** аскорбиновой кислотой сильно зависит от pH среды (рис. 6, кривая *1*). Так, при pH < 7 реакция не протекает, в диапазоне pH 7–10 скорость реакции невелика. При pH > 10 наблюдается резкий рост скорости восстановления комплекса. Подобная картина определяется, прежде всего, различной реакционной способностью трех форм АК, существующих в растворе – H_2A, HA^- and A^{2-} [29–32].

С целью исследования влияния степени ассоциации металлокомплекса **I** в растворе на реакцию его восстановления аскорбиновой кислотой проведены эксперименты в смешанных растворителях – водный буфер–ДМФА и водный буфер–изопропиловый спирт. Полученные данные на примере ДМФА представлены в таблице. Из данных таблицы видно, что с увеличением доли мономерной фракции комплекса **I** в растворе скорость его восстановления резко возрастает. Аналогичные тенденции наблюдались при использовании изопропилового спирта (таблица). Специальными опытами показано, что ДМФА и изопропиловый спирт не восстанавливают комплекс **I**.

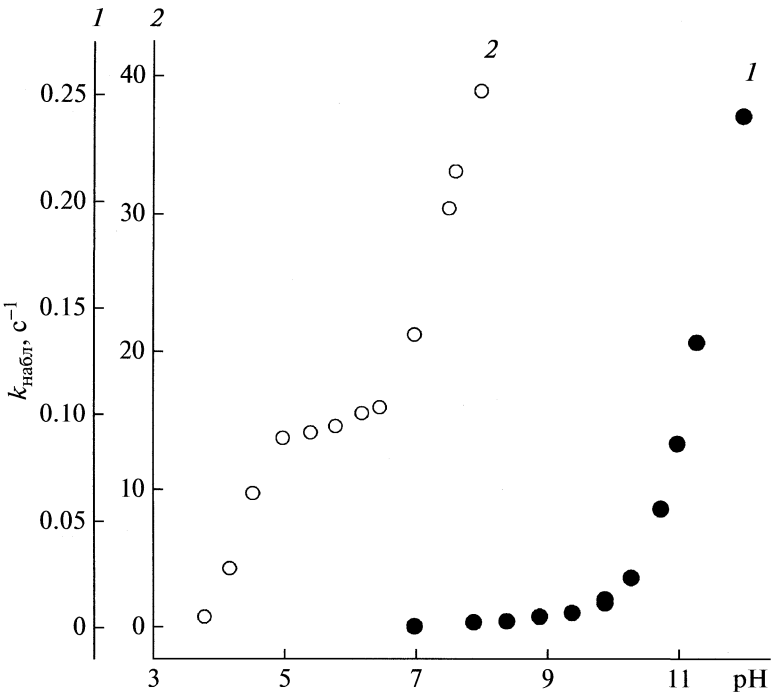


Рис. 6. Зависимости наблюдаемой константы скорости восстановления комплексов **I** (*1*) и **II** (*2*) аскорбиновой кислотой от pH, [**I**] = 3.05×10^{-5} моль/л, [**II**] = 2×10^{-5} моль/л, 298 K.

Добавление избытка аскорбиновой кислоты к раствору комплекса **II** также приводит к существенным изменениям ЭСП. Длинноволновая *Q*-полоса (640 нм) при этом практически полностью исчезает наряду с появлением в спектре новой полосы поглощения с максимумом при 510 нм (рис. 2, кривая *4*). Цвет раствора при этом изменяется с зеленого на красный. Подобные изменения наблюдаются при взаимодействии данного комплекса с такими восстановителями, как тиомочевина, N,N'-диметилтиомочевина, дитионит натрия и цистеин [22, 25]. Введение кислорода в раствор восстановленного комплекса приводит к образованию исходного соединения.

Влияние ДМФА и 2-PrOH на скорость восстановления комплекса **I** аскорбиновой кислотой, 25°C

Растворитель	$k_{набл}$, $с^{-1}$
Буфер Б.-Р., pH 10	1.35×10^{-2}
Буфер Б.-Р., pH 10 (75 об. %) + + ДМФА (25 об. %)	4.05×10^{-2}
Буфер Б.-Р., pH 10 (50 об. %) + + ДМФА (50 об. %)	0.16
Буфер Б.-Р., pH 10 (25 об. %) + + ДМФА (75 об. %)	1.08
Буфер Б.-Р., pH 10 (50 об. %) + + 2-PrOH (50 об. %)	0.11

В отличие от тетрасульфталоцианина октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта восстанавливается аскорбиновой кислотой в широком диапазоне pH, включая кислые среды (pH ≥ 3.8). Примеры кинетических кривых, полученные путем измерения оптической плотности на длине волны 510 нм, соответствующей восстановленной форме, показаны на рис. 4 (кривые *3*, *4*). Зависимость логарифма концентрации соединения **II** от времени линейна, что свидетельствует о первом порядке по металлокомплексу.

На рис. 5 проиллюстрирована зависимость наблюдаемой константы скорости реакции комплекса **II** от концентрации АК при pH 5.8. Указанная зависимость нелинейна (кривая *2*), но линеаризуется в координатах $1/k_{набл}$ – 1/[АК] во всем изученном интервале концентраций, т.е. реализуется механизм Михаэлиса–Ментен. Такая картина характерна для реакций внутримолекулярного переноса электрона, которому предшествует быстрое вхождение аскорбиновой кислоты в координационную сферу комплекса.

На рис. 6 (кривая *2*) представлена зависимость наблюдаемой константы скорости восстановления комплекса **II** аскорбиновой кислотой от pH. Как и в случае комплекса **I**, с ростом pH наблюдаемая константа скорости существенно возрастает. Вместе с тем в диапазоне pH 5–6 на кривой имеет место плато, то есть в данных условиях только одна форма аскорбиновой кислоты (анион HA^-) участвует в реакции восстановления.

Схему восстановления комплекса **II** можно представить следующим образом:

$$[Co^{II}(L)(H_2O)_2]^{8-} + HA^- \overset{K}{\rightleftharpoons}$$

$$\overset{K}{\rightleftharpoons} [Co^{II}(L)(HA)(H_2O)]^{9-} + H_2O \xrightarrow{k} \text{продукты},$$

где L – {PyzPz$(PhSO_3)_8$}.

Наблюдаемая константа скорости реакции может быть описана следующим выражением: $k_{набл} = kK[HA^-]/(1 + K[HA^-])$. Из зависимости $1/k - 1/[HA^-]$ найдены значения k (41 ± 2 $с^{-1}$) и K (1140 ± 112 л/моль) при 25°C.

Следует отметить, что наблюдаемые константы скорости восстановления комплекса **II** аскорбиновой кислотой существенно выше (в 100–300 раз в зависимости от условий) по сравнению с константами скорости восстановления комплекса **I**.

По аналогии с тетрасульфофталоцианином кобальта планировалось исследование влияния степени ассоциации комплекса **II** на кинетику восстановления аскорбиновой кислотой. Однако добавки изопропилового спирта к раствору вызвали изменения ЭСП, характерные для процесса восстановления комплекса, и цвет раствора изменился с зеленого на красный. Введение окислителя – пероксида водорода приводит к образованию исходного комплекса, что подтверждает протекание реакции восстановления комплекса **II** изопропиловым спиртом. Зависимость наблюдаемой константы скорости восстановления от концентрации спирта представляет собой кривую с выходом на насыщение при концентрациях 4–6 моль/л. Дополнительные эксперименты показали, что этиловый спирт также обладает восстанавливающей способностью в отношении комплекса **II**. Таким образом, октасульфофенилтетрапиразинопорфиразин кобальта легко восстанавливается не только аскорбиновой кислотой, но и спиртами. Взаимодействие комплекса **II** со спиртами будет подробно изучено в последующих работах.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований и Румынской Академии (код проекта № 07-03-91687-РА-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gregory P.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2000. V. 4. P. 432.
2. *Hechner J., Soluch W.* // Electron. Lett. 2002. V. 38. P. 841.
3. *Kuraoka K., Ueda T., Fujiwara M., Sato M.* // J. Membrane Science. 2006. V. 286. P. 12.
4. *Xie P., Pan W., Jiang Y.D., Li Y.R.* // Mater. Lett. 2003. V. 57. P. 2395.
5. *Andreev A., Ivanova V., Prahov L., Schopov I.D.* // J. Mol. Catal. A. 1995. V. 95. P. 197.
6. *Barrera C., Zhukov I., Villagra E. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 589. P. 212.
7. *Kudrik E.V., Makarov S.V., Zahl A., van Eldik R.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 618.
8. *Kudrik E.V., Makarov S.V., Zahl A., van Eldik R.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 6470.
9. *Tyapochkin E.M., Kozliak E.* // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 242. P. 1.
10. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с.
11. *Агеева Т.А., Березин Б.Д., Березин М.Б. и др.* Успехи химии порфиринов. СПб: Изд-во НИИ Химии СПбГУ. 1997. Т. 1. 384 с.
12. Phthalocyanines: Chemistry and Functions/Ed. by H. Shirai, N. Kobayashi. Tokyo: IPC, 1997. 346 p.
13. *Gruen L.C., Blagrove R.J.* // Aust. J. Chem. 1973. V. 26. P. 319.
14. *Lever A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C. et al.* // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1467.
15. *Yang Y.-C., Ward J.R., Seiders R.P.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1765.
16. *De Wael K., Peeters K., Bogaert D., Buschop H. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2007. V. 603. P. 212.
17. *Sakamoto K., Kato T., Kawaguchi T. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 2002. V. 153. P. 245.
18. *Toyama M.M., Demets G.J.F., Araki K., Toma H.E.* // Electrochem. Commun. 2000. V. 2. P. 749.
19. *Zhao M., Stern C., Barrett A.G.M., Hoffman B.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 462.
20. *Dong S., Liu B., Kobayashi N.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1997. V. 1. № 4. P. 333.
21. *Weber J.N., Busch D.H.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 469.
22. *Kudrik E.V., Theodoridis A., van Eldik R., Makarov S.V.* // Dalton Trans. 2005. P. 1117.
23. *Fourie E., Swarts J.C., Chambrier I., Cook M.J.* // Dalton Trans. 2009. P. 1145.
24. *Grodkowski J., Dhanasekaran T., Neta P. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11332.
25. *Шишкин В.Н., Кудрик Е.В., Макаров С.В., Шапошников Г.П.* // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 706.
26. *Кудрик Е.В.* Дис. ...докт. хим. наук. Иваново, 2007. 305 с.
27. *Nevin W.A., Liu W., Melnik M., Lever A.B.P.* // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 213. P. 217.
28. *Sekota M., Nyokong T.* // Polyhedron. 1997. V. 16. № 19. P. 3279.
29. *Taqui Khan M.M., Martell A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 4176.
30. *Williams N.H., Yandell J.K.* // Aust. J. Chem. 1982. V. 35. P. 1133.
31. *Martinez P., Zuluaga J., Sieiro C.* // Z . Phys. Chem. 1984. Bd. 265. S. 1225.
32. *Kustin K., Topper L.* // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 1404.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 708–712

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.74

МЕТОД АДДИТИВНОСТИ ПО СВЯЗЯМ ДЛЯ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

© 2010 г. Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев, А. Б. Зиновьева, Н. В. Степанова

Мурманский государственный технический университет

E-mail:putincevnm@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 26.04.2009 г.

Предложен метод определения характеристик деформационной молярной поляризации вещества с учетом температуры вещества и гибридизации атомов в молекулах типа C_xH_y, $C_xH_yO_z$, базирующийся на предположении об аддитивности поляризаций межатомных связей.

К наиболее известным работам по методу аддитивности деформационной поляризации относятся работы [1–6], в которых величина деформационной молярной поляризации ($P_{M\infty}$) рассчитывается из уравнения Клаузиса–Моссотти, не учитывающего зависимость поляризации от температуры. В настоящем методе молярные поляризации межатомных связей рассчитываются и, следовательно, переносятся из одного вещества в другое при одной и той же температуре ($T = 293.15$ K), а основу метода аддитивности представляют оригинальные соотношения теории поляризации [7–10]:

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\frac{p^2 g_k}{kT3}\right], \quad (1)$$

$$P^{totl}_{M.def} = (\varepsilon_\infty - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha^{totl}_{def}, \quad (2)$$

$$P^{toll}_{M.def}/P^{totl}_{M.def\,cr} = a + b\tau + c\tau^2. \quad (3)$$

В выражениях (1)–(3): ε_S – статическая диэлектрическая проницаемость вещества; p – дипольный момент молекулы в среде; $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$; V_0 – мольный объем; g_k – фактор Кирквуда; $\varepsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12}$ Ф/м; $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ Дж/К; $\varepsilon_{def} = \varepsilon_\infty$ – деформационная составляющая диэлектрической проницаемости вещества; α^{totl}_{def} – полная деформационная поляризуемость молекулы; $P^{totl}_{M.def}$ или $P^{totl}_{M\infty}$ – полная молярная деформационная поляризация вещества; $\tau = T/T_{cr}$ – приведенная температура, T_{cr} – критическая температура вещества. В соотношении (3) значения коэффициентов a, b и c равны [10] в интервале $(0.418–0.8491)\tau$: $a = 1.0493$, $b = 0.0163$, $c = 0.0468$; в интервале $(0.9401–1.000)\tau$: $a = -4.2882$, $b = 11.274$; $c = -5.9857$.

Обозначим межатомные связи при 20°C буквенными символами x_1, x_2, x_3, ...x_n, y_1, ... и т.д. (табл. 1).

Нормальные алканы. Известно [4], что экспериментальные данные по $P_{M\infty}$ нормальных алканов (C_nH_{2n+2}) при $n \geq 3$ подчиняются зависимости

$$P_{M\infty}(C_nH_{2n+2}) = (n-1)P_{M\infty}(C_{sp^3} - C_{sp^3}) + (2n+2)P_{M\infty}(C_{sp^3} - H). \quad (4)$$

Считается [4], что низшие гомологи этого ряда плохо подчиняются выражению (4). Покажем, что при учете температурной зависимости поляризации вещества величина $P^{totl}_{M.def}$ метана и этана при 20°C также подчиняется выражению (4), которое, по нашим данным ($x_1 = 5.072 \times 10^{-6}$ м^3/моль, $y_1 = 9.010 \times 10^{-6}$ м^3/моль), может быть записано в виде

$$P^{totl}_{M.def} \times 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль}) = (n-1) \times 19.154 + 20.289. \quad (5)$$

Таблица 1. Поляризация ($P^{totl}_{M.def} \times 10^6$, м^3/моль) межатомных связей при 20°C

Связь	Обозначение	Связь	Обозначение
C_{sp^3}–H	$x_1 = 4.185$	C_{ar}–C_{sp^2}	$y_5 = 17.778$
C_{sp^2}–H	$x_2 = 5.562$	C_{sp^2}=C_{sp^2}	$y_6 = 18.172$
C_{ar}–H	$x_3 = 2.333$	C_{sp^2}–C_{sp^2}	$y_7 = 19.605$
O_{sp^3}–H	$x_4 = 20.274$	C_{sp^3}–O_{sp^3}	$z_1 = 10.953$
C_{sp^3}–C_{sp^3}	$y_1 = 13.248$	C_{sp^2}=O_{sp^2}	$z_2 = 14.080$
C_{sp^3}–C_{sp^2}	$y_2 = 11.506$	C_{sp^2}–O_{sp^3}	$z_3 = 17.740$
C_{ar}–C_{ar}	$y_3 = 16.681$	C_{ar}–O_{sp^3}	$z_4 = 25.752$
C_{ar}–C_{sp^3}	$y_4 = 11.039$	–	–

Для нахождения значений $P^{totl}_{M.\,def}$ низших гомологов нормальных алканов необходимо знать величины диэлектрической проницаемости ε_∞ и V_0 при 20°C. У нормальных алканов $(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \ll 1$[11], поэтому можно считать, что $\varepsilon_\infty = \varepsilon_S$. Строгое равенство $\varepsilon_S^{20} = \varepsilon_\infty^{20}$ выполняется при отсутствии у молекулы постоянного дипольного момента, т.е. при $\mu = 0$.

Значение ε_S этана при 20°C ($\varepsilon_S = \varepsilon_\infty = 1.4526$) находим по величине ε_S при 17°C и $(\Delta\varepsilon_S/\Delta T) = -0.00236$ [12]. Значение V_0 (86.98×10^{-6} м^3/моль) при 20°C получено при обработке справочных данных по V_0 [13]. Подставляя $\varepsilon_S(20°C) = 1.4526$ и $V_0 = 86.98 \times 10^{-6}$ м^3/моль в (2), получаем $P^{totl}_{M.\,def} = 39.367 \times 10^{-6}$ м^3/моль. В качестве реперного возьмем состояние этана при $T = 150.15$ K ($\varepsilon_S = 1.8272$ [12], $V_0 = 48.650 \times 10^{-6}$ м^3/моль [13]; $P^{totl}_{M.\,def} = 40.209 \times 10^{-6}$ м^3/моль). Из (3) получаем $P^{totl}_{M.\,def\,cr} = 38.440 \times 10^{-6}$ м^3/моль ($T_{cr} = 305.5$ K) и при 20°C $P^{totl}_{M.\,def} = 39.151 \times 10^{-6}$ м^3/моль. Видно, что значения $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ этана (39.367×10^{-6} и 39.151×10^{-6}) практически совпадают и с величиной $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ (39.443×10^{-6} м^3/моль), найденной из выражения (5).

У метана ($n = 1$) величина $P^{20\ totl}_{M.\,def} = 4x_1$ должна быть равна 20.289×10^{-6} м^3/моль. Критическая температура метана (190.55 K [13]) меньше 293.15 K, поэтому для доказательства справедливости применения (5) к метану воспользуемся экстраполяцией "экспериментальных" значений $x_1(CH_4) = (P^{20\ totl}_{M.\,def})/4 = [(\varepsilon_S - 1)V_0]/4$: значения ε_S жидкого метана приведены в [12], а V_0 – в [13]. Зависимость $x_1(CH_4) = f(T)$ в интервале 91–175 K подчиняется выражению

$$x_1(10^{-6}\ м^3/моль) = 6.3544 - 0.0036T - 4 \times 10^{-6}T^2. \quad (6)$$

Экстраполяция (6) к $T = 293.15$ K дает: $x_1 = 4.955$. Расхождение (2.3%) с величиной x_1, найденной для нормальных алканов при $n \geq 3$ (5.072), невелико и обусловлено "далекой" экстраполяцией зависимости $x_1 = f(T)$.

Алгоритм расчета молярной деформационной поляризации межатомных связей молекул, содержащих атомы C, H и O. В работах [1–6] расчет значений поляризации межатомных связей начинается с гексана и гептана. Свойства нормальных алканов обладают специфической особенностью, заключающейся в "закрытости" структуры молекулы, что, на наш взгляд, приводит к практическому отсутствию [$\varepsilon_S^{20} \leq (n_D^{20})^2$ [12]] у них ядерной поляризации. По этой причине нормальные алканы должны выделяться в отдельную группу и не использоваться при расчете значений $P^{totl}_{M.\,def}$ других веществ.

Для расчета значений $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ межатомных связей представим молярную деформационную поляризацию различных веществ при 20°C в виде суммы молярных деформационных поляризаций межатомных связей молекул с учетом гибридизации атомов (табл. 2). Значения молярной деформационной поляризации межатомных связей, обозначенные как x_4 (20.274×10^{-6} м^3/моль) и z_2(14.080×10^{-6} м^3/моль), находятся из выражений $P^{20\ totl}_{M.\,def} = 2x_4$ и $P^{20\ totl}_{M.\,def} = 2z_2$. Величина $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ (H_2O) рассчитана в [8], а $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ (CO_2) находилась из выражения (2) по экспериментальным значениям $\varepsilon_S^{20} = \varepsilon_\infty^{20} = 1.496$ [12] и V_0^{20} [13].

Значения $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ связей x_1, y_1 и z_1 находим из выражений для $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ метанола, 1,4-диоксана и 2,3-диметилбутана и величине x_4. Данные по метанолу взяты из [10], а значения $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ для $C_4H_8O_2$ и C_6H_{14} рассчитывались из выражения (2) по экспериментальным данным о диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_S^{20} = \varepsilon_\infty^{20}$ [12]) и V_0^{20} [13] (табл. 2). Значения $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ связей, обозначенных как y_2, x_2 и z_3, находим по значениям $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ муравьиной кислоты (CH_2O_2), ацетальдегида (C_2H_4O) и ацетона (C_3H_4O), которые рассчитывались из формул, приведенных в [7–10], и данных x_1, x_4 и z_2. Из уравнений для бензола (C_6H_6), мезитилена и нафталина рассчитываем значения $P^{20\ totl}_{M.\,def}$ межатомных связей, обозначенных как y_3, x_3 и y_4. У молекул бензола, мезитилена и нафталина $\mu = 0$, поэтому мы использовали равенство $\varepsilon_S^{20} = \varepsilon_\infty^{20}$. При расчете значений y_3, x_3 и y_4 использовались данные для нафталина, так как такие неполярные вещества как *n*-ксилол и *n*-цимол не дают новых независимых уравнений. Величина ε_S^{20} нафталина находилась по данным [12] как $\varepsilon_S^{20} = \varepsilon_S^{21} - (\Delta\varepsilon_S/\Delta T)\Delta t$, а при определении V_0^{20} применялся метод прогнозирования [10]. В качестве реперного использовалось состояние нафталина при 80°C ($\varepsilon_S^{80} = 2.54$ [12], $V_0^{80} = 131.029 \times 10^{-6}$ м^3/моль, $P^{totl}_{M\,def\,cr} = 192.806 \times 10^{-6}$ м^3/моль; $T_{cr} = 748.4$ K[14]). Из данных по диэтилфталату ($\varepsilon_{\infty 2}^{20} = 2.37$[12]), стиро-

Таблица 2. Уравнения $P^{totl}_{M.def} = f(x_i, y_i, z_i)$ и значения ε_∞ (или ε_S) при 20°C ($P^{totl}_{M.def}$, м^3/моль)

Молекула	ε^{20}_∞	$f(x_i, y_i, z_i)$	$P^{totl}_{M.def} \times 10^6$
H_2O	3.247	$2x_4$	40.549 [8]
CO_2	1.496	$2z_2$	28.160
CH_4O	2.082	$3x_1 + z_1 + x_4$	43.782
CH_2O_2	2.516	$z_2 + x_2 + z_3 + x_4$	57.156
C_2H_4O	1.7718	$3x_1 + y_2 + z_2 + x_2$	43.703
C_3H_4O	1.8460	$6x_1 + 2y_2 + z_2$	62.202
$C_4H_8O_2$ (1,4-диоксан)	2.2176 [12]	$8x_1 + 2y_1 + 4z_1$	103.789
C_6H_{14} (2,3-диметилбутан)	1.9584 [12]	$14x_1 + 5y_1$	124.829
C_6H_6	2.2838 [12]	$6y_3 + 6x_3$	114.085
C_9H_{12} (мезитилен)	2.28 [18]	$6y_3 + 3x_3 + 3y_4 + 9x_1$	177.868
$C_{10}H_8$ (нафталин)	2.642 [12]	$11y_3 + 8x_3$	202.158
$C_{12}H_{14}O_4$ (диэтилфталат)	2.37 ($\varepsilon^{20}_{\infty 2}$ [12])	$6y_3 + 4x_3 + 2y_5 + 2z_3 + 2z_2 + 2z_1 + 10x_1$	272.455
C_8H_8 (стирол)	2.43 [12]	$6y_3 + 5x_3 + y_5 + 3x_2 + y_6$	164.387
C_6H_{10} (2,3-диметил-1,3-бутадиен)	2.1105 [12]	$6x_1 + 2y_2 + 4x_2 + 2y_6 + y_7$	126.319
C_7H_8O (анизол)	2.48 [12]	$6y_3 + 5x_3 + z_4 + z_1 + 3x_1$	161.011

лу, анизолу, 2,3-димитил-1,3-бутадиену (табл. 2) последовательно рассчитываем y_5, y_6, z_4 и y_7.

Расчет значений характеристик молярной деформационной поляризации различных веществ. В табл. 3 производится сравнение значений $P^{20\ totl}_{M.\ def}$, найденных по методу аддитивности и из выражения (2), а расчетные ε^{20}_∞ сравниваются со справочными значениями, полученными разными способами. В [4] отмечается, что в настоящее время нет общепринятой интерпретации механизма деформационной поляризации, и поэтому в само понятие ε_∞ вкладывается различный смысл. Из табл. 3 видно, что рассчитанные нами значения ε^{20}_∞ практически совпадают со справочными значениями высокочастотной диэлектрической проницаемости молекулярных систем различной степени полярности. У неполярных веществ (*n*-ксилол, *n*-цимол, этилен) расхождение расчетных значений ε^{20}_∞ с экспериментом не превышает 1.5% ($\varepsilon_\infty = \varepsilon_S$). Пример с этиленом служит для иллюстрации возможностей метода прогнозирования свойств вещества, так как этилен при 20°C (293.15 K) в жидком состоянии не существует (T_{cr} = 282.65 K [13]). По этой причине в табл. 3 он назван нами гипотетическим. Из табл. 3 видно, что величина $P^{totl}_{M.\ def}$ гипотетического этилена при 293.15 K отличается на ~2% от величины $P^{totl}_{M\ def\ cr}$ реального этилена. Определение характеристик вещества с точностью 2–3% для критического состояния представляет собой хороший результат. В нашем случае такой результат свидетельствует о необходимости учета энергетического состояния исследуемых молекул, которое зависит от ближнего окружения молекул и температуры вещества. При этом влияние ближайшего окружения атомов, участвующих в связях, частично учитывается характером гибридизации электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Значения ε^{20}_∞ ацетофенона (табл. 3) и ε_∞ бензофенона при 60, 70, 80 и 90°C найдены в [15] из эмпирического соотношения (ε^{20}_∞ бензофенона получено линейной экстраполяцией зависимости ε_∞ от температуры [15])

$$(\varepsilon_\infty - 1)/(\varepsilon_\infty + 2) = 1.05(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2).$$

Такая процедура является произвольной, так как величина эмпирического коэффициента, связывающего ε_∞ и квадрат показателя преломления не учитывает индивидуальных свойств молекул. Так, например, для пропилформиата отношение (ε_∞/n_D^2) при 20°C по данным [12] составляет 1.064; по нашим данным – 1.078; для камфоры при 20°C [$(n_D^{20})^2$ = 2.39073 [12]] оно равно 1.027. Во-вторых, из данных табл. 2 и 3 следует, что разность удвоенной молярной поляризации ацетофенона ($2P^{20\ totl}_{M.\ def}$) и молярной поляризации бензофенона ($P^{20\ totl}_{M.\ def}$) должна быть равна величине молярной поляризации ($P^{20\ totl}_{M.\ def}$) ацетона: $P^{20\ totl}_{M.\ def} = 6x_1 + 2y_2 + z_2 =$

Таблица 3. Сравнение величин $P^{totl}_{M.def}$ и $\varepsilon^{20}_{\infty}$ при 20°C

Вещество	$P^{totl}_{M.def} \times 10^6$, м^3/моль	
	Метод аддитивности	$(\varepsilon^{20}_{\infty} - 1)V_0$
n-Ксилол	$6y_3 + 4x_3 + 2y_4 + 6x_1 = 156.606$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.270$	156.606; $\varepsilon^{20}_{\infty} = \varepsilon^{20}_{S} = 2.27$ [17]
Толуол	$6y_3 + 5x_3 + y_4 + 3x_1 = 135.343$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.273$	134.569; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.266$, $\varepsilon^{20}_{S} = 2.3916$ [12]
n-Цимол	$6y_3 + 4x_3 + 2y_4 + 2y_1 + 10x_1 = 199.842$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.276$	194.674; $\varepsilon^{20}_{\infty} = \varepsilon^{20}_{S} = 2.243$ [12]
Этилбензол	$6y_3 + 5x_3 + y_4 + y_1 + 5x_1 = 156.963$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.282$	154.296; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.260$; $\varepsilon^{20}_{S} = 2.403$ [12]
Ацетофенон	$6y_3 + 5x_3 + y_5 + z_2 + y_2 + 3x_1 = 167.670$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.435$	$\varepsilon^{20}_{\infty} \approx 2.45$ [15]; $\varepsilon^{25}_{S} = 17.40$ [12]
Бензофенон	$12y_3 + 10x_3 + 2y_5 + z_2 = 273.138$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.718$	$\varepsilon^{20}_{\infty} \approx 2.69$ [15]; $\varepsilon^{60}_{S} = 10.91$ [12]
Пропилформиат	$7x_1 + 2y_1 + z_1 + y_2 + x_2 + z_3 = 101.552$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.044$	$\varepsilon^{20}_{\infty} \approx 2.017$ [12]; $\varepsilon^{20}_{S} = 7.72$ [12]
Этилен	$4x_2 + y_6 = 40.420$ (гипотетический этилен)	$P^{-110}_{M.def} = (\varepsilon_S - 1)V_0 = 41.254$ $P^{totl}_{M.def.cr} = 39.549$
Циклогептен	$10x_1 + 4y_1 + 2y_2 + 2x_2 + y_6 = 147.150$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.259$	$\varepsilon^{20}_{S} \approx 2.270$ [12]
Метилацетат	$6x_1 + z_1 + z_2 + y_2 + z_3 = 79.389$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.001$	$\varepsilon^{15}_{\infty} \approx 2.00$; $\varepsilon^{20}_{S} = 6.79$ [12]
транс-2-Гексен	$10x_1 + 2y_1 + 2y_2 + y_6 + 2x_2 = 120.654$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 1.965$	$\varepsilon^{20}_{S} \approx 1.982$ [12]
Диэтиловый эфир	$10x_1 + 2y_1 + 2z_1 = 90.252$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 1.869$	$\varepsilon^{20}_{S} \approx 4.335$ [12]; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 1.845$
Тетрагидрофуран	$8x_1 + 3y_1 + 2z_1 = 95.130$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.173$; $V^{80}_0 = 81.092 \times 10^{-6}$ м^3/моль [12]	$\varepsilon^{20}_{S} = 7.58$ [12]; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.20$ [16]
Камфора	$16x_1 + 9y_1 + 2y_2 + z_2 = 223.284$; $\varepsilon^{20}_{\infty} = 2.455$	$\varepsilon^{20}_{S} = 11.350$ [12]

$= 62.202 \times 10^{-6}$ м^3/моль (табл. 2). Однако эта разность на 12% больше.

Значению поляризации камфоры $P^{20\ totl}_{M.def}$ (табл. 3) соответствует величина деформационной поляризуемости $\alpha^{20\ totl}_{def}$, равная 3282.961×10^{-42} Кл м^2/В или в гауссовой системе – 29.506×10^{-24} см^3. Величина электронной поляризуемости молекулы камфоры в кристалле (α_{el}) при 20°C, найденная из выражения [9]

$$R_M = (n_D^2 - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha_{el},$$

равна 3137.910×10^{-42} Кл м^2/В $= 28.202 \times 10^{-24}$ см^3. Величина $\alpha^{20\ totl}_{def}/\alpha_{el}$ у камфоры мала (1.046), что, по нашему мнению, свидетельствует о "дефиците" видов молекулярных движений в веществе по сравнению с такими веществами как вода (2.892) [8–10].

Сравнение результатов расчета $\varepsilon^{20}_{\infty}$ слабополярных веществ (толуол, этилбензол, диэтиловый эфир, метилацетат, тетрагидрофуран и др.) с соответствующими значениями $\varepsilon^{20}_{\infty}$, найденными путем экстраполяции экспериментальных значений ε_S на "бесконечно большую частоту", показывает, что и в этом случае расхождение не превышает 1.5%.

Таким образом, результаты расчета ε_{def}, полученные по разрабатываемому методу аддитивности деформационной поляризации, практически совпадают с величинами ε_{∞} для различных по природе молекулярных систем, определенными с использованием дисперсионных соотношений (Дебая, Коула–Коула, Дэвидсона–Коула и т.д.). Следовательно, практическая значимость разрабатываемого нами метода аддитивности заключа-

ется не только в возможности определения структурных и энергетических характеристик молекул и вещества, но и в проверке правильности выбора параметров дисперсионных соотношений.

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Лунину за интерес к работе и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левин В.В.* // Физика и физикохимия жидкостей. Вып. 1. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 176.
2. *Левин В.В., Верещагина Л.Н.* К системе деформационных поляризаций химических связей. М., 1976. 13 с. – Деп. В ВИНИТИ 22.06.76, № 2872-76.
3. *Любимов Ю.А., Набоков О.А.* Методы нахождения деформационной поляризации жидкостей и расчета высокочастотной диэлектрической постоянной. М., 1984. 47 с. – Деп. в ВИНИТИ 13. 12.84, № 271-84.
4. *Любимов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2278.
5. *Boer-Donzelot M.* // Bull. De la chem. de France. 1970. 2. P. 425.
6. *Boer-Donzelot M.* // Compt. Rend. Ac. Sci. (Paris).1970. T. C.270. № 18. P. 1481.
7. *Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.* // Журн. физ. химии, 2007. Т. 81. № 4. С. 667.
8. *Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.* // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 660.
9. *Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.* // Там же. 2006. Т. 80. № 12. С. 2188.
10. *Путинцев Д.Н., Путинцев Н.М.* // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1474.
11. *Ашеко А.А., Усачева Т.М., Шахпаронов М.И.* // Там же. 1986. Т. 60. № 2. С. 465.
12. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд. МАИ, 1999. 854 с.
13. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 600 с.
14. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
15. *Calderwood J.H., Smyth C.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 1295.
16. *Gard S. K., Smyth C.P.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 4. P. 1397.
17. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
18. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1071 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 713–720

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

БИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ЦИНКА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ

© 2010 г. Е. М. Егорова

Российская академия медицинских наук,
Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии, Москва
E-mail: emenano@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2009 г.

Наночастицы золота и цинка в обратных мицеллах из АОТ в изооктане получены восстановлением соответствующих ионов металлов природным пигментом кверцетином (метод биохимического синтеза). Ионы золота и цинка введены в мицеллярный раствор кверцетина в виде водных растворов $HAuCl_4$ и $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ до степеней гидратации 1–3 и 3–4 соответственно. Процесс формирования наночастиц исследован методом спектрофотометрии. Размеры и форма наночастиц определены методом просвечивающей электронной микроскопии. На основании полученных данных сделан вывод, что первой стадией взаимодействия ионов металлов с кверцетином является образование комплекса, который затем распадается с образованием наночастиц металла и второго продукта, предположительно, окисленного кверцетина. Установлено, что наночастицы золота имеют разные формы (сферы, шестигранники, треугольники, цилиндры) и размеры преимущественно в интервале 10–20 нм; наночастицы цинка в основном сферической формы размером ~5 нм. В обоих случаях наночастицы стабильны на воздухе в мицеллярном растворе в течение длительного времени (от нескольких месяцев до нескольких лет).

Ранее было показано, что восстановление ионов металлов в обратных мицеллах природными пигментами из группы флавоноидов (метод биохимического синтеза) позволяет получать наночастицы серебра и меди [1–4]. Такие наночастицы обладают высокой стабильностью в мицеллярном растворе на воздухе, что дает возможность проводить систематические исследования их свойств и разрабатывать различные пути их практического применения, как в виде раствора, так и после внесения этого раствора в жидкофазные системы (например, лакокрасочные материалы) или нанесения на различные твердые поверхности. Было обнаружено, что наночастицы Ag проявляют высокую антимикробную активность [3, 5–8], а наночастицы Cu являются эффективными катализаторами в реакции изомеризации дихлорбутенов [3, 9, 10]. Высокая каталитическая активность была выявлена также для наночастиц Ag, Cu, Co и Ni в некоторых процессах органического синтеза, используемых в химической промышленности [11]. Выявлена возможность получения наночастиц Zn, для которых можно ожидать существенно более высокой антикоррозионной активности, чем получаемая в настоящее время при использовании цинковых ультрадисперсных порошков [12].

Помимо практических приложений, биохимический синтез в обратных мицеллах представляет интерес и для понимания механизмов взаимодействия наночастиц металлов с живыми организмами. Эта задача стала особенно актуальной в последние годы в связи с интенсивным развитием прикладных разработок с использованием наночастиц металлов и применением их в производстве различных товаров (косметики, одежды, бытовой техники, игрушек и др.). В исследованиях взаимодействия наночастиц с живыми организмами установлено, что наночастицы металлов могут оказывать как лечебный эффект, так и вызывать патологические изменения. Возможности применения наночастиц для диагностики и лечения различных заболеваний, а также в иммунохимических методах исследования уже активно изучаются и разрабатываются в новом направлении экспериментальной медицины, получившем название "Наномедицина"; с 2004 г. издается одноименный журнал на английском языке [13]. Особый интерес в этом отношении представляют наночастицы золота, которые оказались полезными для повышения эффективности методов фототермальной и радиотерапии в лечении онкологических заболеваний [14–16].

В то же время наночастицы металлов могут вызывать серьезные заболевания (нанопатологии) у живых организмов [17–19]. В связи с этим весьма актуальной становится задача выяснения причин патологического действия наночастиц металлов и разработка способов борьбы с заболеваниями, вызванными проникновением этих наночастиц в организм человека. Очевидно, что для успеха таких исследований весьма существенно иметь воз-

можность получать наночастицы, стабильные в растворе на воздухе в течение длительного времени. В частности, это важно для исследований механизма действия наночастиц золота и цинка, для которых обнаружена высокая биологическая активность при взаимодействии с клетками и другими биообъектами [20–22].

В литературе описаны различные способы синтеза наночастиц золота в водном растворе или в двухфазной системе с применением неорганических или органических, в том числе высокомолекулярных восстановителей [23–27], и в обратных мицеллах с использованием традиционных химических восстановителей, УФ- или лазерного фотовосстановления [28, 29]. Имеется также несколько сообщений о получении наночастиц цинка методом лазерной абляции в воде или водном растворе додецил сульфата натрия [30], разложением органометаллических предшественников в водно-органическом растворе [31] и путем имплантации ионов в твердые матрицы [32, 33].

В нашей работе получены стабильные на воздухе наночастицы Au и Zn методом биохимического синтеза в обратных мицеллах в присутствии флавоноида кверцетина в качестве восстановителя. Таким образом, предлагается сочетание обратных мицелл, обладающих уже достаточно известными преимуществами для синтеза металлических наночастиц (см. например [28, 34]), и нетрадиционного органического восстановителя – кверцетина, который ранее, насколько нам известно, не применялся ни для получения золей золота, ни для синтеза наночастиц цинка. Работа проводилась с использованием методов спектрофотометрии и просвечивающей электронной микроскопии. На основании результатов анализа изменений спектров поглощения мицеллярных растворов сделаны предположения о механизме формирования наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наночастиц золота и цинка использовали водные растворы золотохлористоводородной кислоты ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, "х.ч.") и сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, "х.ч."), соответственно. Растворы готовили на деионизованной воде, полученной с помощью прибора "Водолей" (НПО "Химприбор", Москва). Раствор аммониевой соли (тетраамминсульфат цинка) готовили путем введения в водный раствор сульфата цинка 10%- или 27%-ного водного раствора аммиака до полного растворения выпадающего осадка гидроокиси металла; при этом образуется комплексный катион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ [35]. Для получения мицеллярных растворов кверцетина использовали АОТ (бис(2-диоктил)сульфосукцинат натрия, Aldrich или Acros), изооктан эталонный и кверцетин (3.5,7,3'4' -пентагидроксифлавон, Merck).

Стандартная методика приготовления мицеллярного раствора кверцетина подробно описана ранее [1, 2, 4]. Вначале готовили раствор АОТ в изооктане, затем в нем солюбилизировали кверцетин (Qr), введенный в виде порошка. Концентрацию кверцетина в мицеллярном растворе определяли, как описано ранее [2, 4].

Для синтеза наночастиц золота 0,1М водный раствор $HAuCl_4$ выпаривали до половины объема, затем разбавляли водой и вводили в мицеллярный раствор кверцетина до концентрации $(3–15) \times 10^{-5}$ М и степени гидратации $w = [H_2O]/[AOT] = 1–3$. Для получения наночастиц цинка водный раствор соли цинка вводили в мицеллярный раствор кверцетина до концентрации 3–5 мМ и степени гидратации $w = 2.5–4$. Концентрация АОТ в мицеллярном растворе составляла для наночастиц цинка 0.1–0.15 М, для наночастиц золота – 0.2–0.35 М. Измерения спектров оптического поглощения проводили на спектрофотометре Specord M-40 (Carl Zeiss, Germany) или Helios-α (Thermo Electronics, GB) в кварцевой кювете толщиной 1 мм при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез наночастиц золота

Кверцетин в мицеллярном растворе имеет две основные полосы поглощения (рис.1): полосу I ($\lambda_{max} = 370–372$ нм), и полосу II ($\lambda_{max} = 256–260$ нм). Полоса I связана с хромофором, состоящим из кольца *B*, сопряженного с C_4-карбонильной группой; полоса II – с кольцом *A* [20, 21]. Слабо выраженный максимум при 295 нм предположительно обусловлен присутствием гидроксильной группы у атома С3 [1, 36].

Введение водного раствора $HAuCl_4$ в мицеллярный раствор Qr приводит к быстрому изменению цвета раствора. Вначале появляется яркокрасная окраска, затем (в течение 1–2 мин) она приобретает фиолетовый оттенок, который в течение последующих 10–15 мин становится все более интенсивным. Затем изменения цвета прекращаются, и такой красно-фиолетовый раствор сохраняется в течение длительного времени.

На рис. 2 показано типичное изменение спектров поглощения мицеллярного раствора кверцетина после введения раствора золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК). В первые минуты интенсивность полосы I уменьшается, одновременно увеличивается интенсивность полосы 295 нм и появляется слабая полоса в видимой области, с максимумом при 535–540 нм. Полоса II остается практически неизменной. В последующие 15–30 мин полоса I продолжает падать и перестает быть видимой, а интенсивность двух других полос увеличивается; при этом полоса в видимой области приобретает явно выраженный максимум при

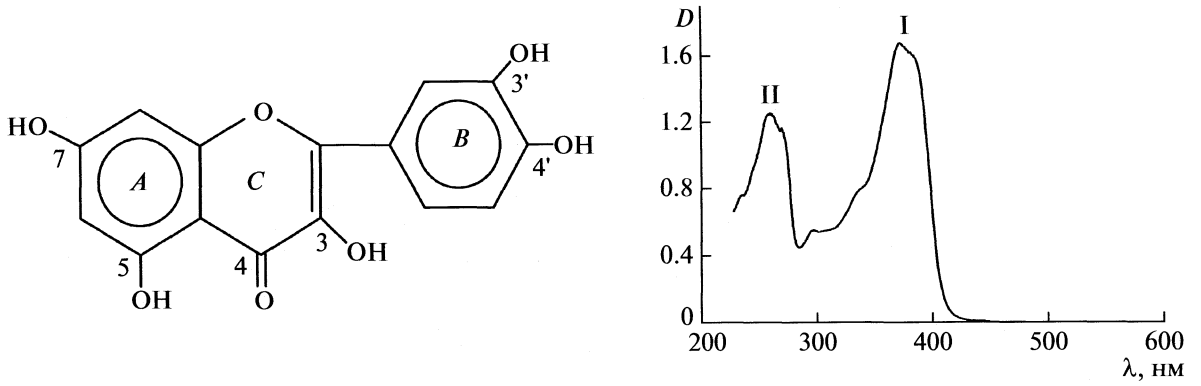


Рис. 1. Структурная формула кверцетина и спектр оптического поглощения кверцетина в мицеллярном растворе.

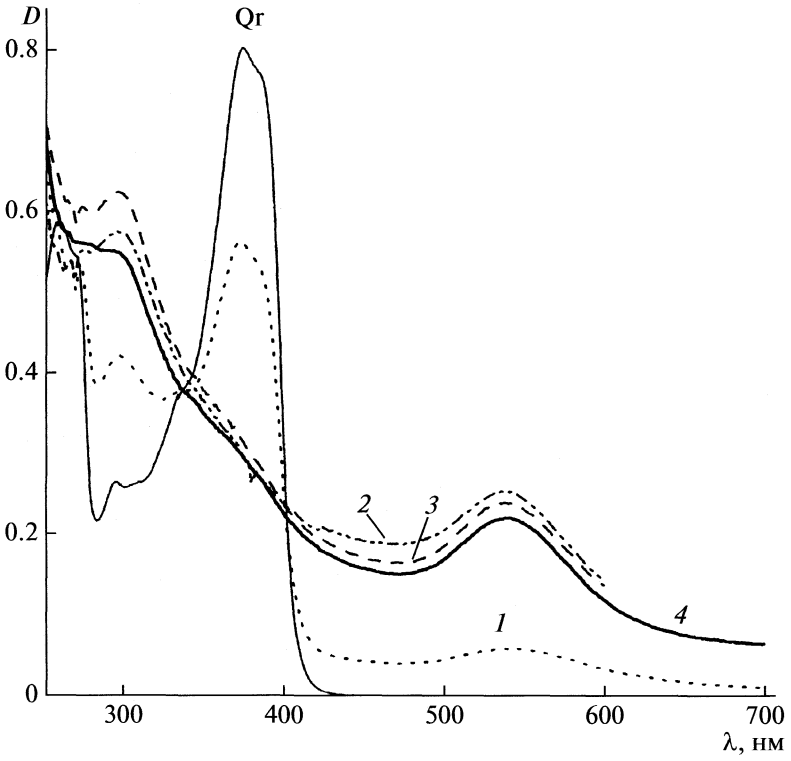


Рис. 2. Формирование наночастиц золота в мицеллярном растворе. Спектры мицеллярного раствора кверцетина (Qr) через 2 (*1*), 15 мин (*2*), 1 неделю (*3*) и 3 месяца (*4*) после введения водного раствора $HAuCl_4$; $c(HAuCl_4) = 1.54 \times 10^{-4}$ М, $w = 2$. Начальная концентрация кверцетина, $c^0_{Qr} = 0.35$ мМ.

537–538 нм; она соответствует области характерного максимума наночастиц золота (500–550 нм, в зависимости от размера частиц [25–28]). Время жизни этой полосы наночастиц в нашем мицеллярном растворе – от нескольких месяцев до нескольких лет, в зависимости от параметров обратно-мицеллярной системы (концентрации АОТ, степени гидратации и соотношения концентраций Qr и ЗХВК).

Описанные изменения спектров поглощения на начальной стадии, непосредственно после введения водного раствора $HAuCl_4$ подобны наблюдаемым при биохимическом синтезе наночастиц серебра при малых концентрациях реагентов [36]. Также отмечались уменьшение поглощения двух основных полос Qr, усиление полосы 295 нм и одновременно появление полосы в области поглощения наночастиц серебра в обратных мицеллах

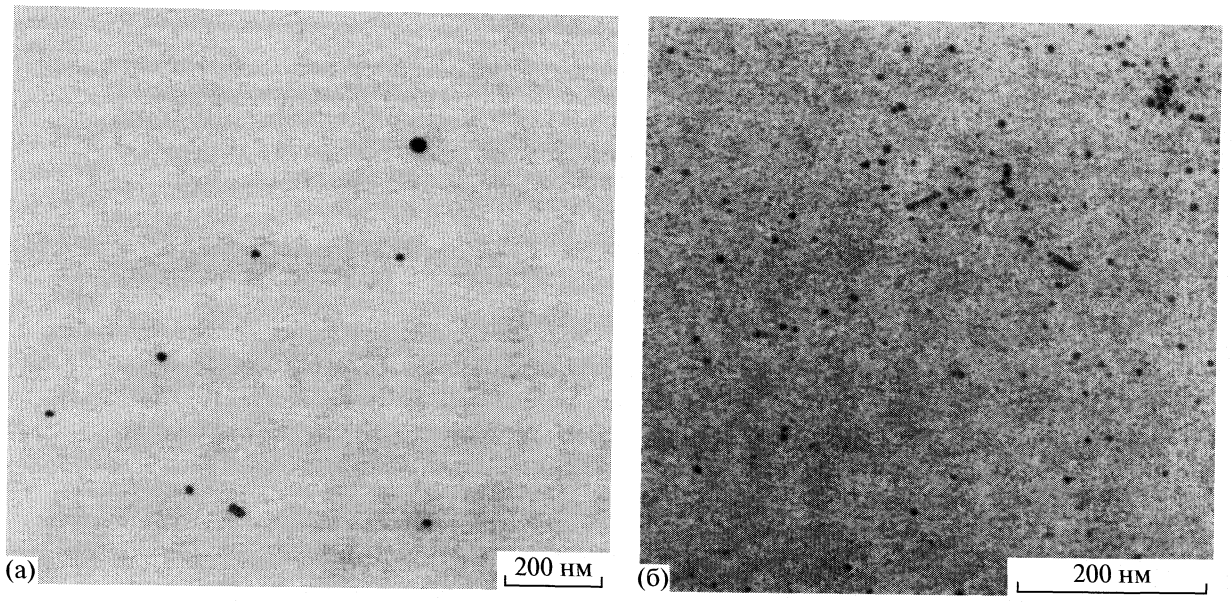


Рис. 3. Электронные микрофотографии мицеллярного раствора наночастиц золота (а) и цинка (б).

(420–440 нм). На основании результатов исследования механизма взаимодействия Qr с ионами серебра в [36] был сделан вывод о том, что первой стадией взаимодействия является образование комплекса [Ag^+ ...Qr] (путем связывания ионов Ag^+ с кислородом у атомов С3 и С4), которое проявляется в спектре появлением полосы 295 нм. Затем комплекс распадается с образованием атомов серебра и (предположительно) окисленного кверцетина; последующая ассоциация атомов и ионов приводит к образованию наночастиц.

Подобная же последовательность событий представляется вероятной и при синтезе наночастиц золота. Вначале образуется комплекс кверцетина с ионами Au^{3+}, возможно, также через атомы кислорода у атомов С3 и С4 (рис.1). В комплексе (вероятно, через ряд промежуточных стадий) происходит восстановление ионов золота до атомов, которые затем становятся зародышами для формирования наночастиц. Учитывая недавно опубликованные результаты расчетов энтальпий образования комплексов кверцетина с ионами металлов [37], можно предположить образование комплекса также через атомы кислорода у атомов С4 и С5. Образование комплекса с ионами Au^{3+} через атомы кислорода при С4 и С5 в полифенольном фрагменте предполагается и авторами [27], которые сообщают о получении наночастиц золота в водном растворе с использованием в качестве восстановителя апиина, по структуре родственного кверцетину.

Примеры электронных микрофотографий полученных нами растворов наночастиц золота приведены на рис. 3, 4. Наночастицы имеют разную форму – встречаются шестигранники, пятиугольные, треугольные, цилиндрические и сферические частицы. Малая плотность частиц на единицу площади на рис. 3а объясняется тем, что перед приготовлением препаратов для микроскопии растворы наночастиц необходимо было разбавлять растворителем во избежание артефактов, обусловленных высокой концентрацией поверхностно-активного вещества (АОТ) в мицеллярном растворе. Как видно из приведенной на рис. 5 гистограммы (для 120 частиц), большая часть наночастиц (более 80%) имеет размеры в интервале 10–20 нм. Обработка гистограммы в приближении Гаусса дает 16.3 ± 8.5 нм. Фотографии при большем увеличении показывают, что контуры наночастиц сглажены (рис. 4а); вместе с тем, многие частицы имеют явно выраженную кристаллическую структуру (рис. 4б).

Синтез наночастиц Zn

Для получения наночастиц цинка мы руководствовались логикой, оправдавшей себя ранее при синтезе наночастиц меди [2, 3]. А именно, было обнаружено, что при введении водных растворов простых солей меди (сульфата, нитрата) в мицеллярный раствор кверцетина образуется комплекс [Cu^{2+}...Qr]. Это приводит к батохромному сдвигу полосы I; подобное же изменение спектра флавоноидов (в том числе и кверцетина) наблюдается при образовании комплексов с ионами меди в водном растворе [38]. Однако последующего образования наночастиц меди при этом не наблюдалось. Мы предположили, что причина "остановки" процесса на стадии образования комплекса в том, что восстановление двухзарядных

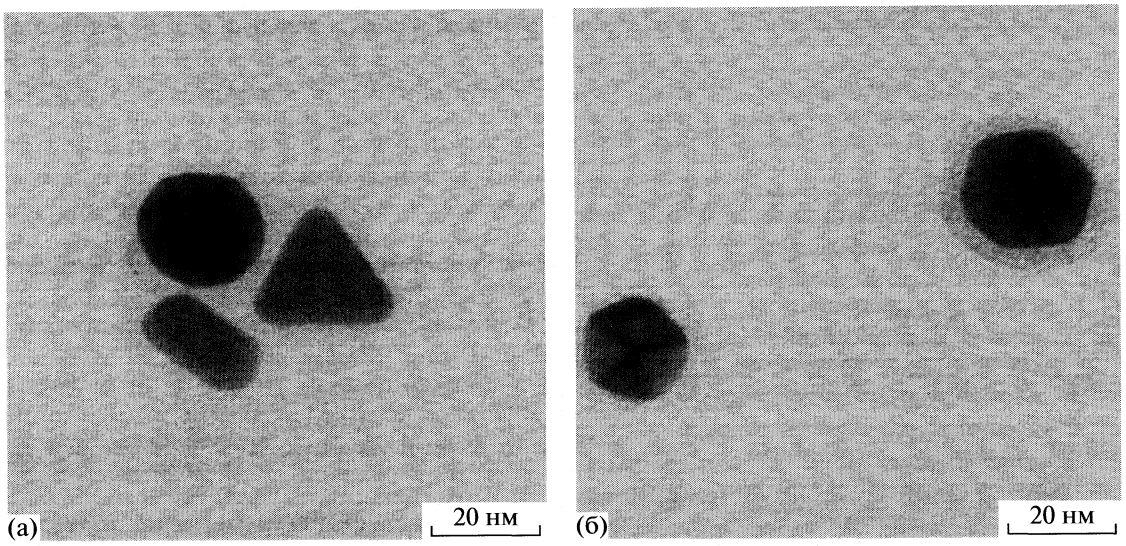


Рис. 4. Микрофотографии при большем увеличении, демонстрирующие различные формы (а) и кристаллическую структуру (б) наночастиц золота.

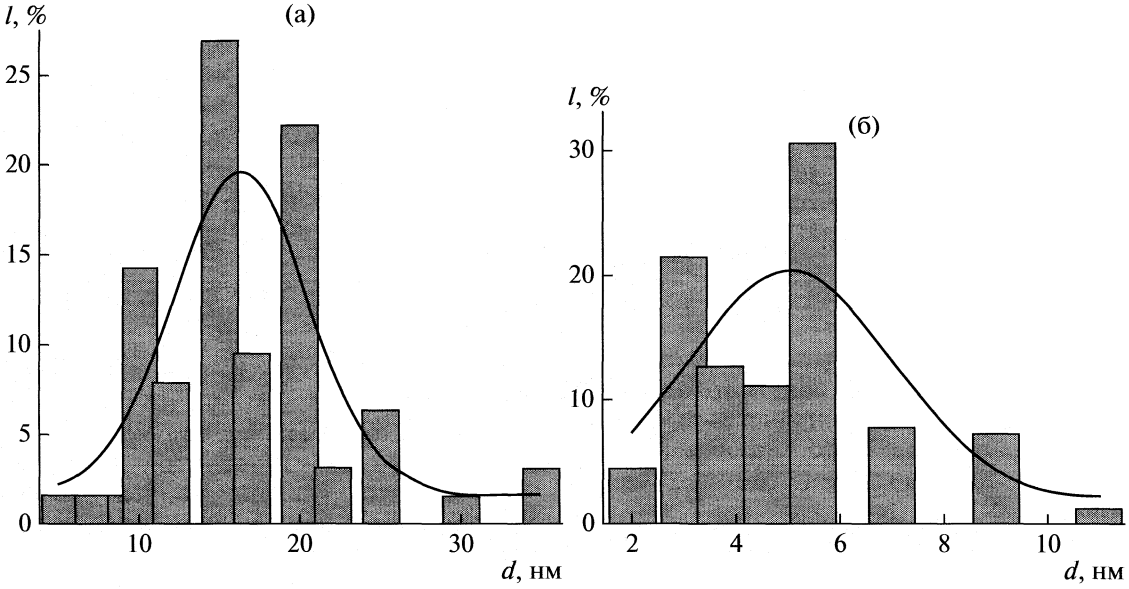


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам в мицеллярном растворе наночастиц золота (а) цинка (б); l – доля частиц, d – диаметр.

ионов Me^{2+} идет в две стадии – сначала образуются ионы Me^{+}, затем – атомы Me^{0}.

Такие четко выделенные стадии наблюдались, например, при синтезе наночастиц Cu в водном растворе в присутствии стабилизирующего полимера (полиэтиленимина, PEI), образующего комплекс с ионами Cu^{+} [39]. Поскольку ионы Me^{+} в растворе нестабильны и легко окисляются до двухвалентного состояния, комплекс $[Me^{+}...Qr]$ не образуется, и соответственно вторая стадия восстановления не реализуется. Аналогичная проблема возникала при синтезе наночастиц Cu радиационно-химическим методом в водном растворе [40, 41]. Для восстановления ионов Cu^{2+} до атомов гидратированным электроном авторы вводили в качестве стабилизирующей добавки ионы Cl^{-}, образующие достаточно стабильные комплексы с ионами Cu^{+}.

Следуя тому же принципу, мы ранее использовали тот факт, что ионы меди образуют прочные комплексы с аммиаком [35]. Поэтому мы заменили простые соли меди на их комплексные производные путем приготовления растворов, в которых медь присутствует в виде комплексного кати-

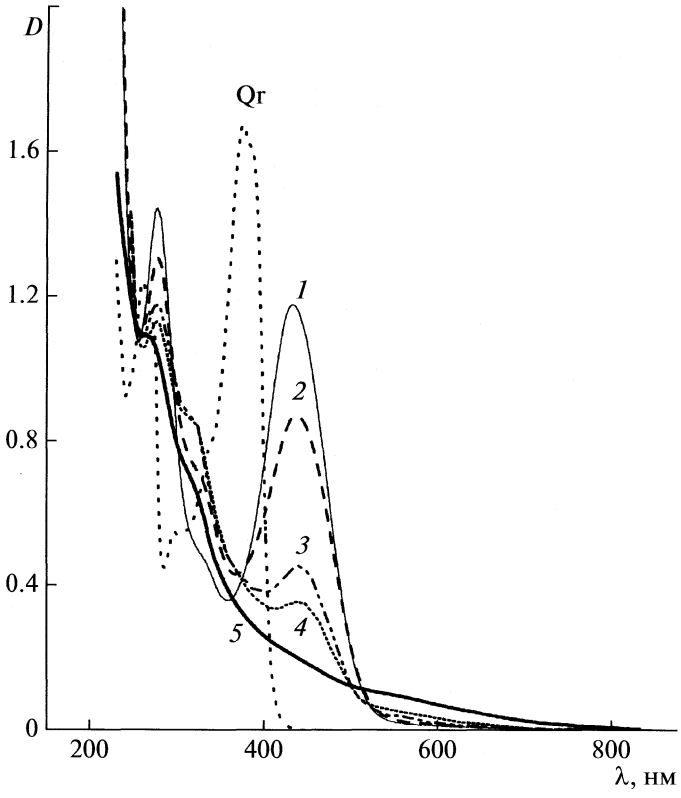


Рис. 6. Формирование наночастиц Zn в мицеллярном растворе. Спектры сняты через 5 (*1*), 30 (*2*), 70 (*3*), 100 мин (*4*) и 1 сутки (*5*) после введения водного раствора $Zn(NH_3)_4SO_4$; $c^0_{Qr} = 0.59$ мМ, $c_{Zn} = 6 \times 10^{-3}$ г-ион/л, $w = 3.7$.

она $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Вводя эти растворы в мицеллярный раствор Qr, мы действительно наблюдали изменение спектров оптического поглощения, свидетельствующее о формировании сначала комплекса катиона с кверцетином, а затем наночастиц Cu [3].

В настоящей работе для получения наночастиц цинка мы также использовали аммониевую соль (тетрааммин сульфат), полученную путем введения водного раствора аммиака в раствор сульфата цинка. Введение водного раствора, содержащего комплексный катион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, в мицеллярный раствор Qr приводит к образованию вначале комплекса, а затем наночастиц. Типичное изменение спектров поглощения во времени показано на рис. 6. Образование комплекса характеризуется красным сдвигом обеих полос кверцетина, заметно более значительным у полосы I (на 60 нм). Как показано в [38], подобное же изменение положения полосы I в случае взаимодействия с кверцетином ионов меди обусловлено образованием комплекса через OH^--группы при атомах C3' и C4' в кольце *B* (рис.1). Раствор окрашивается в ярко-оранжевый цвет. В течение нескольких часов комплекс интенсивно распадается, что проявляется в падении поглощения обеих полос (кривые *1*–*4*). Обнаруживается также изобестическая точка (373 нм), указывающая на образование продукта, поглощающего при 310–320 нм. Указания относительно природы этого продукта, как и в случае образования наночастиц Ag и Au, дают результаты исследований механизма антиоксидантной активности кверцетина, а также его окисления и взаимодействия с ионами меди и других металлов в водном растворе (см. например [38, 42–44]. Показано, что во всех случаях окисление кверцетина сопровождается появлением полосы поглощения с максимумом в области 320–340 нм, т.е. почти совпадающей с положением полосы упомянутого продукта. Это позволяет предположить, что им является окисленный кверцетин.

Более медленные изменения спектра продолжаются около суток, раствор приобретает темно-серый, почти черный цвет, что согласуется с изменениями окраски раствора, описанными в [31] при получении наночастиц цинка путем термического разложения органометаллических предшественников. Затем изменения спектра прекращаются; спектр поглощения мицеллярного раствора на этой стадии показан на рис. 6 (кривая *5*). Как видно, в спектре полученного раствора нет четко оформленных полос, но имеются два плеча в области 250–270 и 310–320 нм. О вероятном происхождении последнего см. выше. Что касается плеча 250–270 нм, то оно находится в области поглощения наночастиц Zn. Это следует из данных [30–33], согласно которым полоса поглощения наночастиц Zn лежит в интервале 242–285 нм. Поскольку в той же области лежит одна из полос поглощения Qr и его комплекса с ионами цинка, а оба эти компонента могут, хотя бы в малых концентрациях, оставаться в полученном мицеллярном растворе, содержащем наночастицы, то выделение индивидуальной полосы наночастиц из суммарного спектра в нашем случае затруднено.

Однако можно предположить положение этой полосы, опираясь на известные из литературы зависимости положения полосы поверхностного плазмона наночастиц цинка от полярности окружающей среды. При получении этих наночастиц в водном растворе их полоса поглощения лежит при 242 нм [30]. Уменьшение полярности среды при синтезе наночастиц в силикатном стекле [32] приводит к длиноволновому сдвигу полосы до 258 нм. Полоса поглощения наночастиц цинка в сапфировой матрице лежит в интервале 260–285 нм, в зависимости от размера частиц [33]. Поскольку в обратных мицеллах при низкой степени гидратации полярность среды существенно меньше, чем в водном растворе и может быть близка к таковой для упомянутых твердых матриц, для наночастиц Zn в нашем случае можно ожидать появление полосы в интервале 260–285 нм.

Присутствие наночастиц цинка в полученном нами мицеллярном растворе подтверждается результатами исследований методом просвечивающей электронной микроскопии. Пример микрофотографии и гистограмма распределения частиц по размерам приведены на рис. 3б и 5б, соответственно. Видно, что частицы в основном сферические, малого размера; более 80% частиц имеют диаметр 2–7 нм. Гистограмма получена для 230 частиц. Обработка гистограммы в приближении распределения Гаусса дает средний размер 5.05 ± 3.94 нм. Имеются также стержнеобразные частицы толщиной ~5 нм и длиной 30–50 нм.

В целом полученные данные позволяют заключить, что взаимодействие ЗХВК и тетраамминцинка с кверцетином в мицеллярном растворе в условиях нашего эксперимента приводит к образованию наночастиц золота и цинка, стабильных на воздухе в течение длительного времени. Первой стадией взаимодействия является образование комплекса кверцетина с ионами металла. В случае золота, вероятно, образуются комплексы через атомы кислорода у С3 и С4 (кольцо *С*) или С4 и С5 (кольца *С* и *А*) атомов углерода в молекуле кверцетина; в случае цинка – через OH^--группы в кольце *В* (рис. 1). Комплекс ионов металла с кверцетином более или менее быстро распадается с последующим образованием наночастиц металла и второго продукта, предположительно, окисленного кверцетина.

Согласно данным электронной микроскопии, наночастицы золота обнаруживают разнообразие форм, тогда как наночастицы цинка в основном однородны по форме (сферические). Сравнение гистограмм показывает также, что наночастицы золота имеют больший средний размер и больший разброс по размерам, чем наночастицы цинка. Однако в обоих случаях наночастицы достаточно малы, чтобы можно было ожидать проявлений их специфических свойств, характерных для наноразмерного состояния. Для изучения взаимодействия с биологическими объектами из мицеллярных растворов наночастиц обоих металлов получены их водные растворы с использованием методики [45], разработанной ранее для наночастиц серебра. Результаты исследований биологических эффектов водных растворов наночастиц золота и цинка предполагается представить в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ревина А.А., Егорова Е.М., Каратаева А.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1897.
2. *Egorova E.M., Revina A.A.* // Colloids Surf. A. 2000. V. 168. P.87.
3. *Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332.
4. *Егорова Е.М., Ревина А.А.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. № 3. С. 334.
5. *Ревина А.А., Егорова Е.М., Кудрявцев Б.Б.* // Хим. пром-сть. 2001. № 4. С. 28.
6. *Kudryavtzev B.B., Figovsky O.L., Egorova E.M. et al.* // J. "Scientific Israel–Technological Advantages". 2003. № 5. P. 209.
7. *Егорова Е.М.* // Нанотехника, 2004. № 1. С.15
8. *Егорова Е.М.* // Тр. Междунар. научно-практической конф. "Нанотехнологии-производству 2005". Фрязино, 2005. М., 2006. С. 26.
9. *Ревина А.А., Егорова Е.М., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И.* // Тез. XII Симп. по современным проблемам химической физики. Туапсе, 2000. С.182.
10. *Revina A.A., Egorova E.M., Rostovshikova T.N et al.* // Abstr. Intern. Conf. "Colloids 2000". Szegel, Hungary, Sept. 2000.
11. *Леонтьева А.И., Петрик В.И., Егорова Е.М., Дьячкова Т.П.* // Тр. V Междунар. научно-практической конф. "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности". СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. С. 235.
12. *Останина Т.Н., Рудой В.М., Ярославцева О.В., Соловьев А.С.* // Тез. докл. VII Междунар. Фрумкинского симп. М., 2000. С. 530.
13. *Baloh L.P.* // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2009. V. 5. № 1. P. 1.
14. *Ivan H. El-Sayed, Mostafa A. El-Sayed.* // Nanomedicine. 2007. V 2. P. 681.
15. *Pissuwan D., Valenzuela S.M., Cortie M.B.* // Trends Biotechnol. 2006. V. 24. P. 62.
16. *Mukherjee P., Bhattacharya R., Bone N. et al.* // J. Nanobiotechnology 2007 V. 5. № 4.
17. *Mossman B.T., Borm P.J., Castranova V. et al.* // Particle and Fibre Toxicology. 2007. V. 4. № 4.
18. *Elder A., Gelein R., Silva V. et al.* // Environmental Health Perspectives. 2006. V. 114. № 8. P. 1172.
19. *Takenaka S., Karg E., Roth C. et al.* // Ibid. 2001. V. 109. № 4. P. 547.
20. *Cha, Kyung Eun, Heejoon Myungj* // Microbiol. Biotechnol. 2007. V. 17. № 9. P. 1573.
21. *Sean Norman R., Stone J.W., Gole A. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 302,
22. *Hillyer J.F., Albrecht R.M.* // J. Pharm. Sci. 2001. V. 90. P. 1927.
23. *Handley D.A.* // Colloidal Gold. Principles, Methods and Applications./Ed. by M.A. Hayat, San Diego: Acad. Press, 1989; V. 1, Ch. 2.
24. *Leff D.V., Ohara P.C., Heath J.R. and Gelhart W.M.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 7036.
25. *Дыкман Л.А., Ляхов А.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 6. С. 757.
26. *Maye M.M., Han L., Kariuki N.N. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 496. P. 17.
27. *Kasthuri J., Veerapandian S., Rajendiran N.* // Colloids and Surfaces B. 2009. V. 68. P. 53.
28. *Wilcoxon J.P., Williamson R.L. and Baugham R.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 9933.
29. *Arcoleo V., Turco Liveri V.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 258. P. 223.

30. *Zeng H., Cai W., Li Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005; V. 109(39). P. 18260.

31. *Rataboul F., Nayral C., Casanove M.-J.* et al // J. Organomet. Chem. 2002. V. 643–644. P. 307.

32. *Amekura H., Umeda N., Kono K. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 395707 (6pp).

33. *Xiang X., Zu X.T., Zhu S. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2006. V. 250. Iss.1–2. P. 192.

34. *Robinson B.H., Khan-Lodhi A.N., Towey T.* // Structure and Reactivity in Reverse Micelles/Ed. by M. P. Pileni. Amsterdam; Oxford; N.Y.: Elsevier, 1989. P. 198.

35. *Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х., Бибрак Х. и др.* Химия (Справочник). Пер. с нем. 2-е изд. М.: Химия, 2000.

36. *Егорова Е.М., Ревина А.А.* // Журн. физ. химии. 2003. № 9. С. 1683.

37. *Рошаль А.Д., Сахно Т.В.* // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия. 2001. № 532. Вып. 7. С. 123.

38. *Brown J.E., Khoor H., Hider R.C.* et al // Biochem. J. 1998. V. 330. P. 1173.

39. *Sosebee T., Giersig M., Holzwarth A. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1995. B. 99. № 1. S. 40.

40. *Ершов Б.Г.* Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 103.

41. *Сухов Н.Л., Акиншин М.А., Ершов Б.Г.* // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 392.

42. *Afanas'ev I.B., Dorozhko A.I., Brodskii A.V. et al.* // Biochem. Pharmacology. 1989. V. 38. № 11. P. 1763.

43. *Metodieva D., Jaiswal A.K., Cenas N. et al.* // Free Radical Biol. Med. 1999. V. 26. № 1–2. P. 107.

44. *Зенкевич И.Г., Ещенко А.Ю., Макарова С.В., Утсаль В.А.* // Растительные ресурсы. 2007. Т. 43. № 2. С. 111.

45. *Егорова Е.М., Ревина А.А., Румянцев Б.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1620.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 721–726

ФИХИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.621.22:547.62

ДЕФОРМАЦИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВОГО КАРКАСА C_{84}

© 2010 г. А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко

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

Поступила в редакцию 27.03.2009 г.

Проведены квантово-химические расчеты электронных и геометрических структур молекул 24 изомеров фуллерена C_{84}, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов. Установлены причины нестабильности не полученных экспериментально изомеров, и обоснована возможность получения некоторых из них. Показано, что деформация гексагонов и пентагонов – наиболее значимый геометрический параметр, прямо связанный с термодинамической нестабильностью фуллеренов с закрытой оболочкой, отражающий локальную напряженность молекулы.

Одна из важных задач в разработке возможных путей стабилизации фуллеренов – поиск критериев, по которым можно судить о стабильности (или нестабильности) молекул фуллеренов. Для фуллеренов с открытой электронной оболочкой такие критерии известны: небольшая величина энергетической щели [1], наличие радикальных субструктур [1–3] свидетельствуют о высокой реакционной способности и нестабильности молекулы фуллерена. Однако для систем с закрытой электронной оболочкой такие критерии пока отсутствуют.

Одна из характерных причин нестабильности таких систем – напряженная геометрическая структура молекулы. Так, в [4] было показано, что присутствие пары короненовых субструктур (каждая из которых представляет собой семь симметрично конденсированных гексагонов) служит причиной нестабильности фуллерена C_{72}. Эти фрагменты вносят большие локальные напряжения вследствие того, что данные субструктуры стремятся стать плоскими, тогда как замкнутая оболочка фуллерена должна быть сферообразной. Однако до настоящего времени детальный анализ геометрических параметров молекул фуллеренов в связи с их энергетическими характеристиками вообще не проводился. Поэтому необходимы более приемлемые характеристики для систем с закрытой электронной оболочкой, которые однозначно будут свидетельствовать об их стабильности или нестабильности. Очевидно, что решение этой проблемы и определение таких критериев будут полезны для предсказания стабильности той или иной системы.

Ранее было замечено [5], что в отличие от фуллерена C_{60}, в котором все гексагоны и пентагоны являются плоскими, уже в фуллерене C_{70} наблюдаются искажения циклов, причем максимальные значения двугранных углов или наиболее сильные деформации наблюдаются в гексагонах с делокализованной π-связью. Подобная ситуация отмечалась также в экспериментально полученных изомерах фуллерена C_{78} [6]. Факт примечателен тем, что делокализация характерна для плоских ароматических молекул (бензол, нафталин), однако в фуллеренах имеет место кривизна молекулярной поверхности. Поэтому для разработки критерия нестабильности в напряженных фуллеренах и поиска корреляций геометрических параметров молекулы фуллерена с его стабильностью было целесообразно проанализировать все 24 изомера фуллерена C_{84}, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами разрабатывается подход, основанный на топологическом анализе молекулярного строения фуллеренов [7], который позволяет до проведения квантово-химических расчетов предсказать распределение простых, двойных и делокализованных в гексагонах связей и идентифицировать ряд субструктур, входящих в фуллереновую оболочку с характерными электронными особенностями, подобными их ароматическим аналогам. Для решения поставленной задачи мы также провели квантово-химические DFT-расчеты и полную оптимизацию геометрии исследуемых изомеров на уровне B3LYP/6-31G, после чего рассчитали энергию оптимизированной молекулы с использованием базисных наборов 6-31G* и 6-31 + G*. В ряде случаев для расчета неограниченных волновых функций синглетных состояний применяли опцию guess = mix. Расчеты проводили в программе Gaussian 98 [8]. Расчет и анализ нормаль-

ных колебаний подтвердил соответствие оптимизированных структур энергетическим минимумам на поверхностях потенциальной энергии. Также была проведена проверка стабильности волновых функций синглетных и, при необходимости, триплетных состояний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что из 24 изомеров фуллерена C_{84}, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов [9], выделены и охарактеризованы 11 изомеров [10–20]: 4 (D_{2d}), 5 (D_2), 11 (C_2), 14 (C_s), 16 (C_s), 19 (D_{3d}), 22 (D_2), 23 (D_{2d}), 24 (D_{6h}) и два неидентифицированных изомера с симметрией C_2 и C_s. Изомеры 7 (C_{2v}), 10 (C_s) и 23 (D_{2d}) были получены и охарактеризованы только в виде эндоэдральных металлофуллеренов [21–25]. Результаты расчетов 24 изомеров фуллерена C_{84} представлены в табл. 1. Действительно, согласно результатам расчетов [10, 18, 26–28] изомеры 11, 16, 19, 22, 23 и 24 наиболее выгодны по энергии. В то же время энергия двух других выделенных изомеров 4 и 5 сопоставима, например, с энергией изомера 15 (C_s). По-видимому, именно этот изомер является неидентифицированным выделенным изомером с симметрией C_s. Другим неидентифицированным изомером с симметрией C_2, вероятно, следует признать изомер 13 (C_2), являющийся наиболее энергетически выгодным изомером с требуемой симметрией.

Следующие семь изомеров 6 (C_{2v}), 7 (C_{2v}), 12 (C_1), 14 (C_s), 17 (C_{2v}), 18 (C_{2v}) и 21 (D_2), полные энергии которых незначительно отличаются от таковых для уже полученных изомеров, характеризуются закрытой электронной оболочкой (см. табл. 1). Наличие характерных для наиболее стабильных изомеров субструктур, относительно равномерное распределение пентагонов по сфере и низкие значения полных энергий позволяют предположить о перспективах и возможности дальнейшего практического получения данных изомеров [3]. О возможном экспериментальном получении изомеров 6, 14 и 18 сообщалось также в [18]. Волновые функции синглетных состояний этих изомеров, как и в случае с экспериментально полученными изомерами, стабильны при рассмотренных условиях. Доказательством прогностических возможностей анализа распределения связей и последующих квантово-химических расчетов служат результаты недавно опубликованной работы [20], в которой сообщается об удачном синтезе и идентификации одиннадцатого пустого изомера фуллерена C_{84} – 14 (C_s).

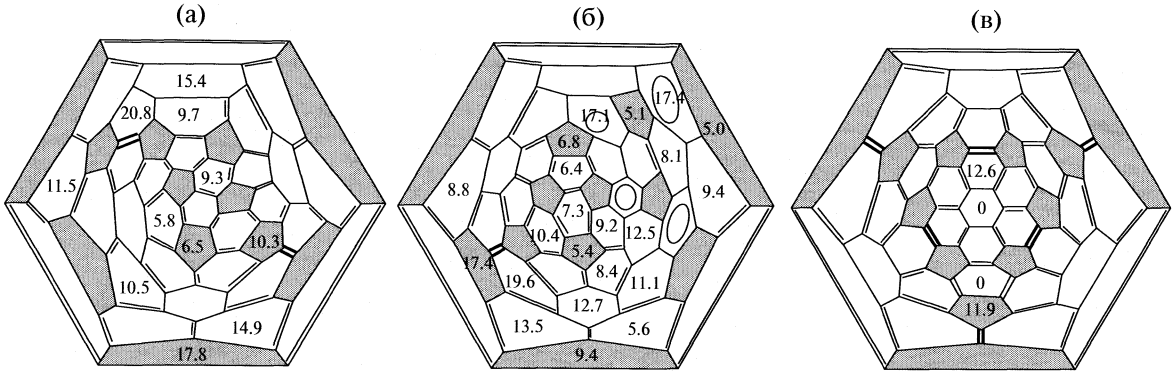
Следующие четыре изомера 3 (C_s), 8 (C_2), 9 (C_2) и 10 (C_s) подобны фуллерену C_{74} [2] с открытой электронной оболочкой: в этих изомерах присутствуют феналенил-радикальные субструктуры [2], что приводит к высоким значениям полных энергий. Эти изомеры, согласно нашим (табл. 1) и опубликованным [18] расчетам, наиболее нестабильны и не были выделены экспериментально. Как и в случае с фуллереном C_{74} [2], наличие открытой электронной оболочки подтверждают также результаты расчетов триплетных конфигураций указанных изомеров (см. табл. 1), энергетически более выгодных по сравнению с синглетными, как и величины энергетических щелей между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО). Дополнительное подтверждение более высокой стабильности триплетных состояний было нами выявлено в результате проверок стабильности волновой функции, которые показали, что в случае синглетных состояний наблюдается RHF–UHF-нестабильность, означающая, что существуют более низкие по энергии стабильные триплетные состояния. Волновые функции триплетных состояний исследуемых изомеров оказались стабильными при рассмотренных условиях.

Распределение связей в изомерах 1, 2 и 20 вместе с квантово-химическими расчетами показало, что все они имеют закрытую электронную оболочку, т.е. не имеют радикальных субструктур (рисунок). Другими словами, большие значения полной энергии указанных молекул (см. табл. 1) относительно наиболее стабильного изомера 23 полностью обусловлены топологией молекул. Анализ структур этих молекул обнаружил, что в них присутствуют субструктуры, составленные значительным числом конденсированных гексагонов. Так, в молекуле изомера 1 находятся две субструктуры, состоящие из 12 конденсированных гексагонов каждая. В изомере 2, кроме четырех индаценовых субструктур, присутствуют две короненовые субструктуры и в молекуле изомера 20 – четыре короненовые субструктуры. Очевидно, что наличие таких субструктур, которые сами по себе являются плоскими, в замкнутом "сфероподобном" каркасе молекулы фуллерена приводит к существенным локальным напряжениям, выражающемся в повышенных значениях полных энергий. Волновые функции синглетных состояний этих изомеров стабильны при рассмотренных условиях.

Анализ длин связей, валентных углов и значений сумм валентных углов показал, что для большинства изомеров не наблюдается какой-либо выраженной зависимости в их расположении. Более очевидны результаты анализа значений двугранных углов в исследуемых изомерах. Как уже упоминалось, анализ двугранных углов в молекулах фуллеренов впервые систематически проведен в работе [5], где было обнаружено, что двугранные углы в гексагонах, имеющих существенную π-делокализацию, молекулы C_{70} достигают 13°. Следует подчеркнуть, что подавляющее число структурных работ по фуллеренам было проведено на фуллерене C_{60}, который имеет плос-

Таблица 1. Относительные энергии (E, ккал/моль), и энергетические щели между граничными орбиталями (ВЗМО–НВМО, эВ) 24 изомеров C_{84}, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов

Изомер	E			ВЗМО–НВМО		
	6-31G	6-31G*	6-31 + G*	6-31G	6-31G*	6-31 + G*
1 (D_2) синглет	53.11	58.26	50.81	2.45	2.37	2.34
2 (C_2) синглет	34.79	35.57	32.47	1.99	1.95	1.93
3 (C_s) синглет	32.89	28.01	41.58	0.79	0.77	0.76
триплет	29.21	30.41	37.59	0.89	0.91	0.87
guess = mix	27.64	46.79	26.58	1.07	1.05	1.02
4 (D_{2d}) синглет	16.21	15.82	16.82	2.12	1.88	2.10
5 (D_2) синглет	17.65	17.02	15.46	1.88	1.88	1.87
6 (C_{2v}) синглет	17.29	17.99	17.71	1.41	1.36	1.35
7 (C_{2v}) синглет	25.08	25.43	24.89	1.34	1.30	1.28
триплет	34.92	29.55	33.54	0.49	0.54	0.52
guess = mix	25.17	24.59	25.09	1.34	1.31	1.29
8 (C_2) синглет	22.72	32.87	21.65	0.99	0.98	0.98
триплет	25.61	25.88	24.35	0.73	0.74	0.73
guess = mix	22.58	30.26	21.56	1.06	1.05	1.04
9 (C_2) синглет	26.98	26.38	26.31	0.82	0.81	0.79
триплет	25.00	34.00	24.12	0.97	0.99	0.98
guess = mix	24.91	31.36	24.22	1.05	1.04	1.02
10 (C_s) синглет	29.97	29.61	29.71	0.61	0.64	0.64
триплет	27.11	25.65	27.51	0.85	0.85	0.84
11 (C_2) синглет	8.38	8.46	8.37	1.68	1.64	1.63
12 (C_1) синглет	12.56	8.43	13.66	1.48	1.46	1.44
триплет	24.22	22.87	24.77	0.49	0.51	0.54
13 (C_2) синглет	25.47	30.77	25.11	1.17	1.16	1.14
триплет	30.09	30.65	29.79	0.81	0.83	0.85
guess = mix	25.47	25.33	25.31	1.17	1.16	1.17
14 (C_s) синглет	15.38	20.66	15.13	1.96	1.91	1.89
15 (C_s) синглет	11.75	11.18	11.42	1.56	1.54	1.53
16 (C_s) синглет	8.07	7.78	9.49	1.83	1.78	1.76
17 (C_{2v}) синглет	21.92	28.74	22.90	1.40	1.37	1.34
18 (C_{2v}) синглет	15.94	17.26	15.74	1.99	1.95	1.94
19 (D_{3d}) синглет	10.04	10.64	10.21	1.44	1.38	1.37
20 (T_d) синглет	31.18	30.12	30.13	2.73	2.66	2.63
21 (D_2) синглет	16.83	17.01	16.10	1.36	1.34	1.33
триплет	29.53	29.71	28.28	0.25	0.27	0.25
22 (D_2) синглет	0.26	0.25	0.06	2.02	1.98	1.96
23 (D_{2d}) синглет	0.00	0.00	0.00	2.08	2.05	2.03
24 (D_{6h}) синглет	7.32	2.43	7.19	2.40	2.34	2.32



Диаграммы Шлегеля с нанесенными значениями двугранных углов в циклах для напряженных изомеров фуллерена C_{84}: а – 1 (D_2), б – 2 (C_2), в – 20 (T_d).

кие гексагоны и пентагоны. Вероятно, этим можно объяснить отсутствие интереса к измерению двугранных углов при анализе напряженности фуллереновых молекул.

Таблица 2. Двугранные углы между гексагонами (I) и между пентагоном и гексагоном (II) 24 изомеров C_{84}, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, град

Изомер	I	II	Изомер	I	II
изомеры с локально напряженными молекулами:					
1	127.05 173.66	124.27 161.89	20	138.23 156.33	133.19 157.72
2	128.69 170.84	125.31 161.75			
экспериментально полученные изомеры:					
4	135.25 158.52	135.32 155.89	16	137.30 158.04	134.70 156.59
5	134.53 163.61	139.12 150.39	19	139.00 157.94	137.39 154.05
11	136.69 164.51	136.55 154.99	22	140.16 156.82	137.46 152.81
13	135.98 162.09	135.59 156.05	23	140.54 155.87	137.97 152.36
14	135.08 164.72	134.06 157.07	24	141.62 156.12	136.87 153.89
15	135.19 163.19	135.11 156.44			
предположительно могут быть получены:					
6	133.02 168.19	134.96 155.08	17	137.95 158.30	134.34 155.96
7	132.37 166.65	133.99 156.90	18	137.34 157.23	132.59 158.17
12	136.18 163.05	135.97 156.30	21	138.36 161.53	138.54 153.17
с открытой электронной оболочкой:					
3	132.53 167.50	133.99 156.39	9	137.77 159.53	136.00 154.74
8	135.78 164.28	135.64 155.74	10	137.33 160.61	136.25 154.46

Примечание. Приведены минимальные и максимальные значения.

Как видно из табл. 2, различие в двугранных углах между циклами в изомерах с напряженными молекулами 1 и 2 существенно выше, чем для остальных изомеров. Однако наиболее примечательный результат исследования – обнаружение значительной деформации (апланарности) гексагонов и пентагонов, т.е. локализация напряжений отражается в деформации гексагонов и пентагонов.

Вначале рассмотрим случай искажений гексагонов с π-делокализацией в стабильных фуллеренах. Как и в случае с фуллереном C_{70} [5] и ранее исследованным изомером 23 фуллерена C_{84} [29], в большинстве экспериментально полученных изомерах и тех, которые предположительно могут быть получены, наибольшие искажения наблюдаются именно в гексагонах с делокализованными π-связями. Таким образом, можно отметить отличие фуллеренов от классических ароматических структур, в которых делокализация π-связей, наоборот, сопровождается их плоской структурой. Наиболее вероятное объяснение – искажение цикла служит компенсирующим эффектом для сохранения π-делокализации в таком гексагоне.

В изомерах с напряженными молекулами (см. рисунок) наблюдается противоположная ситуация – здесь наиболее искажены гексагоны с альтернированием простых и двойных связей. Их отличие от остальных изомеров можно также обнаружить при сравнении максимальных значений двугранных углов в циклах (см. табл. 3). Видно, что для изомеров с напряженными молекулами максимальные двугранные углы в циклах достигают бóльших значений, чем в остальных изомерах. Сравнение этих величин с полученными для стабильных фуллеренов ясно показывает границу между стабильными и нестабильными фуллеренами с закрытой оболочкой. В изомере 20 значения максимальных двугранных углов в циклах соотносится с таковыми для стабильных молекул, однако число подобных искаженных циклов

больше, что приводит к большему напряжению молекулы, выражаемому в повышенном значении полной энергии этого изомера.

Анализ расположения наиболее деформированных циклов (с максимальными двугранными углами в цикле) в напряженных системах показывает, что во всех случаях они принадлежат гексагонам, связывающим субструктуры с конденсированными гексагонами, и между которыми находится наиболее короткая двойная связь (рисунок, выделены жирным). Это наблюдение также, по-видимому, свидетельствует о наличии существенных локальных напряжений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований всех 24 изомеров фуллерена C_{84} установлены причины нестабильности неполученных экспериментально изомеров и обоснована возможность получения некоторых из них. Анализ длин связей, валентных углов и сумм валентных углов показал, что в большинстве изомеров не наблюдается какой-либо выраженной зависимости в их расположении. Другими словами, электронные эффекты и соответственно изменение длин связей и валентных углов мало влияют на геометрические параметры сфероподобной молекулы и не отражают ее напряженности так, как это "чувствуют двухгранные углы". Фактически сильные отклонения двухгранных углов определяются, главным образом, характером взаимного расположения пентагонов и гексагонов фуллереновой оболочки. Кажущееся несоответствие большей, чем у остальных фуллеренов, напряженности C_{60} и C_{70} и их высокой стабильности, на самом деле отражает огромное влияние топологии фуллереновой оболочки. Более равномерное распределение пентагонов (C_{60}, C_{70}, изомеры 23 и 22 C_{84}) определяет высокую их стабильность.

Показано, что в изомерах C_{84}, в отличие от фуллерена C_{60}, в котором все гексагоны и пентагоны являются плоскими, имеет место существенное отклонение от плоской формы некоторых гексагонов и пентагонов. Деформация циклов в стабильных изомерах, в изомерах с открытой электронной оболочкой достигает максимальных значений в гексагонах с делокализованными π-связями. В изомерах с напряженными молекулами наиболее искажены гексагоны с альтернированием простых и двойных связей. Сопоставление геометрических параметров молекул напряженных изомеров фуллерена C_{84} со стабильными изомерами ясно показывают границу между ними. Высокая локальная напряженность молекулы фуллерена отражает малую вероятность его получения в условиях существующих методов синтеза фуллерена. Разрабатываемый критерий оценки нестабильности фуллеренов, вызванной напряженностью системы, позволит прогнозировать возможность их получения.

Таблица 3. Максимальные двугранные углы в гексагоне (I) и пентагоне (II) 24 изомеров C_{84}, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, град

Изомер	I	II	Изомер	I	II
изомеры с локально напряженными молекулами:					
1	20.8 (4)	17.8 (4)	20	12.6 (12)	11.9 (12)
2	19.6 (2)	17.4 (2)			
экспериментально полученные изомеры:					
4	13.2 (4)	10.6 (4)	16	12.4 (2)	10.9 (2)
5	16.2 (4)	4.8 (4)	19	11.4 (3)	8.3 (6)
11	12.9 (2)	9.1 (2)	22	12.3 (2)	7.7 (4)
13	17.2 (1)	9.6 (2)	23	10.2 (8)	7.2 (8)
14	14.4 (2)	11.4 (2)	24	8.6 (12)	8.4 (12)
15	13.8 (2)	9.9 (1)			
предположительно могут быть получены:					
6	14.2 (4)	9.9 (2)	17	11.5 (4)	10.6 (4)
7	15.1 (4)	10.7 (2)	18	11.8 (4)	12.5 (2)
12	14.4 (1)	9.4 (1)	21	11.2 (4)	6.7 (4)
с открытой электронной оболочкой:					
3	13.9 (2)	11.2 (2)	9	13.9 (2)	9.5 (2)
8	14.7 (2)	8.2 (2)	10	14.2 (2)	9.1 (2)

Примечание. В скобках – количество эквивалентных циклов согласно симметрии молекулы.

Расчеты проведены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра РАН. Работа поддержана Грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-3166.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Diener M.D., Alford J.M.* // Nature. 1998. V. 393. P. 668.
2. *Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 377. P. 263.
3. *Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р.* // Успехи химии. 2006. Т.75. № 11. С. 1094.
4. *Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R.* // Abstr. 6th Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'2003), St. Petersburg. 2003. P. 273.
5. *Зверев В.В., Коваленко В.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 110.
6. *Хаматгалимов А.Р., Королев С.С., Коваленко В.И.* // Наночастицы в конденсированных средах. Минск. 2008. С. 54.
7. *Kovalenko V.I., Semyashova M.V.* // Abstr. 4th Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'99). St. Petersburg. 1999. P. 234.
8. Gaussian 98, *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrze-*

wski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C.M., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

9. *Fowler P.W., Manolopoulos D.E.* An Atlas of Fullerenes. Oxford: Oxford University Press, 1995.
10. *Chen Z., Cioslowski J., Rao N. et al.* // Theor. Chem. Acc. 2001. V. 106. P. 364.
11. *Kikuchi K., Nakahara N., Wakabayashi T. et al.* // Nature. 1992. V. 357. P. 142.
12. *Manolopoulos D.E., Fowler P.W., Taylor R. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 3117.
13. *Saunders M., Jimenez-Vazquez H.A., Cross R.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 9305.
14. *Avent A.G., Dubois D., Penicaud A., Taylor R.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1997. P. 1907.
15. *Tagmatarchis N., Avent A.G., Prassides K. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 1023.
16. *Taylor R., Langley G.J., Avent A.G. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1993. P. 1029.
17. *Dennis T.J.S., Kai T., Asato K. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 8747.
18. *Sun G., Kertesz M.* // Ibid. 2001. V. 105. P. 5212.
19. *Azamar-Barrios J.A., Dennis T.J.S., Sadhukan S. et al.* // Ibid. 2001. V. 105. P. 4627.
20. *Epple L., Amsharov K., Simeonov K. et al.* // Chem. Commun. 2008. P. 5610.
21. *Kobayashi K., Nagase S.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 312.
22. *Nagase S., Kobayashi K.* // Ibid. 1997. V. 276. P. 55.
23. *Krause M., Hulman M., Kuzmany H. et al/* // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 325.
24. *Hulman M., Inakuma M., Shinohara H., Kuzmany H.* // Synt. Metals. 1999. V. 103. P. 2565.
25. *Takata M., Nishibori E., Umeda B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. No. 17. P. 3330.
26. *Cioslowski J., Rao N., Moncrieff D.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8265.
27. *Chen Z., Thiel W.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367. P. 15.
28. *Bühl M., van Wüllen C.* // Ibid. 1995. V. 247. P. 63.
29. *Khamatgalimov A.R., Luzhetskii A.V., Kovalenko V.I.* // Int. J. Quant. Chem. 2008. V. 108. No. 8. P. 1334.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 727–732

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.653.1:546

МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

© 2010 г. А. Ф. Дресвянников, Е. В. Петрова, М. А. Цыганова

Казанский государственный технологический университет

E-mail: katrin-vv@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2009 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового, термического анализов и атомно-эмиссионной спектроскопии исследованы структура и свойства наночастиц гидроксидов и оксидов алюминия, полученных электрохимическим, химическим и комбинированным способами. Изучено влияние условий синтеза на формирование структуры и морфологию наночастиц. Показано, что воздействие электрохимического поля позволяет получать монофазные системы с более узким диапазоном размеров частиц, нежели в случае химического осаждения.

Наноразмерные частицы оксидов металлов способны проявлять необычные свойства, обусловленные как особенностями отдельных частиц, так и конгломератами, образованными этими частицами, а также характером взаимодействия между ними [1, 2]. Нанодисперсные оксиды металлов находят широкое промышленное применение. Так, например, оксид алюминия используется как высокоэффективный катализатор, сорбент и носитель катализаторов; при создании новых функциональных материалов со специальными свойствами (магнитными, электрическими, оптическими); в качестве наполнителей полимеров при модификации полимерных материалов для повышения основных показателей качества (механических, физико-химических, химических и т.д.), а также в медицине, косметике и т. д. [1, 3, 4].

Существует множество различных методов получения наноразмерных оксидов алюминия, однако одним из наиболее перспективных является электрохимический способ получения оксидов металлов, так как возможность четкого регулирования параметров электрохимического процесса позволяет получать наноразмерные частицы с узким диапазоном размеров, управлять их формой, морфологией и фазовым составом [5, 6].

Цель данной работы – изучение влияния условий синтеза на форму, морфологию и фазовый состав наночастиц гидроксидов и оксидов алюминия, полученных различными способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гидроксидов алюминия использовали коаксиальный электрохимический реактор, где катодом служила сталь Х18Н10Т, а анодом – алюминий марки А5. Электролиз проводили при разных плотностях анодного тока, в качестве электролита использовали водные растворы NaCl ("х. ч.") разной концентрации (табл. 1). При получении гидроксидов алюминия химическом способом осаждение проводили из растворов солей алюминия, а в качестве осадителя использовали растворы гидроксидов натрия и аммония. В случае комбинированного способа образцы, полученные химическим осаждением, подвергали воздействию постоянного электрического тока в коаксиальном электролизере, в качестве анода использовали ОРТА, катодом служила сталь Х18Н10Т. Для кристаллизации осадок вы-

Таблица 1. Режимы получения гидроксидов алюминия

№	c_{NaCl}, М	j, А/м^2	t, мин	№	c_{NaCl}, М	j, А/м^2	t, мин	№	Соль	№	j, А/м^2	Соль	t, мин
электрохимический								химический		комбинированный			
1	0.1	166.7	130	4	0.1	83.3	150	7	1 М $AlCl_3$	11	166.7	0.2 М $Al_2(SO_4)_3$	30
2	0.2	166.7	120	5	0.2	83.3	120	8	0.2 М $Al_2(SO_4)_3$	12	166.7	0.2 М $Al_2(SO_4)_3$	30
3	0.5	166.7	60	6	0.5	83.3	150	9	0.5 М $Al(NO_3)_3$	13	166.7	0.5 М $Al(NO_3)_3$	30
								10	0.5 М $Al(NO_3)_3$				

Примечание. Для образца № 10 при осаждении добавляли 10 М NH_4O, для остальных – 3 М NaOH.

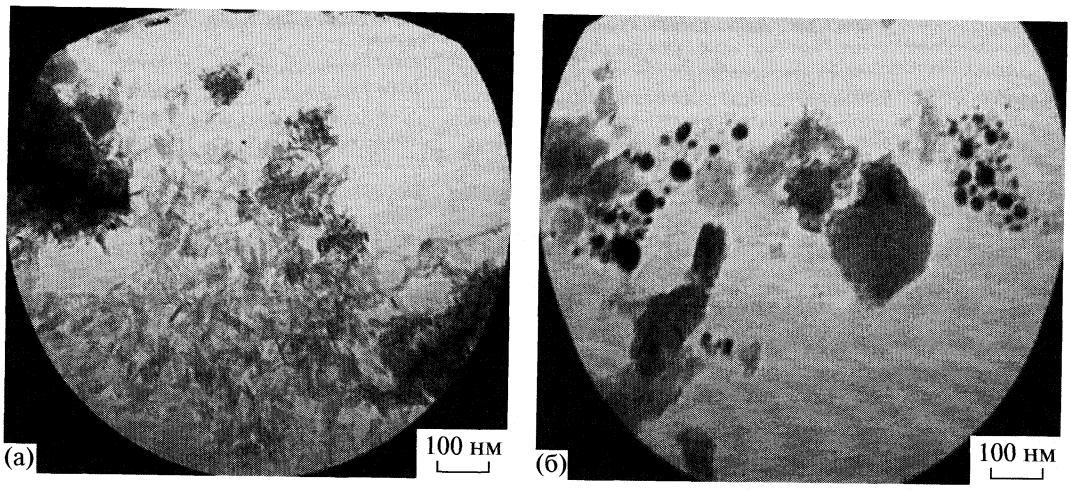


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц гидроксида алюминия, полученных электрохимическим (а) и комбинированным (б) способами: увеличение 105000 (а) и 55000 (б).

держивали в маточном растворе, после чего отфильтровывали и высушивали при 363–383 K, при получении оксидов соответствующие гидроксиды прокаливали при 823 K.

Рентгенографический анализ провили на дифрактометре D8 ADVANCE (фирма Bruker) с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения в режиме шагового сканирования. Расчет значений межплоскостных расстояний дифракционных рефлексов производился автоматически по программе EVA. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными.

Термические исследования проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (нагрев образцов осуществлялся в интервале температур от 298 до 1273 K при скорости 10 K/мин). Расчет содержания воды в образцах проводили по результатам термогравиметрического анализа по формуле:

$$n(H_2O) = \omega(H_2O)/100M_{H_2O}, \text{ моль/г}$$

где $\omega(H_2O)$ – общая потеря массы после нагревания до температуры 1273 K, %; $n(H_2O)$ – количество воды в образце, моль/г; M_{H_2O} – молекулярная масса воды, г/моль.

Размер частиц в синтезированных образцах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа-микроанализатора ЭММА-4.

Комплекс исследований по определению процентного содержания примесей железа, хрома, мышьяка, висмута, кобальта, марганца, сурьмы в оксидах и гидроксидах алюминия проведен на атомно-эмиссионном спектрометре ICAP 6000.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования гидроксидов и оксидов алюминия с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявили зависимость размеров частиц от способа и режима получения (рис. 1, табл. 1). Образцы гидроксидов алюминия № 1–6, полученные электрохимическим способом представлены высокодисперсными частицами размером ~50 нм, склонными к агрегированию, на фоне которых четко просматриваются агрегаты размером ≥150–200 нм и более крупные – толщиной >1 мкм. В образцах гидроксидов № 7–10, при получении которых использовали традиционное химическое осаждение, прослеживается зависимость распределения частиц по размерам от концентрации исходного раствора соли алюминия. В случае образцов, полученных из концентрированных растворов, на микроснимках наблюдаются более разнообразные по форме и размерам частицы субмикронного и микронного диапазонов (штриховые, удлиненно-пластинчатые, брусковидные и зернистые в незначительном количестве).

Разбавление раствора способствует формированию более высокодисперсной фазы, на фоне которой отчетливо просматриваются наноразмерные частицы. Для образца № 8 обнаружены частицы: округлые и слегка ограненные размером 20–30 нм; штриховые (игольчатые) частицы размером ~10 × 120 нм и единичные, удлиненно-пластинчатые агрегаты, образующие пакет из тонких смещенных пластинок, размером ~0.2 × 0.6 мкм. Тонкозернистые частицы размером 7–10 нм, каплевидные темные частицы с размерами от 10 до 50 нм и чешуйчатые агрегаты с размерами от 0.3 до 1 мкм были обнаружены при исследовании образца № 9. Увеличение концентрации растворов алюминия (III) и осадителя способствует формированию частиц с размытыми контурами разме-

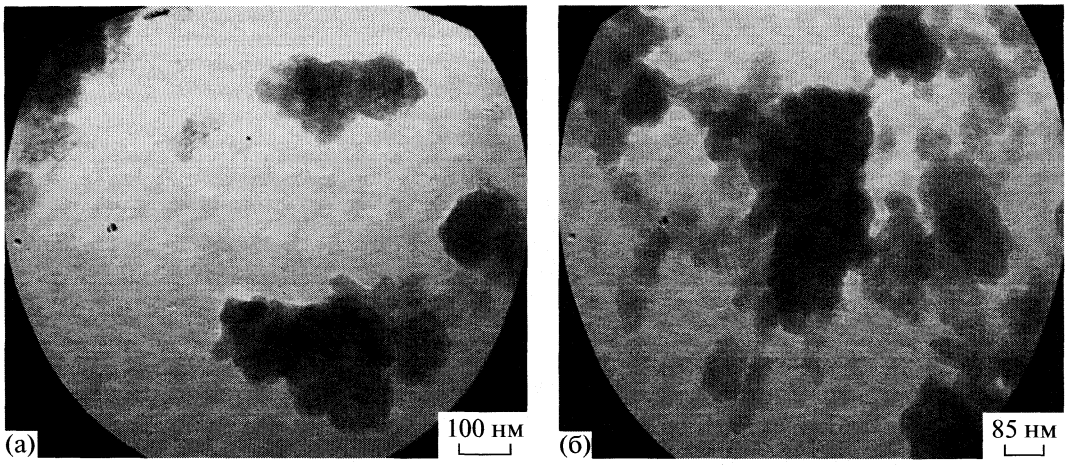


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц оксида алюминия, полученных электрохимическим (а) и комбинированным (б) способами; увеличение 113000 (а) и увеличение 98000 (б).

рами от 50 до 250 нм, пакетов из смещенных относительно друг друга пластинок размером 80 × 500 нм и крупных агрегатов размером 0.2 × 3.5 мкм.

Таким образом, увеличение концентрации раствора соли алюминия, из которого происходит осаждение, и рост концентрации раствора осадителя способствуют формированию более крупных частиц вследствие агрегирования.

В образцах гидроксидов алюминия № 11–13, при получении которых применяли комбинацию химического метода (использовали разбавленные растворы солей алюминия и осадителя) и электрохимического воздействия прослеживается зависимость размеров полученных частиц от природы исходной соли. Осаждение из растворов сульфата алюминия различной концентрации (образцы № 11 и № 12) способствовало формированию наноразмерных частиц штриховой (игольчатой) формы со средним размером 10 × 70 нм, тонкозернистых частиц с размером 10–20 нм и четко ограненных агрегатов субмикронных размеров (~0.3 × 0.75 мкм). Использование в качестве исходного раствора нитрата алюминия (образец № 13) привело к формированию более агрегированных частиц прямоугольной формы толщиной ≤1 мкм (линейные размеры варьируются в пределах 200–500 нм) и микроагрегатов из наночастиц изометричного габитуса со средним размером ~50 нм. На микроснимках также просматривается аморфная структура, образующая скопления на краях пластин и обособленные скопления размером до 300 нм.

Следует отметить, что при синтезе гидроксидов алюминия электрохимическим способом увеличение плотности тока и концентрации раствора электролита приводит к росту микроагрегатов, образованных наночастицами. Гидроксиды алюминия, полученные химическим осаждением, проявляют наибольшую склонность к агрегированию частиц, которая снижается при последующей их обработке в растворе электрическим током (комбинированный способ получения).

При исследовании оксидов алюминия, полученных из соответствующих гидроксидов наблюдается более четкое распределение частиц по размерам в зависимости от способа и режима получения (табл. 2, рис. 2).

Высокодисперсный оксид алюминия существует в рентгеноаморфном состоянии в широком интервале температур (до 1073–1273 K) [7, 8]. После достижения указанных температур и соответствующего увеличения размера частиц чаще всего образуется метастабильная фаза γ-Al_2O_3, а стабильная кристаллическая фаза Al_2O_3 окончательно формируется, как правило, при 1373–1473 K. Актуальной задачей синтеза и применения оксидов алюминия является исследование факторов, повышающих устойчивость метастабильных состояний. На сегодняшний день существуют две основные концепции сохранения оксидов в метастабильном состоянии [6, 8, 9]: первая из них связана с размерным (дисперсным) фактором, а вторая, помимо дисперсности, учитывает дополнительный стабилизирующий фактор – присутствие и сохранение воды в кристаллической структуре оксидов до высоких температур.

Результаты исследований фазового состава полученных электрохимическим способом гидроксидов выявили, что образцы № 1–6 представляют собой механическую смесь бемита и байерита (рис. 3). Наблюдаемые на дифрактограммах пики с межплоскостными расстояниями (d/n) 4.71, 4.37, 3.20 и 2.22, 1.72 Å принадлежат байериту [6, 8, 9]. Кроме байеритовой фазы, во всех исследуемых образцах в большей или меньшей степени присутствует бемит, о чем свидетельствуют рефлексы с d/n = 6.13, 3.20, 2.36 и 1.86 Å [6, 8, 9]. Рентгенофазовый анализ образцов, синтезирован-

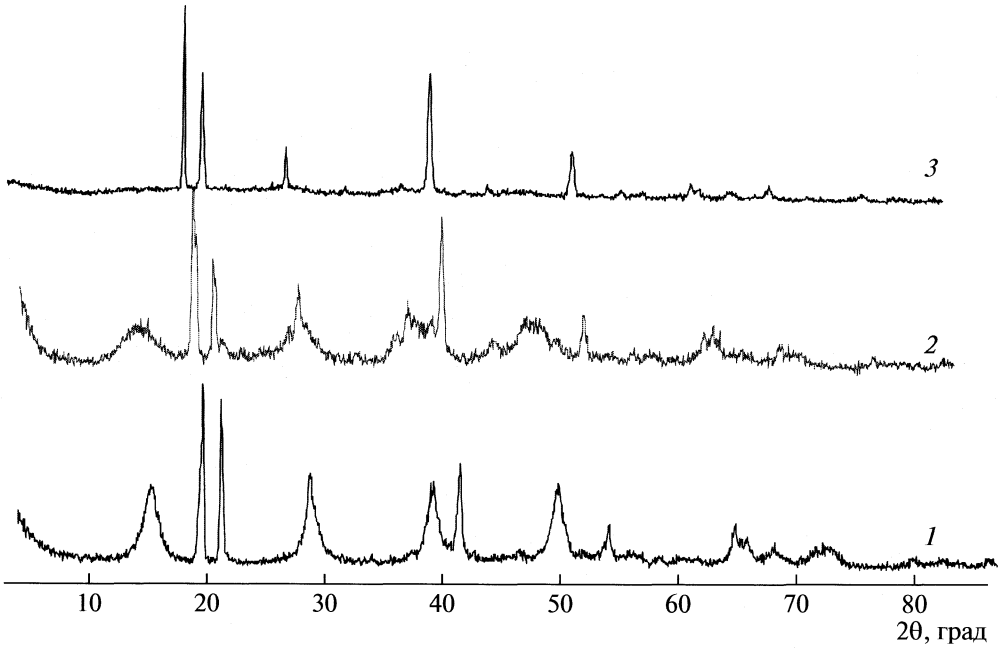


Рис. 3. Характерные дифрактограммы образцов гидроксидов алюминия, полученных электрохимическим (*1*), химическим (*2*) и комбинированным (*3*) способами.

ных химическим осаждением из растворов солей алюминия, выявил менее однородный фазовый состав, сочетающий присутствие одновременно двух, трех и более фаз, однако дополнительное воздействие электрического поля (комбинированный способ получения) позволяет получать монофазные системы (табл. 3).

Соотношение интегральных интенсивностей пиков бемита и байерита соответствует количественному соотношению этих фаз, которые оценивали по отношению интегральных интенсивностей пика бемита с d/n = 6.2 Å и суммы интегральных интенсивностей пиков байерита с d/n = = 4.7 и 4.4 Å. Было установлено, что в ряду образцов № 1–3, синтезированных при плотности тока j = 166.7 А/м^2, наблюдается снижение доли бемита с ростом концентрации электролита; аналогичная зависимость характерна и для образцов № 4–6, синтезированных при более низкой плотности тока j = 83.3 А/м^2. В целом понижение плотности тока в 2 раза способствует образованию значительного количества бемитовой фазы.

Высокая плотность тока и низкая концентрация электролита в большей степени способствуют формированию бемитовой фазы, а с ростом концентрации электролита увеличивается доля байеритовой фазы. Понижение плотности при одновременном увеличении концентрации электролита способствует снижению доли бемита.

Фазовые превращения кристаллических гидроксидов при их нагреве определяются особенностями двух основных стадий: удалением гидроксильных групп и переходом кристаллической структуры гидроксида в кристаллическую структуру оксида. При скоростях нагрева ~10 К/мин вышеупомянутые стадии совмещены, поэтому на кривых нагревания дифференциального термического анализа исследованных гидроксидов наблюдаются от одного до трех-четырех эндотермических эффектов, сопровождающихся потерей массы. Для количественной интерпретации результатов дифференциально-термического анализа для изученных образцов были рассчитаны потери массы (в пересчете на H_2O) в различных температурных интервалах, которые приведены в табл. 4.

Согласно данным [8–12], низкотемпературный эндоэффект процесса дегидратации гидроксидов алюминия обусловлен удалением физически связанной воды. Известно также, что процесс дегидратации байерита характеризуется присутствием эндотермических эффектов с максимумами при 373, 513, 573 и 768 К. Следовательно, можно предположить, что для всех исследованных образцов первый эндотермический эффект в области 298–466 К обусловлен удалением физически связанной воды и дегидратацией байерита. Второй эндотермический максимум при 550 К обусловлен дегидратацией байерита и формированием двух фаз: бемита и низкотемпературного оксида алюминия (η-Al_2O_3). Высокотемпературный эндоэффект в области 584–973 К характеризует удаление воды из структуры бемита и образование γ-Al_2O_3.

Эндотермические эффекты при 383, 583 и 773 К, обусловленные удалением физически адсорбированной воды, дегидратацией тригидроксида и кристаллизацией низкотемпературного оксида

Таблица 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии оксидов алюминия при различных способах их получения

№	Характеристики частиц
	электрохимический
1	• частицы игольчатой формы шириной ≤10 нм, длиной до 100 нм (склонны к агрегированию); • частицы тонкозернистой структуры (размер зерен ≥10 нм); • агрегаты, образованные частицами размером до 60 нм (форма близка к слабо ограненной, гексагональной).
2	• частицы игольчатой формы шириной ≤10 нм, длиной до 100 нм, • частицы тонкозернистой структуры (размер зерен ≤10 нм); • агрегаты брусковидной формы размером ~0.7 × 2.5 мкм.
3	• мелкие частицы (~50 нм); • более крупные частицы (до 500 нм); • агрегаты (до 5–10 мкм).
4	• мелкие частицы (~50 нм); • агрегаты от изометричных (~0.5 мкм) до вытянутых (~1.5–5 мкм).
5	• частицы игольчатой формы шириной ≤10 нм, длиной до 100 нм (склонные к агрегированию); • агрегаты с шириной размерами ~3.5 × 4 мкм и длиной ~4.5 × 6 мкм.
6	• мелкие частицы (~50 нм); • частицы размером ≥300 нм.
	химический
7	• агрегаты из частиц размером ~70 × 100 нм; • скопления частиц пластинчатого типа размером 200 × 400 нм.
8	• агрегаты псевдоромбической формы образованные пластинками с размерами ~350 × 400 нм; • агрегаты псевдотрубчатого строения шириной 0.25 мкм и длиной ~1.5 мкм.
9	• частицы размером 10–30 нм, • частицы пластинчатой квазипрямоугольной формы с размерами от ~50 × 100 до 100 × 150 нм; • псевдотрубчатые агрегаты из полусвернутых трубок диаметром 5–10 нм и длиной ~200 нм; • тонкозернистые частицы с размером зерен до 10 нм.
10	• изометричные тонкие частицы размером до 50 нм, расположеные в виде своеобразных цепочек произвольной формы и склонные к образованию агрегатов размером до 500 нм • полупрозрачные частицы пластинчатого типа, не имеющие определенной формы, размером от 400 до 600 нм.
	комбинированный
11	• изометрические частицы размером до 50 нм (склонные к агрегированию); • частицы пластинчатого типа, размером 400–600 нм.
12	• тонкие, изометричные наночастицы размером 10–20 нм, образующие микроагрегаты; • частицы размером 20–30 нм, отчетливо проявляющиеся на краях агрегатов; • многослойные крупные образования (до нескольких мкм) и отдельные частицы произвольной формы и толщины; некоторые частицы образуют загибы по граням (характерно для чешуйчатых морфоструктур).
13	• удлинённые пластинчатые частицы, размеры варьируются в пределах 100 × 250÷300 × 600 нм; • клиновидные объекты неравномерной толщины, с линейными размерами: основание ~450–600 нм, высота ~800–900 нм; • аморфная субстанция, образующая скопления различной толщины и линейных размеров (до 1.2 мкм); отдельные изометричные частицы, образующие эти скопления с размерами 50–70 нм.

алюминия соответственно характерны для термохимических превращений оксидов алюминия, полученных при прокаливании химически осажденного гиббсита. У образца № 9, в котором по данным рентгенофазового анализа было обнаружено присутствие фазы гиббсита, также наблюдаются подобные эндотермические эффекты, а четвертый пик с максимумом при 492 K обусловлен удалением физически связанной воды и дегидратацией байерита [8–12].

Была также проведена оценка химического состава полученных гидроксида и оксида алюминия

Таблица 3. Результаты исследования фазового состава гидроксидов алюминия

Способ получения	Фазы
Электрохимический	бемит + байерит
Химический	бемит + байерит + гиббсит + + нордстрандит
Комбинированный	байерит

Примечание. РФА оксидов алюминия выявил наличие только фазы γ-Al_2O_3.

Таблица 4. Результаты термогравиметрического определения потери массы (Δm_i, мас. %) в различных диапазонах температур для образцов гидроксида алюминия

№	T_1, K	T_{1max}, K	Δm_1	T_2, K	T_{2max}, K	Δm_2	T_3, K	T_{3max}, K	Δm_3	$n(H_2O)$, моль/г
1	298–496	351	18.9	496–606	549	11.25	606–810	696	10.01	0.0383
2	298–466	353	7.68	466–607	555	12.81	607–791	680	8.05	0.0175
3	298–466	377	15.99	466–594	550	10.59	594–780	657	7.36	0.0211
4	298–465	363	13.54	465–584	543	7.43	584–779	664	8.93	0.0183
5	298–465	369	11.15	465–584	564	15.10	584–779	674	5.59	0.0192
6	298–458	370	11.92	458–600	550	15.99	600–766	633	5.31	0.0211
7	298–425	360	4.01	425–510	–	3.08	510–616	558	22.46	0.0208
8	298–493	358	20.82	493–628	555	13.99	628–1263	680	10.92	0.0285
9	298–422	339	0.27	422–513	492	8.26	513–639	570	17.48	0.0174
10	298–480	401	72.45	480–628	480	3.86	–	–	–	0.0431
11	298–498	360	15.67	498–627	559	15.11	627–954	–	6.80	0.0267

Примечание. Для образцов № 9 и № 11 в диапазоне T_4 = 639–865 и 955–1271 K (T_{4max} = 657 и 1138 K) величина Δm_4 = 5.95 и 0.11 мас. % соответственно.

Таблица 5. Содержание химических элементов (мас. %) в исследуемых образцах № 2 гидроксида и оксида алюминия по данным атомно-эмиссионной спектроскопии

Образец	Bi	Co	Cr	Fe	Mn	Sb
Гидроксид алюминия	0.120	–	0.004	0.003	0.002	0.007
Оксид алюминия	0.020	0.002	0.150	0.040	0.013	0.01

(наличие примесей). Для образца № 2 методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявлено количественное содержание примесей железа, хрома, мышьяка, висмута, кобальта, марганца, сурьмы (табл. 5).

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований демонстрирует более высокую эффективность электрохимического метода по сравнению с традиционным химическим осаждением в плане получения наноразмерных частиц гидроксида и оксида алюминия. Установлено, что управление параметрами электрохимического процесса дает возможность получать наноразмерные частицы гидроксида и оксида алюминия с размерами 10–300 нм, в то время как размер частиц, полученных химическим способом, варьирует от 50 нм до 3.5 мкм. Методами рентгеновского фазового и термического анализов установлено, что исследуемые образцы гидроксида и оксида алюминия, по сути, представляют собой бифазную систему, причем изменение параметров процесса (плотность тока, концентрация раствора электролита) позволяет менять соотношение фаз в ту или иную сторону. Последнее весьма существенно для получения нанодисперсных оксидов алюминия с заданной кристаллической структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
2. *Hongyan Li, Yan Yan, Bin Liu et al.* // Powder Technology. 2007. V. 178. № 3. P. 203.
3. *Линсен Б.Г.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена // М.: Мир, 1973. 653 с.
4. *Choa Y.-H, Kim S.-H., Park D.-J. et al.* // Mater Integr. 2004. V. 18. № 1. P. 48.
5. *Yong-Xin Pang, Xujin Bao* // J. Mater. Chem. 2002. № 12. P. 3699.
6. *M. Edrissi, R. Norouzbeigi* // Chin. J. of Chem. 2008. V. 26. № 8. P. 1401.
7. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Л.: Наука, 1970. 372 с.
8. *Иванова А.С.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1790.
9. *Романова Р.Г., Петрова Е.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1110.
10. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1672.
11. *Синицкий А.С., Кецко В.А., Пентин И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 3. С. 484.
12. *Rai A., Park K., Zhou L.* and Zachariah M.R. // Combustion Theory and Modelling. 2006. V. 10. № 5. P. 843.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 733–740

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26:62-278:532.546:539.217

НОВЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛИТАМИ ПИРОУГЛЕРОДА

© 2010 г. А. П. Солдатов, Г. Н. Евтюгина, Д. А. Сырцова, О. П. Паренаго

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

E-mail: soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 09.06.2009 г.

Газоразделительные мембраны получены оригинальным методом направленной модификации ультрафильтрационных пор с $D_{пор} = 50$ нм, проводимой с использованием наноразмерных кристаллитов пироуглерода (НКП). Впервые размер пор у мембран уменьшен не по всей глубине селективного слоя, а лишь в устье, что позволяет на порядки повышать их производительность. Нанесение НКП проводили при 800 и 650°С, использованием в качестве пиролизуемого газа метана и пропана соответственно при давлении 90–100 кПа. Глубина нанесения НКП определена методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектрометрии. Показано, что при отмеченном давлении глубина осаждения становится равной 1.5 мкм, т.е. НКП наносятся в устья пор. На основании анализа результатов по газопроницаемости для мембраны с $r_{пор} \sim 0.8$ нм оценено соотношение между кнудсеновской и поверхностной диффузией. Проведена оценка кнудсеновского и поверхностного потоков. Отмечена перспективность предложенного подхода и обозначены его проблемы, основными из которых являются термостабильность пористой структуры и совместимость по коэффициентам термического расширения вещества, из которого сформирован селективный слой, и наносимых на него углеродных нанокристаллитов. Проведен анализ полученных результатов и сформулированы направления дальнейшего исследования.

Основными проблемами мембранного разделения смесей, активно внедряющегося в различные области промышленного производства, являются производительность мембранных модулей и их селективность. Одним из путей улучшения данных характеристик газоразделительных мембран является модификация их пористой структуры. В настоящее время для этой цели наиболее активно используется метод "Chemical vapor deposition" (CVD), который применяют при модификации углеродных мембран, мембран из Al_2O_3, SiC, из многослойной пористой керамики, цеолитных мембран и т.д. [1–12].

Другое направление исследований по модификации мембран представляют работы [13–20], где изменение пористой структуры достигается за счет пропитки или покрытия исходных образцов различными реагентами, в основном полимерами, с последующей термообработкой (сушка, пиролиз, карбонизация и др.).

В отмеченных работах модификацию проводят для улучшения селективных характеристик газоразделительных мембран, уменьшая размер пор по всей глубине селективного слоя. Поэтому повышение селективности сопровождается существенным уменьшением производительности. Очевидно, что наиболее предпочтительным является вариант одновременного улучшения обоих показателей процесса. Выполненный авторами статьи комплекс исследований по модификации пористой структуры неорганических мембран наноразмерными кристаллитами пироуглерода [21–25], позволил разработать новую концепцию этого процесса: впервые уменьшение размера пор проводится не по всей глубине селективного слоя, а лишь в их устье, при этом для получения газоразделительных мембран объектами модификации являются ультрафильтрационные. Такой подход направлен на создание мембран сочетающих высокую производительность с хорошей селективностью. В настоящей статье приведены первые результаты работы, их анализ и перспективы развития исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ультрафильтрационные композиционные мембраны "TRUMEM" ($TiO_2 + Cr_2O_3$ на пористой стали), толщина селективного слоя которых составляла ~20 мкм. Исследование их пористой структуры проводили методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [26], который позволяет получать распределение пор по радиусам на основе кривых равновесной сушки мембран, предварительно пропитанных адсорбатом (гептан, бензол, спирты и т.д.).

Нанесение НКП проводили при 800°С на высокотемпературной установке с кварцевым реактором, используя в качестве пиролизуемых ком-

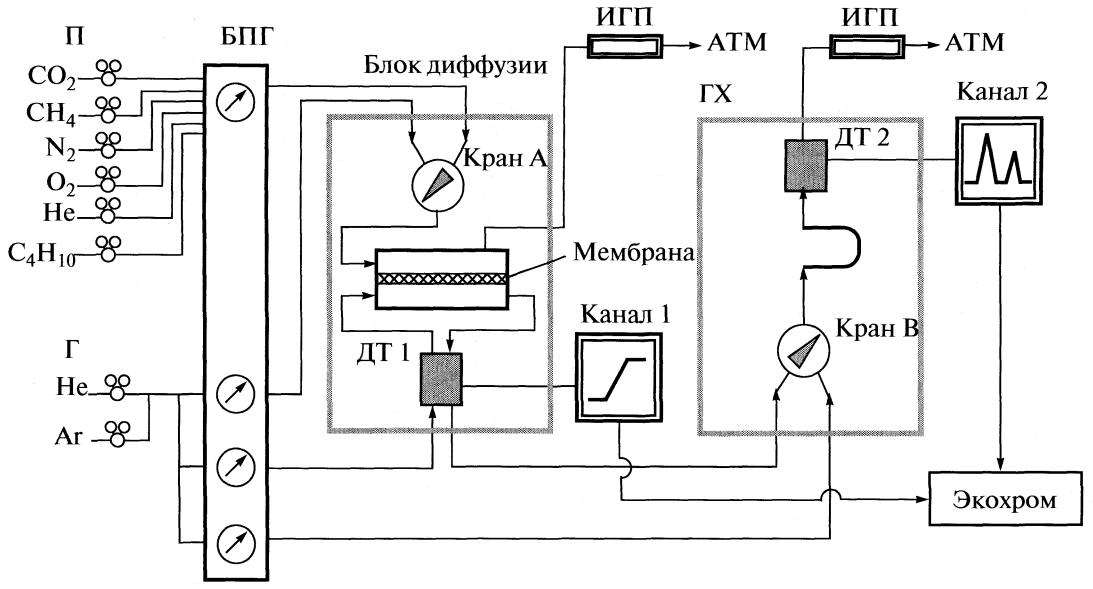


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по определению транспортных параметров исследуемых мембран: БПГ – блок подготовки газов, Г и П – баллоны с газами-носителями и пенетрантами соответственно, кран А – переключатель газовых потоков, ДТ 1 и ДТ 2 – детекторы по теплопроводности, ГХ – газовый хроматограф с краном-пробоотборником (кран В), ИГП – измеритель газовых потоков и каналы (канал 1 и 2) для передачи результирующего сигнала из ДТ в компьютер через АЦП "ЭКОХРОМ".

понентов метан и пропан. Подробное описание установки и методики осаждения НКП приведено в [24].

Электронную микроскопию сколов мембран проводили в полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе марки JSM–6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектрометрии (ЭДС) JED–2300F фирмы JEOL (Япония). Прибор оснащен так называемым "холодным" катодом, что позволило в условиях высокого вакуума (порядка 10^{-8} Па) получать изображение микрорельефа поверхности с разрешением 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Наличие новых "semi-in-lens" объективных линз с электронной фильтрацией и усовершенствованная электронная оптика давали возможность получать высокоразрешенные изображения в реальном времени при любой скорости сканирования. Выбраны следующие условия анализа: ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток эмиссии – 10 мкА, ток первичного пучка электронов – 5 нА, рабочее расстояние – 8 мм.

Приставка JED–2300F позволяла проводить качественный и количественный анализ состава твердотельных структур с использованием метода энерго-дисперсионной спектрометрии. В работе применен вариант количественного анализа, использующий справочные спектры элементов (функция "дифференциальный фильтр + метод наименьших квадратов + ZAF метод").

Блок-схема установки для измерения газопроницаемости мембран приведена на рис. 1. Установка позволяет проводить измерения в интервале температур 20–200°С. Программа для накопления и обработки экспериментальных результатов обеспечивает: 1) считывание выходных параметров установки; 2) обработку хроматограммы с получением необходимых параметров анализа состава газовых смесей до и после мембраны с расчетом коэффициентов проницаемости газов; 3) формирование файлов с возможностью использования в различных базах данных и программах усложненной математической обработки результатов. Средняя ошибка измерений составляет ±10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе использовали ультрафильтрационные мембраны TiO_2 + Cr_2O_3 на пористой стали. Подробный анализ их пористой структуры методом ДДП, проведенный в [24], показал, что диаметр транспортных пор равен 50 нм. При этом на порограмме есть два пика (94 и 145 нм), которые принадлежат подслоям, присутствие которых связано с технологией изготовления мембран. Важным является то, что они практически не имеют выхода на поверхность. Общая пористость образца, включая подложку, отнесенная ко всему его объему, составляет 23%. Это означает, что подложка имеет меньшую пористость, чем селективный слой. Оценка площади поверхности пор, для мембраны с $D = 47$ мм, дает значение 1.7 м^2.

При исследовании глубины нанесения НКП в поры мембран с $D = 50$ нм [25] показано, что при повышении давления метана в реакционной зоне

от ~5.0 до ~93.0 кПа значение соотношения λ/D изменяется от ~94 (кнудсеновский режим диффузии) до ~5 (пуазейлевский режим). Это изменение режимов диффузии можно проследить с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) сколов мембран (рис. 2). Нанесение НКП на поровую поверхность мембран приводит к появлению на фотографиях сколов плоских темных фрагментов углерода. Можно видеть, что глубина нанесения НКП при p = = 4.9 кПа соответствует толщине селективного слоя (рис. 2а). Нижняя граница углеродных фрагментов находится на стыке слоев с "мелкозернистой" структурой и крупными массивными фрагментами. Необходимо отметить, что углеродные фрагменты на фотографиях имеют дискретную структуру, где темные полосы НКП чередуются с полосами оксидного селективного слоя. Такая морфология вполне объяснима, поскольку при ломке мембраны, после ее погружения в жидкий азот, линия излома проходит как по порам, так и по межпоровым перегородкам, сколы которых имеют структуру исходной мембраны.

На рис. 2б (нанесение НКП при p = 99.3 кПа) хорошо видно, что осаждение пироуглеродных кристаллитов происходит на глубину ~1.5 мкм от поверхности мембраны (масштабная отсечка на фото), при общей толщине селективного слоя ~20 мкм. Действительно, можно констатировать, что при отмеченном давлении нанесение НКП происходит в устья пор, не затрагивая остальную поровую поверхность.

В табл. 1 приведены транспортные характеристики мембран при направленной модификации (нанесение НКП в устье пор), которую проводили при 800°С, используя в качестве пиролизуемого газа метан, и при 650°С с пропаном. Заметим, что приведенная таблица содержит <50% полученных результатов, поскольку их полное включение в статью сделает ее недопустимо большой, при этом данные таблицы объективно и в полной мере отражают закономерности процесса.

В первых четырех строках табл. 1 приведены результаты для исходных мембран и после их выдержки в атмосфере гелия при температуре нанесения НКП из метана и пропана. Видно, что прогрев при 650°С не изменяет транспорта через мембрану (все в пределах ошибки измерения), тогда как после обработки при 800°С наблюдается увеличение потока по всем газам (табл. 1). Это означает, что при отмеченной температуре происходит некоторая перестройка пористой структуры, включающей, как показано выше, подслои с $D_{пор}$ = 95–145 нм, которые не имеют выхода на поверхность мембраны. Очевидно, что при нагреве происходит частичное открытие этих пор, приводящее к увеличению проницаемости. Отметим, что температура 800°С рекомендована изготовителем для работы с этими мембранами в инертной и восстановительной среде.

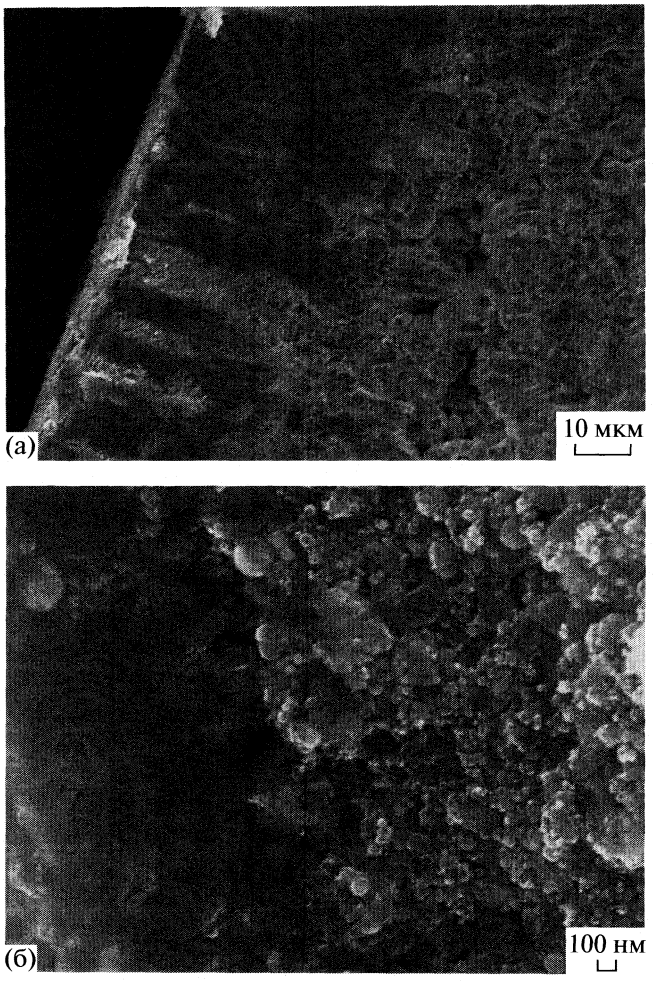


Рис. 2. Фотографии сколов ультрафильтрационных мембран (D = 50 нм) с нанесением НКП при p = 4.9 (а) и 99.3 кПа (б). Пиролизуемый газ – метан, t = = 800°С.

Из табл. 1 видно, что производительность образца $1C_1$, после нанесения НКП в устье пор, по метану и водороду составила 570 и 7660 л(м^2 ч атм), соответственно, а селективность по паре H_2/CH_4 – 13.3. Для образцов $2C_1$–$6C_1$ наблюдается некоторое уменьшение потока по метану, увеличение по водороду и постоянство по азоту, по сравнению с исходной мембраной. Однако, по сравнению с мембраной, прогретой в гелии (образец $2_{800(He)}$, табл. 1), потоки газов через модифицированные мембраны меньше. Очевидно, что в данном случае протекают два процесса: изменение пористой структуры при термообработке, вызывающее увеличение проницаемости, и эффект нанесения НКП. В результате сложения этих разнонаправленных процессов получаем некоторое повышение селективности по сравнению с исходной мембраной (табл. 1).

Таблица 1. Транспортные и селективные характеристики исходных и модифицированных мембран при нанесении НКП в устье пор при $p = 99.3$ кПа (C_1 – пиролизуемый газ – метан, 800°C; C_3 – пропан, 650°C), $D_{исх} = 50$ нм

Образец	$m_{НКП}$, г	Q, л/(м^2 ч атм)				α			
		CH_4	H_2	C_3H_8	N_2	CH_4/N_2	H_2/CH_4	H_2/C_3H_8	H_2/N_2
$1_{исх}$	–	20050	32400		11500		1.6		2.8
$2_{800(He)}$	–	22500	39100		14050		1.8		2.8
$3_{исх}$	–	20500	38800		14400		1.9		2.7
$4_{650(He)}$	–	19500	38500		13500		2.0		2.8
$1C_1$	0.0132	570	7660				13.3		
$2C_1$	0.0134	14250	33200		10700	1.3	2.3		3.1
$3C_1$	0.0163	14900	34000		10600	1.4	2.3		3.2
$4C_1$	0.0115	17700	35200		11700	1.5	2.0		3.0
$5C_1$	0.0091	18800	36250		13300	1.4	1.9		2.7
$6C_1$	0.0125	17800	36700		12800	1.4	2.1		2.7
$7C_1$	0.0288	32700	83500		27000	1.2	2.6		3.1
$8C_1$	0.0190	25600	51500		18300	1.4	2.0		2.8
$9C_1$	0.0315	56200	121000		39800	1.4	2.2		3.0
$10C_1$	0.0186	91800	281200		75000	1.2	3.1		3.8
$1C_3$	0.0156	8800	20900	7200	6130	1.5	2.2	2.9	3.2
$2C_3$	0.0081	9100	17000	7300	6500	1.4	1.8	2.3	2.5
$3C_3$	0.0034	10900	24800	8200	7400	1.5	2.3	3.0	3.4
$4C_3$	0.0095	7600	18050	6200	5200	1.5	2.4	2.9	3.5
$5C_3$	0.0110	7100	13600		5000	1.4	1.9		2.7
$6C_3$	0.0192	8700	20400		6400	1.3	2.3		3.2
$7C_3$	0.0148	11300	23200		8000	1.4	2.1		2.9
$8C_3$	0.0040	11200	22500		8300	1.3	2.0		2.7
$9C_3$	0.0465	1600	2900		900	1.8	1.8		3.2

Обозначения: Q – проницаемость, α – селективность, образец $10C_1$ – нанесение НКП при 900°C, $9C_3$ – нанесение НКП на всю поверхность пор при $p = 4.9$ кПа.

Однако количество НКП, нанесенных на $1C_1$ и $2C_1$–$6C_1$ сравнимо, а в некоторых случаях практически одинаково ($1C_1$ и $2C_1$), т.е. размер пор после модификации у всех этих образцов должен быть весьма близким. Поэтому очевидно, что разница в проницаемости, наблюдаемая у этих образцов ($1C_1$ и $2C_1$–$6C_1$), связана не только с влиянием термообработки, но и с механическим разрушением НКП. У образцов $7C_1$–$9C_1$ наряду с разрушением НКП, видимо, происходит термодеградация пористой структуры, приводящая к открытию пор в подслоях. Действительно, при значительно большем количестве нанесенных НКП, по сравнению с образцами $2C_1$–$6C_1$, они имеют существенно более высокую проницаемость (табл. 1). Следует отметить образец $10C_1$, который модифицировали при 900°C. При его очевидной термодеградации, в результате которой проницаемость по водороду увеличилась в 8.7, метану в 4.6 и азоту в 6.5 раз, идеальная селективность по парам H_2/CH_4 и H_2/N_2 превысила значения идеальной селективности по Кнудсену и составила 3.1 и 3.8 соответственно (табл. 1).

Модификация с использованием пропана, в качестве пиролизуемого газа, имеет свои закономерности. Из данных табл. 1 видно, что термодеградации пористой структуры при температуре 650°C не происходит (образцы 3 и $4_{650(He)}$). Для всех образцов потоки метана, водорода и азота меньше, чем для исходной мембраны. Поскольку количество НКП, нанесеных на образцы $1C_3$, $5C_3$–$7C_3$ практически такое же, как у $1C_1$, то, при отсутствии термодеградации, следует ожидать удовлетворительной селективности. Однако, селективность модифицированных образцов весьма низка. Это связано с разрушением НКП, которое обусловлено нарушением механической прочности сцепления НКП с поверхностью образца в процессе его охлаждения. Действительно, коэффициент термического расширения (КТР) углерода в

Таблица 2. Элементный состав (ат. %) сколов мембран с нанесением НКП в устье пор при различной глубине сканирования (маркировка образцов соответствует табл. 1)

Образец	C	O	Al	K	Ti	Cr	Fe
$1C_{1(0.7мкм)}$	5.82	61.76	15.06	1.93	14.26	0.79	0.37
$1C_{1(2.0мкм)}$	–	55.19	17.63	1.34	15.57	5.53	4.85
$3C_{3(0.7мкм)}$	29.11	38.62	13.91	2.11	15.14	0.69	0.42
$3C_{3(2.0мкм)}$	–	25.54	11.54	1.66	35.03	8.72	17.51

Таблица 3. Характеристика пористой структуры ультрафильтрационных мембран "TRUMEM"; $D_{пор} = 50$ нм

$D_{мембр}$, мм	$S_{внутр.ПВ\,пор} \times 10^{-3}$, см^2	$N_{пор} \times 10^{-10}$, ед.	$S_{ПВ1поры} \times 10^{11}$, см^2	$S_{ПВ\,всех\,пор}$, см^2	$R_{поры}$, см	$S_{ПВ\,мембр} \times 10^4$, м^2
1	2	3	4	5	6	7
40	12.3	19.2	1.96	3.76	1.1	12.56
29	6.47	10.1	1.96	1.98	0.8	6.60

Примечание. $R_{поры} = \Sigma_{всех\,пор} = (S_{ПВ\,всех\,пор}/\pi)^{1/2}$.

3–3.5 раза превышает этот показатель для оксидов, входящих в состав селективного слоя исследуемых мембран. Следовательно, в процессе охлаждения НКП "сжимаются" в несколько раз сильнее, чем поверхность, на которой они сформированы. В результате сдвиговых деформаций прочностные характеристики системы углерод–оксид резко снижаются, что и приводит к наблюдаемым результатам. Помимо этого, понижение температуры синтеза приводит к ухудшению структуры НКП, которое сопровождается понижением их прочностных характеристик [27–32].

Вместе с тем, у образцов $2C_3$, $3C_3$ и $8C_3$ на которые нанесено значительно меньше НКП (в 2 и более раз), показатели проницаемости и селективности практически те же, что и у $1C_3$, $5C_3$–$7C_3$ (табл. 1). Следовательно, у этих образцов ($1C_3$, $5C_3$–$7C_3$) происходит частичное разрушение НКП и размер их пор становится примерно таким же, как у образцов $2C_3$,$3C_3$ и $8C_3$. Таким образом, при формировании НКП в устье пор при температуре 650°C, мы получаем устойчивую структуру, если углеродный "козырек" не превышает определенных размеров. Очевидно, что используя для модификации ультрафильтрационные мембраны с $D_{пор} < 50$ нм или уменьшив размер пор наших мембран до требуемой величины (путем нанесения НКП на всю поверхность пор), мы получим газоразделительные элементы с варьируемой селективностью и высокой производительностью.

Для доказательства того, что в исследованных образцах (табл. 1) нанесение НКП происходит в устье, приведем результаты анализов методом ЭДС сколов мембран, проведенных при глубине сканирования 0.7 и 2.0 мкм от поверхности (табл. 2). Эти области сканирования выбраны потому, что, как показано выше, при использованных в настоящей работе режимах нанесения НКП, их осаждение происходит на глубину 1.5 мкм. Результаты табл. 1 показывают, что глубина осаждения углеродных нанокристаллитов в порах не превышает 2.0 мкм. Отметим, что методом энерго-дисперсионной спектрометрии исследованы сколы ~60% образцов, у которых нанесение НКП проводили в устье пор, и у всех углерод идентифицировали на глубине <1 мкм и его отсутствие на глубине >2.0 мкм.

Для более глубокого понимания проблем направленной модификации необходимо оценить ее влияние на пористые структуры мембран, характеристики которых приведены в табл. 3, и на закономерности диффузии молекул газов в порах. Отметим, что мембраны с $D = 40$ мм (табл. 3) использовали при нанесении НКП, а исследование газопроницаемости проводили в ячейке, имеющий диаметр 29 мм.

Предварительно проведем оценку числа Рейнольдса по формуле:

$$\mathrm{Re} = \rho v_0 l/\eta, \qquad (1)$$

где ρ – плотность газа, кг/м^3; v_0 – средняя скорость потока, м/с; l – характерный поперечный размер трубы (для трубы круглого сечения $l = r$), м; η – динамическая вязкость газа, Па с. Расчет показывает, что для потока водорода, метана и азота через мембрану при $\Delta p = 100$ кПа значения Re составляют 52, 18 и 12 соответственно. Это означает, что мы имеем ламинарное течение газа в порах, поскольку критическое значение критерия, соответствующее турбулентному потоку составляет $\mathrm{Re} \cong 1000$ [27]. Отметим, при расчете принимали $l = r = R_{поры}$ (табл. 3).

Таблица 4. Диаметр пор и диффузионные параметры мембран, модифицированных НКП в устье пор на глубину 1.5 мкм, $D_{исх}$ = 50 нм, маркировка образцов соответствует табл. 1

Образец	$r_{пор}$, нм [22]	l, мкм	$D_{кн} \times 10^7$, м^2/с			$t_{диф} \times 10^7$, с		
			CH_4	H_2	N_2	CH_4	H_2	N_2
$1C_1$	0.8	1.5	3.3	9.4		28.7	2.2	
$10C_1$	–	1.5	25.3	71.4	19.1	0.53	0.17	0.64

Примечание. Для $10C_1$ экспериментальное значение $r_{пор}$ = 6.1 нм – среднее из значений, полученных при расчете по (3) для измеренных потоков метана, водорода и азота.

При ламинарном течении поток газа через мембрану в пуазейлевском режиме можно записать как:

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta p}{8\eta\tau l}, \quad (2)$$

где $\varepsilon = n\pi r^2$ – пористость мембраны, при этом n – число пор, r – радиус пор, м; Δp – перепад давления на мембране, Па; η – динамическая вязкость газа, Па · с; τ – фактор извилистости пор (принимаем равным 1); l – толщина мембраны, м. При кнудсеновском режиме выражение принимает вид:

$$J = \frac{\varepsilon D_{кн} \Delta p}{RT\tau l}, \quad (3)$$

где $D_{кн}$ – кнудсеновский коэффициент диффузии, м^2/с; R – газовая постоянная, Дж/(моль K); T – температура, K.

При определении скорости молекул применим выражение для ее среднеарифметического значения:

$$V_{ср} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}, \quad (4)$$

где k – константа Больцмана, Дж/K; T – температура, K; m – масса молекулы метана, кг. Линейную скорость потока в порах можно записать, как:

$$V_{лин} = J/S_{ПВ}, \quad (5)$$

где J – объемная скорость потока через поры, м^3/с; $S_{ПВ}$ – площадь всех пор, соответствующего диаметра, на поверхности мембраны, м^2. Отсюда, зная толщину селективного слоя l, можно оценить время пребывания молекул газа в порах:

$$t_{диф} = l/V_{лин}. \quad (6)$$

При модификации, с использованием в качестве источника НКП метана, получены образцы $1C_1$ и $10C_1$, селективности которых выше значения идеальной селективности по Кнудсену (табл. 1). При этом селективность образца $10C_1$ практически равна идеальной, составляющей 2.82 и 3.73 по H_2/CH_4 и H_2/N_2 соответственно. Это позволяет считать, что для $10C_1$ перенос газа происходит преимущественно за счет кнудсеновского механизма. Следовательно, подставляя в (3) экспериментальные значения потоков метана, водорода и азота из табл. 1, можно оценить диаметр пор. В табл. 4 приведены эти данные, причем экспериментальная величина $r_{пор}$ – это среднее значение, из полученных при расчете по потокам CH_4, H_2 и N_2.

Очевидно, что для $1C_1$ такой подход неприемлем, поскольку его достаточно высокая селективность свидетельствует о более сложном механизме диффузии. Поэтому для расчета значения $r_{пор}$ этого образца использовали формулу, разработанную одним из авторов статьи [22]. Она позволяет определить изменение исходного размера пор в зависимости от массы НКП, нанесенных на поровую поверхность, при этом в формуле учитывается площадь нанесения. При осаждении НКП на глубину 1.5 мкм (рис. 2б), эта площадь составляет 1050 см^2. Расчетное значение $r_{пор}$ = 0.8 нм (табл. 4). Отметим, что расчет по отмеченной формуле для пор малых размеров ($r \le 2$ нм) дает несколько завышенные значения, поэтому истинный радиус, вероятно, на ~30–40% меньше. Однако, в дальнейших расчетах мы будем использовать $r_{пор}$ = 0.8 нм, что влияет на количественные показатели, но не меняет принципиальной схемы процесса.

Механизм транспорта газовых молекул зависит от размера пор. Обычно, для нанопористых мембран [33, 34], рассматривают, по мере уменьшения $r_{пор}$, кнудсеновскую, поверхностную или активированную и молекулярно-ситовую диффузии. Разделение по механизму молекулярных сит начинает проявляться при $r_{пор} < 0.25$ нм [33] и, следовательно, можно полагать, что для образца $1C_1$ его можно не учитывать. Тогда поток через мембрану можно записать как:

$$J_{общ} = J_{кн} + J_{ПВ}. \quad (7)$$

Расчет кнудсеновского потока по (3) дает значения (1.1 и 0.4) $\times 10^{-4}$ л/с, соответствующие водороду и метану (табл. 5). Тогда, согласно (7), $J_{ПВ} = J_{общ} - J_{кн}$ = (13.0 и 0.7) $\times 10^{-4}$ л/с для водорода и метана соответственно (табл. 5).

Для наглядной оценки преимуществ и недостатков направленной модификации, в табл. 6 приведены литературные данные по селективным и транспортным характеристикам высокопроизводительных углеродных мембран (молеку-

Таблица 5. Кнудсеновский и поверхностный диффузионные потоки (л/с) для $1C_1$ ($D_{мембр} = 29$ мм, $r_{пор} = 0.8$ нм)

Газ	$J_{общ} \times 10^4$	$J_{кн} \times 10^4$	$J_{пв} \times 10^4$
H_2	14.1	1.1	13.0
CH_4	1.1	0.4	0.7

лярные сита) и наших образцов. Очевидно, что при сравнимой идеальной селективности (образец $1C_1$ и [35, 36]) производительность нашей мембраны ~ в $35–3.5 \times 10^3$ раз превышает этот показатель для литературных образцов.

Следует вторично отметить образец $10C_1$ (табл. 1, 4 и 6), модифицированный при 900°C. При символической селективности, его производительность более чем на порядок превышает показатель для $1C_1$. Повышение температуры нанесения НКП привело к существенной деградации пористой структуры мембраны, которое сделало доступным для транспорта поры с $D = 94$ и 145 нм. Однако улучшение структуры НКП, вызванное повышением температуры осаждения, привело к тому, что углеродное нанесение в устье пор было разрушено не полностью и получена мембрана с $D_{пор} = 12.2$ нм. Следовательно, можно полагать, что решение задачи прочностных свойств НКП позволит использовать для газоразделения и микрофильтрационные мембраны с $D_{пор} \sim 0.1$ мкм.

Выше показано, что при пиролизе пропана, НКП, сформированые в устье пор, образуют устойчивую структуру, если углеродный "козырек" не превышает определенных размеров. В табл. 7 приведены диаметры пор, рассчитанные путем подстановки в (2) экспериментально измеренных потоков CH_4, H_2 и N_2 и расчетное (по [22]) значение $D_{пор}$, которое для $1C_3$ не приводится, поскольку количества нанесенных на него НКП достаточно для полного закрытия пор. Использование (2), описывающего пуазейлевский поток, вполне закономерно, поскольку значение соотношения $\lambda/D < 3.01$ (табл. 7).

Расположение образцов в табл. 7 соответствует уменьшению, от $1C_3$ к $3C_3$, количества осажденных на них НКП (см. табл. 1). Видно, что расчетное значение $D_{пор}$ для $4C_3$ и $3C_3$, на которые нанесено 0.0095 и 0.0081 г НКП соответственно существенно меньше их экспериментальных значений (табл. 1 и 7). В то же время, для образцов $8C_3$ и $3C_3$, у которых нанесение равно 0.004 и 0.0034 г, наблюдаем достаточно удовлетворительную сходимость значений $D_{пор}$, определенных из эксперимента и расчетных. При этом экспериментальные значения диаметров пор у всех образцов ($1C_3–3C_3$) изменяются в пределах ~2.0 нм (табл. 7). Очевидно, что поток газа, подаваемый на мембрану, вызывает не полное, но частичное разрушение НКП. Устойчивым является нанесение, уменьшающее $D_{пор}$ ~ на 12–14 нм (табл. 7). Следовательно, если для модификации использовать ультрафильтрационные мембраны "TRUMEM" с $D_{пор} = 15–20$ нм, то, используя в качестве пиролизуемого газа пропан, можно получать высокоселективные и высокопроизводительные мембраны.

Приведенные результаты однозначно показывают, что новый метод направленной модификации, позволяющий на порядки повышать производительность мембран, достигая при этом высокой селективности, является перспективным и практически значимым. При этом главной задачей является квалифицированный выбор модифицируемых объектов, которые должны удовлетворять определенным требованиям по КТР, термостабильности, характеристикам пористой структуры и т.д. Не вызывает сомнений, что работы по данной тематике нужно продолжать и развивать. При этом целесообразно сформировать и новое направление исследований, заключающееся в создании углеродных мембран путем пироуглеродного упрочнения и формирования пористой структуры у различных материалов (углеродные ткани, волокна, пори-

Таблица 6. Сравнительные данные по транспортным и селективным характеристикам молекулярных сит и модифицированных нами мембран

Источник	Проницаемость, $Q \times 10^{10}$, $см^3$ см/($см^2$ с смHg)				Селективность, α		
	O_2	N_2	H_2	CH_4	H_2/CH_4	H_2/N_2	O_2/N_2
Обр. $1C_1$			56000	4200	13.3		
Обр. $10C_1$		548200	2.06×10^6	671000	3.1	3.8	
[35]	383	82	1600			19.6	4.7
[36]			16.2			20.0	
[37]	0.064	0.0047	0.510			107.0	13.5
[38]	1.67	0.169	10.5			62.4	9.9
[39]	68.1	7.4	655		71.2	88.5	9.1
[39]	0.18	0.025	25.4		980.5	994.4	7.8

Таблица 7. Диаметр пор и диффузионные параметры модифицированных мембран при нанесении НКП в устье пор при $p = 99.3$ кПа; пиролизуемый газ – пропан, $T = 650°C$, $D_{исх} = 50$ нм

Образец	$D_{пор,ср}$, нм (опыт)	$D_{пор}$, нм [22]	$\lambda/D_{экспер}$			$t_{диф} \times 10^4$, с		
			CH_4	H_2	N_2	CH_4	H_2	N_2
$1C_3$	36.9	–	1.76	3.01	1.90	13.8	5.8	20.0
$4C_3$	36.9	8.6	1.76	3.01	1.90	15.4	6.7	23.3
$2C_3$	36.5	14.6	1.78	3.04	1.92	13.8	7.1	18.3
$8C_3$	38.9	32.6	1.67	2.85	1.80	12.0	5.9	16.0
$3C_3$	39.0	35.2	1.67	2.85	1.80	12.0	5.3	17.1

стый графит и т. п.), которые, при их направленной модификации, будут лишены отмеченных выше недостатков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soffer A., Azariah M., Amar A. et. al.* // European Patent. № 0617997. 1994.
2. *Soffer A., Gilron J., Cohen H.* // US Patent. № 5914434. 1999.
3. *Soffer A., Gilron J., Hed-Ofek R., Hassid M.* // European Patent. № 0621071. 1999.
4. *Prabhu A.K., Oyama S.T.* // J. Membr. Sci. 2000. V. 176. P. 233.
5. *Singh-Ghosal A., Koros W.J.* // Ibid. 2000. V. 174. P. 177.
6. *Nomura M., Yamaguchi T., Nakao S.* // Ibid. 2001. V. 187. P. 203.
7. *Li Y., Nomura T., Sakoda A., Suzuki M.* // Ibid. 2002. V. 197. P. 23.
8. *Cooper C.A., Lin Y.S.* // Ibid. 2002, V. 195, P. 35.
9. *Kyotani T., Xu W., Yokoyama Y., et. al.* // Ibid. 2002. V. 196. P. 231.
10. *Hatem M., Langheinrich C., Lin Y.S.* et. al. // Langmuir. 2003. V. 19. № 18. P. 7307.
11. *Kanellopoulos N., Romanos G.E., Labropoulos A.* // Diffusion Fundamentals. 2005. № 2. P. 102.1.
12. *Kim S., Sea B.* // Korean J. Chem. Eng. 2001. V. 18. № 3. P. 322.
13. *Rao M.B., Sircar S., Golden T.C.* // European Patent. № 0575945. 1997.
14. *Rao M.B., Sircar S., Golden T.C.* // US Patent. № 5104425. 1992.
15. *Wang H., Zhang L., Gavalas G.R.* // J. Membr. Sci. 2000. V. 177. P. 25.
16. *Fan J., Ohya H., Suga T. et. al.* // Ibid. 2000. V. 170. P. 113.
17. *Ogava M., Nakano Y.* // Ibid. 2000. V. 173. P. 123.
18. *Kuraoka K., Chujo Y., Yazawa T.* // Ibid. 2001. V. 182. P. 139.
19. *Ziegler S., Theis J., Fritsch D.* // Ibid. 2001. V. 187. P. 71.
20. *Javaid A., Hughey M.P., Varutbangkul V., Ford D.M.* // Ibid. 2001. V. 187. P. 141.
21. *Солдатов А.П., Школьников Е.И., Рогайлин М.И. и др.* // Пат. РФ. № 2179064. 2002.
22. *Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1659.
23. *Солдатов А.П., Родионова И.А., Паренаго О.П.* // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 500.
24. *Солдатов А.П., Березкин В.В., Гонтарь И.В. и др.* // Там же. 2008. Т. 82. № 6. С. 1124.
25. *Солдатов А.П., Сырцова Д.А., Паренаго О.П.* // Там же. 2008. Т. 82. № 11. С. 2115.
26. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* // Пат. РФ. № 2141642. 1999.
27. *Кузьмичев В.Е.* Законы и формулы физики. Киев.: Наукова думка, 1989. 862 с.
28. *Городецкий А.Е., Теснер П.А., Текунова Т.В. и др.* // Докл. АН. 1972. Т. 72. № 6. С. 1336.
29. *Теснер П.А., Городецкий А.Е., Шеин О.Г. и др.* // Там же. 1973. Т. 210. № 6. С. 1379.
30. *Теснер П.А.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. С. 46.
31. *Фиалков А.С.* Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. С. 112.
32. *Kotlensky W.V.* // Chemistry and physics of carbon / Ed. by P.L. Walker, N.Y.: M. Dekker, 1973. V. 9.
33. *Gilron J., Soffer A.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 209. P. 339.
34. *Burggraaf A.J.* // Ibid. 1999. V. 155. P. 45.
35. *Suda H., Haraya K.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3988.
36. *Lee L.L., Tsai D.S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 612.
37. *Shiflett M.B., Foley H.C.* // Science. 1999. V. 285. P. 1902.
38. *Shiflett M.B., Foley H.C.* // J. Membr. Sci. 2000. V. 179. P. 275.
39. *Kita H., Yoshino M., Wang W.H. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1997. P. 1051.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 741–746

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723+547.458.68

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ НА АДСОРБЦИЮ НИТРАТА РТУТИ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

© 2010 г. Л. А. Белякова, Д. Ю. Ляшенко, А. Н. Швец

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев

E-mail:belyakova_lyudmyla@isc.gov.ua

Поступила в редакцию 12.02.2009 г.

Предложено конструирование центров адсорбции ртути (II) на поверхности аморфного макропористого кремнезема с помощью химической иммобилизации β-циклодекстрина и его функциональных производных. Продемонстрировано, что адсорбция ртути (II) хорошо описывается уравнением изотермы Ленгмюра для монослойной адсорбции на локализованных центрах энергетически однородной поверхности. Установлено, что существенное повышение сорбции нитрата ртути кремнеземами, модифицированными различными β-циклодекстринами, является результатом образования на их поверхности комплексов включения "β-циклодекстрин – нитрат-ион" состава 1 : 1 и участия боковых функциональных групп верхнего края иммобилизованных молекул β-циклодекстринов в образовании смешанно-лигандных комплексов ртути (II).

Химическое модифицирование поверхности бифункциональными реагентами – наиболее распространенный способ изменения и повышения сорбционного сродства кремнеземов по отношению к ионам и молекулам [1–3]. Однако далеко не всегда удается осуществить химические реакции с высоким выходом конечного продукта в поверхностном слое дисперсных кремнеземов. Присутствие непрореагировавших функциональных групп существенно снижает селективность модифицированных кремнеземов и эффективность их использования для решения сложных адсорбционных задач, например, количественного извлечения и экспресс-анализа примесных количеств токсичных веществ в воде. Поэтому одним из способов достижения желаемого результата может быть химическая иммобилизация макроциклических органических соединений, имеющих высокое сродство к ионам или молекулам благодаря образованию комплексов включения типа "хозяин – гость" или работающих по принципу "ключ – замок" [4]. Так, кремнеземы, модифицированные циклодекстринами или другими макроциклическими соединениями с неизменяющимися геометрическими параметрами, могут оказаться перспективными для сорбционного извлечения и концентрирования примесных количеств токсичных веществ, а также химического анализа их следовых количеств в воде и других объектах окружающей среды.

Цель настоящей работы – изучение влияния строения поверхности β-циклодекстринсодержащих кремнеземов на адсорбцию ионов Hg (II) из слабокислых разбавленных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Циклодекстрин (β-CD) и нитрат ртути (II) фирмы "Fluka" (содержание основного вещества не менее 99%) использовали без дополнительной очистки. Макропористый аморфный кремнезем – силохром С-120 – использовали как исходный адсорбент и носитель для синтеза β-циклодекстринсодержащих органокремнеземов. Концентрацию силанольных групп в изученных адсорбентах определяли по хемосорбции диметилхлорсилана, аминопропильных групп – с помощью pH-титрования, а также термогравиметрического анализа, как и содержание иммобилизованного β-циклодекстрина [5].

Адсорбцию ионов ртути (II) из 10^{-4}–10^{-3} М водных растворов нитрата ртути с pH 1–3 изучали при 22°С в статических условиях методом отдельных навесок в зависимости от длительности контакта с кремнеземами и концентрации равновесного раствора. Содержание Hg (II) в растворах определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии (Pye Unicam SP-9) и обратным комплексонометрическим титрованием с использованием ЭДТА [6]. Процентное содержание форм ртути (II) в растворах с различным значением pH рассчитывали с помощью программы Chemical Equilibria in Aquatic System.

УФ-спектры поглощения (растворов нитрата ртути) и отражения (адсорбентов) записывали на спектрофотометре Specord M-40 в интервале длин волн 260–400 нм. Элементный анализ модифицированных кремнеземов до и после адсорбции нитрата ртути выполняли на приборе Elemental Analyzer EA 1110. Инфракрасные спектры

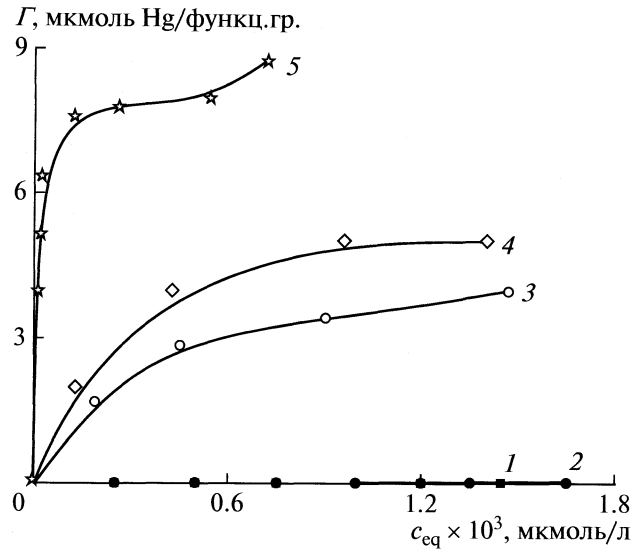


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов ртути (II) для кремнеземных адсорбентов 1–5 (нумерация кривых здесь и на рис. 2 соответствует нумерации адсорбентов на схеме).

регистрировали на однолучевом ИК-спектрофотометре с фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS в интервале частот 4000–400 $см^{-1}$. Для записи ИК-спектров прессовали пластинки адсорбентов массой ~30 мг, давление прессования 10^8 Па.

Изотермы адсорбции представляли в координатах уравнения изотермы Фрейндлиха:

$$\lg a_{eq} = \lg K_F + (1/n)\lg c_{eq}$$

(где a_{eq} – равновесная адсорбция, мг/г; K_F – константа Фрейндлиха, адсорбционная емкость, мг/г; $1/n$ – константа Фрейндлиха, характеризующая интенсивность адсорбции; c_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, мг/л) и в координатах уравнения Ленгмюра:

$$c_{eq}/a_{eq} = 1/(K_L a_m) + (1/a_m)c_{eq},$$

(где c_{eq} – равновесная концентрация адсорбтива, мг/л; a_{eq} – равновесная адсорбция, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, характеризующая энергию адсорбции, л/мг; a_m – емкость адсорбционного монослоя, мг/г).

Фактор извлечения R_L (separation factor [7]) рассчитывали по формуле:

$$R_L = 1/(1 + K_L c_o),$$

где c_o – исходная концентрация адсорбтива, мг/л; R_L характеризует полноту извлечения растворенного вещества адсорбентом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кремнеземы, химически модифицированные β-CD, получали: 1) взаимодействием аминопропилсилохрома с моно-(толуолсульфонил)-β-циклодекстрином в условиях оптимального протекания реакции электрофильного замещения [5]; 2) взаимодействием бромпроизводного гептакис-(толуолсульфонил)-β-циклодекстрина с аминопропилсилохромом [8]; 3) химическим взаимодействием бромоацетильных групп привитого бромпроизводного β-циклодекстрина с тиосемикарбазидом. Ниже приведена схема получения β-циклодекстринсодержащих кремнеземов, отличающихся функциональными заместителями верхнего (более широкого) края молекул иммобилизованных β-циклодекстринов.

Строение и химический состав поверхностного модифицирующего слоя синтезированных органокремнеземов установлено с помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрического, элементного и химического анализа (табл. 1, 2). В слабокислых растворах нитрата ртути основной катионной формой является Hg^{2+}. Сорбционное равновесие для гидроксилированного кремнезема устанавливается в течение суток, для аминопропилкремнезема требуется несколько часов, а для β-циклодекстринсодержащих кремнеземов равновесие наступает уже через несколько минут.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции Hg (II) для всех изученных кремнеземных адсорбентов. Химическое закрепление β-циклодекстрина в поверхностном слое макропористого кремнезема (адсорбент 3) существенно повышает сорбцию ртути (II). Гидроксилированный кремнезем (адсорбент 1) и аминопропилсилохром (адсорбент 2) практически не поглощают Hg^{2+} из растворов с концентрацией 10^{-4} М, а при увеличении на порядок содержания нитрата ртути в растворах коэффициент распределения K_d для адсорбентов 1 и 2 не превышает 10^2 [5, 8]. При введении в структуру привитых молекул β-CD бромоацетильных и тиосемикарбазидных групп (см. схему) сорбция катионов ртути (II) еще больше повышается (адсорбенты 4 и 5). После адсорбции ртути (II) в ИК-спектре адсорбента 3 полосы поглощения валентных колебаний связи O–H во вторичных спиртовых группах иммобилизованного β-CD (3373 и 3289 $см^{-1}$) проявляются менее четко, характеристические полосы поглощения связей C–Br и C=O бромоацетильных групп (680 и 1755 $см^{-1}$ соответственно) для адсорбента 4 и полосы поглощения 1470 и 1415 $см^{-1}$ деформационных колебаний первичных аминогрупп и валентных колебаний

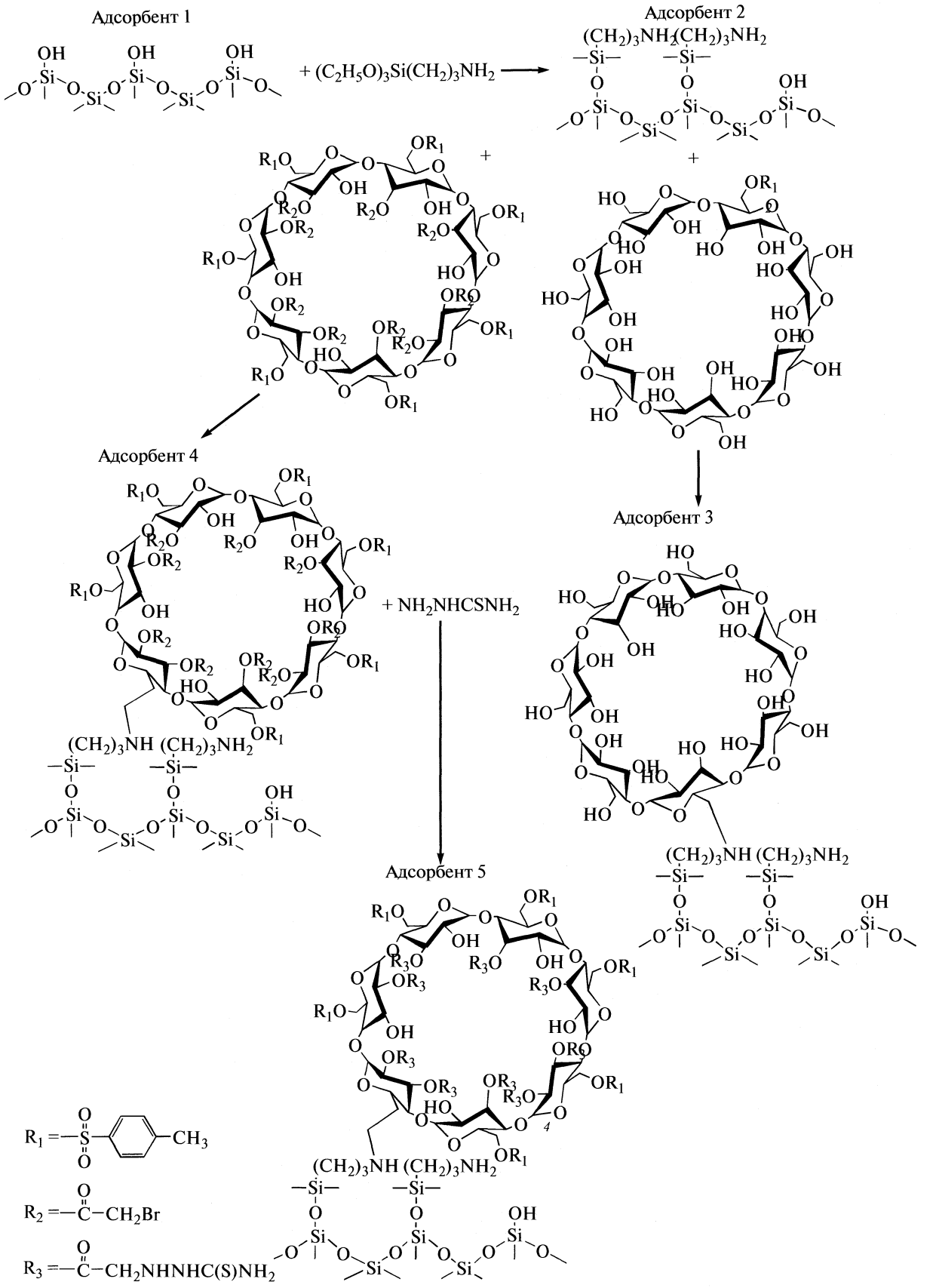

Адсорбент 1
+ $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$
Адсорбент 2
Адсорбент 4
Адсорбент 3
+ $NH_2NHCSNH_2$
Адсорбент 5
$R_1 = -S(=O)_2-C_6H_4-CH_3$
$R_2 = -C(=O)-CH_2Br$
$R_3 = -C(=O)-CH_2NHNHC(S)NH_2$

Схема.

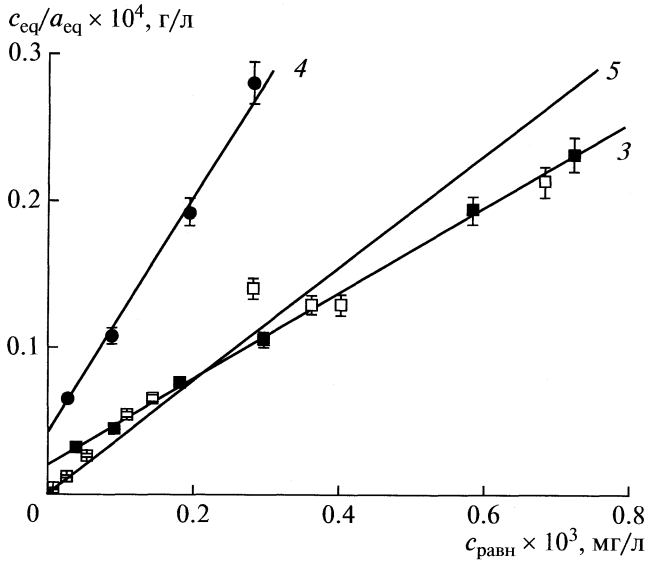


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов ртути (II) в координатах уравнения Ленгмюра для β-циклодекстринсодержащих кремнеземов.

связей N–C–N и C=S тиосемикарбазида для адсорбента 5 отсутствуют. Следовательно, боковые функциональные группы молекул β-CD, закрепленных на поверхности силохрома, участвуют в комплексообразовании с Hg (II).

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики синтезированных кремнеземных адсорбентов

Адсорбент	N, ммоль/г	$s_{уд}$, м^2/г	$V_{сум}$, см^3/г	$d_{ср}$, нм
1	0.40	118	1.18	40.0
2	0.28	111	1.08	38.4
3	0.035	98	0.90	36.8
4	0.01	90	0.80	35.2
5	0.01	85	0.74	34.8

Примечание. Нумерация адсорбентов здесь и в табл. 2–4 соответствует схеме их синтеза; N – количество функциональных групп.

Таблица 2. Элементный анализ модифицированных кремнеземов (%)

Адсорбент	C	H	N	S	Br
2	1.00	0.45	0.40	–	–
3	2.80	0.70	0.40	–	–
4	2.20	0.60	0.40	0.20	0.70
5	2.30	0.65	0.80	0.50	–

Для β-циклодекстринсодержащих кремнеземов экспериментальные данные по адсорбции ртути (II) во всей изученной концентрационной области хорошо спрямляются в координатах уравнения Ленгмюра (рис. 2) для монослойной адсорбции на локализованных центрах энергетически однородной поверхности. Так как ни силанольные, ни аминопропильные группы практически не поглощают ртуть (II) из слабокислых растворов (рис. 1), то центрами ее сорбции могут быть только химически закрепленные на поверхности кремнезема молекулы β-CD. В табл. 3 приведены рассчитанные величины константы Ленгмюра K_L и фактора извлечения R_L для всех синтезированных β-циклодекстринсодержащих кремнеземов. Уменьшение R_L [7] при введении в β-CD в качестве боковых функциональных групп бромоацетильных заместителей (адсорбент 4) и особенно тиосемикарбазидных групп (адсорбент 5), а также увеличение K_L на порядок в ряду адсорбент 3 < адсорбент 4 < адсорбент 5 свидетельствует о повышении сорбционного сродства поверхности β-CD-содержащих кремнеземов к катионам ртути (II) и коррелирует с хелатообразующей способностью функциональных групп β-циклодекстринов [9].

Одновременно с уменьшением концентрации катионов ртути в равновесных растворах после контакта с β-циклодекстринсодержащими адсорбентами наблюдается также снижение содержания нитрат-ионов. Причиной этого, как оказалось, является образование на поверхности адсорбентов 3–5 комплексов включения типа "хозяин – гость". В электронном спектре раствора нитрата ртути (II) регистрируется симметричная полоса поглощения с $\lambda_{max} = 302$ нм и $\varepsilon = 300$ л/(моль см) (рис. 3), которая принадлежит $n \longrightarrow \pi^*$-переходу хромофора N=O в нитрат-ионе [10]. При добавлении к раствору $Hg(NO_3)_2$ заданных количеств β-CD, не имеющего характеристических полос поглощения в УФ-области спектра, полоса поглощения 302 нм становится несимметричной, а ее интенсивность резко возрастает ($\varepsilon = 4600$ л/(моль см). Содержание нитрат-ионов в равновесных растворах уменьшается, что в совокупности со спектральными изменениями полосы поглощения хромофора N=O свидетельствует о взаимодействии NO_3^- с β-CD, а именно о вхождении аниона во внутреннюю полость β-циклодекстрина. Состав образующегося соединения включения определяли методом изомолярных серий (рис. 3). Экспериментальные точки ложатся на прямую линию для комплекса "β-CD – NO_3^-" состава 1 : 1 в координатах уравнения Бенеши–Гильдебранда (рис. 4)

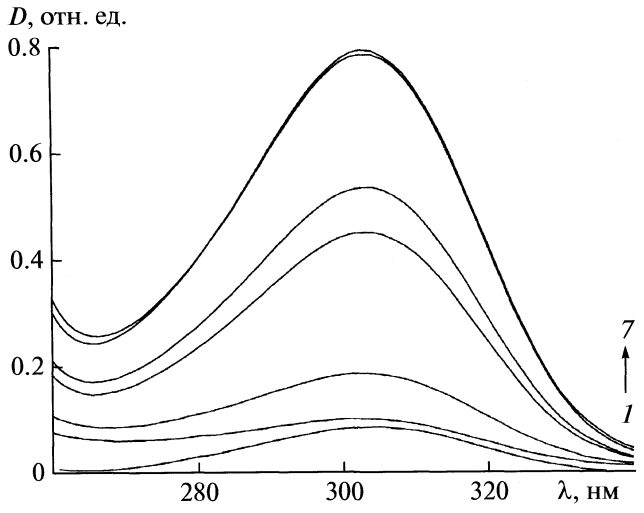


Рис. 3. УФ-спектры поглощения 0.2×10^{-4} М раствора $Hg(NO_3)_2$ (*1*), а также бинарных 1.0×10^{-3} М растворов нитрата ртути и β-циклодекстрина с мольным отношением [β-CD] : $[NO_3^-]$ = 9 : 1 (*2*), 8 : 2 (*3*), 1 : 1 (*4*), 4 : 6 (*5*), 1 : 9 (*6*) и 0.5 : 9.5 (*7*), (pH 1, 22°C , время выдержки 144 ч).

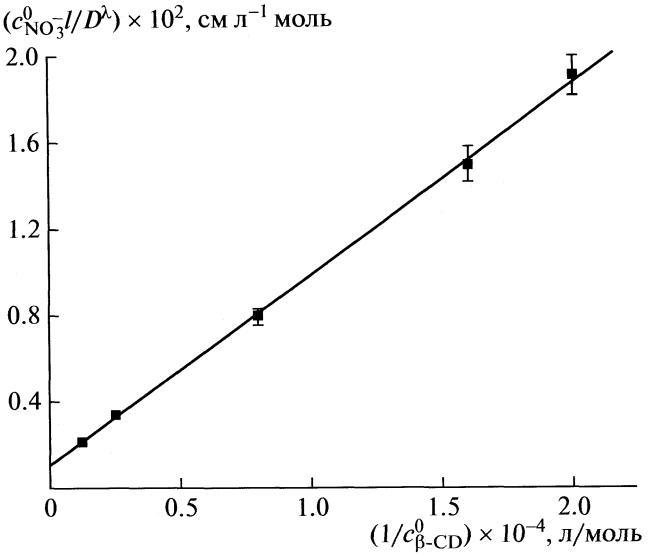


Рис. 4. Зависимость спектральных характеристик нитрат-иона от количества β-циклодекстрина в водных растворах в координатах уравнения Бенеши–Гильдебранда для соединений включения состава 1 : 1.

[11]. Рассчитанная константа устойчивости (1290 ± ± 60 M^{-1}) свидетельствует о высокой прочности комплекса "β-CD – NO_3^-".

Образование на поверхности адсорбентов 3–5 отрицательно заряженных комплексов включения, по-видимому, способствует сорбции катионов Hg^{2+}. Вместе с тем, количество сорбируемых катионов ртути для всех β-циклодекстринсодержащих кремнеземов в несколько раз превышает концентрацию химически закрепленных молекул β-CD (химический анализ, табл. 4). Убыль нитратионов из раствора $Hg(NO_3)_2$ при контакте с адсорбентами 3–5, по данным элементного и химического анализа, в 2 раза превышает максимальную сорбцию катионов ртути. Следовательно, внутренняя полость иммобилизованных молекул β-циклодекстринов является не единственным центром сорбции нитрат-ионов. В отличие от ионообменного механизма сорбции катионов ртути для гидроксилированного кремнезема и комплексообразования с аминопропильными группами для аминопропилсилохрома, в случае β-циклодекстринсодержащих кремнеземов происходит молекулярная сорбция $Hg(NO_3)_2$ с образованием на поверхности комплексов включения типа "хозяин–гость" и формированием на этих первичных центрах сорбции нейтральных супрамолекулярных структур (супермолекул [4]), химический состав которых коррелирует с прочностью смешанно-лигандных комплексов ртути с боковыми гидроксильными, бромоацетильными или тиосемикарбазидными группами иммобилизованных β-циклодекстринов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской Комиссии (грант ICA2-CT-10052) и комплексной программы фундаментальных исследований Национальной Академии наук Укра-

Таблица 3. Основные параметры сорбции катионов ртути (II) для β-циклодекстринсодержащих кремнеземов

Адсорбент	$K_L \times 10^{-4}$, л/мг	a_m, мг/г	R_L	R^2
3	1.44 ± 0.07	34 ± 2	0.65 ± 0.03	0.999
4	1.88 ± 0.09	12.6 ± 0.6	0.67 ± 0.03	0.990
5	33 ± 1	22 ± 1	0.47 ± 0.2	0.990

Обозначения: K_L – константа Ленгмюра, a_m – емкость монослоя, R_L – фактор извлечения, R^2 – коэффициент корреляции.

Таблица 4. Химический состав (элементный анализ) супрамолекулярных структур, образующихся на поверхности β-циклодекстринсодержащих кремнеземов в результате сорбции нитрата ртути (10^{-3} М $Hg(NO_3)_2$, 22°C, 1 ч)

Адсорбент	$[Hg^{2+}]$: [β-CD]	Химический состав
3	4.4	$C_{42}H_{70}O_{34} \cdot 4Hg(NO_3)_2$
4	8.0	$C_{98}H_{112}O_{53}S_6Br_9 \cdot 8Hg(NO_3)_2$
5	12.3	$C_{107}H_{148}O_{53}S_{15}N_{27} \cdot 12Hg(NO_3)_2$

ины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии" (N 0103U006289).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iler R.K.* The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. N.Y.: Wiley-Interscience, 1979. 866 p.
2. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев.: Наукова думка, 1991. 261 с.
3. *Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C.* Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. Amsterdam.: Elsevier, 1995. 556 p.
4. *Lehn J.-M.* Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim.:VCH Verlagsgesellschaft, 1995. 334 p.
5. *Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 283. № 2. P. 488.
6. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 154 с.
7. *Gupta S.S., Bhattacharyya K.G.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 295. № 1. P. 2.
8. *Швец А.Н., Белякова Л.А.* // Укр. хим. журн. 2008. Т. 74. № 5. С. 3.
9. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 172 с.
10. *Рао Ч.Н.Р.* Электронные спектры в химии. М.: Мир, 1961. 49 с.
11. *Wen X., Tan F., Jing Z. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2004. V. 34. P. 517.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 747–753

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183: 621.315.592.4

АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ InP–CdS ПО ОТНОШЕНИЮ К МИКРОПРИМЕСЯМ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2010 г. И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко, Е. Г. Шубенкова

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 16.03.2009 г.

Изучены (методами пьезокварцевого микровзвешивания, ИК- и КР-спектроскопии) механизм и закономерности взаимодействия оксидов углерода (CO, CO_2) и аммиака с поверхностью бинарных (InP, CdS) и четверных ($(InP)_x(CdS)_{1-x}$) компонентов системы InP–CdS. На основании результатов выполненных исследований с учетом кислотно-основных и других физико-химических свойств адсорбентов, электронного строения молекул адсорбатов сделан вывод о преимущественно химической природе адсорбции газов при температурах выше 297 K, протекающей в основном по донорно-акцепторному механизму с участием координационно-ненасыщенных "металлических" атомов. На одном и том же адсорбенте при одинаковых условиях выявлена неодинаковая адсорбируемость газов в последовательности величин адсорбции газов $a(CO_2) \longrightarrow a(NH_3) \longrightarrow a(CO)$.

Обнаружен параллелизм в изменении с составом кислотно-основных, адсорбционных и оптических свойств, указывающий на одинаковое происхождение активных центров адсорбции и поверхностных биографических состояний, а также позволяющий прогнозировать адсорбционную активность поверхности по ее кислотно-основным свойствам и по объемным свойствам исходных бинарных соединений и элементных составляющих. Выявлены общность и специфические особенности в поведении твердых растворов $(InP)_x(CdS)_{1-x}$ по сравнению с бинарными компонентами системы (InP, CdS). С использованием диаграмм поверхностная характеристика – состав найден наиболее активный (по отношению к CO) компонент системы – твердый раствор состава $(InP)_{0.95}(CdS)_{0.05}$ и на его основе создан высокочувствительный и селективный сенсор-датчик.

Данная работа посвящена исследованию системы InP–CdS. При образовании твердых растворов на основе соединений InP, CdS возможно благоприятное сочетание ярко выраженных люминесцентных и типичных полупроводниковых свойств. Специфические особенности твердых растворов, связанные с такими явлениями, как упорядоченность, упрочнение структуры, комбинированное действие компонентов в качестве макро- и микропримесей и возможное получение высоких концентраций примесных центров могут обусловить в них неожиданные эффекты, интересные для новой техники и гетерогенного катализа [1]. В частности, особый интерес представляет сочетание InP и CdS: расположение элементов In и Cd, P и S в периодической системе Д.И. Менделеева "соседнее", что обеспечивает минимальную степень несоответствия параметров решетки бинарных соединений и дает надежду на высокие излучательные способности полученных твердых растворов.

Одно из перспективных новых направлений применения полупроводниковых твердых растворов – создание сенсоров-датчиков и на их основе метода экспрессного анализа и контроля вредных микропримесей технологических и окружающей сред [2]. Соответственно выбор адсорбатов (CO, CO_2, NH_3) диктовался не только их электронной природой, но и возможностью решения экологических задач.

Эффективность применения новых материалов в указанном направлении существенно зависит от наличия надежных методик их получения и необходимых сведений об объемных и, тем более, поверхностных (адсорбционных и других физико-химических) свойствах. К началу данной работы такие сведения в литературе практически отсутствовали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты представляли собой пленки (d = = 0.05 мкм) InP, CdS и их твердых растворов $(InP)_x(CdS)_{1-x}$ (x = 3, 5, 7 мол. % CdS), полученные дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{конд}$ = 298 K, $p = 1.33 \times 10^{-3}$ Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, имеющих форму линзы АТ-среза с собственной частотой колебаний 7–8 мГц [3], с последующим отжигом в парах сырьевого материала в соответ-

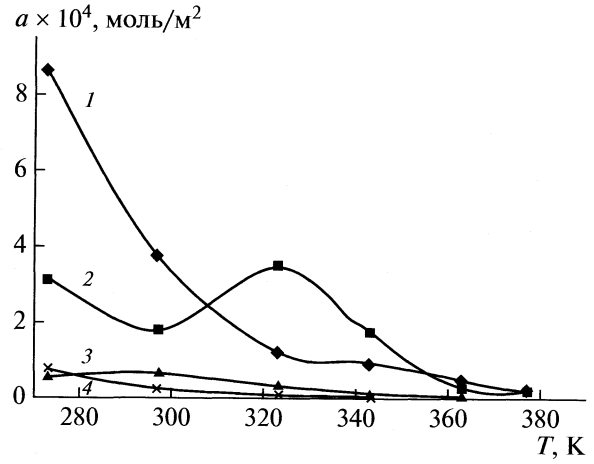


Рис. 1. Изобары адсорбции CO на InP (*1*), твердых растворах $(InP)_{0.95}(CdS)_{0.05}$ (*2*), $(InP)_{0.97}(CdS)_{0.03}$ (*3*) и CdS (*4*) при $p_н = 13.02$ Па.

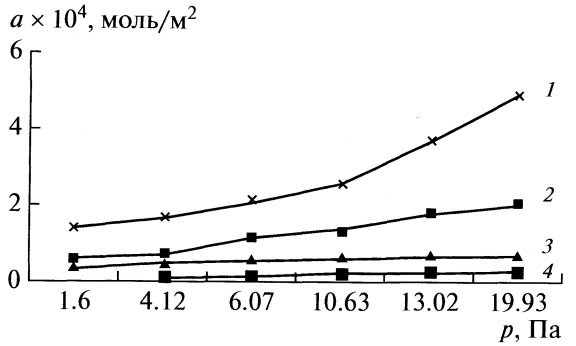


Рис. 2. Равновесные изотермы адсорбции CO на In*p* (*1*) и твердых растворах $(InP)_{0.95}(CdS)_{0.05}$ (*2*), $(InP)_{0.97}(CdS)_{0.03}$ (*3*) и CdS (*4*) при 297 K.

ствующих отработанных режимах [2, 4]. Толщину пленок определяли, исходя из условий напыления, интерферометрически и по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [2, 5]. Порошки твердых растворов получали модифицированным методом изотермической диффузии бинарных соединений в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах [5]. О структуре пленок и порошков, как и о завершении синтеза твердых растворов судили по результатам рентгенографического анализа. Их использовали также для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами ИК- и КР-спектроскопических исследований.

Рентгенографический анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α-излучении. Инфракрасные спектры поглощения (ИК-спектры) регистрировали на спектрометре Specord-75; спектры комбинированного рассеяния (КР-спектры) – на фурье-спектрометре RFS-100 (с разрешением 1 $см^{-1}$). Они возбуждались излучением лазера на иттрий–алюминиевом гранате с неодимом ($\lambda = 1064$ нм).

Для изучения адсорбции использовали методы прямых адсорбционных измерений, а также ИК- и КР-спектроскопические. Адсорбционные измерения выполняли путем пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность 1.23×10^{-11} г/($см^2$ Гц)) в интервале температур 258–377 K и давлений адсорбатов 1.6–19.93 Па. Газы-адсорбаты получали по известным методикам [6]. Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных численных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные исследования

Величины адсорбции газов (CO, CO_2, NH_3) на бинарных компонентах (InP, CdS) и твердых растворах $(InP)_x(CdS)_{1-x}$ системы InP–CdS составляют $a = 10^{-5}$–10^{-4} моль/$м^2$. Их неодинаковая адсорбируемость на одном и том же адсорбенте при одинаковых температурах и начальных давлениях проявляется в последовательности $a(CO_2) \longrightarrow a(NH_3) \longrightarrow a(CO)$. Приведенные на рис. 1–3 типичные опытные зависимости адсорбции $a_p = f(T)$, $a_T = f(p)$, $a_T = f(t)$ свидетельствуют о ее преимущественно химической природе при температурах выше 297 K. Преимущественно химическую природу адсорбции газов в указанных температурных условиях подтверждают результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов энергии активации (E_a) и теплоты адсорбции (q_a).

Равновесные изотермы адсорбции описываются преимущественно уравнением Ленгмюра, *кинетические изотермы адсорбции* – уравнением Рогин-ского – Зельдовича – Еловича [3], что позволило определить методом "контролирующей полосы" средние значения энергии активации адсорбции при различных заполнениях поверхности (величинах адсорбции *a*) [7]. Они укладываются в пределах 18–33 кДж/моль.

Теплоты адсорбции, найденные по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков изобар и по уравнению, предложенному одним из авторов [8], для всего исследованного интервала температур, при различных заполнениях поверхности составляют 3–14 кДж/моль. С поправкой на заниженные значения теплот химической

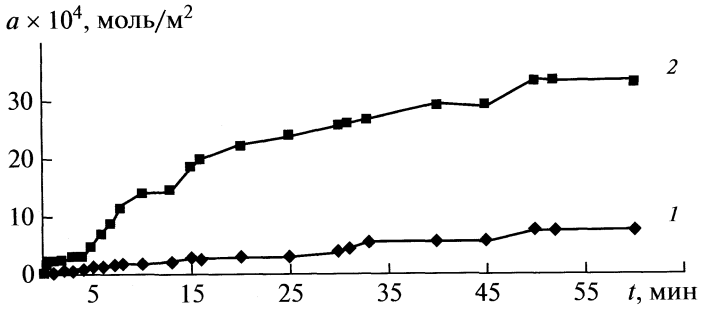


Рис. 3. Кинетические изотермы адсорбции CO на InP (*1*) и твердом растворе $(InP)_{0.95}(CdS)_{0.05}$ (*2*) при 323 K и $p_н$ = = 6.07 Па.

адсорбции на алмазоподобных полупроводниках [9], величины q_a, как и E_a отвечают химическому адсорбционному взаимодействию в рассматриваемых системах адсорбент–адсорбат.

Результаты адсорбционных исследований с учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов [10] и электронного строения молекул адсорбатов [9] позволяют утверждать, что адсорбция CO, CO_2, NH_3, как и в [9], протекает в основном по донорно-акцепторному механизму с преимущественным участием в качестве акцепторов электронных пар поверхностных атомов A (A (пов)) со свободными *d*- и *p*-орбиталями и в качестве доноров – молекул адсорбатов:

$$CO(г) + A(пов.) \longrightarrow CO^{+\delta} - A^{-\delta}(адс.)$$

$$CO_2(г) + A(пов.) \longrightarrow CO_2^{+\delta} - A^{-\delta}(адс.)$$

(происходит затягивание электронов через кислород на свободную орбиталь поверхностного атома);

$$NH_3(г) + A(пов.) \longrightarrow NH_3^{+\delta} - A^{-\delta}(адс.).$$

Вследствие различной координационной ненасыщенности поверхностных атомов (наиболее выраженной в многокомпонентных системах) возможно образование нескольких донорно-акцепторных связей, отличающихся степенью делокализации электронов и прочностью. Это согласуется с наличием на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования исследуемых адсорбентов нескольких пиков [11]. При этом не исключено взаимодействие обозначенных газов, наряду с координационно-ненасыщенными атомами металлов A (кислотными центрами Льюиса), с атомами B с образованием связей $Г^{-\delta} - B^{+\delta}$ и с поверхностными гидроксильными группами (кислотными центрами Бренстеда) с образованием водородных связей (при относительно больших степенях заполнения). В частности, на примере аммиака такие взаимодействия можно представить схемами:

$$NH_3(г) + B(пов.) \longrightarrow NH_3^{+\delta} - B^{-\delta}(адс.),$$

$$NH_3(г) + -OH(пов.) \longrightarrow OH\cdots NH_3(адс.).$$

Как показали ИК-спектроскопические исследования (см. [9], рис. 4), адсорбированный CO_2 образует несколько структур. Среди них относительно прочными являются линейная структура без свободного вращения молекул на поверхности (см. выше) и линейная карбоксилатная структура, образование которой можно представить следующей схемой:

$$CO_2(г) + A(пов.) + e \longrightarrow \begin{array}{c} {}^{-}O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O \\ | \\ \text{/////} \end{array} (адс.).$$

(происходит затягивание электронов молекулой CO_2 через углерод). Эти структуры могут сосуществовать при одних и тех же температурных условиях с преобладанием той или другой в зависимости от природы и состояния поверхности адсорбента. По данным [8] при высоких температурах (выше 373–423 K) преобладает второй механизм.

Приведенные соображения о природе активных центров, механизмах адсорбционного взаимодействия подтверждены и дополнены результатами ИК- и КР-спектроскопических исследований.

ИК-спектроскопические исследования

Из рис. 4 следует: ИК-спектры компонентов системы InP, CdS, длительно хранившихся на воздухе, содержат полосы валентных колебаний C–O (1090–1100, 2300–2350 см$^{-1}$), валентных и деформационных колебаний C–H (2950 см$^{-1}$), полосы OH-групп и воды (1830–1870 см$^{-1}$; 3300 см$^{-1}$), что согласуется с ранее полученными данными по состоянию поверхности других алмазоподобных полупроводников [8, 9].

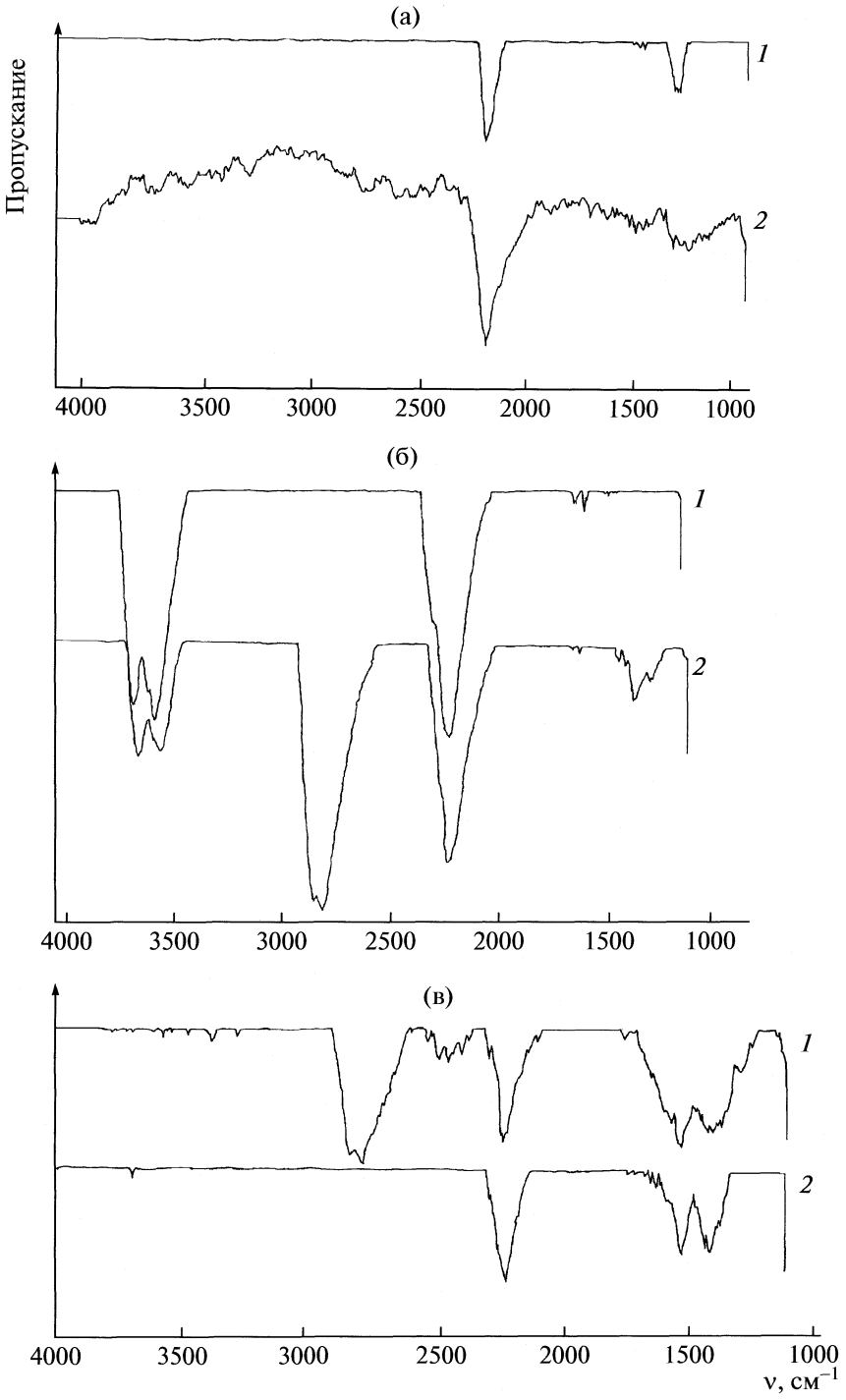


Рис. 4. ИК-спектры поверхности InP (*1*) и CdS (*2*), экспонированных на воздухе (а), в атмосфере CO_2 (б) и NH_3 (в).

После адсорбции CO_2 в ИК-спектрах появляются полосы поглощения с частотами 1632, 1385 и 1265 см$^{-1}$. Последняя может быть отнесена к деформационным колебаниям молекулярно-адсорбированного диоксида углерода. Полосы 1632 и 1385 см$^{-1}$ отвечают антисимметричному и симметричному валентным колебаниям линейной карбоксилатной структуры, при образовании которой молекула CO_2 выступает акцептором электронной пары по отношению к активному центру. Значительное возмущение поверхностных гидроксильных групп в области 3500–4000 см$^{-1}$ свидетельствует о взаимодействии с ними молекул адсорбата.

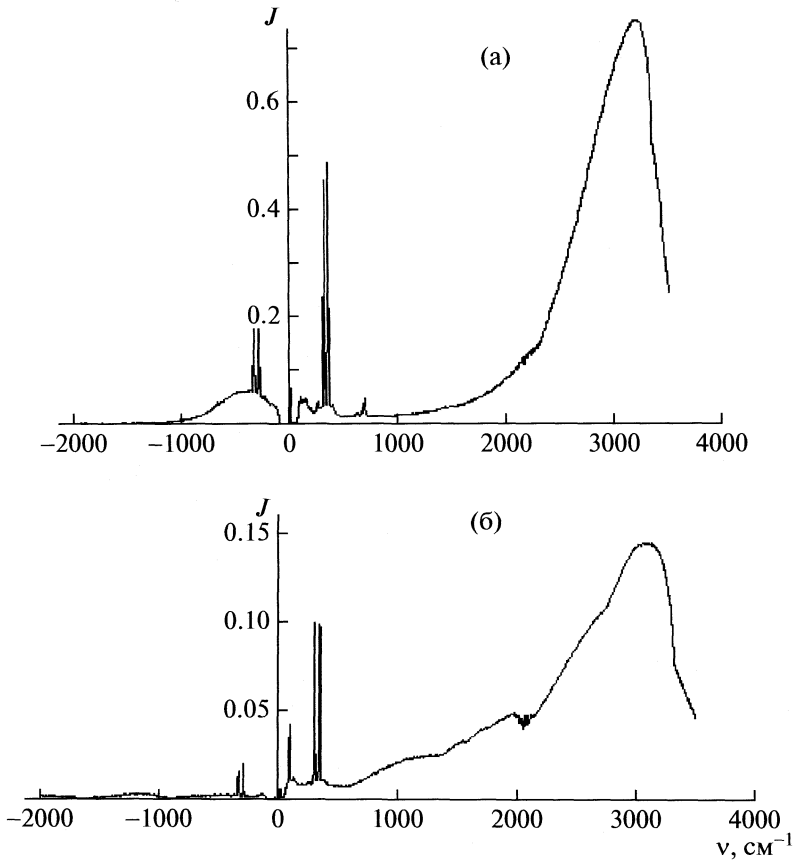


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния InP, экспонированного на воздухе (а) и в атмосфере NH_3 (б).

Обращают также на себя внимание полосы 2345, 2370 см$^{-1}$, которые логично отнести к газообразному CO_2 и линейной структуре адсорбированного CO_2 без свободного вращения молекул на поверхности адсорбента, и интенсивная полоса в области 2850–2900 см$^{-1}$, обусловленная, скорее всего, связью C–C [8, 9].

При адсорбции аммиака в ИК-спектрах появляются полосы поглощения газообразного аммиака (3336, 1626, 1300 см$^{-1}$) и двух его адсорбционных форм (1620–1650 и 1400–1450 см$^{-1}$). За полосы в области 1400–1450 см$^{-1}$ отвечают антисимметричные деформационные колебания ионов аммония, образующихся в результате взаимодействия аммиака с поверхностными группами OH^- и остаточными молекулами H_2O [8, 9]. Полосы 3425, 3330, 1632 см$^{-1}$ могут быть отнесены к молекулярно адсорбированному аммиаку с образованием водородной связи; полоса 1578 см$^{-1}$ – к координационно-связанному аммиаку с электроно-акцепторными центрами поверхности (поверхностными атомами).

КР-спектроскопические исследования

Типичные результаты исследований адсорбции методом спектроскопии комбинационного рассеяния представлены на рис. 5–7. Согласно КР-спектрам, при экспонировании адсорбентов в атмосфере аммиака имеет место тушение люминесценции, проявляющееся в уменьшении интенсивности пиков в области характеристических частот, уменьшении интенсивности и изменении формы пика в области частот 2500—3500 см$^{-1}$. Роль адсорбированного аммиака подтверждает также наличие пиков в областях 1400–1450 и ~3300 см$^{-1}$, обусловленных антисимметричными деформационными колебаниями ионов аммония.

По заключению авторов [12], адсорбция газа-донора приводит к тушению люминесценции, а адсорбция газа-акцептора – к ее возгоранию. Соответственно отмеченный факт гашения люминесценции при адсорбции аммиака свидетельствует о преимущественно донорном проявлении молекул аммиака в образующихся адсорбционных связях.

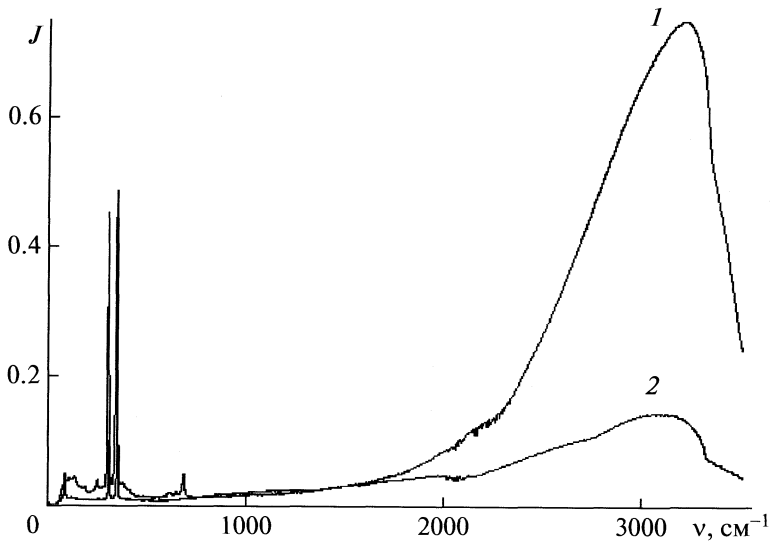


Рис. 6. Сравнительные спектры комбинационного рассеяния InP, экспонированного на воздухе (*1*) и в атмосфере NH_3 (*2*).

Особого внимания заслуживает высокая излучательная способность твердых растворов системы InP-CdS: экспонирование в атмосфере аммиака сопровождается наиболее значительным тушением люминесценции. При этом отмечается увеличение в КР-спектрах интенсивности максимума в области 800–1500 $см^{-1}$ (ему соответствует энергия 0.1–0.18 эВ). Очевидно, донорное действие молекул NH_3 активизирует примесные уровни ($\Delta E_{прим} = 0.1–0.18$ эВ) в запрещенной зоне.

По сравнению с аммиаком, электронодонорные свойства CO недостаточны для обеспечения стабильности комплексов с атомами металлов. Учитывая практическое отсутствие влияния адсорбции CO на соотношение максимумов люминесценции, а также слабые донорно-акцепторные свойства атомов Cd, по сравнению с атомами In, можно предположить, что либо атомы Cd фактически не участвуют как активные центры в адсорбции CO, либо адсорбция CO на атомах Cd по донорно-акцепторному механизму сопровождается значительным вкладом дативного взаимодействия и потому не вызывает ни тушения, ни возгорания люминесценции [12].

Таким образом, результаты ИК- и КР-спектроскопических исследований подтвердили предложенные механизмы адсорбции газов (CO, CO_2, NH_3).

Зависимость свойств компонентов системы InP–CdS от состава

При сопоставлении кислотно-основных, адсорбционных и оптических свойств твердых растворов и бинарных компонентов системы InP–CdS установлены сходство и различие в их поведении. О сходстве свидетельствуют аналогичный вид опытных зависимостей (кислотно-основных, адсорбционных характеристик, ИК- и КР-спектров), порядок величин $pH_{изо}$, адсорбции, теплоты и энергии активации адсорбции, сохранение механизмов и основных закономерностей, соответственно одинаковая природа активных центров изученных явлений. *На различие* и, тем самым, специфические особенности твердых растворов указывают энергетически более выгодное протекание на них адсорбции (понижение температуры начала химической адсорбции, уменьшение энергии активации), наличие экстремумов, наиболее заметно проявившихся на диаграммах "кислотно-основная характеристика – состав", "адсорбционная характеристика – состав" (рис. 8).

Согласно таким диаграммам, максимумам адсорбционной активности отвечают минимумы $pH_{изо}$ и энергий активации, максимумы концентрации кислотных центров, теплот адсорбции, приходящиеся на твердые растворы.

Использование диаграмм "кислотно-основная характеристика – состав" позволило предсказать, а диаграмм "адсорбционная характеристика – состав" – найти наиболее активный (по отношению к CO) компонент системы – твердый раствор состава $(InP)_{0.95}(CdS)_{0.05}$, на основе которого создан сенсор-датчик на микропримеси CO, прошедший лабораторные испытания. Наличие корреляций между зависимостями "кислотно-основная характеристика – состав" и "адсорбционная характеристика – состав" позволяет сделать вывод о возможности оценки чувствительности поверхности адсорбента-полупро-

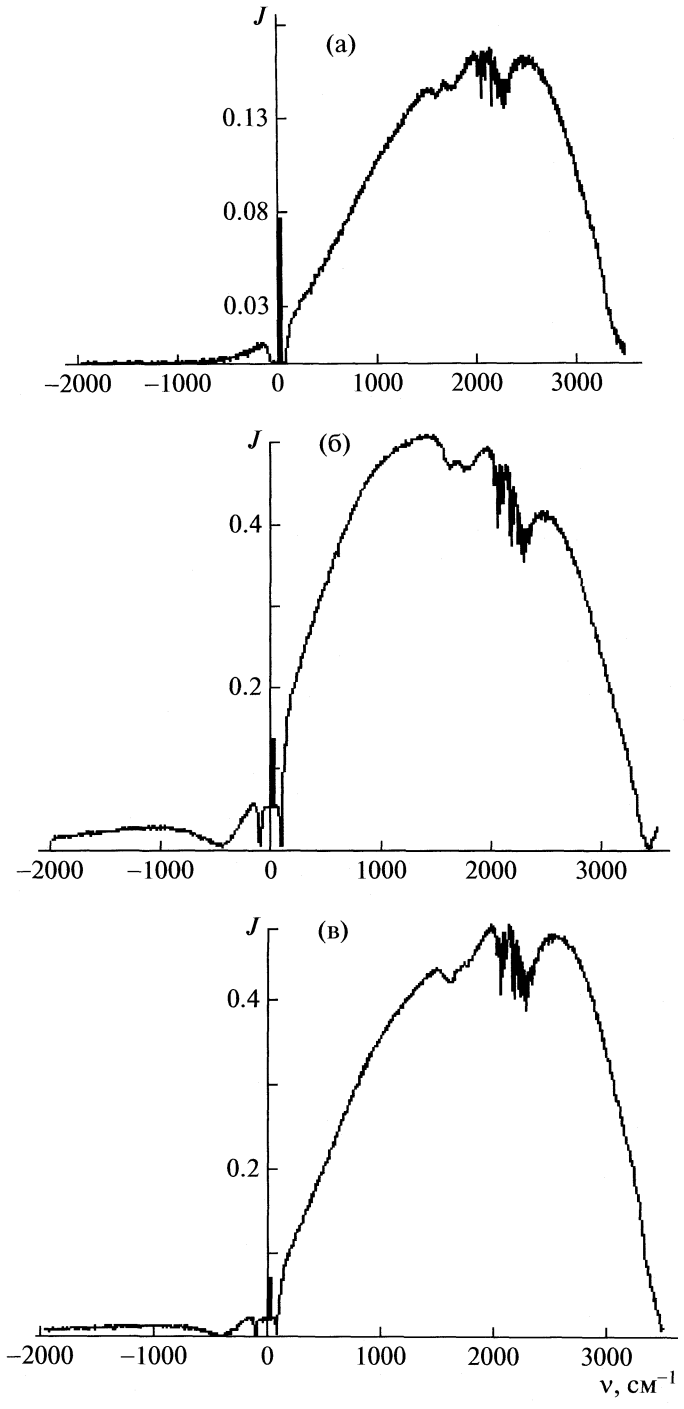


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния твердого раствора $(InP)_{0.95}(CdS)_{0.05}$, экспонированного на воздухе (а), в атмосфере NH_3 (б) и CO (в).

водника по отношению к выбранному газу уже на этапе исследования кислотно-основных свойств и целесообразности его использования в сенсорах-датчиках.

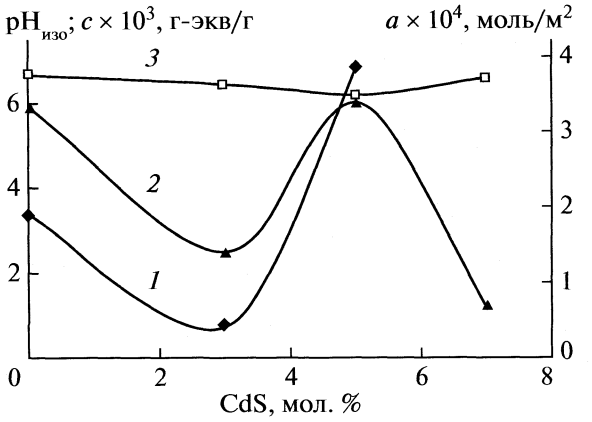


Рис. 8. Зависимости величин адсорбции CO (*1*), концентрации кислотных центров (*2*) и значений pH изоэлектрического состояния поверхности (*3*) от состава системы InP–CdS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
2. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
3. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
4. Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение / Под ред. В.А. Касьяна, П.И. Кетруша, Ю.А. Никольского, Ф.И. Пасечника. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
5. *Тимошенко О.Т.* Новая многокомпонентная полупроводниковая система. Ее поверхностные физико-химические свойства. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006. 23 с.
6. *Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.* Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. 419 с.
7. *Рогинский С.З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
8. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
9. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
10. *Кировская И.А., Тимошенко О.Т.* // ДАН ВШ РФ, 2006. № 1(6). С. 69.
11. *Кировская И.А., Земцов А.Е., Тимошенко О.Т. и др.* // Матер. Всерос. науч.-техн. конф. "Россия молодая: передовые технологии – в промышленность". Кн. 2. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2008. С. 228–234.
12. *Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А.* Радикально-рекомбинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. 278 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 754–759

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА КАПИЛЛЯРНЫХ МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК НА ИХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2010 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, Е. Н. Викторова, А. А. Курганов

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

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.04.2009 г.

Монолитные капиллярные колонки приготовлены на основе полимера дивинилбензола и капилляров различного диаметра в диапазоне от 0.01 до 0.53 мм. Разделяющие свойства колонок изучены на примере разделения тестовой смеси легких углеводородов. Для каждой колонки определены проницаемость и значение параметра C уравнения Ван-Деемтера. Большинство колонок показало близкие характеристики: проницаемость в пределах $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ см^2 и параметр C в пределах $(0.7 \pm \pm 0.2) \times 10^{-3}$ с (сорбат *н*-бутан). Установлено, что диаметр капилляра оказывает лишь незначительное влияние на эффективность монолитных капиллярных колонок в отличие от наполненных капиллярных и микроколонок, для которых в литературе отмечено сильное влияние диаметра колонки на ее свойства. Выпадение из общей закономерности самой узкой из полученных монолитных капиллярных колонок (диаметр капилляра 0.01 мм) объяснено эффектом перегрузки колонки.

Современная газовая хроматография (ГХ) преимущественно использует полые капиллярные колонки, которые, как правило, обладают высокой проницаемостью и поэтому могут использоваться при длине до 100 м и более. Несмотря на относительно низкую удельную эффективность таких колонок (~5000 т.т. на метр длины), благодаря большой протяженности, они позволяют легко достичь очень высоких суммарных величин эффективности в 500000 т.т. и более. Однако даже столь высокоэффективные колонки оказываются не в состоянии полностью разделить многие, представляющие практический интерес смеси, такие как нефтепродукты, эфирные и растительные масла и т.д. Поэтому в последнее время все более широкое применение получает двухколоночная газовая хроматография (ГХ–ГХ) [1]. Причем на смену традиционной методике "вырезания" отдельных пиков (или даже их частей) пришли новые разработки, позволяющие полностью перенести все компоненты первой хроматограммы на вторую колонку для последующего разделения.

Техническая реализация этого процесса различна у разных производителей хроматографического оборудования. Так, фирма Agilent (США) [2] предлагает устройство с модуляцией по давлению и соответствующим накопителем, а фирма Leco (США) [3] метод холодного фокусирования пробы. Несмотря на различие в принципах переноса пробы из первой колонки во вторую, общим для современных методов ГХ–ГХ является то, что разделение на второй колонке проводится очень быстро, обычно за время меньшее одной минуты. Столь высокая скорость разделения ставит определенные требования к колонкам, используемым во втором измерении. Они не могут быть слишком длинными, так как иначе время анализа будет слишком продолжительным. Поэтому длина капиллярных колонок, используемых во втором измерении, обычно не превышает 5 м. Однако при такой длине разделяющая способность колонок будет не слишком высокой и, чтобы ее увеличить, приходится уменьшать диаметр колонок.

Взаимосвязь диаметра капиллярной колонки и ее эффективности прекрасно известна в ГХ и, в соответствии с известным уравнением Голея [4], высота теоретической тарелки для полой капиллярной колонки в минимуме кривой Ван-Деемтера примерно равна ее диаметру [5]. Таким образом, уменьшение диаметра капиллярной колонки от 0.53 мм до 0.05 мм должно приводить к повышению удельной эффективности колонки на порядок. Однако использование полых капиллярных колонок такого диаметра создает ряд проблем. Во-первых, такие колонки обладают очень низкой нагрузочной емкостью: при прочих равных условиях нагрузочная емкость уменьшается пропорционально квадрату диаметра колонки. Малая нагрузочная емкость требует, чтобы на колонку подавалось очень небольшое количество пробы, что создает проблемы при регистрации разделенных компонентов, даже с помощью современных высокочувствительных детекторов.

Нагрузочную емкость колонки можно повысить, заменив полую капиллярную на колонку

наполненную сорбентом. Эффективность наполненных колонок, согласно теории, зависит уже не от диаметра колонки, а от диаметра частиц сорбента, которым она заполнена [5]. Однако экспериментальные данные [6] свидетельствуют в пользу того, что диаметр колонки все же оказывает влияние на эффективность и в случае наполненных колонок. Можно отметить две основные причины, приводящие к отклонению от теоретической модели. Первая причина, это так называемый пристеночный эффект. Он связан с тем, что слой сорбента вблизи стенок колонки всегда имеет более рыхлую структуру, чем в основной массе заполненного слоя. Влияние этого эффекта меньше для колонок большого диаметра, но может быть значительным у капиллярных наполненных колонок. Второй фактор связан с качеством заполнения колонок сорбентом. Этот параметр трудно поддается теоретической оценке и в большей степени связан с экспериментальным мастерством исследователя. Общая закономерность здесь такова, что лучшее заполнение обычно удается для колонок стандартного для аналитической ВЭЖХ размера (диаметр 4–8 мм), тогда как переход к большим диаметрам и/или к капиллярным колонкам требует значительно больших усилий для получения колонок высокого качества.

Эта проблема в известной степени устраняется у монолитных колонок, поскольку в этом типе колонок качество заполнения фактически определяется структурой монолита, которая, в свою очередь, задается условиями его синтеза. Параметры синтеза значительно проще контролировать, чем условия заполнения колонки сорбентом, что позволяет ожидать лучшей воспроизводимости в свойствах получаемых колонок. Кроме того, в литературе [7] имеются сообщения о том, что слой монолита, химически связанный со стенками кварцевого капилляра, имеет даже более плотную структуру, чем основная масса монолита. Это указывает на то, что, возможно, пристеночный эффект у монолитных колонок отсутствует или, по крайней мере, сильно ослаблен. В то же время сравнение опубликованных данных по исследованию эффективности стандартных аналитических и капиллярных монолитных колонок показывает, что влияние диаметра монолитных колонок на эффективность все же присутствует. Так, авторы [8] обнаружили, что капиллярные монолитные колонки (диаметр 0.53 или 0.2 мм) оказываются более эффективными, чем аналогичные колонки диаметром 1 или 3 мм при градиентном разделении белков и олигонуклеотидов. В то же время, как одно из преимуществ стандартных аналитических монолитных колонок в ВЭЖХ был отмечен очень пологий вид кривой Ван-Деемтера в области высоких скоростей потока [9]. Это позволяет работать на этих колонках при больших скоростях потока без потери эффективности и получать быстрые и эффективные разделения. Напротив, для того чтобы достичь приемлемой эффективности в ВЭЖХ на монолитных капиллярных колонках приходится использовать очень низкие линейные скорости потока [10]. Это указывает на то, что массообмен в капиллярных монолитных колонках протекает не так быстро, как в колонках стандартного аналитического размера, но причина этого расхождения остается пока невыясненной.

Цель работы – изучение влияния диаметра монолитной капиллярной колонки на ее эффективность в условиях газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка кварцевого капилляра. Все монолитные колонки получены на основе кварцевых капилляров с внутренним диаметром от 10 до 100 мкм и внешним диаметром 350 мк. Перед синтезом монолита проводили предварительную обработку капилляра. Внутреннюю поверхность капилляра регидроксилировали с помощью 1% плавиковой кислоты, затем промывали деионизированной водой и ацетоном, после чего силанизировали. Для модификации (силанизации) использовали 3-(триметоксисилил)пропилметакрилат, способный обеспечить ковалентное связывание монолита с поверхностью капилляра. Капилляр заполняли 30 мас. % раствором 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата в ацетоне и выдерживали раствор внутри капилляра в течение суток. После этого капилляр вновь промывали ацетоном и сушили в токе гелия. Силанизированный капилляр использовали затем для синтеза монолитного сорбента.

Синтез монолитов. Полимеризационную смесь готовили растворением инициатора в смеси мономера и порообразователя. В качестве мономеров использовался: дивинилбензол (ДВБ), порообразователь представлял собой смесь додеканола-1 и толуола в соотношении 27:4 по объему. В качестве инициатора радикальной реакции использовался 2,2'-азодиизобутиронитрил (АИБН), 1 мас. % от количества мономеров (смеси мономеров). Для проведения полимеризации кварцевый силанизированный капилляр под вакуумом заполняли полимеризационным раствором, концы капилляра запаивали, и колонка помещалась в водяной термостат. Температура полимеризации 75°С, время полимеризации 1 ч. По окончании полимеризации колонку промывали метанолом для удаления из колонки остатков полимеризационной смеси и частиц полимера, не связанных химически с основной структурой монолита.

Приборы и средства измерений. Все хроматографические эксперименты проводили на хроматографе ЛХМ-8Д, модернизированном для работы при повышенном давлении. Пробу вводили с по-

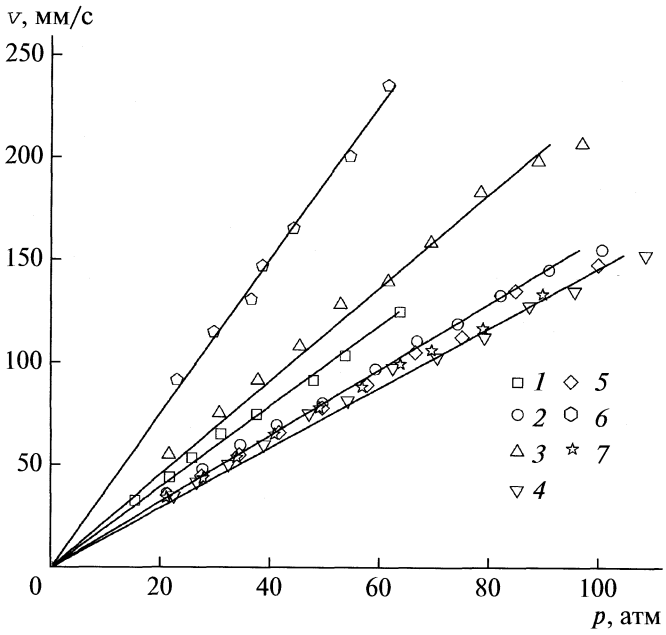


Рис. 1. Зависимости средней линейной скорости потока подвижной фазы (v) от давления газа-носителя на входе в колонку (p). Диаметр колонок: 0.53 (*1*), 0.32 (*2*), 0.25 (*3*), 0.10 (*4*), 0.05 (*5*), 0.025 (*6*), 0.010 мм (*7*).

мощью крана-дозатора фирмы Valco (США), снабженного петлей объемом 2 мкл. Температура колонки во всех экспериментах была 80°С, в качестве детектора использовался ПИД, входивший в комплект ЛХМ-8Д.

Сбор данных с детектора производился с помощью программного обеспечения "EcoChrom" фирмы ООО Бойсофт (Россия).

Характеристики полученных монолитных колонок (в скобках приведено стандартное отклонение в последней значащей цифре)

d, мм	l, мм	$B \times 10^9$, см^2	$C \times 10^3$, с	
			изо-Бутан	*н*-Бутан
0.530	477	2.9 (2)	2.4 (1)	1.9 (2)
0.320	467	2.3 (1)	1.3 (1)	0.8 (1)
0.250	477	3.3 (2)	1.6 (2)	0.8 (1)
0.100	475	2.1 (1)	1.4 (1)	0.7 (1)
0.05	475	2.2 (1)	1.6 (1)	0.9 (1)
0.025	469	2.2 (1)	1.9 (2)	0.7 (1)
0.010	472	5.3 (2)	2.6 (2)	1.2 (2)

Обозначения: d – диаметр колонки, l – длина колонки, B – проницаемость.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все капиллярные колонки приготовлены в идентичных условиях, как это описано в экспериментальной части, и одинаково подготовлены для разделений в ГХ (промыты, высушены и т.д.). Колонки проверены на наличие линейного соотношения между линейной скоростью потока и давлением на входе в колонку (рис. 1). Наличие такого соотношения в ГХ высокого давлении обосновано в [9]. Как видно из рис. 1, это соотношение хорошо выполняется для всех приготовленных колонок. Из угла наклона этих зависимостей по уравнению Дарси для сжимаемой подвижной фазы [5] рассчитана проницаемость монолитных колонок (таблица).

Для большинства колонок проницаемость хорошо воспроизводится и находится в пределах $(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-9}$ см^2, что можно интерпретировать как указание на однотипность структуры монолита, но для трех колонок (0.53 мм, 0.010 мм и 0.250 мм) получены заметно более высокие значения проницаемости. Это указывает на то, что при получении капиллярных колонок все же имеются трудно контролируемые факторы, которые могут вызвать отклонения в их свойствах. В то же время надо иметь ввиду, что проницаемость, хотя и является важной эксплуатационной характеристикой колонок, она не представляет собой величину усредненную по длине колонки, а определяется проницаемостью самого труднопроходимого места колонки, даже если оно очень незначительно по размеру (например, забитая фритта в наполненной колонке и т.д.).

Характеристику эффективности хроматографических колонок дает, как известно, зависимость Ван-Деемтера, связывающая высоту эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ) с линейной скоростью потока подвижной фазы $\bar{u}$. Эти зависимости, для колонок различного диаметра, приготовленных в данной работе, приведены на рис. 2, для двух родственных сорбатов *н*-бутана и *изо*-бутана. Выбор этих сорбатов обусловлен тем, что в предыдущих исследованиях мы отметили сильное влияние структуры сорбата на эффективность разделения этих двух близко элюируемых соединений.

Как видно из приведенных зависимостей эти два сорбата действительно позволяют наблюдать определенные различия в свойствах сорбентов (рис. 2). Так, при использовании в качестве сорбата *изо*-бутана, наименьшее значение высоты тарелки 0.10 мм наблюдается для колонки диаметром 0.32 мм, тогда как для остальных колонок (за исключением самой узкой колонки диаметром 0.01 мм) минимальная высота тарелки находится в довольно узком диапазоне 0.13–0.16 мм. Следует также отметить, что оптимальная скорость потока подвижной фазы для всех колонок (кроме

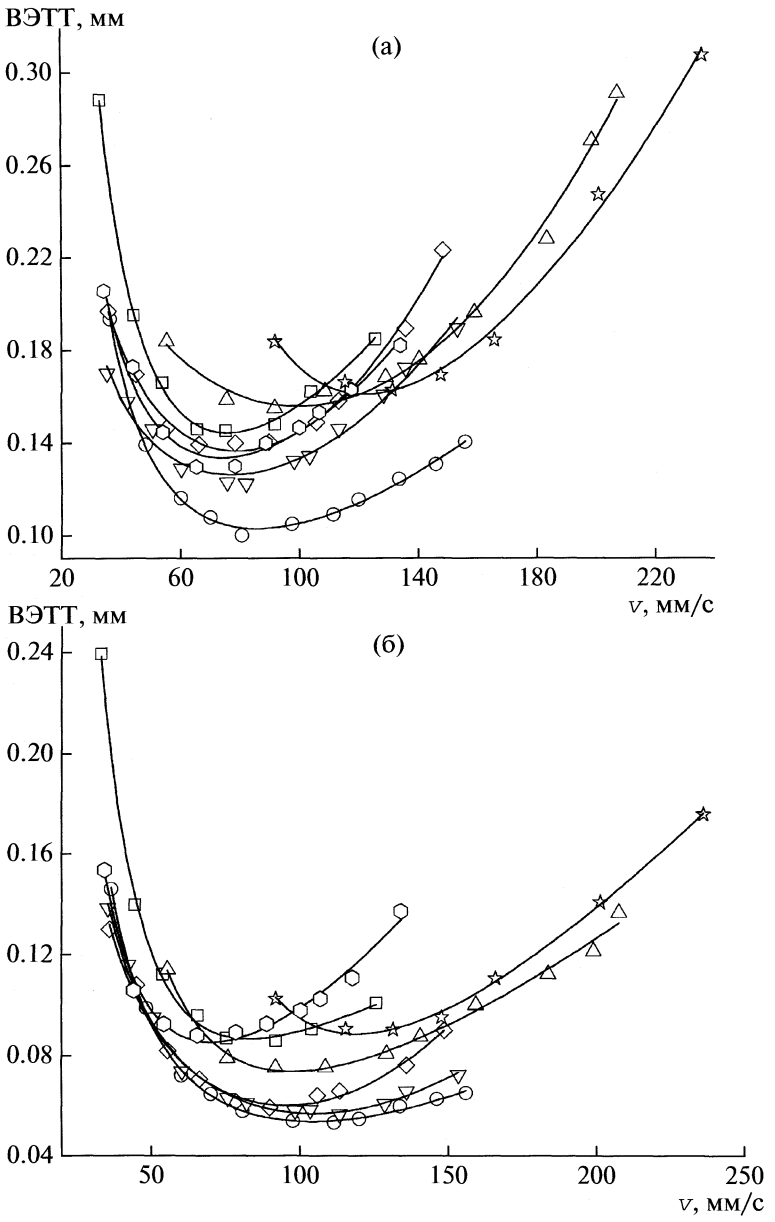


Рис. 2. Зависимости Ван-Деемтера для монолитных капиллярных колонок различного диаметра. Сорбат – *изо*-бутан (а) и *н*-бутан (б), температура колонки 80°С, газ-носитель – азот. Обозначения см. рис. 1.

колонки диаметром 0.01 мм) оказывается примерно одинаковой 80–90 мм/с. Резкое выпадение из общей закономерности, как по высоте тарелки в минимуме, так по оптимальной скорости потока, колонки диаметром 0.01 мм связано, вероятно, с тем, что эта колонка работает в условия перегрузки. Малый размер колонки приводит к тому, что минимальное количество пробы, еще детектируемое ПИД, оказывается для нее все же слишком большим. Это проявляется и в заметном искажении симметричной формы пиков, наблюдавшихся на других колонках (рис. 3).

При использовании в качестве сорбата *н*-бутана ВЭТТ в минимуме для практически всех колонок находятся в пределах 0.05–0.09 мм при оптимальной скорости потока 80–100 мм/с. Причем минимальное значение ВЭТТ ~ 0.05 мм достигается сразу у трех колонок. Как и в случае *изо*-бутана, колонка диаметром 0.01 мм показывает наихудшую эффективность и оптимальная скорость подвижной фазы для нее находится в районе 130 мм/с (рис. 2б), т.е. примерно на 30% выше, чем у остальных колонок. Увеличение оптимальной скорости потока с уменьшением диаметра колонки предсказывается теорией для полых ко-

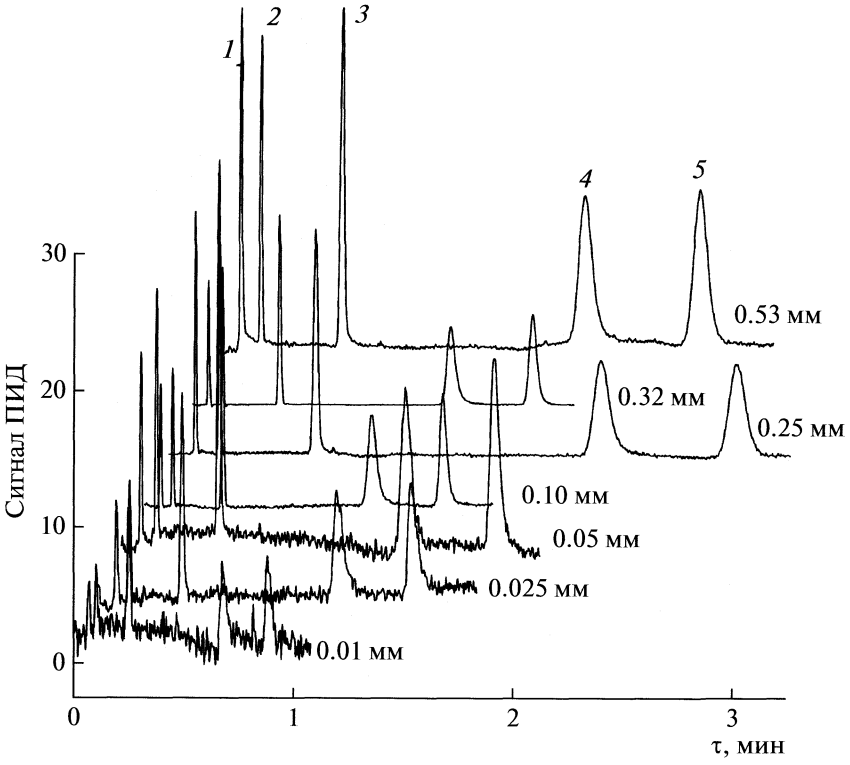


Рис. 3. Хроматограммы разделения стандартной смеси легких углеводородов на монолитных капиллярных колонках различного диаметра. Температура колонки 80°С, газ-носитель – азот, ПИД, сорбаты: *1* – метан, *2* – этан, *3* – пропан, *4* – *изо*-бутан, *5* – *н*-бутан.

лонок [5], но в данном случае мы склонны отнести этот эффект к уже упомянутой перегрузке колонки, поскольку он не наблюдается при других рассмотренных в данной работе колонок. В то же время ВЭТТ всех колонок в минимуме кривой Ван-Деемтера находятся в пределах 0.09–0.05 мм, что позволяет судить об одинаковой эффективности колонок.

Однотипность свойств полученных монолитных капиллярных колонок подтверждают и величины коэффициента *C* уравнения Ван-Деемтера, который как известно отражает влияние массопереноса между подвижной и стационарной фазами на уширение пика [5]. За исключением самого большого (0.53 мм) и самого малого (0.01 мм) капилляров величины параметра *C* для всех колонок находятся в пределах $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ с для *изо*-бутана и $(0.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ с для *н*-бутана. Эти величины примерно на порядок превышают значения параметра *C* найденные у наполненных колонок [6] и свидетельствуют о высокой скорости массопереноса в монолитном слое сорбента.

Высокая скорость массопереноса у монолитных колонок, по сравнению с наполненными колонками, не является неожиданной. Структура монолита сформирована очень мелкими первичными частицами, имеющими размер на уровне 1 мкм и менее, а транспортные поры внутри монолита имеют размер на уровне нескольких микрометров [11]. Такое строение стационарной фазы благоприятствует быстрому переносу сорбата из подвижной фазы в стационарную и обратно.

Сопоставляя полученные результаты, мы можем отметить, что, в отличие от наполненных капиллярных колонок [6], монолитные капиллярные колонки в ГХ оказываются в значительной степени не чувствительны к изменению диаметра колонок. Небольшие отличия в структуре монолита, которые возникают в процессе синтеза, не носят систематического характера и, скорее всего, должны быть отнесены к небольшим неконтролируемым отклонениям в процессе синтеза монолита. Заметные отклонения в эффективности колонок обнаружены только для колонки самого малого диаметра (0.01 мм). Эти отклонения, скорее всего, связаны с малой нагрузочной емкостью колонки и ее изучение должно быть продолжено при использовании более чувствительного детектора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Górecki T.* // FOCUS ON GC × GC: WHERE ARE WE TODAY. Plenary lecture at 3rd CG × CG Symposium. Riva del Garda. Italy. May 29–June 2. 2006.

2. *Agilent Technologies.* Comprehensive GC System Based on Flow Modulation for the 7890A GC. (www.agilent.com).

3. LECO Corporation. GC × GC FID/ECD. Form No. 209–157 (www.leco.com)

4. *Golay M.J.* // Gas Chromatography (Amsterdam Symposium 1958, D.H. Desty Editor) Butterworth, London, 1958. P. 1–16.

5. *Ettre L., Hinshaw J.V., Rjhrschneider L.* // Grundbegrife und Gleichungen der Gaschromatographie. Huetig. Heidelberg.1995. ISBN 3-7785-2418-6.

6. *Березкин В.Г., Школина Л.А., Липавский В.Н., Сердан А.А.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 10. С. 1875.

7. *Petro M., Svec F., Frechet J.* // J. Chromatogr. A. 1996. V. 752. P. 59.

8. *Trojer L., Lubbad S.H., Bisjak C.P. et al.* // Ibid. 2007. V. 1146. P. 216.

9. *Kele M., Guiochon G.* // Ibid. 2002. V. 960. P. 19.

10. *Ishizuka N., Kobayashi H., Minakuchi H. et al.* // Ibid. 2002. V. 960. P. 85.

11. *Svec F., Tennikova T.B., Deyl Z.* // Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications (Journal of Chromatography Library). Elsevier Science, 2003.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 760–766

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.5+544.723.2+544.353.2

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2010 г. Б. Р. Сайфутдинов, С. В. Курбатова, Н. С. Емельянова

Самарский государственный университет
E-mail: sayf_br@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2009 г.

Изучена термодинамика сорбции некоторых 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на октадецилсиликагеле из водно-ацетонитрильных растворов различного состава. Рассчитаны термодинамические характеристики исследованных хроматографических систем. Проанализированы зависимости стандартного молярного изменения энтальпии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой и энтропийного члена зависимости $\ln k - 1/T$ от содержания органического компонента в элюенте для изученных соединений. Показано влияние строения молекул сорбатов на термодинамические характеристики квазихимических реакций их сорбции и сольватации. Установлено наличие компенсационных закономерностей в процессах сорбции и сольватации исследованных гетероциклических соединений.

Исследование влияния температуры на удерживание в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) наряду с чисто аналитическими приложениями представляет несомненный физико-химический интерес [1]. Так, изучение температурной зависимости величин хроматографического удерживания позволяет вычислить энтальпийные и энтропийные факторы сорбции, а также оценить их вклад в общее удерживание и механизм сорбции в жидкостной хроматографии [2, 3]. Однако, вероятно, вследствие сложности экспериментального определения термодинамических характеристик сорбции в ВЭЖХ практически отсутствуют публикации, посвященные изучению термодинамики сорбции в широком интервале составов элюента [4]. Между тем, проведение хроматографического эксперимента при одновременном варьировании состава подвижной фазы и температуры колонки позволяет, применяя вытеснительную квазихимическую модель удерживания [5], рассчитать термодинамические характеристики непосредственно процессов сорбции и сольватации молекул сорбатов в колонке, а не эффективные термодинамические параметры удерживания. Полученные таким образом значения стандартных молярных энтальпий и энтропий квазихимических реакций сорбции и сольватации молекул новых органических соединений, на наш взгляд, могут служить в качестве оценок соответствующих статических величин при полуэмпирическом моделировании сорбционных процессов, а также в феноменологической теории растворов.

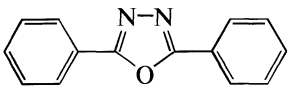
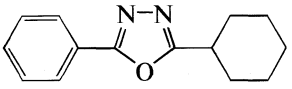
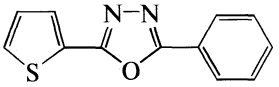
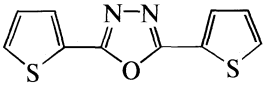
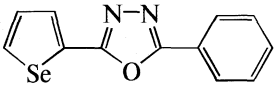
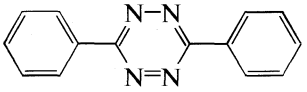
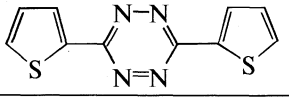
В рамках проводимых нами исследований по изучению сорбции ароматических гетероциклов в обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ [6, 7] в данной работе изучена термодинамика сорбции некоторых производных 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина из водно-ацетонитрильных элюентов различного состава на модифицированном C_{18}-кремнеземе. Целью работы также явилась количественная оценка термодинамических характеристик квазихимических реакций сорбции и сольватации исследованных соединений в ОФ ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбатов в настоящей работе выбраны производные 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4,5-тетразина (табл. 1), образцы которых синтезированы ведущим научным сотрудником кафедры органической химии Самарского государственного технического университета А.В. Юдашкиным. Структура исследованных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР ^{1}H- и ЯМР ^{13}C-спектроскопии [8].

Эксперимент выполнен на жидкостном хроматографе "Цвет-Яуза" с УФ-спектрофотометрическим детектором "Яуза-4Ф" (НПО "Химавтоматика", г. Москва) и плунжерным насосом для ВЭЖХ "Стайер" (ЗАО "НПКФ Аквилон", г. Москва). Детектирование 1,3,4-оксадиазолов проводили при длине волны 254 нм, 1,2,4,5-тетразинов – при длине волны 280 нм. Сорбентом служил коммерческий модифицированный кремнезем – Диасфер-110-C_{18} (ЗАО "БиоХимМак СТ", г. Москва); размер частиц 5 мкм. Размеры хроматографической колонки

Таблица 1. Значения стандартной молярной энергии сорбции Гиббса исследованных гетероциклов при различных составах элюента

№	Структурная формула	$-\Delta G^\circ_{298}$, кДж/моль				
		0.186 мол. доли	0.253 мол. доли	0.340 мол. доли	0.444 мол. доли	0.578 мол. доли
1		10.69	8.340	6.576	5.403	3.964
2		11.99	9.221	7.506	6.189	4.803
3		10.32	7.945	6.218	5.095	3.683
4		9.970	7.912	5.623	5.061	3.208
5		9.943	7.714	6.019	5.007	3.488
6		14.70	11.11	8.983	7.220	5.661
7		14.55	10.05	8.186	7.306	4.855

4.0 × 150 мм. Температуру колонки T варьировали в интервале от 296.0 до 346.0 K с шагом 10.0 K. Объем подвижной фазы в колонке принимали равным объему удерживания нитрита натрия. В качестве элюентов применяли смесь ацетонитрил–вода с содержанием ацетонитрила от 40 до 80% (по объему). Концентрацию органического модификатора в элюенте выражали в виде мольной доли x_m. Для приготовления подвижных фаз использовали тридистилированную воду и ацетонитрил марки "HPLC-gradient grade" ("Panreac", Испания); дегазирование осуществляли воздействием на приготовленные водно-ацетонитрильные смеси ультразвука с помощью установки марки "УЗДН–2Т". Элюирование проводили в изократическом режиме; объемный расход элюента составлял 500 мкл/мин. Растворы сорбатов (концентрации 10^{-4} моль/л) готовили растворением индивидуальных образцов в соответствующей подвижной фазе; объем вводимой пробы составлял 10 мкл.

Регистрацию хроматограмм и их обработку выполняли с помощью программы хроматографического анализа "Z-Лаб" (ЗАО "НТФ Бинар"). Удерживание изученных гетероциклов характеризовали величиной фактора удерживания k [9].

Расчет термодинамических характеристик сорбции молекул исследованных гетероциклических соединений проводили по известным формулам [3]:

$$\ln k = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R + \ln\Phi = \\ = -\Delta H^\circ/RT + A, \qquad (1)$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ,$$

где ΔH°, ΔS° – стандартные молярные изменения энтальпии и энтропии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой, кДж/моль и Дж/(моль K) соответственно; Ф – фазовое отношение колонки; A – энтропийный член; ΔG°_{298} – стандартная молярная энергия сорбции Гиббса, кДж/моль.

Для количественной оценки вкладов процессов сорбции и сольватации в удерживание сорбатов нами рассчитаны термодинамические характеристики квазихимических реакций сорбции и сольватации их молекул по следующим уравнениям:

$$\ln K_S = -\Delta H^\circ_s/RT + \Delta S^\circ_s/R,$$

$$\ln K_{SM} = -\Delta H^\circ_{solv}/RT + \Delta S^\circ_{solv}/R,$$

$$\Delta G^\circ_{s,298} = \Delta H^\circ_s - T\Delta S^\circ_s,$$

где K_S, K_{SM} – константы равновесия квазихимических реакций сорбции и сольватации молекул сорбата в хроматографической колонке; ΔH°_s,

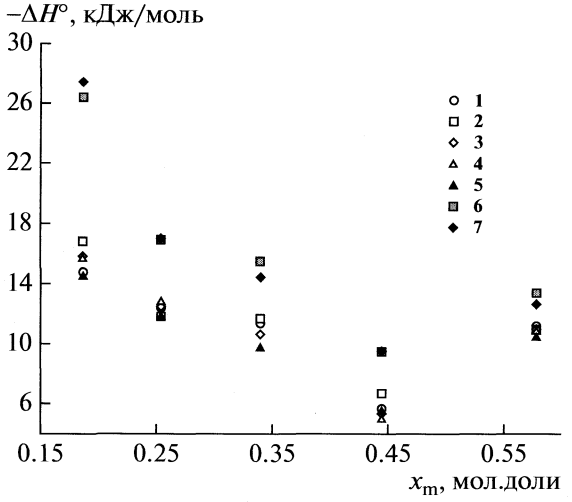


Рис. 1. Стандартные молярные изменения энтальпии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой изученных соединений при различной мольной доле ацетонитрила в подвижной фазе. Обозначения см. текст.

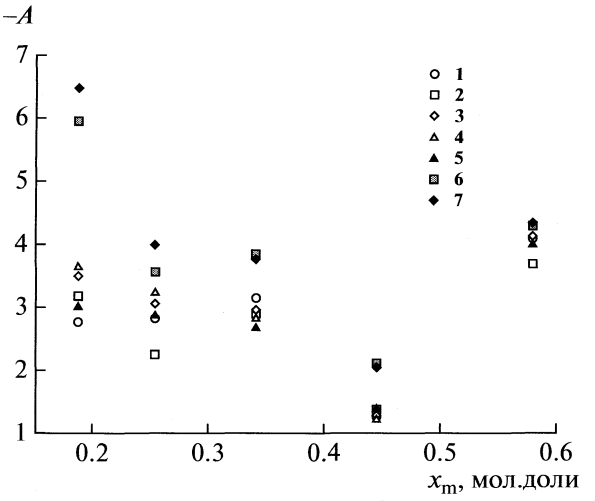


Рис. 2. Энтропийный член зависимости (1) для исследованных гетероциклов при разной мольной доле ацетонитрила в элюенте. Обозначения см. текст.

ΔS_s° – стандартные молярные энтальпия и энтропия квазихимической реакции сорбции молекулы сорбата, кДж/моль и Дж/(моль K) соответственно; ΔH_{solv}°, ΔS_{solv}° – стандартные молярные энтальпия и энтропия квазихимической реакции сольватации молекулы сорбата, кДж/моль и Дж/(моль K) соответственно; $\Delta G_{s,298}^\circ$ – стандартная молярная энергия Гиббса квазихимической реакции сорбции, кДж/моль. Расчет величин K_S и K_{SM} при различных температурах колонки осуществляли по уравнению Ланина–Никитина [5]; методика расчета указанных констант равновесия описана в работе [7]. Полученные данные представлены в табл. 1–3.

Описание методики расчета дипольного момента (μ, D), поляризуемости (α, Å^3) и ван-дерваальсового объема (V, Å^3) молекул исследованных гетероциклов приводится в работе [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В жидкостной хроматографии, как известно, сорбция сопровождается совокупностью процессов в объемном растворе и поверхностном слое. В связи с этим термодинамические параметры, определяемые из температурной зависимости логарифма фактора удерживания, являются в отличие от газохроматографических термодинамических параметров эффективными характеристиками хроматографической системы в целом, которые в случае ОФ ВЭЖХ отражают изменение соответствующих термодинамических функций как в результате взаимодействий в поверхностном слое типа сорбат–сорбент, органический модификатор–сорбент, так и сольватационных и ассоциационных взаимодействий в объемном растворе – сорбат–органический модификатор, сорбат–вода, органический модификатор–вода.

Данные, представленные на рис. 1, 2, отражают действие множества факторов, связанных со структурой и свойствами всех компонентов хроматографической системы. Зависимости стандартного молярного изменения энтальпии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой (ΔH°) и энтропийного члена зависимости $\ln k - 1/T\,(A)$ имеют, как видно из указанных рисунков, сложный характер. Уменьшение абсолютной величины ΔH° для всех сорбатов в интервале концентрации ацетонитрила в элюенте от $x_m = 0.186$ до $x_m = 0.444$ обусловлено, вероятно, возрастанием сольватации молекул гетероциклов по мере увеличения концентрации органического модификатора в объемном растворе [10], а также в силу конкурентного характера сорбции из растворов увеличением энергетических затрат на вытеснение молекул ацетонитрила из поверхностного слоя в объемный раствор при закономерном возрастании концентрации модификатора в поверхностном слое [11], вызванным увеличением его концентрации в элюенте. Дальнейшее увеличение $-\Delta H^\circ$ при переходе от состава элюента с $x_m = 0.444$ к составу с $x_m = 0.578$, по-видимому, можно объяснить изменением механизма сорбции.

Так, в литературе [9] есть данные о модифицировании поверхности сорбента молекулами органического компонента подвижной фазы при его высоких содержаниях. Можно предположить, что сорбция в таком случае не приводит к вытесне-

Таблица 2. Термодинамические характеристики квазихимической реакции сорбции молекул изученных гетероциклических соединений

Вещество	Сорбат	$-\Delta H_s^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_s^\circ$, Дж/(моль K)	$-\Delta G_{s,298}^\circ$, кДж/моль
1	2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол	9.689	1.039	9.999
2	2-Фенил-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол	9.748	3.573	10.81
3	2-(Тиенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	9.249	1.529	9.705
4	2,5-Ди(тиенил-2)-1,3,4-оксадиазол	8.763	2.302	9.449
5	2-(Селенофенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	8.800	2.493	9.543
6	3,6-Дифенил-1,2,4,5-тетразин	12.00	−1.504	11.55
7	3,6-Ди(тиенил-2)-1,2,4,5-тетразин	11.34	−0.810	11.10

нию молекул модификатора в объемный раствор и, как следствие, отсутствуют дополнительные энергетические затраты, связанные с преодолением взаимодействия органический модификатор–сорбент. Таким образом, большее абсолютное значение ΔH° при $x_m = 0.578$, на наш взгляд, является следствием сорбции гетероциклов на модифицированной молекулами ацетонитрила поверхности сорбента.

Анализ зависимости энтропийного члена A от мольной доли ацетонитрила в объемном растворе (рис. 2) приводит к аналогичным выводам. Увеличение абсолютной величины энтропийного члена при увеличении x_m от 0.444 до 0.578 является дополнительным аргументом в пользу предположения о сорбции гетероциклов при $x_m = 0.578$ на модифицированной ацетонитрилом поверхности сорбента. Действительно, при конкурентном механизме сорбции вытеснение молекул органического модификатора из поверхностного слоя в объемный раствор приводит к сообщению молекулам элюента дополнительных степеней свободы, т.е. к возрастанию энтропии системы. Высокое значение $-A$ при $x_m = 0.578$, отражающее значительное уменьшение энтропии в процессе сорбции аналитов при данном составе подвижной фазы, таким образом, свидетельствует о протекании сорбции не по конкурентному механизму.

Уменьшение $-A$ при переходе от состава элюента с $x_m = 0.186$ к составу с $x_m = 0.253$ и аналогичное уменьшение данной величины при возрастании x_m от 0.340 до 0.444 объясняется тем, что разрушение сольватной оболочки при сорбции молекул аналитов, сопровождаемое сообщением молекулам объемного раствора дополнительных степеней свободы, приводит к большему возрастанию энтропии элюента при большем содержании в нем ацетонитрила вследствие того, что при этом степень сольватации им молекул исследуемых веществ увеличивается. Так как вытеснение большего числа молекул модификатора в элюент при сорбции гетероциклов в большей степени компенсирует уменьшение числа степеней свободы, обусловленное переходом сорбата в сорбированное состояние, можно предположить, что указанное выше уменьшение абсолютной величины энтропийного члена также является результатом обогащения поверхностного слоя ацетонитрилом при более высоких его концентрациях в объемном растворе.

Таким образом, из рис. 1, 2 видно симбатное изменение энтальпийного и энтропийного факторов, вычисленных из зависимостей типа $\ln k - 1/T$. В то же время представленные данные демонстрируют отсутствие постоянства в изменении величин ΔH° и A в ряду исследованных сорбатов при разных составах водно-ацетонитрильного элюента. Указанный факт, вероятно, связан со сложным спектром межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе и непостоянством вкладов отдельных составляющих его в энтальпийные и энтропийные факторы сорбции. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что стандартные молярные энергии сорбции Гиббса всех исследованных гетероциклов уменьшаются по абсолютной величине с ростом x_m. Кроме того, значения $-\Delta G_{298}^\circ$ изменяются симбатно параметрам молекул сорбатов, отражающим их способность к дисперсионному взаимодействию, и дипольному моменту: $V = 685.02$ Å^3 для **1**, 732.31 Å^3 для **2**, 661.63 и 636.13 Å^3 для **3** и **4** соответственно; $\alpha = 25.63$ Å^3 для **4** и 23.90 Å^3 для **5**; $\mu \sim 3.605$—4.787D для **1**–**5** и 0.000D для **6**, **7**.

Отсутствие четкого физико-химического смысла величин ΔH° и ΔS° (или A) снижает их ценность в качестве констант сорбционного равновесия в ВЭЖХ. Теоретически более верным подходом, на наш взгляд, является расчет термодинамических характеристик квазихимических реакций сорбции и сольватации молекул сорбатов с применением уравнения Ланина–Никитина. Так, в табл. 2, 3 представлены стандартные молярные энтальпии и энтропии квазихимических реакций сорбции и сольватации молекул изученных производных ароматических гетероциклов, а также значения стандартных молярных энергий Гиббса сорбции квазихимической реакции сорбции молекул сор-

Таблица 3. Термодинамические характеристики квазихимической реакции сольватации молекул 1,3,4-оксадиазолов молекулами компонентов элюента

Вещество	ΔH°_{solv}, кДж/моль	$-\Delta S^\circ_{solv}$, Дж/(моль K)
1	1.047	2.875
2	0.532	4.496
3	0.715	3.831
4	0.673	4.019
5	1.089	2.684

батов. Стандартные молярные энтальпии квазихимической реакции сорбции ΔH°_s исследованных соединений, как видно из представленных в табл. 2 данных, имеют отрицательные значения, свидетельствующие о большей энергии взаимодействия сорбат–сорбент по сравнению с энергией взаимодействия ацетонитрил–сорбент. Положительные значения стандартной молярной энтропии квазихимической реакции сорбции ΔS°_s молекул 1,3,4-оксадиазолов обусловлены тем, что повышение числа степеней свободы за счет вытеснения молекул ацетонитрила из поверхностного слоя в объемный раствор перекрывает понижение числа степеней свободы молекулы сорбата при переходе в сорбированное состояние. В то же время ΔS°_s для 1,2,4,5-тетразинов отрицательны, вероятно, вследствие потери большего числа степеней свободы при сорбции этих неполярных сорбатов, обусловленной сильными гидрофобными взаимодействиями в растворе. Значения стандартной молярной энергии Гиббса квазихимической реакции сорбции отрицательны для всех сорбатов (табл. 2), что свидетельствует о смещении равновесия квазихимической реакции сорбции исследованных гетероциклов в сторону вытеснения молекул ацетонитрила в элюент и перехода сорбатов в поверхностный слой.

Существенное влияние на термодинамические характеристики квазихимической реакции сорбции исследованных соединений оказывает строение их молекул. На рис. 3 представлена корреляция между стандартной молярной энтальпией квазихимической реакции сорбции молекул исследованных соединений и величиной их приведенного дипольного момента, мерой которого является отношение квадрата дипольного момента молекулы к поляризуемости [12]. Из рисунка видно, что значения ΔH°_s 5-фенил- и 5-гетарилзамещенных 2-фенил-1,3,4-оксадиазолов (сорбаты **1**, **3**–**5**) линейно зависят от величины μ^2/α, в то время как для 5-циклогексилзамещенного 1,3,4-оксадиазола (сорбат **2**) наблюдается отклонение от прямой в сторону более отрицательных значений ΔH°_s, что, вероятно, обусловлено большей конформационной гибкостью циклогексила и, как следствие, более высокой вероятностью проникновения данного заместителя в "щетку" C_{18}-лигандов.

На рис. 4 продемонстрировано влияние ван-дер-ваальсового объема молекул изученных гетероциклов на величину стандартной молярной энергии Гиббса квазихимической реакции сорбции. Как видно из рис. 4, точки на координатной плоскости разделяются на две группы: во-первых, неполярные производные 1,2,4,5-тетразина (ве-

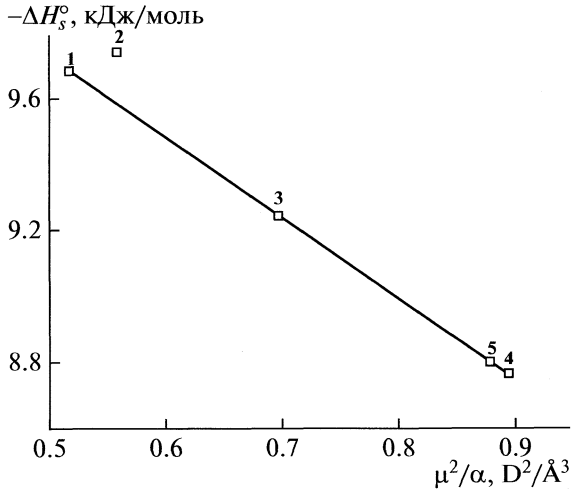


Рис. 3. Корреляция между стандартной молярной энтальпией квазихимической реакции сорбции молекул исследованных гетероциклов и их приведенным дипольным моментом. Обозначения см. текст.

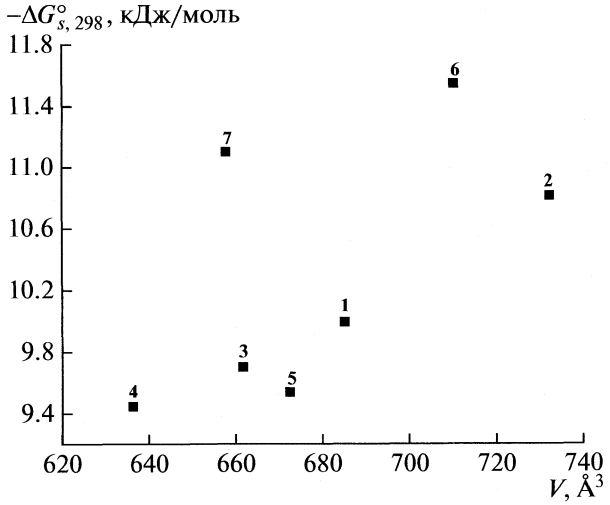


Рис. 4. Влияние ван-дер-ваальсового объема на стандартную молярную энергию Гиббса квазихимической реакции сорбции молекул сорбатов. Обозначения см. текст.

щества **6**, **7**), имеющие, вероятно, вследствие гидрофобных взаимодействий в объемном растворе высокие абсолютные значения стандартной молярной энергии Гиббса квазихимической реакции сорбции при сопоставимых значениях ван-дер-ваальсового объема молекул и, во-вторых, полярные производные 1,3,4-оксадиазола (вещества **1**–**5**). В целом в пределах обеих групп наблюдается закономерное увеличение $-\Delta G^{\circ}_{s,298}$ с ростом ван-дер-ваальсового объема молекул сорбатов.

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что сольватационные взаимодействия сорбат–органический модификатор имеют эндотермический характер. Это может быть обусловлено, во-первых, высокими энергетическими затратами для создания в растворителе полости для помещения довольно больших по размерам молекул сорбатов, и, как следствие, во-вторых, тем, что вклад дисперсионных и ориентационных взаимодействий в сольватацию молекул сорбатов компенсируется энергией реорганизации сильно ассоциированного растворителя [13]. Наименьшим значением ΔH°_{solv} характеризуется циклогексилсодержащий сорбат **2**, наибольшие величины характерны для фенил- и селенофенилзамещенных соединений **1** и **5**, промежуточными значениями ΔH°_{solv} обладают тиенилсодержащие гетероциклы **2**, **3**. Сложный характер изменения величины ΔH°_{solv} в ряду исследованных веществ, по-видимому, обусловлен влиянием на их сольватацию не только строения молекул сорбата и органического модификатора, но и сольватационных взаимодействий вода–ацетонитрил, а также ассоциационных процессов в элюенте.

Данные табл. 3 также демонстрируют отрицательность величин стандартной молярной энтропии квазихимической реакции сольватации изученных гетероциклов, что объясняется уменьшением числа степеней свободы при переходе молекул ацетонитрила в сольватную оболочку сорбата. Кроме того, отрицательные величины ΔS°_{solv} свидетельствуют о большей разупорядоченности молекул ацетонитрила в объемном растворе по сравнению с сольватной оболочкой, т.е. о наличии ближнего порядка вследствие взаимодействий сорбат–органический модификатор. Еще одной причиной понижения энтропии при сольватации, вероятно, является восстановление сетки сильных водородных связей вода–вода при переходе ацетонитрила в сольватную оболочку сорбата [14]. Необходимо также отметить, что полученные величины ΔS°_{solv} хорошо согласуются с данными теоретического анализа, основанного на модели ячеистой структуры жидкости [15]. Вследствие эндотермического характера процесса сольватации сорбатов в рассматриваемых средах и отрицательного энтропийного фактора сольватации равновесие квазихимической реакции сольватации смещено в сторону разрушения сольватов сорбат–ацетонитрил, из чего следует вывод о большей интенсивности межмолекулярных взаимодействий молекул элюента друг с другом по сравнению с интенсивностью сольватационных взаимодействий сорбат–элюент.

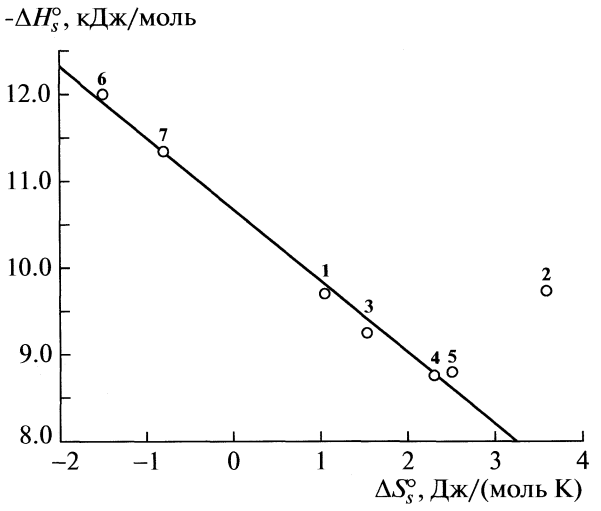


Рис. 5. Зависимость между стандартными молярными энтальпией и энтропией квазихимической реакции сорбции молекул изученных соединений.

В литературе [9] имеются данные о проявлении компенсационного эффекта в ОФ ВЭЖХ, который выражается линейной зависимостью между параметрами ΔH° и ΔS°. Наличие энтальпийно-энтропийной компенсации при сорбции различных соединений свидетельствует о сходстве физико-химических процессов, происходящих в хроматографической системе [16]. В настоящей работе не установлено компенсационного эффекта для величин стандартных молярных изменений энтальпии и энтропии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой. В то же время, как следует из рис. 5, 6, для разных групп рассматриваемых гетероциклических соединений наблюдаются компенсационные закономерности в изменении термодинамических характеристик квазихимических реакций сорбции и сольватации. Так, проявление эффекта энтальпийно-энтропийной компенсации для термодинамических характеристик квазихимической реакции сорбции группы веществ **1**, **3**–**7** (рис. 5) позволяет сделать предположение об одинаковом механизме их сорбции. При этом точка на графике, соответствующая сорбату **2**, значительно отклоняется от линейной зависимости $\Delta H^{\circ}_{s} - \Delta S^{\circ}_{s}$, что согласуется с приведенными на рис. 3 данными. Наличие компенсационного эффекта для термодинамических характеристик

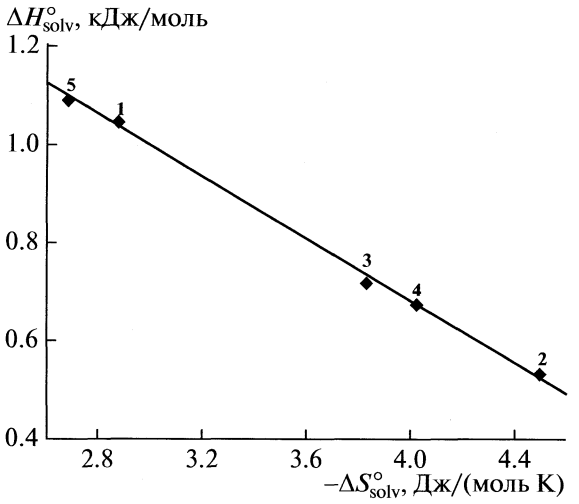


Рис. 6. Зависимость между стандартными молярными энтальпией и энтропией квазихимической реакции сольватации молекул сорбатов в элюенте.

квазихимической реакции сольватации (рис. 6) свидетельствует об одинаковом механизме сольватации 1,3,4-оксадиазолов (сорбаты **1**–**5**) в использованных элюентах [17].

Таким образом, зависимости эффективных энтальпийных и энтропийных параметров сорбции от мольной доли органического модификатора в подвижной фазе для исследованных сорбатов в жидкостной хроматографии имеют сложный характер, по-видимому, обусловленный изменением механизма сорбции при увеличении содержания ацетонитрила в элюенте до $x_m = 0.578$ вследствие изменения строения поверхностного слоя. При этом расчет термодинамических характеристик квазихимических реакций сорбции и сольватации позволяет более детально проанализировать механизм сорбции в ВЭЖХ. Кроме того, анализ данных параметров дает возможность установить проявление компенсационных закономерностей, свидетельствующих об идентичности механизмов сорбции для одной группы аналитов и об идентичности механизмов сольватации – для другой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яшин Я.И., Яшин А.Я.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 366.
2. *Vanhoenacker G., Sandra P.* // J. Chromatogr. A 2005. V. 1082. P. 193.
3. *Pietrogrande M.C., Benvenuti A., Dondi F.* // Chromatographia. 2000. V. 51. № 3/4. P. 193.
4. *Яшкин С.Н., Соловова Н.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 344.
5. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 10. С. 1971.
6. *Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р., Ларионов О.Г., Мешковая В.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 557.
7. *Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р.* // Там же. 2009. Т. 83. № 7. С. 1377.
8. *Ключникова О.А., Юдашкин А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 53.
9. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
10. *Девятов Ф.В., Игнатьева К.А.* // Ученые записки Казанского гос. ун-та. Сер. естественные науки. 2006. Т. 148. Кн. 2. С. 42.
11. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
12. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1983. 350 с.
13. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
14. *Чуев Г.Н., Базилевский М.В.* // Там же. 2003. Т. 72. № 9. С. 827.
15. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
16. *Ranatunga R., Vitha M.F., Carr P.W.* // J. Chromatogr. A 2002. V. 946. P. 47.
17. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 767–772

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.023+544.032

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА ГИДРИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

© 2010 г. М. В. Царев, В. В. Мокрушин, А. В. Стеньгач, А. И. Тарасова, П. Г. Бережко, И. К. Кремзуков, Е. В. Забавин

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики

Саров, Нижегородская область, Россия

E-mail: tsarev@dep19.vniief.ru

Поступила в редакцию 24.02.2009 г.

Исследован процесс окисления порошка гидрида титана кислородом воздуха, а также влияние условий окисления на степень окисленности поверхности частиц гидрида, удельное содержание газа в порошке и кинетику его термического разложения. С использованием метода резистометрии определена эффективная энергия активации окисления гидрида титана кислородом воздуха, а также проведена оценка содержания поверхностной непроводящей фазы, образованной пленками оксидов и оксогидридов титана в различных условиях окисления.

Кинетические закономерности термического разложения порошка гидрида титана могут в значительной степени определяться наличием на его поверхности пассивирующих оксидных и оксогидридных пленок, затрудняющих десорбцию водорода при повышенных температурах [1–4]. Такие пленки образуются, в частности, в результате нагревания порошка гидрида титана на воздухе, которое приводит к частичному окислению поверхности его частиц [2–4]. Так, согласно данным [3], величина смещения температурных пиков максимальной скорости термического разложения порошков гидрида титана, предварительно окисленных в интервале 480–520°C, может достигать ~50 K по сравнению с исходным порошком. При этом известно также, что такая обработка, связанная с окислением поверхности частиц, может сопровождаться значительными потерями водорода из гидрида титана [2, 3]. Цель настоящей работы – исследование процесса окисления порошка гидрида титана кислородом воздуха при повышенных температурах, который приводит к изменению свойств данного материала, определяющих кинетику его последующего термического разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил порошок гидрида титана марки ГТ, изготовленный из титановой губки на ОАО "Полема", г. Тула. Средний размер частиц порошка, определенный микроскопическим методом, составлял ~7 мкм. Удельное содержание газа в исходном гидриде составляло 442.7 $см^3$/г. Окисление гидрида титана проводили путем прогрева порошка в трехсекционной печи на воздухе. С целью сведения к минимуму влияния неоднородности окисления по объему слоя порошка [5] гидрид распределяли по поверхности поддона, далее помещаемого в печь, с использованием рассеивающего сита для получения слоя минимальной толщины. Это позволило проводить процесс окисления в слое порошка толщиной $\lesssim$300 мкм. Скорость нагревания печи до заданной температуры устанавливали равной 2–3 K/мин. Температуру окисления для разных партий порошка изменяли в интервале от 440 до 540°C с шагом 20 K при точности поддержания температуры на уровне ±5 K. Время выдержки порошка при заданной температуре, выбранное с учетом рекомендаций, приведенных в работе [3], составляло 1 ч. После прогрева печь автоматически отключалась, и порошок охлаждался до комнатной температуры в условиях естественного охлаждения.

Фазовый состав исходных и окисленных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН 4-13 с излучением CoK_α. Удельное содержание газа в порошках определяли волюмометрическим методом путем измерения объема газа, выделившегося из гидрида титана после его полного разложения в результате сплавления с медью при 1100°C.

Опыты по термическому разложению порошков гидрида титана проводили в стеклянной вакуумной установке при постоянной температуре, (700°C). Образец гидрида помещали в кварцевую

пробирку, откачивали до остаточного давления ~0.13 Па, после чего нагревали с помощью электропечи и выдерживали в указанных условиях в замкнутом объеме, фиксируя изменение давления во времени. С целью более быстрого достижения образцом заданной температуры опыта печь предварительно нагревали до этой температуры без образца, затем помещали образец в разогретую печь, нагревали его до температуры опыта, и после этого начинали отсчет времени для проведения кинетического эксперимента. Окончание эксперимента определяли по времени достижения постоянного давления в системе.

Сравнение степени окисленности поверхности частиц порошков гидрида титана, прогретых на воздухе при различной температуре, проводили резистометрическим методом. В основе данного метода лежит получение экспериментальной зависимости электрического сопротивления исследуемого порошка от степени сжатия и последующая математическая обработка этой зависимости, позволяющая определить значения ряда параметров, которые характеризуют свойства исследуемого порошка [6–8]. Электрическое сопротивление порошков измеряли с помощью контактного устройства, изготовленного на базе настольного пресса и предназначенного для одновременного измерения электрического сопротивления и плотности пробы порошкового материала в процессе сжатия. Устройство включало в себя матрицу из изоляционного материала, в которую помещали порошок, подвижный и неподвижный сжимающие электроды, прибор для измерения перемещения, соединительные провода и измерительный прибор – универсальный цифровой мультиметр АВМ-4305, используемый в качестве омметра. Более подробно методика измерений описана в работах [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным [9–12], при окислении порошка гидрида титана кислородом воздуха процесс окисления идет в несколько стадий, в результате чего на частицах образуется приповерхностный слой, имеющий сложный химический состав, который представляет собой смесь различных оксидов и оксогидридов титана, причем их образование в слое можно описать следующей схемой [10]:

$$TiH_x \longrightarrow TiH_yO_z \longrightarrow Ti_2O \longrightarrow TiO_2.$$

При окислении гидрида кислородом воздуха данный приповерхностный слой является неоднородным, и с приближением к границе раздела "оксид – металл" высший оксид TiO_2 в этом слое сменяется на низшие оксиды титана [11]. Приведенная схема окисления гидрида титана была подтверждена рентгенофазовым анализом окисленных порошков, полученных в данной работе. Соотношение между указанными продуктами окисления в приповерхностном слое гидрида титана зависело от выбранных условий его окисления. Кроме того, порошки, прогретые при ≥520°C, содержали в приповерхностном слое еще и следы фазы Ti_3O, а также свободный титан, образовавшийся за счет частичного термического разложения исходного гидрида.

В работе [13] было показано, что в гидриде титана при изменении атомного отношения H/Ti в пределах от 1.5 до 1.9 период его гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решетки (a) увеличивается от 0.440 до 0.444 нм. Гидриды титана, исследованные в настоящей работе, которые были прогреты в интервале температур от 440 до 500°C в течение 1 ч, имели периоды ГЦК-решетки в интервале от 0.444 до 0.445 нм. Порошок, прогретый при 520°C в течение 1 ч, имел период решетки $a = 0.443$ нм, соответствующий составу $TiH_{1.7}$ [13]. Порошки, прогретые при 520°C в течение 3 ч и при температуре 540°C в течение 1 ч, имели период решетки $a = 0.441$ нм, что соответствует формуле $TiH_{1.6}$ [13].

Различная степень окисленности частиц гидрида титана, обработанного в различных температурных режимах, приводила также к различному цвету получаемых после прогрева порошков, что отмечалось и ранее [3, 14]. Исходный порошок гидрида титана имел серый цвет, который после прогрева при 440°C изменялся на сиреневый, после прогрева в интервале от 460 до 500°C – на синий, а при более высоких температурах – на серо-голубой цвет. Согласно результатам анализа гранулометрического состава порошков, окисленных при максимальной температуре (540°C) в течение 1 ч, их фракционный состав после окисления полностью соответствовал фракционному составу исходного порошка, т.е. спекания частиц в данных условиях не происходило.

Влияние поверхностных кислородсодержащих слоев на кинетические закономерности термического разложения исследуемых порошков изучали путем измерения зависимости давления водорода над образцами гидрида титана от времени при 700°C. Результаты таких экспериментов приведены на рис. 1. Видно, что окисление исходного порошка при выбранных температурах во всех случаях приводит к снижению скорости его термического разложения. Порошки, окисленные в интервале 440–500°C в течение 1 ч, близки друг другу по скорости выделения водорода в указанных условиях. Заметное снижение скорости выделения и общего количества выделившегося газа наблюдается для порошков, прогретых при температурах выше 500°C.

Гидрид титана, как и компактный титан, обладает металлическим типом проводимости [15]. Удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре различных оксогидридных

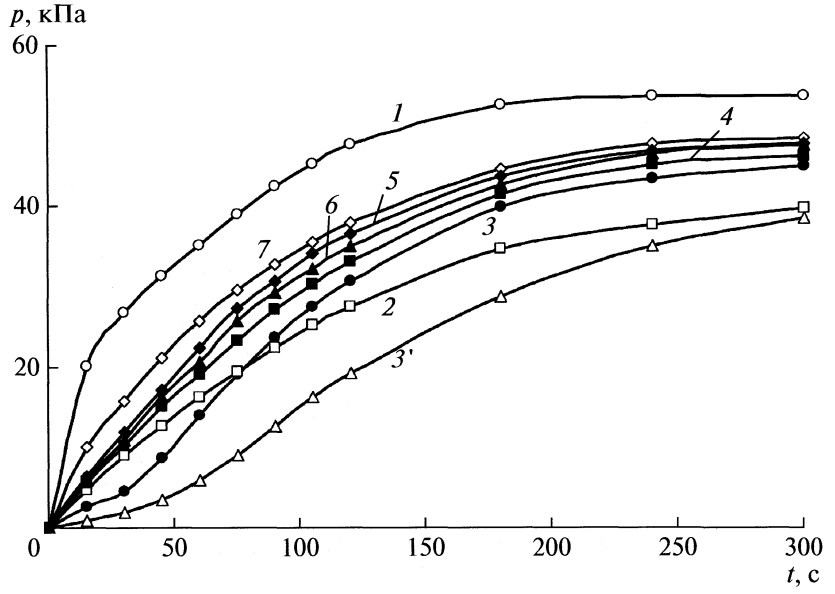


Рис. 1. Зависимости давления водорода от времени нагревания в процессе термического разложения при 700°С гидрида титана: исходный порошок (*1*) и окисленные в течение 1 ч при 540 (*2*), 520 (*3*), 500 (*4*), 480 (*5*), 460 (*6*) и 440°С (*7*); *3'* – окисленный при 520°С в течение 3 ч.

фаз титана, а также большинства его нестехиометрических оксидов, изменяется в достаточно широких пределах в зависимости от их состава [16]. При этом, как правило, для всех соединений такого типа значение удельного сопротивления при комнатной температуре всегда на несколько порядков больше его значения для чистого гидрида титана [16]. Предельный продукт окисления титана или гидрида титана – это рутил TiO_2, который при комнатной температуре является диэлектриком [17]. Вследствие этого нагрев порошка гидрида титана на воздухе должен сопровождаться ростом его электрического сопротивления за счет образования на поверхности частиц гидрида слоя из непроводящих или плохопроводящих электрический ток при комнатной температуре фаз сложного химического состава. Это обстоятельство создает предпосылки для использования метода резистометрии для оценки степени окисленности поверхности частиц порошка гидрида титана.

На рис. 2 представлены зависимости удельного сопротивления σ от относительной плотности ϑ порошка гидрида титана в состоянии поставки и после выдержки при различных температурах. Видно, что после термообработки гидрида титана его электрическое сопротивление по сравнению с исходным порошком во всех случаях возрастает на 4–6 порядков. Это свидетельствует о значительном окислении поверхности его частиц и появлении на ней пленок из непроводящих фаз при проведении окисления в любом из указанных режимов.

Как показано в работах [6–8], электропроводность порошковых материалов изменяется при их сжатии в соответствии со следующим уравнением, лежащим в основе резистометрического метода исследования:

$$\gamma = \gamma_{бп}\vartheta^2\left(\frac{\vartheta - \vartheta_c}{1 - \vartheta_c}\right)^b = \gamma_{бп}\vartheta^2\tau^b, \qquad (1)$$

где γ – удельная электропроводность порошкового материала, $Ом^{-1}\,см^{-1}$; $\gamma_{бп}$ – удельная электропроводность порошкового материала в беспористом состоянии (при предельном сжатии), $Ом^{-1}\,см^{-1}$; ϑ – относительная плотность порошка, отн. ед; ϑ_c – относительная критическая плотность порошка, при стремлении ϑ к которой удельная электропроводность порошкового материала стремится к нулю, отн. ед; $t = ((\vartheta - \vartheta_c)/(1 - \vartheta_c))^b$ – отклонение от порога протекания электрического тока; отн. ед; b – показатель степени. Обработка экспериментальной зависимости удельного сопротивления исследуемого порошка $\sigma = 1/\gamma$ от плотности ϑ в координатах $\ln(\gamma/\vartheta^2) - \ln\tau$ позволяет определить значения параметров $\gamma_{бп}$, ϑ_c и b, характеризующих изменение электропроводности в исследуемом диапазоне степени уплотнения.

Обработка зависимостей, приведенных на рис. 2, с использованием данного подхода, подробно описанного в работах [6, 7], позволила определить гипотетические значения удельного электрического сопротивления в беспористом состоянии $\sigma_{бп} = 1/\gamma_{бп}$ исследуемых в данной работе порошков гидрида титана, окисленных в различных условиях. Полученные результаты, представлен-

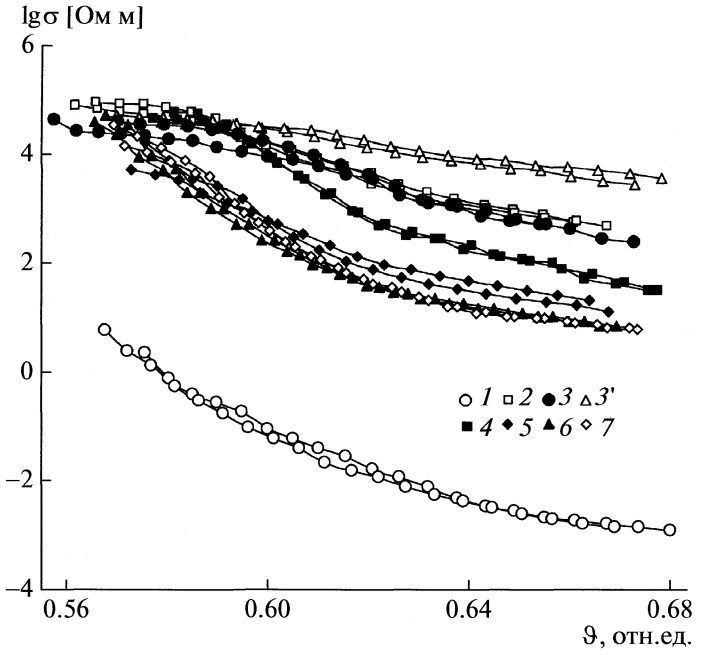


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления порошков гидрида титана, окисленных при различных температурах, от относительной плотности; обозначения см. рис. 1.

ные на рис. 3 в виде зависимости удельного сопротивления окисленных порошков гидрида титана в беспористом состоянии от температуры окисления, свидетельствуют о том, что при одном и том же времени окисления рост температуры приводит к образованию все более толстых экранирующих пленок на поверхности частиц исследуемых порошков.

При условии постоянства времени окисления гидрида значение удельного сопротивления в беспористом состоянии для порошков, окисленных при различных температурах, может быть мерой толщины экранирующего слоя на поверхности их частиц, которая, в свою очередь, отражает степень превращения реакции окисления. Вследствие этого обработка указанной зависимости по методу Аррениуса в координатах $\ln\sigma_{бп} - 1/T$ [18] позволяет оценить значение эффективной энергии активации процесса окисления гидрида титана кислородом воздуха по данным резистометрического анализа. Полученное таким образом значение энергии активации составило 207 ± 14 кДж/моль.

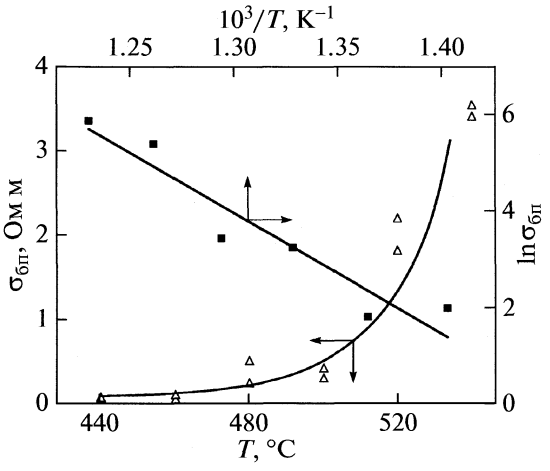


Рис. 3. Зависимости удельного сопротивления гидрида титана в беспористом состоянии $\sigma_{бп}$ от температуры окисления и логарифма усредненных значений $\sigma_{бп}$ от обратной температуры.

Эта величина согласуется с данными работы [19], где представлена сводка значений энергии активации диффузии кислорода в металлическом титане, опубликованных в различных литературных источниках, а также с данными работы [18], где приведены значения энергии активации процесса параболического окисления компактного титана. В то же время полученное нами значение энергии активации выше чем, например, значения энергии активации диффузии кислорода при 200–500°C в α-титане (112 кДж/моль), смеси нестехиометрических оксидов титана (от 33.5 до 80 кДж/моль) и в диоксиде титана (167 кДж/моль), приведенные в работе [20]. Как отмечено в [21], большой разброс экспериментальных значений энергии активации диффузии кислорода в титане, полученных различными авторами, связан, вероятно, с чистотой исследуемого материала и с используемым методом измерения. В соответствии с теорией окисления Вагнера, близость

значений энергий активации окисления гидрида титана и металлического титана, а также значений энергии активации диффузии кислорода в титане и в гидриде титана может свидетельствовать о том, что скорость поверхностного окисления частиц гидрида лимитируется скоростью диффузии кислорода через кристаллическую решетку образующегося кислородсодержащего слоя на его частицах.

Использование для описания экспериментальных данных модельных представлений о матричной структуре беспористой порошковой системы, частицы которой покрыты непроводящей пленкой [22], позволило также оценить объемное содержание непроводящей фазы в исследуемых порошках. Суть данного подхода заключается в определении объемного содержания непроводящей фазы по значениям параметров, определяющих степень отклонения электропроводности окисленного материала от электропроводности неокисленного материала в рамках матричного представления о структуре проводящей системы на основе исследуемого порошка [22]. Полученные расчетные результаты вместе с экспериментальными данными об удельном содержании газа в гидриде титана представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, значительное увеличение содержания непроводящей фазы начинается при проведении процесса окисления при ≥520°C. При этом согласно данным анализа содержания газа в порошках, увеличение температуры выше 500°C приводит к заметному уменьшению удельного содержания водорода в гидриде титана после его нагрева за счет частичного термического разложения. Как показали проведенные эксперименты, потери водорода в процессе окисления также значительно возрастают и при увеличении времени прогрева порошка от 1 до 3 ч при одной и той же температуре (520°C).

Таким образом, значительное увеличение содержания непроводящих кислородсодержащих фаз на поверхности частиц, а также уменьшение удельного содержания водорода в материале начинается при проведении процесса окисления при температурах выше 500°C. По резистометрическим данным эффективная энергия активации окисления гидрида титана кислородом воздуха составила 207 ± 14 кДж/моль. Полученная величина согласуется с некоторыми литературными данными об энергии активации диффузии кислорода в титане и может свидетельствовать о том, что скорость поверхностного окисления частиц порошка гидрида титана лимитируется скоростью диффузии кислорода через кристаллическую решетку образующегося поверхностного кислородсодержащего слоя на этих частицах.

Авторы выражают благодарность А.А. Кузнецову и Н.В. Анфилову за поддержку данной работы, а также А.Н. Голубкову, Д.Г. Иванову, И.М. Мироновой, А.А. Шнягину, Г.Ю. Семикову, Т.Ю. Семиковой и И.А. Царевой за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (Проект МНТЦ № 2272).

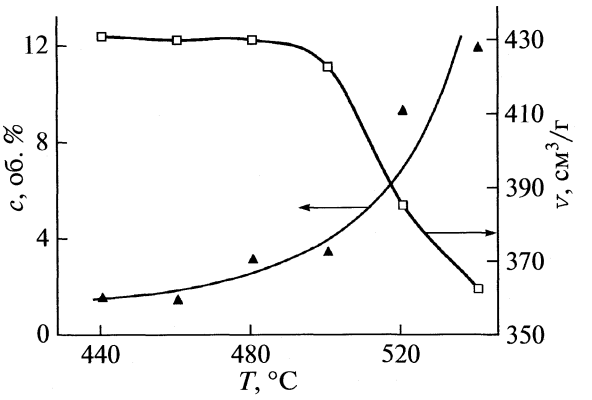


Рис. 4. Зависимости объемного содержания непроводящей фазы в беспористой пробе (*c*) и удельного содержания газа в гидриде титана (*v*) от температуры окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соловецкий Ю.И., Чернавский П.А., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 7. С. 1634.
2. *Kennedy A.R., Lopez V.H., Asavavisithchai S.* Cellar Metals: Manufacture, Properties, Applications. International Conference on Cellar Metals and Metal Foaming Technology, 23–25 June 2003, Germany. Berlin: Verl. MIT Publ., 2003. P. 95.
3. *Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al.* // Acta Materialia. 2006. № 54. P. 1887.
4. *von Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H.* // Composites Science and Technology. 2003. V. 63. P. 2293.
5. *Мокрушин В.В.* // Тр. РФЯЦ-ВНИИЭФ. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2004. Вып. 6. С. 216.
6. *Мокрушин В.В.* // Докл. АН. 1997. Т. 357. № 3. С. 332.
7. *Царев М.В., Мокрушин В.В.* // Журн. техн. физики. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 80.
8. *Mokrushin V.V., Tsarev M.V.* // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. V. 16. № 2. P. 96.
9. *Лунин В.В., Кузнецова Н.Н., Юдина С.Л., Тураку-лова А.О.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 241.
10. *Gromov A.R., Kouznetsova N.N., Yudina S.L., Lunin V.V.* // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 261. № 1–2. P. 269.
11. *Kennedy A.R., Lopez V.H.* // Materials Science and Engineering A. 2003. V. 357. № 1–2. P. 258.
12. *Фокин В.Н., Троицкая С.Л., Фокина Э.Э. и др.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1719.
13. *Азарх З.М., Гаврилов П.И.* // Кристаллография. 1970. Т. 15. Вып. 2. С. 275.

14. *Ягодовская Т.В., Разумаева А.Е., Новикова Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 238.
15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. М.; Л.: Госхимиздат, 1962. 1072 с.
16. *Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э. и др.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 15.
17. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 400 с.
18. *Кофстад П.* Высокотемпературное окисление металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 392 с.
19. *Артемова Л.Н., Власова М.П., Голубев А.В. и др.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 5. С. 200.
20. *Rogers Jr., J.W., Erickson K.L., Belton D.N. and Ward S.J.* // J. Vacuum Science and Technology A. 1986. V. A4. №. 3. P. 1685.
21. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1980. 562 с.
22. *Мокрушин В.В.* Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ. 1996. № 59–96.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 773–778

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 546.814-31

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ SiO_2–γ-Fe_2O_3 ОТ ВЛАЖНОСТИ АТМОСФЕРЫ

© 2010 г. А. В. Адакимчик*, Н. И. Горбачук*, М. И. Ивановская**, Д. А. Котиков**, М. Г. Лукашевич*, В. Б. Оджаев*, Ю. В. Сидоренко*

*Белорусский государственный университет, Минск

**НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

E-mail:odzaev@bsu.by

Поступила в редакцию 03.04.2009 г.

Исследовано влияние влажности на электрофизические характеристики пленочных композитов SiO_2–γ-Fe_2O_3, полученных золь–гель-методом. Установлено, что на воздухе при комнатной температуре электропроводность композитов определяется в основном электропроводностью слоя адсорбированной воды. Показано, что электропроводность изменяется на несколько порядков при изменении влажности воздуха от 40 до 98%, при этом время установления стационарного значения электропроводности не превышает нескольких десятков секунд, что позволяет рассматривать пленочные композиты SiO_2–γ-Fe_2O_3 в качестве перспективного материала для высокочувствительных быстродействующих датчиков влажности.

Нанокомпозиты на основе SiO_2–Fe_2O_3, представляющие собой высокодисперсные частицы оксидов железа в аморфной пленке диоксида кремния, являются удобными объектами для изучения магнитных явлений, обусловленных наноразмерным состоянием магнитной фазы, поскольку матрица SiO_2 обеспечивает стабилизацию наночастиц Fe_2O_3 [1, 2]. Представляет интерес также изучение оптических [3] и каталитических [4] свойств таких систем. Одним из возможных методов создания подобных объектов является золь–гель-технология, предусматривающая получение золей индивидуальных гидроксидов железа и кремниевой кислоты, их смешение с последующей термообработкой [5]. Отличительной особенностью нанокомпозитов SiO_2–Fe_2O_3, полученных таким методом, является возможность стабилизации наночастиц оксида железа с заданной структурой (γ-Fe_2O_3 или α-Fe_2O_3) без примеси других фаз.

В [6] показано, что в нанокомпозите SiO_2–Fe_2O_3 (до 8 мас.% Fe_2O_3) фаза γ-Fe_2O_3 с размерами частиц до 5 нм стабильна в интервале температур 300–900°C. В отсутствие SiO_2 переход γ-Fe_2O_3 ⟶ ⟶ α-Fe_2O_3 в наноразмерном оксиде происходит при 460°C. Диоксид кремния, синтезированный золь–гель-методом и модифицированный аэросилом, обладает высокой удельной поверхностью и открытой пористостью, что положительно влияет на функциональные свойства материалов на его основе (сенсорные, каталитические и др.). Развитая поверхность и высокая гидрофильность диоксида кремния [7] способствуют значительной адсорбции молекул воды, изменяя электрофизические свойства композиционных материалов, что может представлять интерес для разработки на их основе сенсоров влажности.

Поиск материалов, пригодных для малоинерционных и высокочувствительных сенсоров влажности, является актуальной задачей [8, 9]. Для ее успешного решения необходимо изучить механизмы электропроводности композитных материалов во влажной воздушной среде и определить роль структурной и адсорбированной воды в переносе заряда. Известны работы, посвященные исследованию процессов токопереноса в спеченных оксидных системах ZnO–TiO_2 [10] и ZnO [11] при контакте их с жидкой средой. Процессы на границе "твердая фаза/влажная воздушная среда" в случае тонкопленочного материала SiO_2–Fe_2O_3, не обладающего полупроводниковыми свойствами, могут иметь иную природу, чем в указанных выше системах с полупроводниковыми свойствами.

Цель работы – изучение влияния влажности воздушной среды на электрические характеристики пленочных нанокомпозитов SiO_2–γ-Fe_2O_3, синтезированных золь–гель-методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки композитов SiO_2–γ-Fe_2O_3 (8 мас.% Fe_2O_3) толщиной ~200 нм получали нанесением смеси золей $SiO_2 \cdot nH_2O$ и $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ методом центрифугирования на поверхность ситалловых подложек (4.2 × 25.4 × 0.8 мм), снабженных Pt-электродами со встречно-штыревой геометрией на лицевой стороне. После сушки подложки с

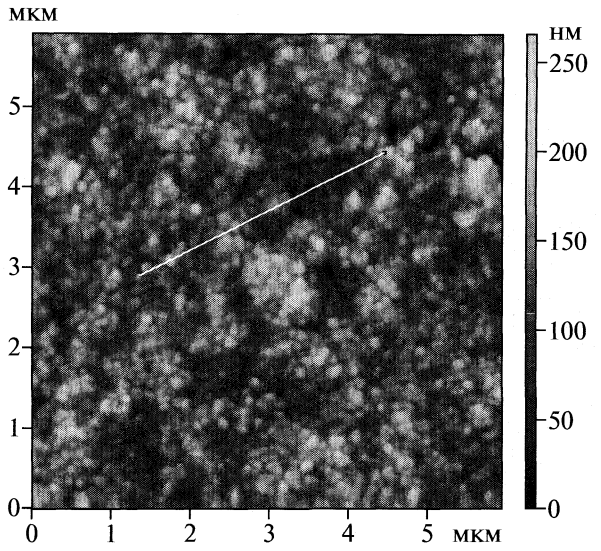


Рис. 1. Поверхность пленки SiO_2–γ-Fe_2O_3. Изображение получено с помощью атомного силового микроскопа.

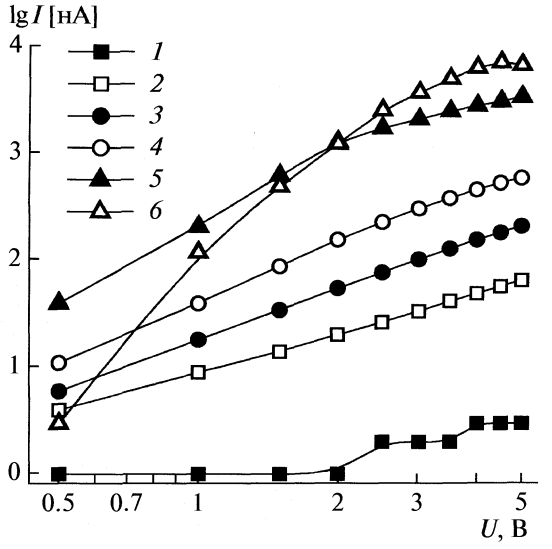


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики пленок SiO_2–γ-Fe_2O_3 (8 мас. % γ-Fe_2O_3) при влажности воздуха 30 (*1*), 40 (*2*), 60 (*3*), 75 (*4*), 90 (*5*), 98% (*6*).

пленкой прогревали на воздухе при 400°C (6 ч). Такая термообработка обеспечивает переход $Fe_3O_4 \longrightarrow$ γ-Fe_2O_3, по данным термического анализа и магнитных измерений он завершается в нанокомпозите при 300°C [6].

Морфология поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при температуре ~20°C в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц микроскопом Solver P147. Использовались кантеливеры серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения НТ-МДТ.

На постоянном токе сопротивление образцов измеряли в режиме стабилизированного напряжения. Измерения модуля импеданса $|Z|$ и угла сдвига фаз φ на переменном токе выполняли в диапазоне частот $f = (25–10^6)$ Гц на приборе Е7–20. Амплитуда синусоидального сигнала составляла 40 мВ. Измерения проводили в замкнутом объеме (~0.1 дм^3) при температуре ≈22°C и относительной влажности воздуха ~40, 60, 75, 90 и 98%. Воздушную среду с требуемой относительной влажностью создавали в замкнутых сосудах над водными растворами глицерина с разной концентрацией. Величину относительной влажности контролировали измерителем влажности Testo 625. Для изучения роли адсорбированной воды в изменении электропроводности композитов проводили измерения при комнатной и повышенных температурах (~80°C), а также в атмосфере с относительной влажностью 30%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным атомно-силовой микроскопии, полученные после прогрева при 400°C пленки SiO_2–γ-Fe_2O_3 имеют глобулярную структуру с размерами глобул SiO_2 15–25 нм (рис. 1). Частицы γ-Fe_2O_3 на снимке различить невозможно по причине их значительно меньших размеров, чем размеры SiO_2. Кроме того, частицы γ-Fe_2O_3 распределены внутри пористой структуры SiO_2. Размер частиц γ-Fe_2O_3 (2–4 нм) и их распределение в порах SiO_2 установлены ранее методом просвечивающей электронной микроскопии. Магнитные измерения методом сквид-магнитометрии находятся в хорошем соответствии с данными электронной микроскопии о структуре образцов SiO_2–γ-Fe_2O_3 [12].

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что увеличение влажности воздуха приводит к значительному росту проводимости – сопротивление пленок уменьшается примерно на два порядка при увеличении влажности от ~30 до 98%. При влажности 40–50% вольт-амперные характеристики (ВАХ) композитов практически линейны. Существенная нелинейность ВАХ наблюдается лишь при влажности воздуха >60%. В этом случае при увеличении разности потенциалов U, приложенной к образцу, наблюдается также временной дрейф силы тока I с выходом на стационарное значение в течение 10–100 с.

Направление дрейфа (в сторону больших либо меньших значений) зависит от величины приложенной разности потенциалов. При $|U| < 3$ В сила тока увеличивается (ВАХ – сверхлинейна), при $|U| > 3$ В – уменьшается (ВАХ – сублинейна). При

температурах измерения больших 80°С сопротивление образцов возрастает на несколько порядков (по сравнению с измерениями при комнатной температуре) и ВАХ становится линейной. Сушка образцов при комнатной температуре, но в условиях пониженной влажности, обеспечиваемых в закрытом объеме над силикагелем, приводит к увеличению сопротивления образцов и линеаризации ВАХ. Высушенные образцы сохраняют способность к последующей адсорбции воды, т.е. эффект изменения проводимости композитов при адсорбции воды является обратимым.

Нелинейность и временной дрейф вольт-амперных характеристик композитов SiO_2–γ-Fe_2O_3 могут быть вызваны влиянием структурных и поверхностных ОН-групп, а также адсорбированных молекул воды [13]. Для поверхности исследованных пленок SiO_2–γ-Fe_2O_3, полученных из водных золей, характерна высокая гидрофильность. Содержание различных форм гидроксильных групп и воды в композитах SiO_2–γ-Fe_2O_3 подтверждается данными ИК-спектроскопии [14].

Электропроводность композитов при наличии развитой поверхности, открытой пористости и большом содержании гидроксильных групп и адсорбированной воды должна быть преимущественно ионной, а присутствие сверх- и сублинейных участков на ВАХ композитов может вызываться либо электрохимическими процессами на Pt-электродах, либо разогревом влагосодержащего композита. Например, при токах меньших 10 мА разогрев образца вызывает рост подвижности гидроксильных ионов и ионов гидроксония в тонких пленках адсорбированной воды. Это приводит к формированию сверхлинейного участка ВАХ в интервале от −3 до + 3 В. Дальнейший разогрев образца интенсифицирует испарение физически адсорбированной воды. Поэтому, если адсорбированные формы воды образуют "кластер", связывающий два электрода, то испарение воды приводит к его разрушению и росту сопротивления по механизму, характерному для перколяционных систем [15]. Это проявляется в наличии сублинейного участка на ВАХ композитов при напряжениях $|U| > 3$ В.

Преимущественно ионный характер электропроводности композитов SiO_2–γ-Fe_2O_3 подтверждается результатами измерений на переменном токе. На рис. 3 показаны зависимости действительной части импеданса Z' пленки SiO_2–γ-Fe_2O_3 от частоты f переменного тока. Зависимость *1* получена в ходе измерений при относительной влажности: *1* – 40, *2* – 60, *3* – 75, *4* – 90, *5* – 98%. В области частот $f \leq 10^3$ Гц зависимость Z' от влажности H выражена наиболее ярко и уменьшение

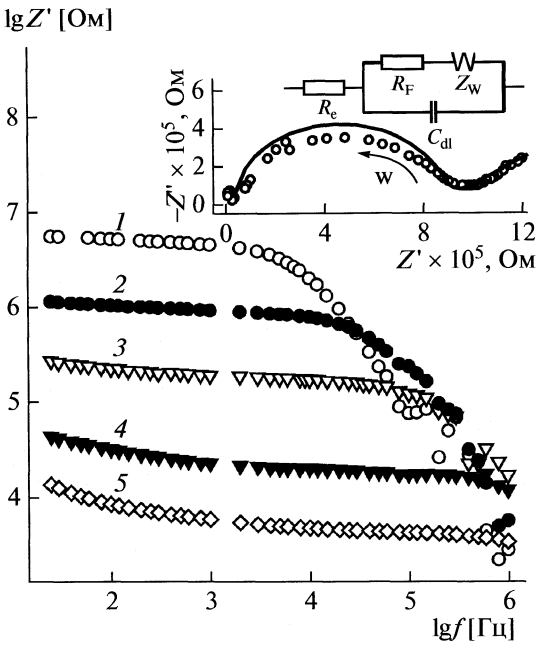


Рис. 3. Зависимости действительной части импеданса Z' пленок композитов SiO_2–γ-Fe_2O_3 (8 мас. % γ-Fe_2O_3) от частоты переменного тока f при влажности воздуха 40 (*1*), 60 (*2*), 75 (*3*), 90 (*4*), 98% (*5*). На вставке – эквивалентная схема замещения, годограф импеданса, построенный по результатам измерений пленок композитов при влажности воздуха 60%, (кружки) и зависимость его аппроксимирующая (сплошная линия).

действительной части импеданса при увеличении влажности от 40 до 98% составляет более двух порядков. Видно также, что для всех значений влажности наблюдается значительная дисперсия Z'.

На вставке рис. 3 кружками показан годограф (кривая *1*) импеданса пленки SiO_2–γ-Fe_2O_3, построенный по результатам измерения при влажности 60%. Вид годографов (наличие двух участков: полукруга и луча, наклоненного под углом ~45° к оси Z') позволяет утверждать, что основным механизмом переноса заряда во влажной композитной пленке является ионная электропроводность. Простейшей эквивалентной схемой (ЭС) замещения, описывающей проводимость электрохимической ячейки, является схема Эршлера–Рэндлса (см. вставку на рис. 3) для окислительно-восстановительной реакции, не осложненной адсорбционными явлениями [16, 17]. Схема включает в себя: резистор R_e соответствующий сопротивлению электролита (в нашем случае – сопротивлению адсорбированной пленки воды с растворенными в ней остаточными примесями), последовательно соединенную с ним параллельную цепь из конденсатора C_{dl}, введенного для учета емкости двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит, а также последовательно соединенных резистора R_F (фарадеевское сопротивление переноса

Параметры элементов эквивалентной схемы замещения

Элемент ЭС	Влажность, %				
	40	60	75	90	98
R_e, Ом	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^4$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^3$	$(7.4 \pm 0.6) \times 10^3$	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^3$
R_F, Ом	$(4.63 \pm 0.05) \times 10^6$	$(8.3 \pm 0.2) \times 10^5$	$(1.48 \pm 0.05) \times 10^5$	$(1.14 \pm 0.05) \times 10^4$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^3$
C_{dl}, Ф	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	$(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-10}$

заряда через границу электрод–электролит) и импеданса Варбурга Z_W.

Импеданс Варбурга зависит от частоты следующим образом: $Z_W = (1 - i)W\omega^{-0.5}$, где i – мнимая единица, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота, W – частотно независимая часть импеданса. Тогда импеданс ячейки можно записать в виде [16, 17]:

$$Z = R_e + (i\omega C_{dl} + 1/[R_F + Z_W])^{-1}. \quad (1)$$

Для случая низких частот (в пределе $\omega \longrightarrow 0$) в выражении (1) можно пренебречь всеми слагаемыми содержащими частоту в степени большей 0.5. Тогда имеем:

$$Z'' = 2W^2C_{dl} - R_e - R_F + Z'. \quad (2)$$

Выражение (2) описывает прямую с наклоном 45° к оси Z', и пересекающей ее в точке $R_e + R_F - 2W^2C_{dl}$. Для случая высоких частот (в пределе $\omega \longrightarrow \infty$) в выражении (1) пренебрегаем членами содержащими $\omega^{-0.5}$. Тогда

$$(Z' - R_e - R_F/2)^2 + Z''^2 = (R_F/2)^2. \quad (3)$$

Выражение (3) описывает окружность радиусом $R_F/2$, центр которой расположен на оси действительной части импеданса в точке $(0, R_e + R_F/2)$. Она отсекает на оси Z' отрезки, по которым можно определить величину сопротивлений R_e и $R_e + R_F$.

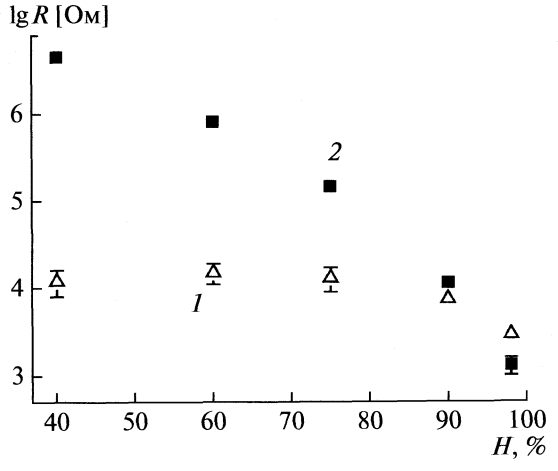


Рис. 4. Зависимости от влажности воздуха сопротивления R_e адсорбированной пленки воды (*1*) и фарадеевского сопротивления R_F (*2*).

На вставке рис. 3 сплошной линией представлена зависимость, полученная аппроксимацией экспериментальных данных. Учитывая простейший вид эквивалентной схемы замещения, результаты аппроксимации можно считать удовлетворительными. Значения фарадеевского сопротивления R_F, сопротивления адсорбированной пленки воды R_e и емкости двойного электрического слоя C_{dl}, полученные аппроксимацией частотных зависимостей импеданса пленок SiO_2–γ-Fe_2O_3, измеренных на воздухе с относительной влажностью ~40, 60, 75, 90 и 98%, приведены в таблице.

На рис. 4 показаны зависимости сопротивления R_e (1) пленки адсорбированной воды и фарадеевского сопротивления R_F (2) от относительной влажности воздуха H. Видно, что сопротивление R_F сильнее зависит от влажности воздуха, чем сопротивление R_e. Это может быть связано с тем, что пористая структура пленки анизотропна. Доминируют поры, ось которых направлена перпендикулярно плоскости пленки SiO_2–γ-Fe_2O_3. Тогда перенос заряда осуществляется по пленке воды (при малой влажности – по слою, включающему связанные ОН-группы [18]) толщиной d, покрывающей SiO_2–γ-Fe_2O_3 и непосредственно контактирующей с электродами только в порах. Сопротивление слоя адсорбированной воды на поверхности SiO_2–γ-Fe_2O_3 будет обратно пропорционально толщине d. Фарадеевское сопротивление обратно пропорционально площади контакта. Если пренебречь капиллярными эффектами, то площадь контакта пленки воды и электрода пропорциональна $r^2 - d^2$, где r – средний радиус пор. Таким образом, при условии одинаковой адсорбции воды на поверхности и в порах пленки SiO_2–γ-Fe_2O_3 с ростом влажности сопротивление R_F должно уменьшаться быстрее, чем R_e, что и наблюдается в эксперименте.

Полученные результаты позволяют предположить возможность использования исследованных пленочных систем в качестве сенсоров влажности. Одной из важнейших характеристик промышленных сенсоров влажности является их быстродействие. Для определения перспективности пленок SiO_2–γ-Fe_2O_3 в качестве сенсоров была

выполнена серия экспериментов по измерению времени установления стационарного состояния электропроводности при ступенчатом изменении влажности (время релаксации τ_G). Согласно [9] значения τ_G определяли как время, необходимое для установления электропроводности на уровне 90% от нового стационарного значения. Измеряли как время нарастания электропроводности τ_{G1} (при увеличении влажности H от 30 до 40, 60, 75, 90, либо 98%), так и время спада τ_{G2} (при уменьшении влажности от значений H до 30%). Измерения проводили при температуре ~20°C и напряжении на структуре 1.5 В.

На рис. 5 представлены зависимости времени релаксации (нарастания – τ_{G1} и спада – τ_{G2}) электропроводности от влажности воздуха. Обращает на себя внимание два обстоятельства: во-первых, время нарастания электропроводности больше времени спада, во-вторых, при увеличении влажности τ_{G1} растет, а τ_{G2} – уменьшается. Известно, что явление капиллярной конденсации пара в тонких порах твердых адсорбентов происходит при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью [19]. По этой причине можно ожидать противоположного эффекта в изменении указанных величин. Поэтому наиболее вероятной причиной превышения τ_{G1} над τ_{G2} и противоположного хода их зависимостей от H является разогрев влажных пленок SiO_2–γ-Fe_2O_3 протекающим через них электрическим током. Действительно, разогрев пленок пропорционален их проводимости, которая в свою очередь возрастает по мере увеличения влажности. Повышение температуры пленок замедляет процесс адсорбции и ускоряет процесс десорбции, причем с увеличением влажности (а значит и проводимости) эффект должен усиливаться. В поддержку данной гипотезы говорит отмеченный выше факт нестабильности и временного дрейфа ВАХ, а также то, что анализ кинетики нарастания и спада электропроводности показал их не экспоненциальный характер.

Из данных, представленных на рис. 5 следует, что величина как τ_{G1}, так и τ_{G2} менее 60 с при всех величинах влажности, а для $H < 75\%$ не превышает 10 с. Это является вполне достаточным для большинства областей использования датчиков влажности [9]. Отметим также, что явление саморазогревания сенсоров влажности при соответствующей методике калибровки и использовании микропроцессорной техники может представлять интерес при разработке быстродействующих автоматизированных систем контроля.

Таким образом, результаты исследований показали, что нанокомпозиты SiO_2–γ-Fe_2O_3 могут быть использованы в качестве материала для резистивных сенсоров влажности воздушной среды. Установлена высокая чувствительность электропроводности пленок SiO_2–γ-Fe_2O_3 к парам воды в воздухе.

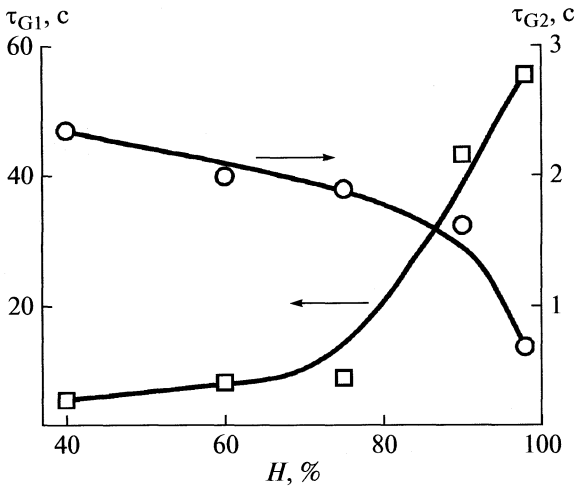


Рис. 5. Зависимости времени нарастания τ_{G1} и спада τ_{G2} электропроводности от влажности воздуха пленок SiO_2–γ-Fe_2O_3 (8 мас. % γ-Fe_2O_3).

Показано, что сопротивление пленок при увеличении относительной влажности от ~30 до 98% изменятся на два порядка, а время релаксации электропроводности при изменении влажности составляет ~10 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физикохимия кластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига, 2006. С. 522.
2. *Cannas C., Gatteschi D., Musini A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1988. V. 102. P. 7721.
3. *Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А. и др.* // Докл. АН. Сер. хим. 2007. Т. 415. № 2. С. 206.
4. *Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И., Смирнов В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 10. С. 1705.
5. *Ivanovskaya M.* // Electron Technology. 2000. V. 33. № 1/2. P. 108.
6. *Паньков В.В., Ивановская М.И., Котиков Д.А.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Вып. 3 / Под ред. О.А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 24.
7. *Айлер Р.* Химия кремнезема: В 2 ч. М.: Мир, 1982. Ч. 2. 712 с.
8. *Подлепецкий Б.И., Симаков А.Б.* // Зарубежная электронная техника. 1987. № 2. С. 64.
9. *Фрайден Дж.* Современные датчики: Справочник. М.: Техносфера, 2005. 592 с.
10. *Глот А.Б.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 8. С. 985.
11. *Куприянов Л.Ю.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 715.

12. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V., Lyubina J.* // Proc. 7th Intern. Conf. "Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers": Vancouver, Canada, 2008. P. 139.
13. *Kohl D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 42. P. R125.
14. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V.* // Intern. Conf. Functional Materials (ICFM-2007): Krym, Ukraine, 2007. P. 416.
15. *Горбачук Н.И., Гурин В.С., Поклонский Н.А.* // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 6. С. 762.
16. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems/Ed. by J. R. Macdonald. N.Y.: Wiley, 1987. 346 p.
17. *Графов Б.М., Укше Е.А.* Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
18. *Sodolski H., Kozlowski M.* // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 194. № 1. P. 241.
19. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 2004. 445 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 779–784

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 532.614.2.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СМАЧИВАНИЕ ПЛЕНКИ SiO_2 ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

© 2010 г. И. Г. Мехдиев

Национальная академия наук Азербайджана, Институт химических проблем, Баку

E-mail: mehdievismail@yahoo.com

Поступила в редакцию 28.05.2009 г.

Исследовано электросмачивание диэлектрической пленки SiO_2 толщиной 100 нм каплями ($D = 2 \div 3$ мм) ионных жидкостей $[C_4mIm][PF_6]$, $[C_6mIm][PF_6]$ и $[C_6mIm][BTI]$ в интервале $|U| \le 60$ В в вакууме $\sim 10^{-8}$ мбар и с точностью $\pm 1°$ построены электрокапиллярные кривые зависимости угла смачивания от потенциала электрического поля. Установлено, что с ростом $|U|$ при 298 K угол смачивания $\theta°$, согласно уравнению Юнга–Липпмана по параболическому закону уменьшается для $[C_4mIm][PF_6]$ от 51 до 43°, а для $[C_6mIm][PF_6]$ и $[C_6mIm][BTI]$, $\theta°$ меняются в пределах 48°–38° и 35°÷27° соответственно. Выявлено, что ветви электрокапиллярных кривых расположены симметрично в координатах ($\theta°$, U) относительно линии, проходящей через точку $U = 0$, т.е. для электросмачивания диэлектрической пленки ионными жидкостями потенциал нулевого заряда равен нулю. Определены емкости двойного слоя, образованного на границе ионная жидкость–диэлектрик и показано, что значения этой величины для электросмачивания пленки SiO_2 указанными ионными жидкостями при 298 K составляют 4.65, 2.93 и 1.73 мкФ/м^2 соответственно.

В последнее время химическая промышленность экономически развитых стран начала выпускать новое поколение соединений – ионные жидкости. Ионные жидкости – это соли состоящие из катионов органических соединений и анионов органической и неорганической природы [1, 2]. Они обладают рядом специфических свойств: низкой температурой плавления (ниже 373 K) [3, 4], практически неизмеренным давлением пара [4], низкими значениями поверхностного натяжения и вязкости [5, 6], высокой электропроводностью [7], а также характеризуются высокой способностью к растворению веществ [8, 9] и биологической активностью [10]. Благодаря специфическим свойствам, ионные жидкости в течение короткого времени нашли широкое применение в органических, нефтехимических и неорганических синтезах, каталитических и биокаталитических процессах, в процессах полимеризации и олигомеризации низших олефинов [1, 11–14]. Кроме того, они успешно используются в экстракционных процессах, в частности, при извлечении металлов из жидких сред [15, 16], в электрохимических процессах с целью получения проводящих полимерных материалов [17] и тонких пленок, сформированных из наночастиц металлов [18, 19]. Также, ионные жидкости являются основой для изготовления литиевых ионных батарей, фоточувствительных нанокристаллических солнечных ячеек и жидких зеркал, диаметром до 100 м, используемых в телескопах, работающих в инфракрасном диапазоне [20–22].

Согласно [1, 23], ионные жидкости по типу катионобразующего химического соединения разделяют в основном на три группы: ионные жидкости на основе имидазола, пиридина и тетраалкиламмония. Однако из анализа литературных данных следует, что производные имидазола входят в состав таких биологически активных веществ, как гистамин, гистидин, пурин, витамин B_{12} и оказывают противомалярийное действие. Поэтому изучение физико-химических, а также электрокапиллярных свойств ионных жидкостей на основе имидазола представляет первостепенную важность [24–26].

Исследованием поверхностных свойств, в частности, поверхностной плотности дипольного момента двух ионных жидкостей: 1-гексил-3-метилимидазолгексафторфосфат $[C_6mIm][PF_6]$ и 1-гексил-3-метилимидазолбис(трифтор-метилсульфанол)имид $[C_6mIm][BTI]$ нами обнаружен ферроэлектрический переход – ориентации дипольного момента на границе ионная жидкость–пар [27]. Вследствие этого перехода на границе раздела фаз возникает электростатическое поле, потенциалом ~1 В. Такое явление также обнаружено в ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолгексафторфосфата $[C_4mIm][PF_6]$ [28]. Изучение электрокапиллярных свойств, в частности электросмачивания поверхностей диэлектриков каплями ионных жидкостей с целью получения жидких ионных слоев на этих поверхностях открывает возможность применения ионных жидкостей в микроэлектронике [26, 29].

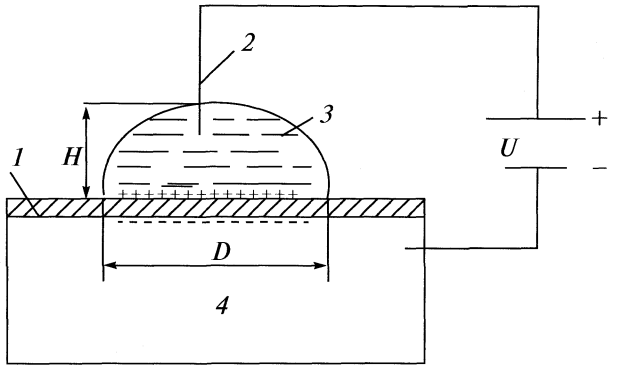


Рис. 1. Электрическая схема для измерения угла электросмачивания поверхности диэлектрика ионной жидкостью: *1* – диэлектрическая пленка, *2* – Pt-электрод, *3* – капли ионной жидкости, *4* – подложка из меди.

ЭКСПЕРИМНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования электросмачивания поверхности диэлектрика каплями ионных жидкостей использовалась пленка двуокиси кремния толщиной 100 нм. Кристаллическая пленка из SiO_2 получена путем пропускания чистого кислорода над поверхностью пластинки кремния с удельным сопротивлением 20 Ом, нагретой до 1423 K (Wacker Chemie, Germany). Используемые ионные жидкости $[C_4mIm][PF_6]$, $[C_6mIm][PF_6]$ и $[C_6mIm][BTI]$ имели чистоту > 99.98% и были получены от фирмы (Merck, Germany) в герметично закрытых стеклянных сосудах объемом 50 мл.

Ионные жидкости являются гигроскопическими веществами, т.е. обладают свойством удерживать влагу при контакте с воздухом. Такая поглощенная влага существенно влияет на свойства ионных жидкостей [30]. Поэтому отбор необходимой ионной жидкости (10–15 мл) осуществляли специальным шприцем в боксе в атмосфере аргона (~0.12 МПа) и наливали ее в медный тигель диаметром 40 мм, снабженным штуцером и крышкой с тефлоновой прокладкой. Затем крышку закрывали и через штуцер в тигле создавали вакуум ~0.002 МПа, причем содержание влаги и кислорода в боксе было ниже, чем 1 ppm. Благодаря разности внутреннего и внешнего давления, крышка тигля герметично закрывалась и поэтому при перемещении тигля с ионной жидкостью из бокса в ультравакуумную камеру СКВ (спектрометр капиллярных волн) [31], ионная жидкость не контактирует с воздухом.

До начала эксперимента герметично закрытый тигель с ионной жидкостью устанавливали на поверхности печи (нагреватели Пельтье), находящейся в камере СКВ, объемом 4.25 л. При температуре ~22°C в камере создавали вакуум ~0.065 МПа, не нарушая герметичности тигля. Затем в камеру подавали аргон до 0.1 МПа и заново создавали вакуум. Аналогичным образом, удаление воздуха из камеры СКВ повторяли нескольких раз. Как только содержание влаги в камере достигало значения ниже, чем 1 ppm, в камере углубляли вакуум с помощью турбонасоса TMU261-Pfeiffer. При достижении вакуума в камере ~0.002 МПа крышка тигля открывалась, наблюдение осуществляли через кварцевое окно камеры. Далее тигель вместе с ионной жидкостью нагревали до 343 K и оставляли при этой температуре и давлении 10^{-6} мбар в течение 24 ч. При таких условиях поглощенная ионной жидкостью влага полностью десорбировалась [30].

Температуру тигля с ионной жидкостью и диэлектриком измеряли термопарой NiCr–Ni (Agilent 3497 OA) с точностью ±2 K, а давление в камере СКВ измеряли цифровым вакуумметром PGC2/UHV с погрешностью ±0.01 мбар. Для измерения угла смачивания вначале специальным устройством, снабженным капилляром с внутренним радиусом 0.365 мм отбирали ионную жидкость из тигля и помещали ее в виде капли на поверхность диэлектрика SiO_2 в камеру СКВ. Принципиальная схема для измерения угла смачивания диэлектрика каплей ионной жидкости показана на рис.1. При измерении угла смачивания использовали капли с диаметром основания $D < 3$ мм. Для таких капель влиянием силы тяжести на угол смачивания можно пренебречь [26, 29].

Подачу потенциала к капле исследуемой ионной жидкости выполняли потенциостатом TSN2-Schiller точностью ±1 В с применением платинового электрода диаметром 0.1 мм. Измерение угла смачивания показало, что погружение Pt-электрода в каплю не влияет на значение угла смачивания при $U = 0$ В. Измерение угла электросмачивания $\theta(U)$ проводили на основе фотографирования профиля капли ионной жидкости, находящейся на поверхности диэлектрической пленки при заданной температуре и потенциале электрического поля. Фотография профиля капли получена с помощью цифровой камеры CCD (Pacific Corp. CSB-456), связанной с компьютером. По фотографии капли измеряли ее диаметр основания (D) и высоту (H) (рис.1) и по уравнению $\mathrm{tg}(\theta/2) = 2H/D$ [32] определяли угол электросмачивания с точностью до ±0.5 град.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При рассмотрении смачивания поверхности твердого тела каплями жидкостей следует иметь в виду, что вся система, состоящая из жидкой, твердой и газовой фаз принимает конфигурацию, соответствующую минимуму суммарной поверхностной энергии [29]. Контур смачивания, по которому граничат три фазы, располагается на поверхности твердого тела так, чтобы сумма про-

екций всех приложенных к контуру сил поверхностного натяжения по направлению касательной к поверхности была равна нулю. В частности, общее условие равновесия капли жидкости на твердой поверхности устанавливается уравнением Юнга [29]:

$$\sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг}\cos\theta_0 = 0, \quad (1)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$ – межфазные натяжения на границах: твердое тело–газ, твердое тело–жидкость и жидкость–газ; θ_0 – равновесный угол смачивания поверхности каплей жидкости при отсутствии электрического поля.

Для смачивания поверхностей диэлектрических материалов каплями электропроводящих жидкостей, в частности, ионных жидкостей в присутствием электрического поля, условие равновесия (1) имеет вид [26]:

$$\cos\theta(U) = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}(U))/\sigma_{жг}, \quad (2)$$

где $\theta(U)$ и $\sigma_{тж}(U)$ – угол смачивание и межфазное натяжение при разности потенциалов U между каплей ионной жидкости и диэлектриком соответственно.

При нахождении капли ионной жидкости на поверхности диэлектрика в электрическом поле, катионы под влиянием которого стремятся ориентироваться по направлению поля, а анионы – в противоположную сторону, причем тем сильнее, чем больше напряженность поля. В таких системах заряды не могут переходить через границу между ионной жидкостью и диэлектриком. Поэтому диэлектрик называется идеально поляризуемым электродом [33]. Под действием электрического поля, вследствие поляризации диэлектрика происходит пространственное распределение двух слоев зарядов противоположного знака, что стимулирует образование двойного электрического слоя, емкостью $C = q/U$ на границе ионная жидкость–диэлектрик: где q – плотность зарядов на границе раздела фаз [26, 34].

С повышением $|U|$ происходит накопление зарядов на границе раздела фаз, в результате чего, согласно уравнению Липпмана межфазное натяжение уменьшается на значение энергии электрического поля двойного электрического слоя [29, 35]:

$$\sigma_{тж}(U) = \sigma_{тж}(0) - CU^2/2. \quad (3)$$

Комбинируя (1)–(3) получено объединенное уравнение Юнга–Липпмана, которое описывает электрокапиллярную кривую для электросмачивания диэлектриков ионными жидкостями [26, 29, 33]:

$$\cos\theta(U) = \cos\theta_0 + CU^2/2\sigma_{тж}. \quad (4)$$

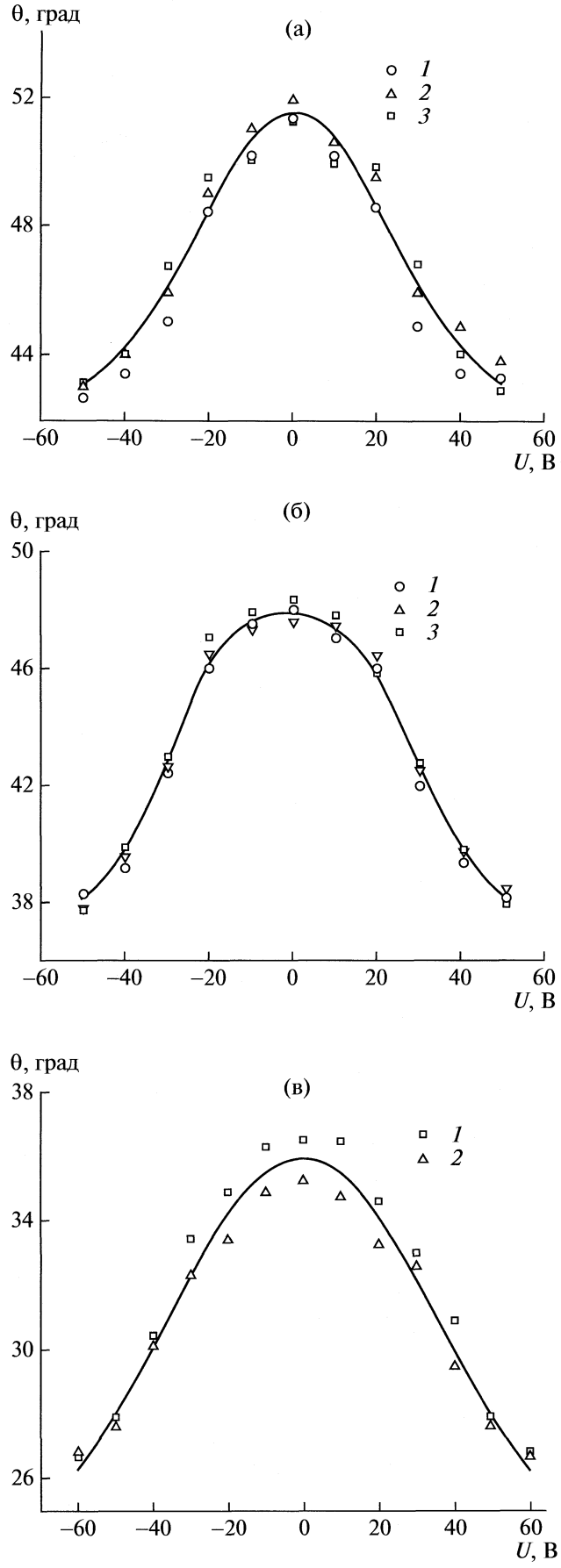
Из (4) видно, что с повышением U, угол смачивания по параболическому закону уменьшается и в результате капли ионной жидкости растекается по поверхности диэлектрика.

Электрокапиллярная кривая $\theta(U)$ для смачивания диэлектрической пленки двуокиси кремния каплями трех ионных жидкостей: $[C_4mIm][PF_6]$, $[C_6mIm][PF_6]$ и $[C_6mIm][BTI]$ изучена в интервале $|U| \le 60$ В и представлена на рис. 2 при 298 K. Поверхностное натяжение указанных ионных жидкостей, поскольку оно входит в (4), были ранее нами измерены методом максимального давления в газовом пузырьке в среде аргона от 293 до 400 K [27].

Из рис. 2 видно, что при отсутствии электрического поля, капли ионных жидкостей $[C_4mIm][PF_6]$, $[C_6mIm][PF_6]$ и $[C_6mIm][BTI]$ частично смачивают поверхность пленки из SiO_2 и образуют на ее поверхности углы смачивания равные 51, 48 и 35 град соответственно при 298 K.

В присутствии электрического поля, углы смачивания по параболическому закону уменьшаются в зависимости от $|U|$ и составляют 43 град для $[C_4mIm][PF_6]$, 38 град для $[C_6mIm][PF_6]$ и 27 град для $[C_6mIm][BTI]$ при ±50 В. С дальнейшим ростом $|U|$, углы смачивания остаются неизменным и при ±(60 ± 2)В происходит пробой диэлектрической пленки двуокиси кремния. При пробое пленки интенсивность электрического поля в двойном электрическом слое составляет 13.6×10^7 В/м. В момент пробоя пленки значение величины U сначала падает до нуля, а затем за нескольких секунд поднимается до значения ±(8–12)В и остается неизменным с дальнейшим ростом U. В результате пробоя пленки, через ионную жидкость протекает электрический ток и при этом объем капли ионной жидкости резко увеличивается, т.е. ионная жидкость разлагается с выделением газа. Методом элементного анализа было установлено, что при разложении $[C_4mIm][PF_6]$ выделяется HF. Однако остальные продукты электроразложения ионной жидкости остаются не изученными. Следует отметить, что продукты разложения ионной жидкости полностью смачивают ($\theta = 0$ град) поверхность пленки SiO_2 и образуют на этой поверхности жидкий слой, толщиной в несколько микрометров.

Как видно из рис. 2, с повышением $|U|$, например в положительную сторону от точки $U = 0$ В, благодаря ориентации дипольного момента молекул ионных жидкостей, на поверхности диэлектрической пленки появляются положительные заряды и к ним из диэлектрика за счет поляризации последних притягиваются отрицательные заряды. Вследствие этого поверхность раздела фаз приобретает избыточные положительные заряды [33, 35] и поэтому согласно уравнениям (3) и (4), как и величина $\sigma_{тж}(U)$, так и $\theta(U)$ будут меньше, чем в точке $U = 0$ В и будут продолжать уменьшаться с увеличением зарядов на границе ионная жидкость–диэлектрик в зависимости от $|U|$. То же самое происходит и при сдвиге U в отрицательную сторону от точки $U = 0$ В (рис. 2). Следовательно,



электрокапиллярная кривая представляет собой параболическую кривую с максимумом при $U = 0$ В.

Как показывают опыты, проведенные нами (рис. 2) и в работах [26, 33], ветви электрокапиллярных кривых в координатах (θ, U) симметрично лежат по отношению к линии $U = 0$ В, т.е. потенциал нулевого заряда для электросмачивания диэлектриков ионными жидкостями равен нулю, хотя и для электрохимических процессов, протекающих на границе раздела между электродом и электролитом потенциал нулевого заряда отличатся от нуля.

Измеряя зависимость θ от $|U|$ для каждой ионной жидкости можно определить заряды (q) и емкости двойного электрического слоя (C), хотя структура этого слоя является более сложной: двойной слой образуется в диэлектрике, и в межфазном слое ориентированных диполей ионной жидкости [33–35]. С учетом того, что $q = CU$, уравнение Юнга–Липпмана приобретает вид: $q = 2\sigma_{жг}(\cos\theta(U) - \cos\theta_0)/|U|$, которое позволяет оценить плотность зарядов на границе ионная жидкость–диэлектрик.

Обработкой экспериментальных данных, представленных на рис. 2 методом наименьших квадратов выявлено, что зависимость q от $|U|$, как при $U < 0$ В, так и при $U > 0$ В в интервале $|U| \le 50$ В подчиняется линейному закону. Поэтому емкость двойного электрического слоя, согласно [29, 34, 36] равна угловому коэффициенту ($C = dq/d|U| = \mathrm{tg}\,\alpha$) прямой линии $q = f(U)$.

Из наклона прямой $q = f(U)$ для каждой ионной жидкости с точностью ±0.15 мкф/м^2 определены емкости двойного слоя, сформированного на границах: $[C_4mIm][PF_6]$–SiO_2; $[C_6mIm][PF_6]$–SiO_2 и $[C_6mIm][BTI]$–SiO_2, которые равны 4.65; 2.93 и 1.70 мкФ/м^2 при 298 K соответственно. Для изучения влияния температуры на емкость двойного слоя измерен угол электросмачивания пленки двуокиси кремния ионной жидкостью $[C_4mIm][PF_6]$ при различных температурах, что показано на рис. 3. Из рис. 3 видно, что зависимость θ от $|U|$ для каждой температуры по параболическому закону уменьшается. Используя данные, представленные на рис. 3 по вышеуказанному способу определили емкость двойного электрического слоя при температурах 326 и 363 K, которые составили 4.40 и 3.96 мкФ/м^2 соответственно. Из приведенных данных следует, что с ростом температуры от 298 до 363 K, емкость соля, образованного на границе $[C_4mIm][PF_6]$–SiO_2 уменьшается

Рис. 2. Зависимости угла смачивания диэлектрика 100 нм SiO_2–Si ионными жидкостями $[C_4mIm][PF_6]$ (а), $[C_6mIm][PF_6]$ (б) и $[C_6mIm][BTI]$ (в) от потенциала при 298 K; а – $D = 2.30$ (*1*), 2.60 (*2*), 2.92 мм (*3*); б – $D = 2.56$ (*1*), 2.59 (*2*), 2.53 мм (*3*); в – $D = 2.46$ (*1*), 2.71 мм (*2*); линия – расчет по (*4*).

от 4.65 до 3.96 мкФ/м^2. Это объясняется тем, что с повышением температуры усиливается интенсивность хаотического теплового движения молекул ионной жидкости и колебательного движения поляризованных зарядов кристаллической решетки диэлектрика SiO_2, а также электростатического взаимодействия диполей ионной жидкости между собой и с поляризованными зарядами диэлектрика. В результате чего происходит нарушение ориентации диполей ионной жидкости и диэлектрика по внешнему полю, что обуславливает уменьшение среднего значения плотности зарядов на границе раздела фаз, и приводит к снижению емкости двойного электрического слоя.

При исследовании электросмачивания диэлектриков ионными жидкостями одной из важных характеристик является работа адгезии ионной жидкости к диэлектрику. Работа адгезии, соответствующая смачиванию единицы площади поверхности диэлектрика ионной жидкостью, согласно [32] определяется так: $W_a = \sigma_{жг}[1 + \cos\theta(U)]$. Используя экспериментальные данные величин $\theta(U)$ (рис. 2) и $\sigma_{жг}$ [27] рассчитана работа адгезии, как функция от потенциала. Полученные данные показали, что работа адгезии между каплей ионной жид-кости $[C_4mIm][PF_6]$ и диэлектриком SiO_2 с ростом потенциала в интервале $|U| \le 60$ В увеличивается по параболическому закону и принимает значения в пределах 74.5–79.2 мДж м$^{-2}$. Для ионных жидкостей $[C_6mIm][PF_6]$ и $[C_6mIm][BTI]$ значения величины W_a меняются в интервалах 67.6–73.1 и 57.8–60.4 мДж м$^{-2}$, при 298 K. С повышением температуры работа адгезии уменьшается на несколько единиц, хотя параболический характер зависимости W_a от $|U|$ сохраняется.

Жидкости с малым поверхностным натяжением обычно хорошо смачивают поверхность твердого тела, образуя на нем угол смачивания ниже, чем 90 град. Ионные жидкости с гидрофильными анионами $[PF_6]^-$, $[BTI]^-$ [37] и небольшими значениями поверхностного натяжения (<50 мДж м$^{-2}$) [27], а также сильными химическими взаимодействиями между их полярными молекулами и гетерополярными молекулами диэлектрика SiO_2 приводит к хорошему смачиванию диэлектрика. В этом случае работа адгезии ионных жидкостей к диэлектрику на $1 = \cos\theta(U)$ раза больше значения поверхностного натяжения ионных жидкостей.

Из сравнения значений величин $\sigma_{жг}$, $\theta(U)$, C и W_a с молекулярными массами исследуемых ионных жидкостей выявлено, что с ростом молекулярной массы ($M_{[C_4mIm][PF_6]} = 284.19$, $M_{[C_6mIm][PF_6]} = 312.24$, $M_{[C_6mIm][BTI]} = 447.42$ г/моль) значения этих величин уменьшаются. В случаях с ионными жидкостями с одинаковым анионом $[PF_6]^-$ при замене в ядре имидазола бутильной группы на

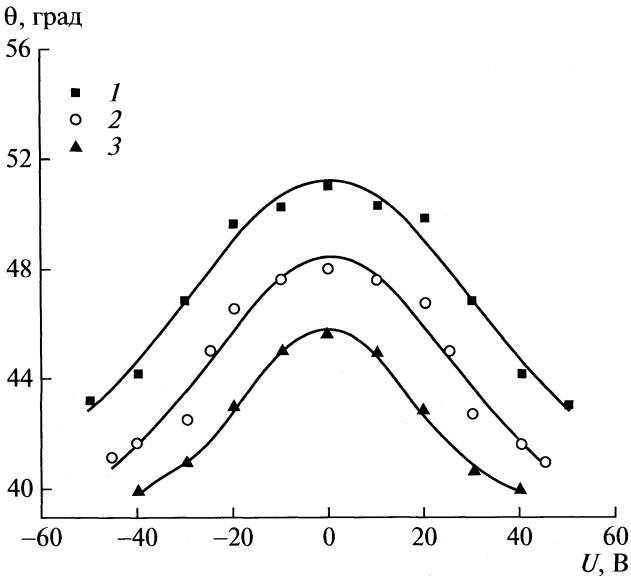


Рис. 3. Зависимости угла смачивания диэлектрика 100нм SiO_2–Si ионной жидкостью $[C_4mIm][PF_6]$ от потенциалов при: *1* – D = 2.92 мм, 298 K; *2* – D = = 2.88 мм, 326 K; *3* – D = 2.78 мм, 363 K; линии – расчет по (*4*).

гексильной, изменения поверхностного натяжения, угла электросмачивания и работы адгезии равны 5.2 мДж м$^{-2}$, 3 град и 7 мДж м$^{-2}$, а в ионных жидкостях с одинаковым катионом $[C_6mIm]^+$ при замене аниона $[PF_6]^-$ на $[BTI]^-$ изменения значений величин $\sigma_{жг}$, $\theta(U)$ и W_a составляют 9 мДж м$^{-2}$, 7 град и 10 мДж м$^{-2}$ соответственно. Следовательно, влияние анионов $[PF_6]^-$ и $[BTI]^-$ на значения этих величин больше, чем влияние катионов $[C_4mIm]^+$, $[C_6mIm]^+$. Однако влияние ионов на значение емкости двойного электрического слоя обратное, т.е. в ионных жидкостях с анионом $[PF_6]^-$ при замене в ядре имидазола $-C_4H_9$ на $-C_6H_{11}$ значения величины C уменьшается на 1.72 мкФ/м^2, а в ионных жидкостях с катионом $[C_6mIm]^+$ при замене $[PF_6]^-$ и $[BTI]^-$ уменьшение значения величины C составляет 1.23 мкФ/м^2.

Таким образом, полученные данные об электросмачивании диэлектрической пленки двуокиси кремния ионными жидкостями являются основополагающими для разработки физико-химических основ получения жидких ионных слоев на диэлектрических подложках, применяемых в современной микроэлектронике.

Экспериментальная часть данной работы была выполнена в рамках научного проекта DFG (Fr 299–18) в Институте физической химии конденсированных сред (ТУ Карлсруэ) при финансовой поддержке Фонда химической индустрии Германии.

Автор выражает благодарность В. Фрайланду за участие в обсуждении результатов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasserscheid P., Welton T.* Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Verlag, 2003. 380 p.
2. *Seddon K.* // Nat. Materials. 2003. V. 2. P. 363.
3. *Grosthwaite J., Muldoon M., Dixon J.* // J. Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37. P. 559.
4. *Rebelo L.P., Lopes J.N., Esperanca J.M., Filipe E.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 6040.
5. *Martino W., Fernandez M.J., Yoshida Y., Saito G.* // Green Chemistry. 2006. V. 8. P. 390.
6. *Seddon K.R., Stark A., Torres M.J.* Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. ACS Symposium Series 819: American Chemical Society: Washington, 2002. P. 34.
7. *McEwen A., Ngo H., Goldman J.* // J. of Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 5. P. 1687.
8. *Wasserscheid P.* // Nachrichten aus der Chemie. 2001. B. 49. S. 12.
9. *Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л.*// Ионные жидкости в ряду растворителей / Изд-во МГУ, 2005. С. 77.
10. *Seddon K.* // J. of Chem. and Biotechnology. 1997. V. 68. P. 351.
11. *Welton T.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2071.
12. *Azizov A.H.* // Process. of Petrochem. and Oil Refining. 2002. № 2(9). P. 6.
13. *Kubisa P.* // Progress in Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 3.
14. *Stenzel O., Brulle R., Wahner U. et al.* // J. of Molecul. Catalysis A. 2003. V. 192. P. 217.
15. *Luo H., Dai Sh., Bonnesen P.* // Anal. Chem. 2004. V. 76. P. 2773.
16. *Visser A., Swatloski R., Rogers R.* // Separ. Sci. and Technol. 2001. V. 36. P. 785.
17. *Mazurkiewicz J., Innis P., Wallace G.* // Synthetic Metals. 2003. V. 135. P. 31.
18. *Frank E., Abedin Sh.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1649.
19. *Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2008. Т. LII, № 2. С. 80.
20. *Sun J., MacFarlane D., Forsyth M.* // J. of Solid State Ionics. 2002. V. 144. P. 333.
21. *Nakagawa H., Izuchi S., Kuwana K. et al.* // J. of Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. 695.
22. *Matsumoto H.* // Eco Industry. 2002. V. 7. P. 16.
23. *MacFarlane D.R., Golding J., Forsyth S.A., Deacon G.B.* // Green Chemistry. 2002. V. 4. P. 444.
24. *Fredlake Ch.P., Crosthwaite J.M., Hert D.G.* et.al. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 954.
25. *Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 6103.
26. *Millefiorinis S., Tkaczyk A., Sedev R. et al.* // J. of Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3098.
27. *Halka V., Tsekov R., Mechdiev I., Freyland W.* // Zeitschr. für Phys. Chem. 2007. B. 221. S. 549.
28. *Halka V., Tsekov R., Freyland W.* // J. of Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 1.
29. *Mugele F., Baret J.* // J. of Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. R705.
30. *Fitchett B., Knepp T., Conboy J.* // J. of Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 7. E219.
31. *Мехдиев И.Г.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1561.
32. *Khalweit M.* Grenzflaechenerscheinungen. Darmstadt: Verlag, 1981. 165 s.
33. *Moon H., Cho S., Garrell R.* // J. of Appl. Phys. 2002. V. 92. № 7. P. 4080.
34. *Verheijen H., Prins M.* // Amer. Chem. Soc. Langmuir 1999. V. 15. P. 6616.
35. *Lin J., Lee G., Lien K.* // Ibid. 2006. V. 22. P. 484.
36. *Quinn A., Sedev R., Ralston J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1163.
37. *Huddleston J., Visser A., Reichert W. et al.* // Green Chemistry. 2001. V. 3. P. 156.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 785–790

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541,183:547:211:539,104

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *н*-ГЕКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

© 2010 г. Н. Н. Гаджиева

Национальная академия наук Азербайджана,
Институт радиационных исследований, Баку
E-mail:nushaba6@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2009 г.

Методом отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии изучено радиационно-химическое разложение *н*-гексана в системе Al–*н*-гексан под действием γ-облучения. Выявлено, что радиолиз *н*-гексана на поверхности алюминия в области поглощенной дозы $5 \le D_\gamma \le 40$ кГр сопровождается образованием алюминийалкилов, π-комплексов олефинов и гидридов алюминия. На основе анализа кинетики накопления молекулярного водорода определен его радиационно-химический выход $G_{адс}$ (H_2) = 29.6 молек/100эВ. Обсужден возможный механизм данного процесса.

Изучение процессов адсорбции и радиационно-химического превращения углеводородов в гетерогенной системе металл–углеводород представляет особый интерес для радиационно-гетерогенного катализа, атомно-водородной энергетики и имеет принципиальное значение при решении ряда экологических проблем. Применение различных металлов с активированной поверхностью ускоряет радиационно-химическое разложение парафинов и увеличивает эффективность получения водорода экологически чистым способом радиолиза углеводородов. Некоторые особенности взаимодействия и активации парафинов на поверхности металлов рассмотрены в работах [1–4]. Однако к настоящему времени протекание радиационных процессов в гетерогенной системе металл–углеводород изучено недостаточно [4–9].

В настоящей работе представлены результаты ИК-спектроскопического исследования радиационно-химического превращения *н*-гексана на поверхности алюминия при комнатной температуре, проведенного с целью выявления роли поверхностных промежуточно-активных частиц и их продуктов в динамике изменений процесса радиолиза. Изучена также кинетика накопления молекулярного водорода (H_2) в системе алюминий – *н*-гексан при 300K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали металлические пластинки алюминия АД–00 размерами 20 × 10 × 2 мм^3, полученные поэтапным прессованием цилиндрических гранул Al диаметром 3 и высотой 6 мм с помощью специальной пресс-формы, предназначенной для оптических исследований [10]. Гранулы Al помещали между двумя полированными основаниями и прессовали при давлениях 200, 400 и 600 кг/см^2 с выдержкой 20 мин на каждом этапе. Это позволило получить пластинки алюминия с более высоким коэффициентом отражения (R), чем при разовом прессовании под давлением 600 кг/см^2. Они имели гладкую полированную поверхность с $R = 0.80 \pm 0.05$ в ИК-диапазоне длин волн $\lambda = 15–2.2$ мкм [9, 10].

С целью исключения примесных загрязнений образцы обрабатывали растворителями (этиловым спиртом, ацетоном) и предварительно высушивали при комнатной температуре в среде аргона. Для дегидроксилирования поверхности и полной очистки от органических загрязнений образцы помещали в кварцевые ячейки и проводили дополнительную термообработку при 673 K в вакууме (10^{-6} Па) в течение 6 ч. Адсорбатом служили ненасыщенные пары *н*-гексана марки "х.ч.", из которого посторонние газы удаляли многократным вымораживанием в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Адсорбцию *н*-гексана изучали по методике, описанной в [8].

Образцы облучали γ-квантами ^{60}Co с мощностью дозы $dD_\gamma/dt = 1.03$ Гр/с. Дозиметрию проводили ферросульфатным методом, а поглощенную дозу (D_γ) в системе Al–*н*-гексан рассчитывали с учетом электронных плотностей исследуемой системы и дозиметрического раствора [11]. При этом поглощенная доза составляла $D_\gamma = 5–40$ кГр.

ИК-спектры отражения при падении линейно-поляризованного излучения на образец под углом, близким к скользящему, измеряли на спектрофотометре "Specord 71IR" (Carl Zeiss, Германия) в области 4000–650 см$^{-1}$ при комнатной температуре с помощью специального оптического устройства (Shimadzu, Япония). С этой целью бы-

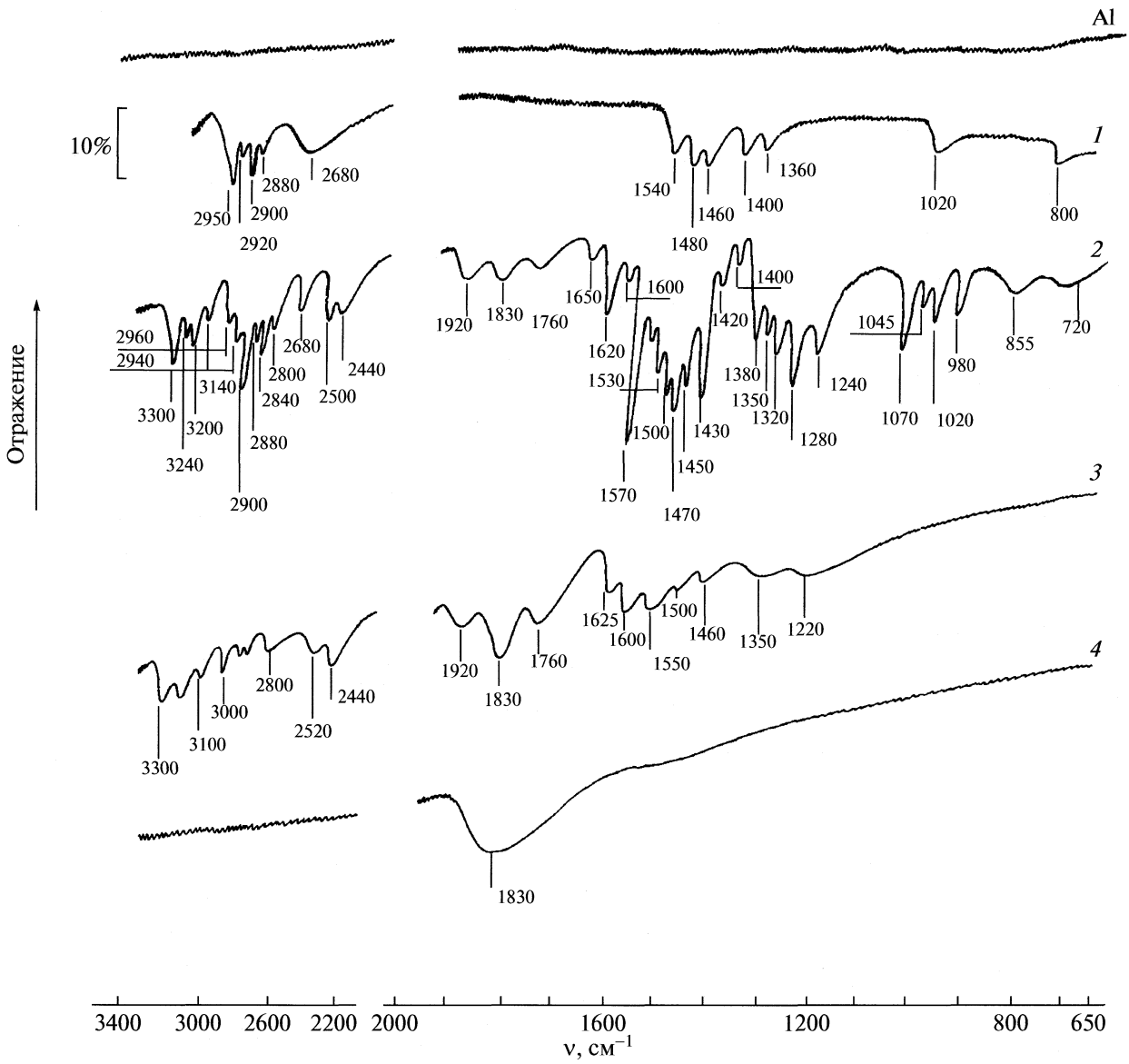


Рис. 1. ИК-спектры отражения системы Al–*н*-гексан: исходной (*1*) и после γ-радиолиза при D_γ = 10 (*2*), 20(*3*) и 30 кГр (*4*).

ла разработана и изготовлена кварцевая ячейка с окошком из CaF_2, позволяющая получить спектры адсорбированного *н*-гексана и следить за изменениями в результате его разложения под действием γ-излучения [10].

Образование газообразных продуктов разложения–молекулярного водорода и углеводородов контролировали хроматографически и спектроскопически. Анализ газов H_2 проводили на газоанализаторе Газохром-3101, а углеводородов –на хроматографе Цвет-102. С этой целью подготовка образцов и их вскрытие осуществляли в специальной ячейке, откуда продукты радиолиза поступали в колонку хроматографа. ИК-спектры поглощения газообразных углеводородов получали в газовой кювете с длиной оптического пути ~1 м. Определяли радиационно-химические выходы этих продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектры отражения гетеросистемы Al–*н*-гексан до (кривая *1*) и после воздействия γ-квантов (кривые *2*–*4*) при комнатной температуре в диапазоне частот 3500–650 см$^{-1}$ представлены на рис.1. Изменения в спектрах прослеживались в области как валентных, так и деформационных колебаний С–Н. В необлученной гетеросистеме после адсорбции *н*-гексана на поверхности алюминия в области валентных колебаний С–Н появляются полосы поглощения (п.п.), что указывает

на протекание трех форм адсорбции: физическая адсорбция (узкие полосы при ν_{max} = 2950 и 2920 $см^{-1}$), молекулярная форма адсорбции (интенсивная широкая полоса при 2680 $см^{-1}$) и незначительная диссоциативная хемосорбция (слабые п.п. при 2900 и 2880 $см^{-1}$) (рис. 1, кривая *1*). Протекание трех форм адсорбции подтверждается также образованием ряда п.п. в области деформационных колебаний С–Н с максимумами при ν_{max} = 1540, 1480, 1460, 1400 и 1360 $см^{-1}$ (рис. 1, кривая *1*). Закономерности радиационно-стимулированной адсорбции *н*-гексана на поверхности алюминия изучены автором в [7].

Облучение гетеросистемы Al–*н*-гексан γ-квантами при D_γ = 10 кГр приводит к образованию в спектрах дополнительных п.п. (рис.1, кривые *2*), что свидетельствует о радиационно-химическом разложении *н*-гексана на поверхности Al. Радиолиз *н*-гексана в системе Al–*н*-гексан в области валентных колебаний С–Н (ν_{CH}) сопровождается исчезновением п.п. полос при 2950 и 2920 $см^{-1}$, уменьшением интенсивности широкой полосы при 2680 $см^{-1}$ и ее сужением и появлением ряда узких полос при 2960, 2940, 2900, 2880, 2840 и 2800 $см^{-1}$, а также сравнительно широких полос при 2520 и 2440 $см^{-1}$, указывающих на образование поверхностных алюминийалкилов и молекулярных комплексов (рис. 1, кривая *2*). Наблюдаемые новые узкие п.п. при 2980–2780 $см^{-1}$ связаны с образованием адсорбированных углеводородов C_1–C_5, а сравнительно широкие полосы при 2500–2400 $см^{-1}$, возможно, обусловлены более тяжелыми, чем *н*-гексан, углеводородами [12–15]. Образование алюминийалкилов подтверждается также наличием в спектре п.п. в областях плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний δ_{CH} сравнительно узких с максимумами при 1470, 1450, 1430, 1420, 1400, 1380 и широких при 855 и 720 $см^{-1}$ (рис. 1, кривая *2*). Слабая широкая полоса при 720 $см^{-1}$ относится к маятниковым колебаниям группы CH_2, не связанных с колебаниями скелета и характерна для длинных парафиновых цепей типа $-(CH_2)_n-$ ($n \geq 4$) [14].

В результате разложения *н*-гексана в системе Al–*н*-гексан как и при гомогенном радиолизе образуются и различные олефины, преимущественно *транс*-этилен, пропилен, бутилен-1, гексен-1, *транс*-гексен-3. Об этом свидетельствуют п.п. с максимумами при 1650, 1620, 1600, 1570 и 1530 $см^{-1}$, характеризующие валентные колебания $\nu_{C=C}$ в π-комплексах этих адсорбированных олефинов с катионом Al^{3+} с преимущественно октаэдрической координацией атомов Al [13] (рис. 1, кривая *2*). Появление ряда п.п. в областях валентных ν_{CH} (ν ~ 3140–3075 $см^{-1}$), плоскостных (ν ~ 1350–1200 $см^{-1}$) и внеплоскостных (ν ~ 1100–950 $см^{-1}$) деформационных δ_{CH} колебаний С–Н, является одним из основных критериев доказательства образования на поверхности π-комплексов олефинов [13, 15]. При этом п.п. с максимумами 1320 и 1280 $см^{-1}$ приписываются к плоскостным деформационным колебаниям ν_1 и ν_2 двух различных классов симметрии, а п.п. с максимумами 980 $см^{-1}$ – внеплоскостному деформационному колебанию =СН дизамещенного этилена (*транс*) [14]. Образование π-комплексов олефинов подтверждается также наличием п.п. с максимумами при 3300, 3240 и 3200 $см^{-1}$ в обертонной области связи $\nu_{C=C}$ (рис. 1, кривая *2*). При отнесении п.п. промежуточных продуктов разложения *н*-гексана мы опирались на литературные данные [12–18], а также на собственные ИК-результаты, полученные нами при адсорбции ряда индивидуальных углеводородов и олефинов на поверхности алюминия.

При увеличении дозы γ-облучения (D_γ) до 20 кГр спектры трансформируются: интенсивности некоторых п.п., связанных с адсорбированными углеводородами и олефинами уменьшаются, что указывают на их частичное разложение (рис. 1, кривая *3*). Частичное разложение олефинов сопровождается их диссоциативной адсорбцией и образованием на поверхности алюминия π-аллильных комплексов [13, 15]. Дальнейшее увеличение значения D_γ до 30 кГр приводит к полному разложению углеводородов и олефинов (кривая *4*). Кроме этого, обнаружен интересный факт, заключающийся в увеличении интенсивностей п.п., связанных с образованием поверхностных гидридов. При дозах облучения до 10 кГр в ИК-спектре в области 2000–1700 $см^{-1}$ появляются полосы с частотами 1920, 1830 и 1760 $см^{-1}$, которые относятся к Al–H [17–19]. С увеличением дозы γ-облучения до 20 кГр интенсивности этих п.п. увеличиваются, что указывает на аккумуляцию водорода в виде его гидридов (рис.1, кривые *2*, *3*). Дальнейшее увеличение значения D_γ до 40 кГр сопровождается образованием стабильного при комнатной температуре гидрида алюминия AlH_3 (п.п. с максимумом при 1830 $см^{-1}$) [19] (рис. 1, кривая *4*).

Как следует из ИК-спектроскопического анализа, радиолиз *н*-гексана в γ-облученной гетеросистеме Al–*н*-гексан сопровождается образованием промежуточных продуктов разложения – поверхностных алюминийалкилов, π-комплексов олефинов и гидридов алюминия. При этом основными конечными продуктами разложения являются газообразные углеводороды и молекулярный водород, образование которых контролировалось спектроскопическим и хроматографическим методами. ИК-спектры поглощения газообразных углеводородных продуктов радиолиза *н*-гексана в области внеплоскостных деформационных колебаний С–Н представлены на рис. 2. Видно, что при малых значениях поглощенной дозы γ-облучения (D_γ = 10 кГр) в системе Al–*н*-гексан в спектре появляются п.п. с максимумами при 830, 800, 785, 770, 750 и 724 $см^{-1}$ (рис. 2, кривая *1*), местоположение и полуширина которых

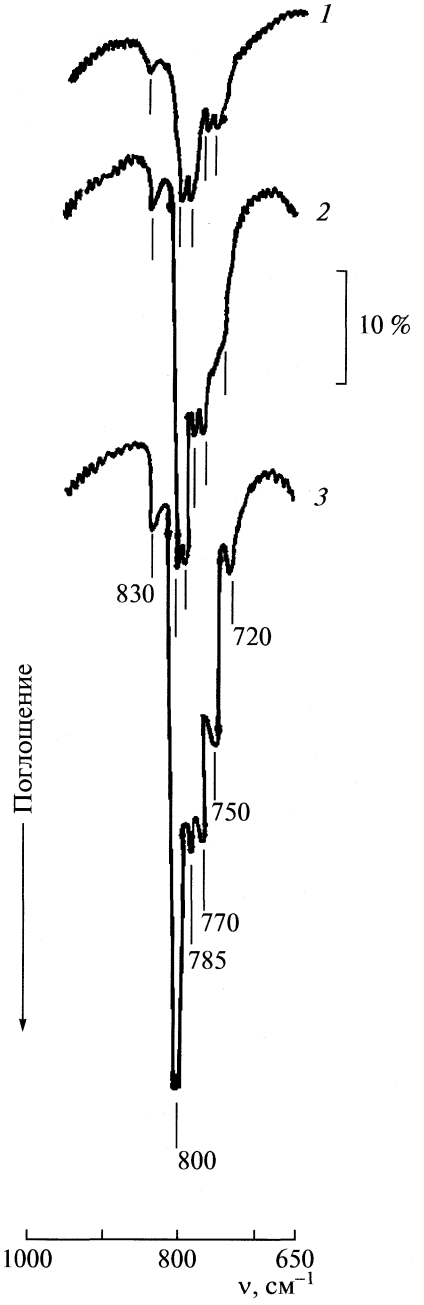


Рис. 2. ИК-спектры поглощения газообразных углеводородных продуктов радиолиза *н*-гексана в системе Al–*н*-гексан при D_γ = 10 (*1*), 20 (*2*) и 30 кГр (*3*).

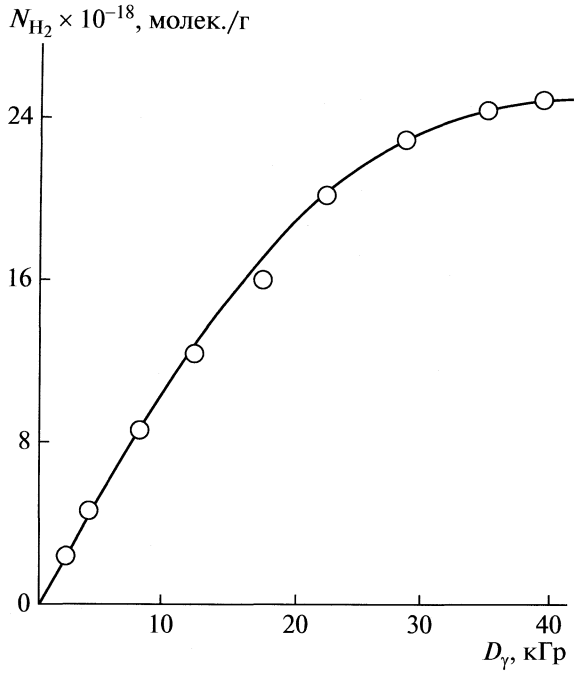


Рис. 3. Кривая накопления H_2 при радиолизе *н*-гексана в системе Al–*н*-гексан.

позволяет отнести их к углеводородам C_1–C_5 в газовой фазе [12].

С увеличением поглощенной дозы D_γ до 30 кГр интенсивности этих полос перераспределяются и увеличиваются (кривые *2*, *3*), а дальнейшее увеличение D_γ до 40 кГр не приводит к заметным изменениям в спектре. Сравнение дозовых изменений спектров поглощения промежуточных и конечных углеводородных продуктов разложения *н*-гексана в γ-облученной системе Al–*н*-гексан, происходящих в зависимости от поглощенной дозы γ-облучения D_γ показывает, что они носят антибатный характер, так как основные изменения происходят в области поглощенной дозы $10 \le D_\gamma \le 30$ кГр и сопровождаются распадом промежуточных и накоплением конечных продуктов разложения (рис. 1 и 2, кривые *1*–*4*). При этом полный радиолиз *н*-гексана происходит при D_γ = = 30 кГр. Согласно данным хроматографического анализа, суммарный радиационно-химический выход углеводородов ΣG (C_1–C_5) составляет 0.36 молек/100 эВ.

Нами изучена закономерность накопления молекулярного водорода при радиолизе *н*-гексана в системе Al–*н*-C_6H_{14}. Зависимость изменения концентрации H_2(N_{H_2}) от поглощенной дозы γ-облучения (D_γ) показана на рис. 3. На основе кривой накопления H_2 определена скорость радиационного процесса образования H_2 и рассчитана его энергия активации, которая составляет $E_a \approx 3.2$ кДж/моль. Согласно расчету, радиационно-химический выход молекулярного водорода $G_{адс}(H_2)$ в гетеросистеме Al–*н*-гексан с учетом поглощенной дозы излучения γ-квантов *н*-гексаном в условиях наших экспериментов составляет $G_{адс}(H_2)$ = 29.6 молек/100эВ. Определен также выход водорода, аккумулированного в виде гидрида алюминия. С этой целью изучена кинетика десорбции водорода алюминием при T = 423K по методике [20]. Найдено, что выход H_2 в этом случае равен 0.09 молек/100эВ. Следует отметить, что выход

водорода для гомогенной фазы (в отсутствие алюминия) составляет $G(H_2)$ = 5.2 молек/100 эВ. Сравнение $G_{адс}(H_2)$ и $G(H_2)$ в идентичных условиях свидельствует о радиационно-каталитической активности алюминия в процессе разложения *н*-гексана.

Полученные ИК-спектроскопические данные и результаты хроматографического анализа позволяют сделать вывод, что под действием γ-излучения происходит радиационно-химическое разложение *н*-гексана на поверхности Al. При гетерогенном радиолизе *н*-гексана в контакте с алюминием воздействию γ-квантов подвергаются как *н*-гексан, так и алюминий [21]. Под действием γ-излучения на поверхности Al образуются активные состояния S* (ионы, локализованные заряды и т.д) и из нее выходит вторичное электронное излучение ($e_{вт}$). Взаимодействие их с *н*-гексаном приводит к возбуждению молекул *н*-C_6H_{14}:

$$н\text{-}C_6H_{14} \xrightarrow[S^*]{e_{вт}} н\text{-}C_6H_{14}^*(адс.),$$

где *н*-$C_6H_{14}^*$(адс) – возбужденное адсорбированное состояние молекул *н*-гексана.

На поверхностно-активных состояниях S* возбуждение молекул *н*-гексана осуществляется через стадии комплексообразования с дальнейшей передачей энергии возбуждения комплекса к молекулам *н*-C_6H_{14}. Затем распад возбужденных молекул *н*-гексана происходит по гомогенному механизму [22, 23] и сопровождается образованием промежуточных активных релаксирующих частиц (H, CH, CH_2, CH_3, C_2H_5, $=CH_2$, =CH и др.) и их продуктов (алюминийалкилов, π-комплексов олефинов и гидридов алюминия), а также и конечных продуктов разложения (H_2, углеводороды).

Промежуточные активные частицы разложения могут взаимодействовать с поверхностно-активными состояниями и образовывать его гидриды, алкилы и π-комплексы

$$\equiv Al + H \longrightarrow =Al{-}H,$$

$$\equiv Al + C_nH_{2n+2} \longrightarrow =Al{-}C_nH_{2n+1}$$

$$\equiv Al{-}C{=}C \longrightarrow \begin{matrix} Al \\ | \\ C\cdots C \end{matrix}.$$

Вследствие рекомбинации локализованных атомов H происходит образование молекулярного водорода [23]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана возможность применения метода отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии при изучении радиационных процессов в гетерогенной системе алюминий–*н*-гексан при комнатной температуре. Установлено, что облучение гетеросистемы алюминий–*н*-гексан γ-квантами в области поглощенной дозы $5 \le D_\gamma \le 40$ кГр приводит к радиационно-химическому разложению *н*-C_6H_{14}. В отличие от гомогенной фазы, радиолиз *н*-гексана в присутствии алюминия сопровождается образованием промежуточных продуктов разложения – поверхностных гидридов алюминия, алюминийалкилов и π-комплексов олефинов. Полный радиолиз *н*-гексана осуществляется при значении D_γ = 30 кГр, ниже которого происходит его частичное разложение, а выше – наступает стационарная область насыщения. Изучена кинетика накопления молекулярного водорода и определен его радиационно-химический выход, который составляет $G_{адс.}(H_2)$ = 29.6 молек/100эВ. Выявлено, что при радиолизе *н*-гексана на поверхности алюминия водород частично аккумулируется в виде гидрида алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кислюк М.У.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 246.
2. *Абдеев В.И., Жидомиров Г.М.* // Там же. 1994. Т. 35. № 2. С. 225.
3. *Нечаев Е.А.* Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков : Вища школа, 1989. 144 с.
4. *Brand J.L., Arena M.V., Deckert A.A. et al.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 8. P. 5136 .
5. *Gadzhieva N.N., Rimikhanova A.N., Garibov A.A.* // Abstr. 3d Int. Conf. "Ecological Chemistry 2005". 20–21 May 2005. Chisinay. Moldova. 2005. P. 94 .
6. *Gadzhieva N.N.* // Proc. 4 th Int. Conf. on Nuclear and Radiation Physics. 15–17 September. 2003. Almaty. Kazakhstan. 2003. P. 34 .
7. *Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 915.
8. *Гаджиева Н.Н.* // Докл. Межд. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (ФХП-10). Кемерово. 10–12 октябрь 2007. Т. 1. С. 23.
9. *Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н.* // Физика и химия обработки материалов. 2007. № 6. С. 27.
10. *Гаджиева Н.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 440.
11. *Пикаев А.К.* Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 120 с.
12. *Свердлов А.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 95.
13. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск : Наука, 1984. 256 с.
14. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 26–48.

15. *Davydov A.A.* Molecular Spectroscopy of Oxide Catalysts. N.Y. etc: Wiley VCH, 2004. 586 p.
16. *Hara M., Domen K., Onishi T., Nozoye H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95 (I). P. 6.
17. *Hara M., Domen K., Kato M. et al.* // J. Chem.. Soc. Chem. Comm. 1990. P. 1717.
18. *Давыдов А.А., Буднева А.А.* // Кинетика и катализ. 1995. Т.36. № 5. С. 781 .
19. *Roszinski H., Dantel R.* // Z. Phys. Chem. 1963. B. 6. S. 26.
20. *Виноградов Д.В., Колобродов В.Г., Тихоновский М.А.* // Тр. 17-й Межд. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 4–9 сентября 2006. Алушта. Крым. 2006. С. 191.
21. *Аккерман А.Ф., Грудский М.Я., Смирнов Б.Б.* Вторичное электронное излучение в твердых телах под действием γ-квантов. М.: Энергоиздат, 1986. 168 с.
22. *Дьердь С., Иштван Д., Магда Р., Ласло В.* Радиационная химия углеводородов. М.: Наука, 1986. С. 48.
23. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия: Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 5–7.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 791–793

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544. 016.2+541.18

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АМОРФНЫХ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ

© 2010 г. Н. О. Зулумян, А. Р. Исаакян, П. А. Пирумян, А. А. Бегларян

Национальная академия наук республики Армения,
Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна, Ереван
E-mail: Isahakyananna@yahoo.com

Поступила в редакцию 25.02.2009 г.

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа исследованы структурные особенности аморфных диоксидов кремния, полученных из водных растворов силиката натрия, серпентинитовых и каолиновых минералов. Показано, что в силоксановых группах аморфных SiO_2 существуют разные по насыщенности Si–O-связи.

В основном известны два широко распространенных метода получения силикагелей посредством золь–гель-процессов: из растворимых силикатов щелочных металлов и из таких кремнийсодержащих соединений, как SiH_4, $SiCl_4$ или $Si(OR)_4$, где R – группы CH_3, C_2H_5 или C_3H_7 и т.п. [1, 2].

Применение золь–гель-процесса для получения SiO_2 из растворимых орто- и олигокремниевых кислот, извлеченных из серпентинизированных ультраосновных пород при помощи нового подхода к термокислотной обработке этих пород, можно считать третьим способом получения силикагелей [3]. Некоторые характерные особенности синтезированного таким методом кремнезема (высокая гидрофильность, развитая поверхность, химическая активность, тонкодисперсность, кристаллизация при высоких температурах и т.п.) стали причиной для всестороннего и более глубокого исследования кремнеземов с различной природой происхождения [4].

Работы [5, 6] посвящены фазовым превращениям в кремнеземах, полученных из растворимого силиката натрия. Однако в этих работах практически нет сведений по кристобалитизации в кремнеземах с различной генетикой.

Целью данной работы является раздельное изучение фазовых переходов аморфных диоксидов кремния, полученных из серпентинита, каолина и водного раствора силиката натрия при нагревании и объяснение наблюдаемых процессов на основе структурных различий исходных минералов, связанных как со строением, так и с существованием разных по насыщенности Si–O-связей в Si–O–Si-группах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исследуемых кремнеземов использовали водный раствор силиката натрия, минералы серпентинит и каолин. Из водного раствора силиката натрия кремнезем получали осаждением соляной кислотой. Из серпентинита с помощью термокислотной обработки получены кремнеземы: один – золь–гель-методом из орто- и олигокремниевых кислот; а другой, осадочный, в виде легкой фракции – после декантации пульпы [3, 5]. Осадочный кремнезем легкой фракции обрабатывали в течение 4 ч 20% раствором соляной кислоты, доводя до чистоты более 99.5%. Для получения диоксида кремния из каолина его вначале прокаливали в течение 2 ч при температуре 700°C, а затем для полного удаления алюминия обрабатывали 20% раствором соляной кислоты в течение 4 ч. Синтезированные силикагели приводились в одно и то же исходное состояние по отношению к минерализатору Na^+ путем растворения в растворе NaOH при мольном соотношении $\nu(Na_2O)/\nu(SiO_2) = 2:1$ [6]. Затем после выдержки в течение 24 ч при температуре ~22°C из полученных растворов силикатов натрия осаждали силикагели с помощью соляной кислоты при pH 2–3. Для полного удаления хлорид ионов силикагели многократно промывались дистиллированной водой, после чего высушивались при температуре 60°C в течение 24 ч. Затем все исследуемые образцы, взятые в одинаковом массовом количестве, подвергались дифференциально-термическому анализу (ДТА). ДТА проведен на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 15 К/мин.

Для выяснения процессов, протекающих во время ДТА перечисленных кремнеземов, провели их рентгенофазовый анализ (РФА). РФА проводился методом порошков на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α-излучения и никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов 2θ от 8 до 80 град при температуре ~22°C на воздухе. Скорость движения счетчика 1 град/мин.

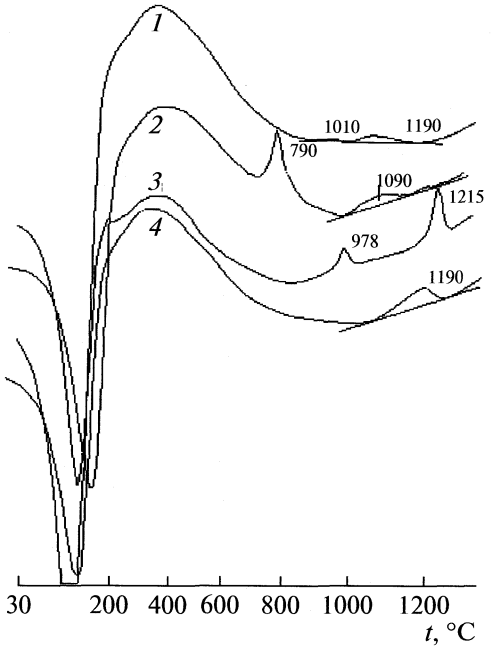


Рис. 1. Кривые ДТА силикагелей, полученных из каолина (*1*); водного раствора силиката натрия (*2*); серпентинита золь–гель-методом (*3*), серпентинита осадочного (*4*).

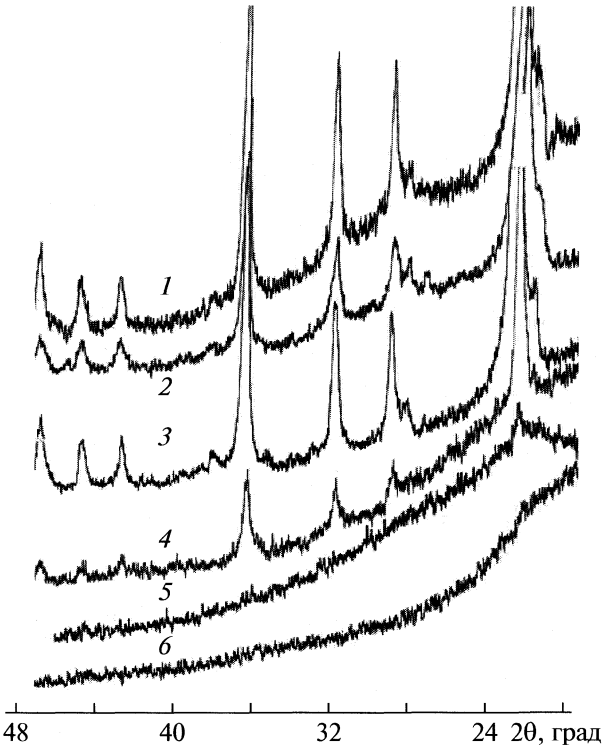


Рис. 2. Дифрактограммы прокаленных до указанных температур кремнеземов, полученных из водного раствора силиката натрия (*1* – 1280°C, *2* – 880°C), серпентинита золь–гель-методом (*3* – 1280°C, *5* – 1115°C), каолина (*4* – 1360°C, *6* – 1220°C).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, начиная с температуры 750°C, кривые ДТА всех силикагелей, имеют более или менее ярко выраженные экзотермические эффекты при различных температурах.

Результаты ДТА и РФА показали, что из всех исследуемых образцов при относительно низкой температуре (в интервале температур 770–800°C) процесс кристобалитизации наблюдается для кремнезема, полученного из водного раствора силиката натрия (рис. 1,*2* и 2,*2*). В формировании этого SiO_2 принимают участие простейшие силикатные анионы и трехмерные полисиликатные анионные фрагменты, внутри которых сохраняются упорядоченные мотивы Si–O–Si-групп с определенной насыщенностью ($d - p$) π-сопряженных связей. Эти связи свойственны для кристаллического кремнезема и при нагревании до сравнительно невысокой температуры способствуют легкому переходу в кристаллическую форму кристобалита. После спонтанной кристаллизации всей массы образца при более высоких температурах происходит рекристаллизация кристобалита, о чем свидетельствует пологий экзотермический эффект в температурном интервале 1020–1200°C (рис. 1,*2*) и четко выраженные рефлексы отражения, характерные для кристобалита (рис. 2,*1*).

У диоксида кремния, полученного в результате обработки каолина, несмотря на мало интенсивные пологие экзотермические эффекты в температурных интервалах 900–1010°C и 1040–1190°C на кривой ДТА (рис. 1, *1*), до температуры 1220°C не наблюдаются никакие фазовые изменения, что подтверждается результатами РФА (рис. 2,*6*). В этом образце процесс образования кристаллической фазы затруднен из-за наличия прочных двумерных фрагментов полисиликатных анионов каолинита. Поэтому, по сравнению с предыдущим кремнеземом, лишь после прокаливания этого образца выше температуры 1220°C имеет место образование небольшого количества кристобалита, доказательством чего являются малоинтенсивные рефлексы отражения кристобалита (рис. 2,*4*).

В отличие от предыдущего примера для осадочного кремнезема, выделенного из серпентинита, пологий, но отчетливый экзотермический эффект с максимумом при температуре 1190°C (рис. 1,*4*) соответствует образованию в большом количестве кристобалита. В этом случае двумерные фрагменты силикатной сетки серпентина, сформированной в отличие от каолинитовых силикатных сеток, в гидротермальных условиях, содержат в большом количестве ненасыщенные Si–O-связи, которые обеспечивают гибкость Si–O–Si-групп к перестройке при нагревании. Поликонденсация силикатных анионов такого характера обеспечивает

в дальнейшем процесс кристаллизации аморфного кремнезема при температуре ~1200°С.

На кривой ДТА силикагеля, полученного золь–гель-методом из серпентинита с помощью термокислотной обработки [3], наблюдаются два ярко выраженных экзотермических эффекта с максимумами температур 978 и 1215°С (рис. 1, *3*). Дифрактограмма образца, прокаленного до температуры 1115°С указывает на то, что экзотермический эффект с максимумом при температуре 978°С никак не связан с процессом кристаллизации, так как в основном вся масса образца остается аморфной (рис. 2, *5*). Поэтому указанный эффект можно связать только с процессом перестройки во всем объеме кремнезема недостаточно прочных Si–O-связей Si–O–Si-групп в сторону насыщенности, т.к. при поликонденсации гидратированных орто- и олигокремниевых кислот при 90°С из-за отсутствия энергии, необходимой для возникновения более насыщенных ($d - p$) π-сопряженных связей, возникают Si–O-связи, уступающие по своей прочности связям аналогичных групп, формирующимся при температурах выше 1000°С [7–9]. Только после завершения этого процесса происходит полная кристобалитизация этого диоксида кремния, о чем свидетельствует второй эффект с максимумом при температуре 1215°С (рис. 1, *3*) и интенсивные рефлексы отражения кристобалита (рис. 2, *3*).

Следует отметить, что почти те же самые экзотермические эффекты наблюдаются у необработанного раствором щелочи образца силикагеля [10]. Это свидетельствует об отсутствии влияния катионов металлов на более интенсивное спекание и кристаллизацию, обусловленного в других случаях электронным воздействием катионов на связи Si–O, увеличивающим степень ионности этих связей [5]. Этому можно дать два разных объяснения: либо первичная поликонденсация орто- и олигокремниевых кислот в маточном растворе в присутствии большой концентрации катионов Mg^{2+} и Fe^{3+} и вторичная поликонденсация в присутствии катионов Na^+ протекают по одинаковой схеме; или же при растворении силикагеля в растворе NaOH катионы Na^+, в основном, не влияют на характер образующихся связей Si–O–Si в уже заранее сформированных в маточном растворе полисиликатных трехмерных фрагментов.

Таким образом, структурные особенности исходного минерала, из которого синтезируется SiO_2, а также среда, в которой формируется силикагель, существенно влияют на формирование разных по насыщенности Si–O-связей силоксановых групп, которые оказывают существенное влияние на физико-химическую характеристику того или иного аморфного диоксида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* Силикагель, его свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
2. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.* Основы золь–гель-технологии нанодисперсного кремнезема. М., ИКЦ Академкнига, 2004. 208 с.
3. *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г.* Новый перспективный метод обработки серпентинитов. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 6. С. 1045.
4. *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Григорян Г.Г., Оганнесян Г.Р.* Синтез кремнезема с развитой поверхностью. // XVIII Менделеевский сьезд по общей и прикладной химии. 23–28 сентября. 2007. С. 263.
5. *Стрелко В.В., Бурушкина Т.И., Беляков В.Н.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 3. С. 606.
6. *Молодчикова С.И., Шабанова Н.А., Лукин Е.С., Фролов Ю.Г.* // Стекло и керамика, 1981. № 9. С. 21.
7. *Зулумян Н.О., Оганесян Г.Р., Оганесян Э.Б., Караханян С.С.* // Докл. НАН РА. 2002. № 3. С. 238.
8. Пат. № 2066 А2 РА, С01В 33/00, 2008. Способ комплексной обработки серпентинитов.
9. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука. 1968. 346 с.
10. *Зулумян Н.О.* // Информационные технологии и управление. 2006. № 2. С. 96.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 794–796

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 537.74

ПОЛЯРИЗАЦИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ, АЦЕТОНА И АЦЕТАЛЬДЕГИДА

© 2010 г. Н. М. Путинцев, Н. В. Степанова, Д. Н. Путинцев, А. Б. Зиновьева

Мурманский государственный технический университет

E-mail:putincevnm@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 26.04.2009 г.

Рассчитаны значения деформационной молярной поляризации муравьиной кислоты, ацетона и ацетальдегида в жидком состоянии при 20°С.

Настоящее сообщение посвящено расчету значений деформационной молярной поляризации веществ ($P^{totl}_{M.def}$), необходимых для последующей разработки метода аддитивности поляризации на основе соотношений, установленных в [1–4].

Для определения характеристик поляризации молекулярных систем (муравьиной кислоты, ацетона и ацетальдегида) использовали соотношения [1–4]

$$P_M = (\varepsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\left[\frac{p^2}{kT}L(x_F)\right], \quad (1)$$

$$L(x_F) = 2U_{interac}/(2U_{interac} + RT), \quad (2)$$

$$N_A pFL(x_F) = 2U_{interac}, \quad (3)$$

$$N_A \alpha^{totl}_{def} F^2 = 2U_{interac}, \quad (4)$$

$$P^{totl}_{M.def} = (\varepsilon_\infty - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha^{totl}_{def}, \quad (5)$$

$$U_{interac} = \frac{RT}{2}\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty - 1}, \quad (6)$$

$$\alpha^{totl}_{def} = pL(x_F)/F, \quad (7)$$

$$P_{M.def}/P_{M.def.cr} = a + b\tau + c\tau^2, \quad (8)$$

$$R_M = (n_v^2 - 1)V_0 = \frac{N_A}{\varepsilon_0}\alpha_{el}, \quad (9)$$

где ε_S – статическая диэлектрическая проницаемость вещества; p – дипольный момент молекулы в среде; $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$; V_0 – мольный объем; $L(x_F)$ – функция Ланжевена; $\varepsilon_0 = 8.85419 \times \times 10^{-12}$ Ф/м; $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ Дж/К; $U_{interac}$ – внутренняя энергия взаимодействия; $\varepsilon_{def} = \varepsilon_\infty$ – деформационная (высокочастотная) составляющая диэлектрической проницаемости вещества; α_{el} – электронная поляризуемость молекулы в среде, α^{totl}_{def} – полная деформационная поляризуемость молекулы; F – напряженность локального электрического поля, T_{cr} – критическая температура вещества. Значения коэффициентов a, b и c для интервала температуры (0.418–0.8491)τ в выражении (8) равны: $a = 1.0493$; $b = 0.0163$; $c = -0.0468$, где $\tau = T/T_{cr}$ [4]. Результаты расчета характеристик поляризации исследуемых веществ приведены в таблице.

Муравьиная кислота. Предположим, что характер ассоциации молекул муравьиной кислоты при плавлении не изменяется, и структурными частицами жидкости в интервале температур 293–312 К, как и в кристалле, являются мономерные молекулы [8]. При нахождении величины внутренней энергии взаимодействия при температурах, меньших температуры кипения (T_b), используем соотношение $U_{interac} \approx \Delta_{vap}H^T - RT$, которое часто применяется для оценки значений $U_{interac}$ [9]. В качестве реперного возьмем состояние жидкости при $T = 298.15$ К, так как для него известна величина энтальпии парообразования ($\Delta_{vap}H = = 46550$ Дж/моль [6], и, следовательно, $U_{interac}$ (44070 Дж/моль). Для нахождения значений $U_{interac}$ при других температурах используем выражения (5), (6) и (8). Из соотношения (8) определяем $P^{totl}_{M.def.cr}$, а затем значения $P^{totl}_{M.def}$, α^{totl}_{def}, ε_∞ и $U_{interac}$ при искомых температурах. Остальные характеристики поляризации находим из соотношений (1)–(7), используя опытные данные по ε_S и V_0 (таблица).

Соотношение $U_{interac} \approx \Delta_{vap}H^T - RT$ приводит к удовлетворительным результатам только при отсутствии низкочастотных колебательных мод во внутримолекулярном колебательном спектре молекул и при температурах, близких к температуре плавления. Из анализируемых веществ муравьиная кислота – единственное вещество, которое этим условиям удовлетворяет [10].

Ацетон и ацетальдегид. Оценка характеристик поляризации ацетона и ацетальдегида затруднительна, так как нам неизвестны строгие значения

Значения характеристик поляризации (V_0 и $P^{totl}_{M.def}$, м^3/моль; $U_{interac}$, Дж/моль; p, Кл м; F, В/м; α^{totl}_{def}, Кл м^2/В)

T, K	ε_S	$V_0 \times 10^6$	$U_{interac}$	$p \times 10^{30}$	$F \times 10^{10}$	$\alpha^{totl}_{def} \times 10^{42}$	ε_∞	$P^{totl}_{M.def} \times 10^6$
Муравьиная кислота ($P^{totl}_{M.def.cr} = 54.664 \times 10^{-6}$ м^3/моль, $T_{cr} = 580$ K, $\mu = 1.5$D [5])								
293.15	57.9	37.70	44520	11.452	1.32644	840.360	2.516	57.156
298.15	56.1	37.91	44070 [6]	11.401	1.31990	840.150	2.507	57.141
303.15	54.5	38.13	43740	11.364	1.31510	839.930	2.498	57.097
312.15	51.6	38.52	43000	11.280	1.30420	839.500	2.482	56.909
Ацетон ($T_b = 329.217$ K; n^2_D (293.15 K) = 1.84604 [7], $\mu = 2.9$D [5])								
274.15	23.29 [6]	71.566	–	9.606	–	–	–	–
293.15	21.20 [6]	73.521	27877	9.604	–	–	1.8460	62.202
313.15	19.29 [6]	75.710	–	9.605	–	–	–	–
Ацетальдегид ($T_b = 293.55$ K; n^2_D (293.15 K) = 1.77183 [7], $\mu = 2.5$D [5])								
293.15	21.16	56.623	–	8.404	1.25776	642.626	1.7718	43.703

$U_{interac}$, а тип ассоциации молекул в жидком состоянии не очевиден. Согласно [11], величина внутренней энергии взаимодействия ацетона при 298.15 K равна 27850 Дж/моль. Энтальпия парообразования ацетона при температуре кипения (329.217 K) равна 29120 Дж/моль [5, 6]. Из соотношения $U_{interac} \approx \Delta_{vap}H^T - RT$, имеем $U_{interac}$ (329.217 K) = 26380 Дж/моль. Предполагая, что $\Delta U_{interac} \sim \Delta T$, находим значения $U_{interac}$ ацетона: 28990 при 274.15 K; 28090 при 293.15 K и 27140 Дж/моль при 313.15 K. Из соотношений (1)–(5) и экспериментальных данных по ε_S и V_0 (таблица) находим значения p и ε_∞: ($T = 274.15$ K: $p = 9.606 \times \times 10^{-30}$ Кл м, $\varepsilon_\infty = 1.843$; $T = 293.15$ K: $p = 9.603 \times \times 10^{-30}$ Кл м, $\varepsilon_\infty = 1.840$; $T = 313.15$ K: $p = 9.605 \times \times 10^{-30}$ Кл м, $\varepsilon_\infty = 1.837$). Очевидно, что значения p молекулы ацетона в интервале 1–40°C равны 9.6×10^{-30} Кл м (2.88D). По данным [12] значения p молекулы ацетона, рассчитанные по формуле Онсагера, равны: 10.14×10^{-30} (274.15K); $10.21 \times \times 10^{-30}$ (293.15 K) и 10.27×10^{-30} Кл м (313.15 K). Экспериментальное значение ε_∞ при 20°C нам неизвестно, а значение ε_∞ (1.90 [12]), определенное из эмпирического выражения

$$(\varepsilon_\infty - 1)/(\varepsilon_\infty + 2) = 1.05(n^2_D - 1)/(n^2_D + 2), \quad (10)$$

несущественно отличается от квадрата показателя преломления ацетона.

Величина $U_{interac}$ ацетальдегида при температуре кипения (293.55 K), найденная по энтальпии парообразования (25730 Дж/моль [5]), равна 23290 Дж/моль. Этому значению внутренней энергии взаимодействия при $T = 293.15$ K ($\varepsilon_S = 21.16$, $V_0 = 56.623 \times 10^{-6}$ м^3/моль [7]) соответствует $p = = 8.455 \times 10^{-30}$ Кл м (2.535D).

Сравнение значений дипольных моментов молекул ацетона и ацетальдегида в жидком состоянии с соответствующими значениями постоянных дипольных моментов ацетона (2.9D [5]) и ацетальдегида –(2.5D [5]) показывает их равенство, что возможно только при выполнении условий $P^{totl}_{M.def} = R_M$; $\alpha^{totl}_{def} = \alpha_{el}$; $\varepsilon_\infty = n^2_D$. Величина квадрата показателя преломления ацетона (1.84604 [7]) при 20°C практически равна найденному нами (1.843) значению ε_∞. Это означает, что и у ацетальдегида величина ε_∞ при 20°C равна $(n^{20}_D)^2$. При $\varepsilon_\infty = n^2_D$ получаем характеристики, приведенные в таблице.

Таким образом, у веществ с небольшим значением коэффициента в соотношении между ε_∞ и квадратом показателя преломления вклад ядерной поляризации в ε_∞ незначителен или вообще отсутствует. Вещества, у которых, по нашему мнению, практически отсутствует ядерная составляющая деформационной поляризации, должны состоять из молекул с большим значением постоянного дипольного момента и иметь относительно небольшие значения ε_S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 667.
2. *Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.* // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 660.
3. *Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.* // Там же. 2006. Т. 80. № 12. С. 2188.
4. *Путинцев Д.Н., Путинцев Н.М.* // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1474.

5. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
6. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 389 с.
7. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд. МАИ, 1999. 854 с.
8. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980. 328 с.
9. *Дуров В.А., Артемов М.Н., Шилов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2193.
10. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 559 с.
11. *Рудаков Е.С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Изд. НГУ, 1968. 387 с.
12. *Calderwood J.H., Smyth C.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 1295.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 4, с. 797–800

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 541.128

ТРИ ХАРАКТЕРНЫХ РАЗМЕРА СФЕРИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

© 2010 г. Ю. К. Товбин

ГНЦ Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 12.05.2009 г.

Рассмотрены следствия молекулярной теории искривленных границ раздела пар – жидкость в рамках модели решеточного газа для сферических капель, находящихся в паровой фазе. Показано, что можно выделить три характерных масштаба размеров капли ρ, которые отвечают: 1) критическому значению ρ_0 начала формирования фазы, связанной с появлением поверхностного натяжения плотной фазы; 2) значению радиуса ρ_t, больше которого обосновано термодинамическое описание поверхностного натяжения капли, когда можно пренебречь как дискретностью вещества, так и вкладами самопроизвольных флуктуаций; и 3) значению радиуса ρ_b, больше которого значения поверхностного натяжения близки к объемному значению, при малых искривлениях поверхности больших капель.

Проблема расчета термодинамических свойств капель остается актуальной на протяжении длительного времени. Эти свойства необходимы для определения термодинамических свойств парожидкостных систем и для динамики процессов образования новых фаз [1].

В работе [2] построено обобщение модели решеточного газа (МРГ) [3.4], ранее активно использованной для расчета термодинамических характеристик плоских границ пар – жидкость [5], на сферические капли. В теории использовано допущение, что существуют искривленные сферических монослои капли шириной λ ($\lambda = 2^{1/6}d$ – среднее расстояние между молекулами в жидкости). Уравнения для локальной плотности молекул θ_q, $1 \le q \le \kappa$, где κ – число слоев межфазной области, с учетом взаимодействия только ближайших соседей, записываются в квазихимическом приближении как

$$\exp(\beta\mu_q) = \frac{\theta_q}{1-\theta_q}\prod_p (S_{qp})^{z_{qp}^{(R)}}, \qquad (1)$$

$$S_{qp} = 1 + t_{qp}(\exp(-\beta\varepsilon) - 1), \quad \beta = (k_Б T)^{-1},$$

где $k_Б$ – постоянная Больцмана, T – температура; μ_q – локальный химический потенциал молекул в слое q, который однозначно связан с совокупностью θ_q; ε – параметр латерального взаимодействия ближайших молекул; $t_{qp} = \theta_{qp}^{AA}/\theta_q$ – условная вероятность нахождения молекулы в ячейке слоя p рядом с ячейкой слоя q, ее вид определен в [6.7]; $z_{qp}(R)$ – число связей между соседними молекулами в искривленных сферических монослоях q (радиуса R) и $p = q, q \pm 1$, $1 \le q, p \le \kappa$ [6, 7]. Отсчет числа монослоев идет от центра капли $R = 0$, $\sum_{p=R-1}^{R+1} z_{Rp}(R) = z$, где z – полное число узлов решеточной структуры.

Структурные числа для искривленной решетки $z_{RR-1}(R)$ через аналогичные числа для плоской решетки (числа z_{qp} без символа R, причем $z_{qq-1} = z_{qq+1}$) записываются в виде

$$z_{RR-1}(R) = z_{qq\pm1}(1 - \alpha/R), \qquad (2а)$$

$$z_{RR+1}(R) = z_{qq\pm1}[1 + (2-\alpha)/R + (1-\alpha)/R^2], \qquad (2б)$$

$$z_{RR}(R) = z_{qq} - 2z_{qq\pm1}(1-\alpha)/R(1 + 1/(2R)),$$

где величина α ($0 \le \alpha \le 1$) отражает характер деталей структуры границы [2]. Формулы (2) получены в континуальном описании объема каждого сферического монослоя с числом узлов, равным

$$N_R = 4\pi(R^2 + 1/12), \qquad (3)$$

и с учетом баланса связей между соседними слоями $N_R z_{RR+1}(R) = N_{R+1} z_{R+1R}(R+1)$. Выражение (3) дает грубую оценку для $R = 1 \div 4$, поэтому в качестве минимального значения N_R следует рассматривать $N_R = 5$.

Плотности жидкости (θ_f) и пара (θ_v) вне переходной области ($q < 1$ и $q > \kappa$) однозначно связаны с давлениями в жидкости (P_f) и паре (P_v) уравнением состояния. В двухфазной области плотности пара и жидкости при фиксированной температуре системы T и $P_f = P_v = P_s$, где P_s – давление насыщенного пара, определяются с помощью построения Максвелла [3, 4]. В метастабильном состоянии $P_f \ne P_v$ и система уравнений (1) описывает квазиравновесное распределение молекул. Стабилизация метастабильной системы обеспе-

чивается уравнением Лапласа, описывающим механическое равновесие $P_f - P_v = 2\sigma/\rho$, где σ – поверхностное натяжение, рассчитываемое по локальным плотностям θ_q [2], ρ – радиус слоя, на котором реализуется скачок давления. В однокомпонентной системе главную роль играет эквимолекулярный выбор разделяющей поверхности радиуса ρ_e, на которой отсутствует избыточная адсорбция вещества:

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} N_q(\theta_q - \theta_1) + \sum_{q=\rho_e+1}^{\kappa} N_q(\theta_q - \theta_\kappa) = 0, \qquad (4)$$

где индекс $q = 1$ относится к капле, индекс $q = \kappa$ относится к пару.

Поверхностное натяжение σ определяется через избыток энергии переходной области. Это дает нормированное на один узел следующее выражение для σ:

$$\sigma = \frac{1}{N_{\rho_e}}\left[\sum_{q=1}^{\rho_e} N_q(M_q^v - \mu_q^v) + \sum_{q=\rho_e+1}^{\kappa} N_q(M_q^v - \mu_\kappa^v)\right], \quad 1 \le q \le \kappa, \qquad (5)$$

$$M_q^v = \beta^{-1}\left[\ln\theta_q^v + \frac{1}{2}\sum_p z_{qp}\ln(\theta_{qp}^{vv}/\theta_q^v\theta_p^v)\right], \qquad (6)$$

$$\mu_{1,\kappa}^v = \beta^{-1}[\ln\theta_{1,\kappa}^v + z\ln(\theta_{1,\kappa}^{vv}/(\theta_{1,\kappa}^v)^2/2].$$

При $q \le \rho_e$ находятся слои с повышенной плотностью, и в первой сумме (5) вычитается μ_1^v – давление плотной фазы; при $q > \rho_e$ – слои с пониженной плотностью и во второй сумме (5) вычитается μ_κ^v – давление разреженной фазы. Выражение (5) совпадает по своей структуре с выражением для поверхностного натяжения плоской границы, которой отвечают постоянные значения N_q [8].

Капля – объект промежуточной размерности. К нему относятся как молекулярные ассоциаты, так и зародыши новой фазы. Физическая основа для смены понятий, по сути дела, отсутствует. Природа межмолекулярного потенциала, действующая в системе молекулярных ассоциатов, предполагает отсутствие насыщения и, как следствие, отсутствие предела для степени ассоциации [9]. В состоянии полного равновесия между каплей и паром уравнение Лапласа вырождается, что упрощает анализ. Рассмотрим поведение поверхностного натяжения от размера капли $\sigma(\rho)$.

Для анализа больших капель удобно использовать равновесный профиль концентраций плоской границы (ее характеристики обозначим индексом ∞). Отклонение поверхностного натяжения искривленной границы σ (5) от σ_∞ можно записать как

$$\delta\sigma(\rho) = \sigma_\infty - \sigma(\rho) = \frac{1}{N_{\rho_e}}\sum_{q=1}^{\kappa} N_q(M_q^v(\infty) - M_q^v). \qquad (7)$$

В качестве первого приближения используем допущение о том, что профили плотности на искривленной $\{\theta_q\}_\rho$ и плоской $\{\theta_q\}_\infty$ границах раздела близки. Тогда функции M_q^v также близки к аналогичным функциям в объеме, и задача сводится объемным плотностям и структурным характеристикам. Выражение (6) дает

$$\delta\sigma(\rho) = \frac{1}{2N_{\rho_e}}\sum_{q=1}^{\kappa} N_q \sum_{p=q-1}^{q+1} \delta z_{qp}(\rho)\ln[\theta_{qp}^{vv}/\theta_q^v\theta_p^v]_\infty, \qquad (8)$$

где $\delta z_{qp}(\rho) = z_{qp}(\rho) - z_{qp}$, причем, согласно формулам (2), $\sum_p \delta z_{qp}(\rho) = 0$. Однако наличие логарифмического сомножителя приводит к ненулевому значению второй суммы по индексу p. Отношение под знаком логарифма в (8) зависит от температуры, тем не менее, коэффициент перед $(1/\rho)$ во второй сумме можно качественно оценить как единицу. Тогда $\delta\sigma(\rho)/\sigma_\infty = \sum_{q=1}^{\kappa} N_q/2\rho N_{\rho_e} \approx \kappa/2\rho$, поэтому с уменьшением размера капли уменьшается σ.

Главный вывод из (8) состоит в том, что величина $\delta\sigma(\rho)$ зависит от радиуса как $1/\rho$, т.е. *любое* искривление поверхности приводит к изменению поверхностного натяжения, или диапазон значений размеров капли, внутри которого величина поверхностного натяжения зависит от кривизны размера, велик. Если считать, что объемное значение σ_∞ для плоской границы можно использовать при достижении величины $\sigma = 0.99\sigma_\infty$, то такое условие достигается при $\rho/\lambda > 10^2\kappa/2$.

Ширина межфазной области κ сильно зависит от температуры: от ~3λ (вблизи тройной точки) до 40λ (вблизи критической точки). Отсюда следует, что даже для низких температур, область размеров капель, имеющих величины поверхностного натяжения, близкие к объемным значениям, достигается при радиусах $R \ge 10^2\lambda$, а при высоких температурах достигает микронного масштаба.

Обозначим через ρ_b размер больших капель, для которых величины σ мало отличаются от своего объемного значения для плоской границы раздела σ_∞. При всех значениях $\rho > \rho_b$ этим отличием можно пренебречь. При уменьшении размера капель формула (8) перестает работать. Помимо изменения структурных характеристик необходимо учитывать изменение профиля $\{\theta_q\}_\rho$. Однако знак $\delta\sigma(\rho)$ сохраняется, т.е. чем меньше радиус ρ, тем меньше $\sigma(\rho)$.

Для малых капель из равновесной модели (1) следует, что существует радиус $\rho_0 = \rho(\sigma = 0)$, при котором исчезает поверхностное натяжение, так как малая капля, по сути, становится молекулярным ассоциатом или кластером без поверхностного натяжения. Такой же критический радиус ρ_0^* существует и для метастабильных капель. В точке ρ_0^* ($\sigma = 0$) давление внутри капли также переходит в общее давление $P_f = P_v = P_s$. В общем случае значения ρ_0^* и ρ_0 близки между собой, но не идентичны, причем $\rho_0^* \leq \rho_0$. Размер капель ρ_0 отвечает критическому размеру ассоциата, определяющему начало формирования фазы и появление поверхностного натяжения плотной фазы. При $\rho < \rho_0$ плотная фаза имеет отрицательное значение поверхностного натяжения σ и нестабильна. Условие $\sigma = 0$ выделяет критический размер зародыша как кооперативное свойство системы, по аналогии с устойчивым двухфазным равновесием, в отличие от условия на неустойчивое состояния системы в термодинамике [9].

В этом случае из формулы (6) следует,

$$\sum_{q=1}^{\kappa} N_q M_q^{\nu} = \mu_1^{\nu} \sum_{q1}^{\kappa} N_q,$$

так как $\mu_\kappa^{\nu} = \mu_1^{\nu}$. Это – обычное выражение для ассоциативной трактовки формирования новой фазы [9], записанное не для всего зародыша, а для его переходной области, неоднородной по нормали к границе.

Математический анализ условия $\sigma = 0$ состоит в решении системы уравнений (1)–(6). Ситуация упрощается для минимального числа слоев границы $\kappa = 2$, когда уравнение (1) связывает две плотности переходного слоя θ_1 и θ_2, а формулы (4) и (5) состоят из двух слагаемых, но и такая система требует численного решения. Чтобы получить качественную оценку можно сначала рассмотреть уравнение (1) при условии симметрии величин $\Delta\theta_1 = \Delta\theta_2$, где $\Delta\theta_1 = \theta_f - \theta_1$ и $\Delta\theta_2 = \theta_2 - \theta_v$, как для объемной фазы. Это дает $\theta_1 \sim 0.7$. Затем с учетом того, что точность оценки θ_1 не превышает 10%, степень асимметрии $\Delta\theta_1/\Delta\theta_2$ будет равна ~1.3, если учесть величину смещения величины θ_1. В результате получается, что критическое значение радиуса равновесного зародыша ρ_0 должно быть не меньше 7 монослоев. Данному радиусу отвечают следующие относительные флуктуации числа молекул [10]: всех, находящихся в капле ($\eta_v = 2.6\%$) и находящихся на поверхности ($\eta_s = 4.0$).

Размеры ρ_0 и ρ_b перекрывают широкий диапазон – от области существования молекулярных ассоциатов до двухфазных состояний системы с практически плоской границей. Между ними находится промежуточный размер капель ρ_t, который, с одной стороны, является достаточно большим, чтобы иметь соизмеримое с σ_∞ значение σ, а, с другой стороны, достаточно малым, чтобы можно было использовать термодинамические уравнения. Анализ этого вопроса в работе [2] сделан с учетом дискретности и отсутствия самопроизвольных флуктуаций вещества. Прямым подсчетом числа молекул по длине окружности капли показано, что $\rho_t = N_1 N_2$, где N_1 – число узлов (размер узла равен λ), необходимых для определения кривизны кривой, $N_1 = 3$ или 5, и N_2 – число отрезков ломаной, аппроксимирующей длину окружности, $N_2 = \pi/(6\xi)^{1/2}$, где ξ – точность описания длины окружности.

Если $\xi \sim 1\%$ и $N_1 = 5$, то $\rho_t/\lambda = 60$, что для атомов аргона отвечает значениям $\rho_t/\lambda \sim 23$ нм. При этом для самих поверхностных молекул (4.5×10^4), определяющих поверхностные свойства, относительная флуктуация числа молекул η [10] оценивается как $\eta_s = 0.47\%$, что сопоставимо с точностью расчетов концентрационного профиля в МРГ, обычно равной 0.1÷0.5% [6.7]. Если уменьшить ξ до 0.5%, то $\rho_t/\lambda = 120$ ($\eta_s \sim 0.23\%$) или ~46 нм для атомов аргона. Оценка не связана с деталями молекулярного распределения и не зависит ни от способа выбора поверхности натяжения, ни от температуры. Поэтому следует считать, что для $\rho > 120\lambda$ термодинамическое описание обосновано, а для $\rho < 60\lambda$ – его использовать нельзя. Вблизи критической точки реализуются очень большие самопроизвольные флуктуации молекул, и вероятность существования изолированной сферической капли в этой ситуации ничтожно мала. Возможно как сильное искажение формы, так и перекрывание капель, поэтому требуется специальное рассмотрение. В этой ситуации условие $\rho_0 = \rho_t$, которое возможно вблизи критической температуры, следует рассматривать как независимое определение критической области, ограничивающей использование модели изолированных капель.

Таким образом, из анализа свойств поверхностного натяжения сферических капель на основе модели решеточного газа можно выделить три характерных размера капли $\rho_0 < \rho_t < \rho_b$. Первый характерный размер, равный $\rho_0 \sim 10\lambda$, отвечает началу процесса формирования плотной фазы и появлению поверхностного натяжения капли. При $\rho < \rho_0$ имеем молекулярные ассоциаты. Второй характерный размер, равный $\rho_t \sim 60\lambda$, отделяет область применимости термодинамического описания поверхностного натяжения капли. При $\rho > \rho_t$ можно полностью пренебречь дискретностью вещества и вкладами самопроизвольных флуктуаций. Третий характерный размер, равный $\rho_b \sim 10^2$–$10^3\lambda$ для разных температур, отделяет область размеров больших капель, у которых значения поверхностного натяжения близки к объемному значению. При $\rho > \rho_b$ можно пренебречь

размерной зависимостью поверхностного натяжения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00035а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
3. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процесов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of Physical Chemistry Processes at a Gas–Solid Surface Processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
4. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956.)
5. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987
6. *Tovbin Yu.K., Yeremich D.V.* // Colloid and Surface. A. 2002. V. 206. № 1–3. P. 363.
7. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
8. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
9. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 592 с.
10. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.

Сдано в набор 16.10.2009 г. Подписано к печати 04.02.2010 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 5.6 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.5
Тираж 220 экз. Зак. 127

Учредитель: Российская академия наук

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