ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 6

Июнь 2010

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

журналу 80 лет

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 6 2010 Июнь

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 6, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики комплексообразования Cd^{2+} с иминодиянтарной кислотой в водном растворе
А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. Э. Литвиненко, В. М. Никольский 1005

Изохорная теплоемкость и $T-\rho$-зависимость хладагентов и их смесей на линии фазового равновесия
В. И. Дворянчиков, Г. А. Рабаданов 1009

Переохлажденные состояния в системе бензол–нафталин
В. Д. Александров, В. А. Постников, Н. В. Щебетовская 1013

Энергия пероксидной связи в пероксизамещенных силанах и энтальпии образования силоксирадикалов. Влияние природы заместителей на энергию пероксидной связи
В. Н. Дибривный, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, Ю. А. Раевский 1020

Термохимические характеристики целлюлозы и ее смесей с водой
В. Ф. Урьяш, В. Н. Ларина, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Новоселова 1023

Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол
Д. Г. Черкасов, М. П. Смотров, К. К. Ильин 1030

Термодинамические свойства *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерида в области от $T \longrightarrow 0$ до 340 K
В. А. Рученин, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, Г. В. Маркин, Ю. А. Шевелев, В. А. Куропатов, М. А. Лопатин, Г. А. Домрачев 1036

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Активационные характеристики процесса разложения H_2O_2 на палладий-углеродных катализаторах
В. Ф. Лапко, И. П. Герасимюк, В. С. Куць, Ю. А. Тарасенко 1043

Монооксидирование этилена пероксидом водорода на биомиметике per-$FTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3$
У. В. Насирова, Л. М. Гасанова, Т. М. Нагиев 1050

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние сольватации на константы устойчивости комплексов Ag^+–18-краун-6-эфир в смесях ацетонитрил–диметилсульфоксид при 298.15 K
И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, А. Н. Голиков 1055

Вязкость системы метанол–*н*-декан в области малых концентраций *н*-декана
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 1059

О частотной дисперсии вязкоупругих свойств растворов электролитов
С. Одинаев, Д. М. Акдодов, Н. Ш. Шарифов, Х. Мирзоаминов 1063

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Параметры термоактивированных молекулярных движений в кристаллах по данным ЯКР-спектроскопии хлора-35
Г. Б. Сойфер 1069

Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере *трет*-бутилалканов
В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов 1074

Theoretical Investigation of the Reactions of La Atom and La^+ Cation with Carbonyl Sulfide
Guo-Liang Dai, Chuan-Feng Wang, Yan-Xian Jin, Jie Zhao, Ai-Guo Zhong, De-Man Han 1081

Theoretical Study of the Mechanism of Cycloaddition Reaction between Dichloro-Germylidene and Acetaldehyde
Xiuhui Lu, Junfeng Han, Yuehua Xu, Leyi Shi, Zhenxia Lian 1090

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Наноструктурная организация ионных жидкостей
Л. В. Жеренкова, П. Г. Халатур 1097

Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанокомпозитом серебро–сульфокатионообменник КУ-23 различной ионной формы
Е. С. Киприянова, Т. А. Кравченко, Д. В. Конев, А. И. Калиничев, В. Х. Хелль 1104

Химическая активность наночастиц серебра в анионообменных матрицах в отношении растворенного в воде молекулярного кислорода
Е. С. Киприянова, Т. А. Кравченко, Д. В. Конев, А. И. Калиничев, В. Х. Хелль 1111

Морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул
Д. А. Иванов, С. В. Валуева, Н. П. Новоселов 1117

Удаление наноаэрозолей при барботаже солевого расплава фторидов бериллия и лития для получения реакторных радиоизотопов
А. В. Загнитько, Д. Ю. Чувилин 1121

Наноразмерные кристаллиты пироуглерода, их суперпозиция и углеродные нанотрубки из графенов в порах ультрафильтрационных мембран
А. П. Солдатов, Д. Е. Виткина, Е. И. Школьников, А. Н. Левченко, О. П. Паренаго 1128

Особенности явлений массо- и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой фуллерена
А. А. Остроушко, М. О. Тонкушина, Н. А. Мартынова 1135

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Природа поверхности пирогенного диоксида титана по данным оптической спектроскопии
Е. А. Соснов, К. Л. Васильева, А. А. Малков 1141

Структура сорбентов на основе термически активированного железосодержащего осадка водоподготовки
Л. Ю. Новосёлова, Е. Е. Сироткина 1146

Межфазный обмен и диффузия кислорода в допированных железом кобальтитах лантана-стронция
М. В. Ананьев, Э. Х. Курумчин 1152

Свойства кремнезем-желатиновых композитов
О. Н. Ставинская, И. В. Лагута 1158

Адсорбция цитохромов на модифицированную поверхность золотых электродов
Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, В. Е. Агабеков, Ю. А. Змачинская, С. А. Усачев 1163

Влияние криообработки на состояние частиц гидрозоля золота
Е. А. Кононова, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский 1168

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Об организации поверхности многокомпонентных
плазменно-электролитических анодных слоев на алюминии
И. В. Лукиянчук, В. С. Руднев, П. М. Недозоров 1174

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зависимость констант связывания наномаркеров семейства флуоресцеина
с сывороточным альбумином человека от pH
И. М. Власова, А. М. Салецкий 1181

Кинетика адсорбции гемоглобина на силикатных адсорбентах
Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, И. И. Иванова, Е. Е. Князева, Р. А. Овсянников 1187

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние давления в интервале 0.1–100 МПа на первую константу
диссоциации мышьяковистой кислоты в водных растворах при 298.15 K
Н. Д. Шикина, А. В. Зотов, Б. Р. Тагиров 1192

Прогнозирование вязкости смесей галогенопроизводных алканов на линии кипения
В. В. Сеченых, В. П. Железный 1195

ХРОНИКА

Владимир Федорович Селеменев
(к 70-летию со дня рождения) 1198

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на монографию Д.Л. Мотова и М.М. Годневой
“Fluoric, Sulfatic, and Fluorosulfatic Compounds of Group IV Elements:
Forming & Properties” St. Peterburg: Nauka, 2009, 308 p. 1200

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1005–1008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49:(546.74+547.7)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cd^{2+} С ИМИНОДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

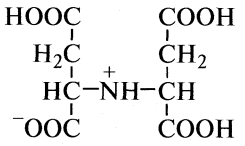
© 2010 г. А. И. Лыткин*, Н. В. Чернявская*, В. Э. Литвиненко*, В. М. Никольский**

**Ивановский государственный химико-технологический университет,*
***Тверской государственный университет*
E-mail: natchernyavskaya@.mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2009 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования иминодиянтарной кислоты (H_4L) с ионом Cd^{2+} при 298.15 K и значениях ионной силы 0.5; 1.0; 1.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов CdL^{2-} и $CdHL^-$ при фиксированных и нулевом значениях ионной силы.

Иминодиянтарная кислота (ИДЯК, H_4L) представитель гомологического ряда комплексонов производных дикарбоновых кислот. В ее молекуле две карбоксильные группы, в отличие от иминодиуксусной кислоты (ИДУК), заменены на остатки янтарной кислоты, связанные между собой посредством иминного атома азота:



Молекула содержит карбоксильные группы, способные диссоциировать в интервале pH от 2 до 12. Иминодиянтарная кислота содержит пять активных центров и является потенциально пентадентатным лигандом.

Литературные данные по константам устойчивости Cd^{2+} с ИДЯК ограничиваются работой [1], в которой методом потенциометрического титрования при 298.15 K и ионной силе 0.1 (KNO_3) изучено комплексообразование кадмия с иминодиянтарной кислотой. Титрование проведено по стандартной методике, соотношения $Cd : H_4L = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5, 2 : 1$. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что при избытке лиганда система наиболее точно описывается схемой, включающей образование двух комплексных частиц: CdL^{2-} и $CdHL^-$. В результате работы получены следующие значения логарифмов констант устойчивости при соотношении $Cd : H_4L = 1 : 5$: $\lg[CdL^{2-}] = 8.35 \pm 0.03$; $\lg[CdHL^-] = 2.93 \pm 0.03$.

Цель настоящей – является прямое калориметрическое определение тепловых эффектов реакций комплексообразования Cd^{2+} с иминодиянтарной кислотой, исследование влияния концентрации фонового электролита и расчет термодинамических характеристик процессов комплекообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении работы использовали препарат иминодиянтарной (ИДЯК), синтезированный в Тверском государственном университете [2]. Кристаллический препарат ИДЯК промывали метанолом и высушивали под вакуумом до постоянной массы при 105°C. Чистоту иминодиянтарной кислоты (99.73%) проверяли методом потенциометрического титрования раствором KOH. Реактив содержал одну молекулу связанной воды. Раствор нитрата кадмия готовили из перекристаллизованного препарата марки "х.ч". Концентрацию кадмия в растворе определяли комплексонометрически. В качестве фонового электролита использовали перекристаллизованный нитрат калия марки "х.ч". Бескарбонатный раствор гидроксида калия готовили из реактива марки "х.ч." [3]. Все растворы готовиили на свежепрокипяченной дистиллированной воде.

Экспериментально измеряли теплоты взаимодействия раствора $Cd(NO_3)_2$ (концентрации 0.5599 моль/кг) с 0.01 M раствором ИДЯК, имевшим pH 10.45–10.65 или 4.45–4.75. Измеряли также теплоты разведения $Cd(NO_3)_2$ в растворах фонового электролита. Условия проведения калориметрического опыта подбирали таким образом, чтобы избежать образования осадков. Поэтому опыты проводили при соотношении Cd(II) : ИДЯК = 1 : 4. Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [4]. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Термостатирование калориметрической ячейки

Таблица 1. Тепловые эффекты взаимодействия $Cd(NO_3)_2$ (0.5599 моль/кг) с растворами иминодиянтарной кислоты (H_4L) при 298.15K

I	m, г	$c^0_{Cd} \times 10^3$	$c^0_L \times 10^2$	$c^0_{H^+} \times 10^3$	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{dil}H$
		моль/л			кДж/моль	
			$pH_{исх}$ 10.45–10.65			
0.5	0.16210	2.479	0.9788	7.462	–24.334	–2.426 ± 0.069
	0.17295	2.645	0.9788	7.462	–21.449	
	0.17405	2.662	0.9788	7.462	–23.488	
	0.16940	2.591	0.9788	7.462	–22.152	
	0.16210	2.479	0.9788	7.462	–21.801	
1.0	0.16290	2.491	0.9830	7.460	–24.001	–1.881 ± 0.023
	0.17240	2.637	0.9830	7.460	–24.079	
	0.16565	2.533	0.9830	7.460	–26.359	
	0.16945	2.592	0.9830	7.460	–25.865	
1.5	0.16015	2.449	0.9990	7.467	–24.356	0.799 ± 0.003
	0.16425	2.512	0.9990	7.467	–25.355	
	0.16270	2.488	0.9990	7.467	–23.233	
	0.17980	2.750	0.9990	7.467	–21.693	
			$pH_{исх}$ 4.45–4.75			
0.5	0.82890	1.268	0.9987	14.48	0.644	–3.356 ± 0.051
	0.83175	1.281	0.9987	14.48	1.351	
	0.83020	1.270	0.9930	12.92	1.610	
	0.82925	1.268	0.9930	12.92	2.197	
1.0	0.83005	1.268	0.9990	12.84	0.424	–2.521 ± 0.072
	0.82920	1.270	0.9990	12.84	1.669	
	0.82970	1.269	0.9990	12.84	1.425	
	0.82320	1.259	0.9990	12.84	0.570	
1.5	0.83040	1.270	0.9924	12.81	0.275	–2.190 ± 0.061
	0.82055	1.255	0.9924	12.81	0.325	
	0.82380	1.260	0.9924	12.81	0.440	
	0.82710	1.265	0.9924	12.81	0.500	

осуществляли в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 K. Датчиком температуры термостата являлся платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 46.64 мл. Рабочий объем ампулы 1–1.6 $см^3$, максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки составляла $(0.5–2) \times 10^{-2}$ Дж/мм шкалы самописца.

Относительная погрешность измерений теплот растворения стандартного вещества 0.1–0.3%. Работу установки проверяли по интегральным энтальпиям растворения в воде кристаллического хлорида калия, ее считали пригодной для измерений, если определенная в ней величина $\Delta_{sol}H_{298.15}(KCl \infty H_2O)$ отличалась от стандартной не более чем на 0.3%. В качестве стандартной использовали наиболее надежную в настоящее время величину $\Delta_{sol}H_{298.15}(KCl \infty H_2O) = 17.234 \pm 0.018$ кДж/моль, соответсвующую стандарту SRM 1655 NBS [5]. Тепловое значение калориметра для воды составляло 87 ± 12 Дж/K [6] и практически совпадало с тепловым значением калориметра для гидроксида калия. Навески кристаллической ИДЯК взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г.

Измерения проводили при 298.15 K и значениях ионной силы $I = 0.5$; 1.0; 1.5 (KNO_3).Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительный анализ равновесных составов растворов в системе Cd(II)–ИДЯК, проведенный по программе RRSU [7], показывает, что в области pH > 9 при соотношении Cd (II) : L = 1 : 1 и 1 : 4 в растворе доминирует комплекс состава CdL^{2-}. Максимальное накопление протонированного комплекса $CdHL^-$ (54%) наблюдается при pH 4.00–4.25 при соотношении Cd(II) : L = = 1.2 : 1. При обработке экспериментальных данных по программе HEAT [8], кроме процессов комплексообразования

$$Cd^{2+} + L^{4-} = CdL^{2-}, \quad (1)$$

$$Cd^{2+} + HL^{3-} = CdHL^-, \quad (2)$$

учитывались процессы гидролиза ионов Cd^+

$$Cd^{2+} + H_2O = CdOH^+ + H^+, \quad (3)$$

$$Cd^{2+} + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2H^+, \quad (4)$$

и кислотно-основного взаимодействия

$$L^{4-} + H^+ = HL^{3-}, \quad (5)$$

$$L^{4-} + 2H^+ = H_2L^{2-}, \quad (6)$$

$$L^{4-} + 3H^+ = H_3L^-, \quad (7)$$

$$L^{4-} + 4H^+ = H_4L, \quad (8)$$

$$H^+ + OH^- = H_2O, \quad (9)$$

Необходимые для расчета константы комплексообразования в системе Cd^{2+}–H_4L были взяты из [1], константы кислотно-основного взаимодействия в растворах иминодиянтарной кислоты учитывались по данным [9], гидролиз иона Cd^{2+} – по [10], тепловые эффекты процессов кислотно-основного взаимодействия – по данным [11].

Расчет ΔH процесса (1) учитывал поправки на протекание процессов (5) и (9), которые составляли не более 4%:

$$\Delta H_{CdL^{2-}} = \{(\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H) - \alpha_5\Delta H_{HL} - \alpha_9\Delta H_w\}/\alpha_1, \quad (10)$$

где $\Delta_{mix}H$ – теплота смешения 0.01 M раствора ИДЯК, нейтрализованного до pH 10.5, с раствором $Cd(NO_3)_2$; $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект разведения $Cd(NO_3)_2$ в растворе фонового электролита; α_1 – доля процесса (1), в выбранных условиях $\alpha_1 = 1$; $\alpha_5\Delta H_{HL^{3-}}$; $\alpha_9\Delta H_w$ – поправки на тепловые эффекты соответствующих процессов.

Тепловой эффект образования комплекса $CdHL^-$ рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H_{CdHL^-} = \{(\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H) - \alpha_1\Delta H_{CdL^{2-}} - \alpha_5\Delta H_{HL^{3-}} - \alpha_6\Delta H_{H_2L^{2-}} - \alpha_7\Delta H_{H_3L^-} - \alpha_8\Delta H_{H_4L}\}/\alpha_2, \quad (11)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект смешения 0.01 M раствора H_4L с исходным значением pH 4.50 с раствором $Cd(NO_3)_2$; $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект разведения $Cd(NO_3)_2$ в растворе фонового электролита; α_2 – полнота протекания процесса (2), $\alpha_2 = 0.54$; $\alpha_1\Delta H_{CdL^{2-}}$, $\alpha_5\Delta H_{HL^{3-}}$, $\alpha_6\Delta H_{H_2L^{2-}}$, $\alpha_7\Delta H_{H_3L^-}$, $\alpha_8\Delta H_{H_4L}$ – поправки на тепловые эффекты соответствующих процессов. Как показал расчет, вклад процесса (1) в суммарный тепловой эффект составлял 6%. Величины $\Delta H_{CdL^{2-}}$ и ΔH_{CdHL^-} при нескольких значениях ионной силы приводятся в табл. 2. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования кадмия(II) с иминодиянтарной кислотой получены впервые.

Таблица 2. Термодинамические характеристики образования комплексов Cd^{2+} с иминодиянтарной кислотой с при 298.15 K

I	ΔH	$-\Delta G \pm 0.2$	ΔS, Дж/(моль K)
	кДж/моль		
процесс (1)			
0	−16.75 ± 0.91	57.9	138 ± 4
0.5	−22.89 ± 0.59	43.7	70 ± 2
1.0	−23.47 ± 0.61	42.6	64 ± 2
1.5	−25.45 ± 0.47	42.5	57 ± 2
процесс (2)			
0	15.06 ± 0.60	25.6	136 ± 2
0.5	9.64 ± 0.55	15.0	83 ± 2
1.0	7.49 ± 0.68	14.2	72 ± 2
1.5	5.64 ± 0.12	14.2	67 ± 1

Из приведенных данных видно, что абсолютная величина теплового эффекта образования комплекса $CdHL^-$ уменьшается с ростом ионной силы, тогда как для комплекса CdL^{2-} наблюдается обратная зависимость. Тепловой эффект образования комплекса CdL^{2-} складывается в основном из вкладов процессов разрыва связей центрального иона с молекулами воды, вытеснения некоторого количества молекул воды из гидратных оболочек лиганда и образования связей между центральным ионом и лигандом. Экзотермичный тепловой эффект реакции указывает на то, что образование связей между центральным ионом и лигандом является энтальпийно выгодным процессом, величина $\Delta_r H$ которого компенсирует затраты тепла, необходимые на частичную десольватацию центрального атома и лиганда.

Значительное уменьшение экзотермичности теплового эффекта образования комплекса $CdHL^-$ по сравнению с CdL^{2-} связано, вероятно, с тем, что при протонировании карбоксильного фрагмента лиганда происходит размыкание соответствующего глицинатного цикла с понижением

дентатности лиганда, а вместо протонированной ацетатной группы в координационную сферу металла входят молекулы воды.

Изменение энтропии имеет положительное значение, уменьшающееся с ростом ионной силы. Такая закономерность может быть объяснена уменьшением гидратации частиц, участвующих в процессе образования комплексов, вследствие усиления ассоциации молекул растворителя и конкуренции со стороны фонового электролита.

Изменение энтальпии в процессах (1), (2) при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [12]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \qquad (12)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$; $\Psi(I)$ – функция от ионной силы. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования при $I = 0$ приведены в табл. 2.

Сравнение термодинамических характеристик процессов комплексообразования Cd^{2+} с нитрилотриуксусной ($\lg\beta^\circ = 9.82 \pm 0.3$; $\Delta H^\circ = -16.74 \pm 0.4$ кДж/моль; $\Delta S^\circ = 132 \pm 6$ Дж/(моль K)) [13]) и иминодиянтарной кислотами (табл. 2) показывает близость их значений. По данным [2], нитрилотриуксусная кислота в реакциях с 3*d*-элементами проявляет дентатность, равную четырем. Уменьшение дентатности иминодиянтарной кислоты в реакции с ионом кадмия с пяти до четырех связано, по-видимому, с тем, что одна из групп $CHCOO^-$ вытесняется из координационной сферы центральных ионов молекулами воды и в координации не участвует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 815.
2. *Малахаев Е.Д., Никольский В.М., Горелов М.П.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2601.
3. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. С. 27.
4. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
5. *Kilday M.V.* //J. Reseach N.B.S. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
6. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 300 с.
7. *Васильев В.П., Козловский Е.В., Бородин В.А.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа. 1993. С. 106.
8. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
9. *Васильев В.П., Катровцева А.В., Горелов И.П., Тукумова Н.В.* // Там же. 1996. Т. 41. № 8. С. 1320.
10. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
11. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Черников В.В.* // Комплексоны и комплексонаты. Калинин, 1988. С. 80–82.
12. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
13. *Martell A.E., Plumb R.C.* //J. Phys. Chem. 1952. V. 52. P. 993.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1009–1012

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.633.2

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И $T-\rho$-ЗАВИСИМОСТЬ ХЛАДАГЕНТОВ И ИХ СМЕСЕЙ НА ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

© 2010 г. В. И. Дворянчиков, Г. А. Рабаданов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала
E-mail: vasiliy_dv01@ mail. ru

Поступила в редакцию 23.03.2009 г.

На основе данных об энтропии рассчитаны значения изохорной тепломкости вдоль линии фазового равновесия. Проведен анализ закономерностей термодинамических свойств хладагентов и возможных альтернативных смесевых вариантов.

Применение в качестве рабочих веществ аммиака, эфиров, сернистого ангидрида из-за токсичности, коррозийной активности и пожароопасности не устраивает потребителей, которые используют холод для бытовых и производственных целей. Появились переходные хладагенты, которые представляют собой бинарные, тройные и даже четырехкомпонентные смеси известных озонобезопасных фреонов. Синтезированы новые хладагенты с заранее заданными свойствами основанные в основном на хладагентах R125, R32, R134a, R143a и др. в отдельных случаях к ним добавляют пропан, бутан, изобутан, эфиры [1].

Одним из преимуществ ТНУ (тепловые насосные установки) является универсальность по уровню мощности: от долей до десятков тысяч киловатт. Применение ТНУ весьма перспективно в комбинированных системах в сочетании с другими технологиями использования возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой, биоэнергетики и др.), так как позволяет оптимизировать параметры сопрягаемых систем и достигать наиболее высоких экономических показателей. Указанными преимуществами ТНУ обусловлено их широкое применение в развитых странах и во всем мире.

В России внедрение ТНУ идет достаточно сложно. В основном устанавливаются машины большой мощности (100–1000 кВт), в данный момент разрабатываются агрегаты мощностью 20 МВт. Главной проблемой при внедрении мощных ТНУ является то, что в случае недостаточно глубокой проработки схемного решения, неудачного выбора параметров источника, потребителя теплоты и рабочего тела, машина не имеет нужной эффективности [2]. В связи с этим существенный интерес представляют исследования теплофизических свойств хладагентов, позволяющих повысить эффективность тепловых машин.

Поиск новых смесей базируется на бинарных композициях с веществами, имеющими существенно различные температуры нормального кипения, и на тройных смесях с промежуточными температурами для компонентов. Появление новых рабочих веществ потребовало исследования их теплофизических свойств. В основном это оказались расчетные методы. Экспериментальных исследований, тем более для смесей, крайне мало [3, 4] и др. Для смесей важны данные по фазовому равновесию жидкости и пара во всем диапазоне концентраций, плотности жидкости и пара, $P-V-T$-измерения, измерения теплоемкости смесей, свойств переноса газообразных смесей и растворов.

Цель настоящей работы – проведение анализа закономерностей термодинамических свойств хладагентов и возможных альтернативных смесевых вариантов (двух-, трехкомпонентных) хладагентов важных при подборе теплоносителя , построения диаграммы, расчета параметров цикла и

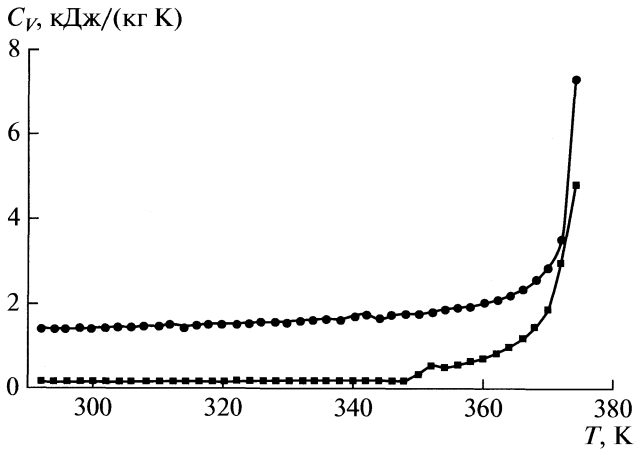


Рис. 1. Рассчитанные значения теплоемкости фреона R 134a на линии фазового равновесия.

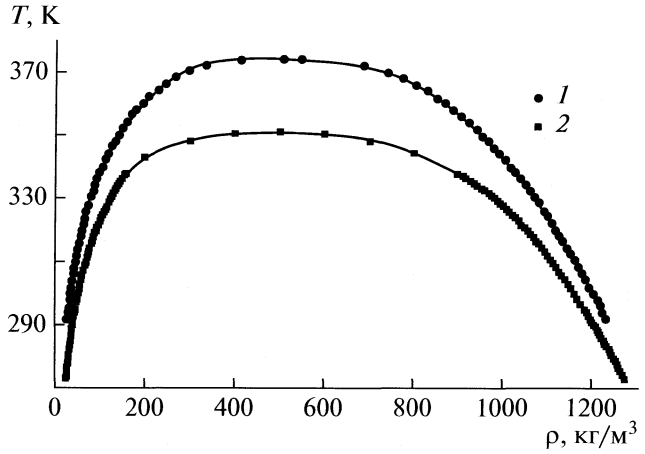


Рис. 2. Кривые фазового равновесия [5] для фреонов R 134a (*1*) и R 407A (*2*).

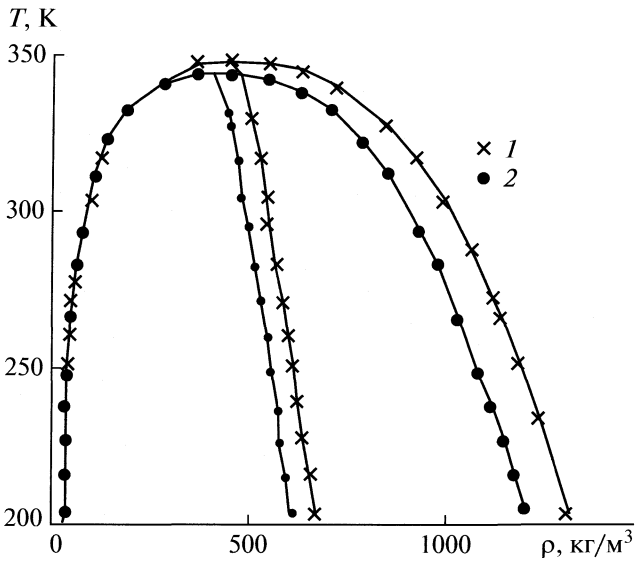


Рис. 3. Кривые фазового равновесия [5] для фреонов R 402A (*1*) и R 404A (*2*).

оптимизации функционирования холодильной машины (теплового насоса).

На основе данных об энтропии, приводимых в литературе, рассчитаны значения изохорной теплоемкости C''_V и C'_V вдоль линии фазового равновесия по формуле :

$$S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1).$$

Таблица 1. Термодинамические свойства фреона R 407 A, полученные на основе данных по энтропии

T, K	ρ', кг/м^3 [5]	ρ", кг/м^3 [5]	C''_V, кДж/(кг K)
273.09	1269.067	21.993	0.11573
283.27	1229.120	30.627	0.22701
298.28	1164.353	48.499	0.24615
302.82	1142.885	55.480	0.26311
306.96	1122.315	62.644	0.28351
311.97	1095.832	72.517	0.31665
316.52	1069.969	82.805	0.35923
320.68	1044.283	93.565	0.40910
324.54	1018.333	104.867	0.46569
328.99	984.716	119.881	0.55052
332.29	955.957	132.728	0.63529
336.88	906.167	153.717	0.79213
337.60	896.429	157.453	0.83935
342.80*		200.000	
344.20*	800.000		
348.00*	700.000	300.000	
350.40*	600.000		
351.00*		500.000	

Примечание. Звездочкой отмечены значения, полученные графическим путем.

Для фреона R134a в интервале температур 290–374.18 K, плотностей 26.9–1229.2 кг/м^3 и давлений 0.064–4.06 МПа, на основе данных об энтропии приводимых в литературе [5], рассчитаны значения изохорной теплоемкости C'_V и C''_V , вдоль линии фазового равновесия (рис. 1).

Для фреона R407A (смесь фреонов 0.2 R32 + + 0.4 R125 + 0.4 R134a), R32(CH_2F_2)/R125(CF_3–CHF_2)/R134a(CF_3–CH_2F) рассчитаны значения изохорной теплоемкости C''_V вдоль линии фазового равновесия со стороны пара. Интервал температур составил T = 273–351.00 K, плотностей ρ = = 21.99–1269.067 кг/м^3 и давлений P = 5.0–30 бар (табл. 1).

Кривые сосуществования фреонов R134a и R407A представлены на рис. 2. Значения T – ρ вблизи критической точки фреона R407A получены графическим путем [6]. Аналогичным способом получены данные изохорной теплоемкости фреонов: R227ea, R401A, R404A, R402A и др.

Кривые сосуществования фреонов R402A, R404A представлены на рис. 3. Значения T – ρ вблизи критической точки фреона R402A и R404A получены также графическим путем. Попытка описать кривую фазового равновесия полиномом в степени n = 5 и n = 6 для фреона R402A

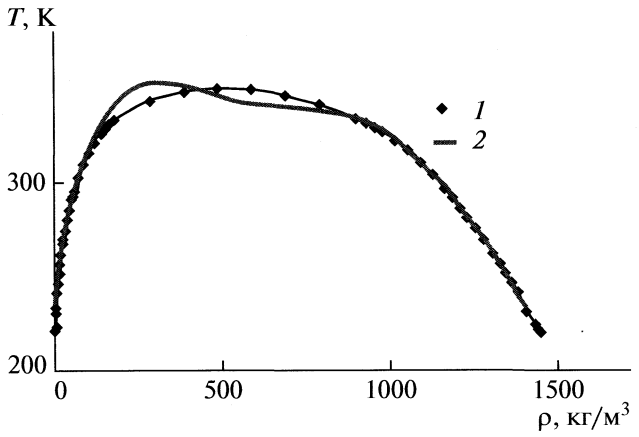


Рис. 4. Кривые фазового равновесия для фреона R 402A [5]; *1* – эксперимент, *2* – расчет ($n = 5$).

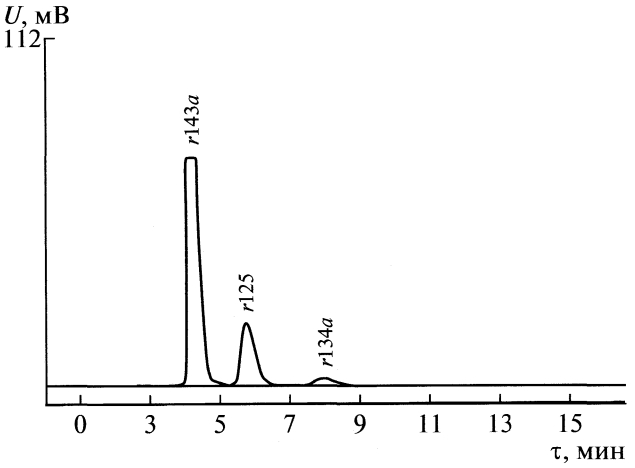


Рис. 5. Хроматограмма хладагента R 404A (Forane FX 70).

привела к результатам (рис. 4), которые можно считать весьма приближенными [7]. Удовлетворительный результат дают значения, найденные графическим путем.

Критические параметры найденные таким образом представлены в табл. 2.

Эмпирически установлено, что функция $\gamma(T) = (\rho' + \rho'')/2$ является линейной зависимостью от температуры насыщения. Экстраполируя эту экспериментальную зависимость до $T = T_к$, получаем соответствующее значение $\rho_к$ (рис. 3). Необходимо отметить, что значение критической плотности, получаемое данным методом, является, как правило, завышенным. Этим объясняется тот факт, что "правило прямолинейного диаметра", линейность функции $\gamma(T)$, нарушаются при приближении к критической точке. Этим методом можно получить лишь приближенное значение $\rho_к$ [8].

Исследования теплофизических свойств хладагентов и возможных альтернативных их смесевых вариантов важны при подборе теплоносителя, построения диаграммы и расчета параметров цикла, оптимизации функционирования холодильной машины или теплового насоса. Данные об изохорной теплоемкости фреонов могут быть использованы для оптимизации при эксплуатации тепловых насосов, использующих в качестве теплоносителей хладагенты во вторичном контуре отбора тепла при использовании геотермальных источников.

Пробы хладагента R 404 A (торговая марка Forane FX-70), произведенного на заводах Испании по лицензии концерна "Arkema" (Франция), исследованы нами для дальнейшего экспериментального определения C_V теплоемкости на адиабатном калориметре, на хроматографе модели "Хром-5" с ДИП (детектором ионизации пламени) и с колонкой 3.7 м хроматрон N-AW, дали следующие результаты (рис. 5).

Содержание фреона R143a соответствует 52.410 мас. %, R125 – 43.700 мас. %, R134a – 4.322 мас. %, что практически соответствует сертификату (ГОСТ Р) – R404A (R125/R134a/R143a: 44/4/52), R125(CF_3–CHF_2)/R134a(CF_3–CH_2F)/R143a(CF_3–CH_3).

Появление новых рабочих веществ потребовало исследований их теплофизических свойств и создания банка данных о свойствах хладагентов. Появилось большое количество бинарных, тройных и четырехкомпонентных композиций хладагентов, которые находят большое применение в создании новых агрегатов используемых в промышленности и в быту.

Таблица 2. Критические параметры озонобезопасных хладагентов

Хладагент	$-t_{кип}$, °C [1]	$T_к$, K	$\rho_к$, кг/м^3
R 134a	26.2	374.18 [5]	508.00 [5]
R 401A	33.1	381.25	510.60
R 402A	49.2	349.00*	500.00*
R 404A	46.5	345.20*	450.00*
R 407A	45.5	351.00*	500.00*

Примечание. Звездочкой отмечены значения, полученные графическим путем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков О.Б., Лаптев Ю.А.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Приложение к спецвыпуску 2002. № 10. С. 54.
2. *Ермаков А.М.* Моделирование и экспериментальное исследование теплонасосных установок на низкокипящих рабочих телах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань. 2007. 25 с.
3. *Magee J.W.* // International of Thermophysics. 2000. V. 21. № 1. P. 151.
4. *Багинский А.В., Станкус С.В., Кошелева А.С.* // Теплофизика и аэромеханика. 2004. Т. 11. № 4. С. 647.
5. *Sahverdiyev A.N., Quliyev H.M.* Alternativ Soyuducu Agentler Veqarisiqlar. Baki. 2002. 254 s.
6. *Дворянчиков В.И.* // Тепловое поле Земли и методы его изучения. Сб. научн. тр., 2008. С. 79.
7. *Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З.* Численные методы анализа. М.: Физматгиз, 1963.
8. *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М., 1977.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1013–1019

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:542.62:546.23

ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ–НАФТАЛИН

© 2010 г. В. Д. Александров, В. А. Постников, Н. В. Щебетовская

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка
E-mail: cluck@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2009 г.

Методами термического анализа изучены предкристаллизационные переохлаждения в системе бензол–нафталин. Установлено резкое изменение характера кристаллизации бензола и нафталина от квазиравновесного без переохлаждения к неравновесно-взрывной с переохлаждением в зависимости от величины перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления; для сплавов подобный переход происходит монотонно. Построена диаграмма состояния в системе бензол–нафталин с указанием метастабильных областей с переохлаждениями при нормальных условиях кристаллизации. Установлены закономерности изменения энергии Гиббса и средних переохлаждений при кристаллизации в зависимости от концентраций компонентов. На основе полученных переохлаждений рассчитаны такие параметры зародышеобразования, как размеры критических зародышей и работа их образования, число элементарных ячеек и молекул в этих зародышах. Дано описание молекулярного строения кристаллов бензола и нафталина, а также структурных изменений этих веществ при плавлении, влияющих на последующий характер их кристаллизации.

В работах [1, 2] при изучении влияния термической предыстории жидкой фазы на характер кристаллизации бензола и фенола был обнаружен эффект скачкообразного перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) без переохлаждений к неравновесно-взрывной (НРВК) с ощутимым переохлаждением ΔT^- относительно температуры плавления T_L. Подобный эффект ранее наблюдался в основном на неорганических веществах – воде [3], теллуре [4], сурьме [5] и др.

С учетом того, что величина переохлаждения есть основа для теоретических расчетов различных термодинамических и кинетических параметров кристаллизации, а от того или иного типа кристаллизации зависят структура и свойства твердой фазы, была поставлена цель – изучить описанные эффекты на еще одном представителе низкомолекулярных органических веществ – нафталине – и установить метастабильную переохлажденную зону для смесей в бинарной системе бензол–нафталин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диаграмма состояния бензол–нафталин – диаграмма эвтектического типа [6]. Эвтектика соответствует составу бензол + 20 мас. % нафталина и температуре $T_э$ = 269.5 K. Температура плавления бензола 278.6 K, а нафталина 353.4 K [7]. Исследовали составы бензол $(1 - x)$–нафталин (x), где x = 0.00 (I); 0.10 (II); 0.20 (III); 0.40 (IV); 0.60 (V); 0.80 (VI); 0.90 (VII); 0.95 (VIII), 0.98 (IX); 1.00 (X).

Эксперименты проводили на лабораторной установке для циклического термического анализа методом последовательного термоциклирования [1, 2]. Испытывали по пять образцов каждого состава массой 2 г. На каждом образце записывали до 30 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость охлаждения в основном составляла 0.08–0.10 K/с, а для специальных опытов она варьировалась в пределах от 0.001–0.10 K/с. Образцы готовили и исследовали по стандартной методике [8]. Образцы в стеклянных пробирках вместе с печью помещали в холодильную камеру BEKO. Чистые бензол и нафталин марки "ч.д.а." использовали и как эталоны для калибровки хромель-алюмелевых термопар диаметром 0.5 мм. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 со шкалой на 0.2 мВ. Дополнительно контроль за термо-ЭДС осуществляли с помощью цифрового вольтметра В7-23. Сущность способа термографирования заключается в достижении специально подобранным режимом включения и выключения минимального различия в температурах печи и образца. Тем самым с повышенной чувствительностью регистрировались различные экзо- и эндотермические эффекты. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 K. Достоверность эффектов подтверждалась на основании их повторяемости при достаточно большом количестве термоциклов.

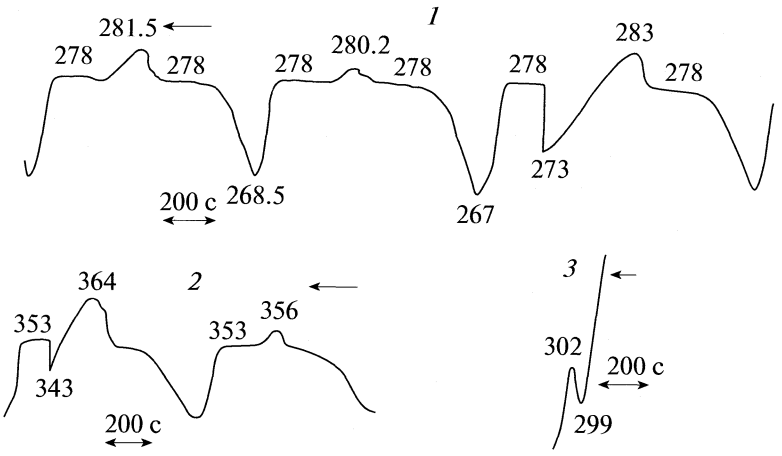


Рис. 1. Экспериментальные термограммы плавления и кристаллизации бензола (*1*) и нафталина (*2*), экспериментальная кривая охлаждения для сплава IV (*3*). Запись справа налево.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ключевыми "фигурантами" в системе бензол–нафталин являются чистые указанные компоненты. Бензол был подробно изучен ранее в работе [1], в которой описаны условия перехода от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной в зависимости от предварительного перегрева жидкой фазы относительно T_L. Аналогичное явление было обнаружено и на нафталине. При исследовании влияния перегрева ΔT^+ жидких бензола и нафталина относительно T_L имеют место две разновидности кристаллизации при последующем охлаждении. После прогрева расплава бензола (рис. 1, термограмма *1*) до температур ниже $T_k^+ = 281.5$ K, а нафталина (рис. 1, термограмма *2*) до 358 K кристаллизация происходила без переохлаждения по типу КРК. После прогревов бензола выше 281.5 ($\Delta T^+ \geq 3.5$ K), а нафталина выше 358 K ($\Delta T^+ \geq 5$ K) расплав кристаллизовался по типу НРВК с заметным переохлаждением.

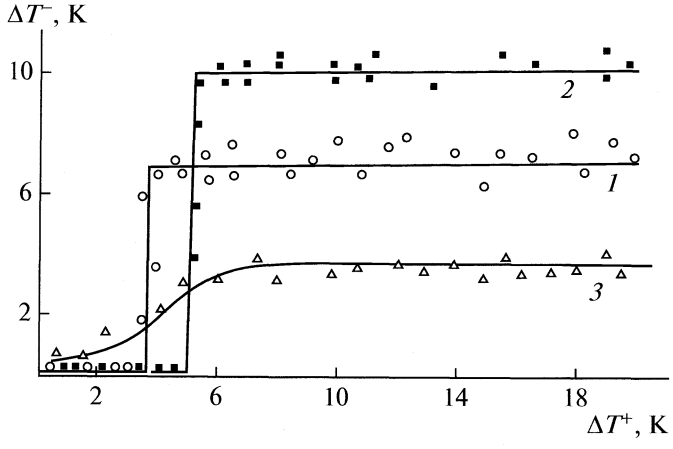


Рис. 2. Зависимости предкристаллизационного переохлаждения ΔT^- от перегрева ΔT^+ расплавов бензола (*1*), нафталина (*2*) и сплава IV (*3*) относительно температур плавления.

Переход от КРК к НРВК имел место не только при подъеме верхней границы прогрева в цикле относительно предыдущего цикла. Наблюдался и обратный переход от НРВК к КРК при понижении верхней границы цикла. Средние значения переохлаждений $\langle\Delta T^-\rangle$ оказались в пределах для бензола ~7, а для нафталина 10 K. Разброс переохлаждений от цикла к циклу составил ±1.5 K относительно $\langle\Delta T^-\rangle$. Такой же разброс имел место и после прогрева жидких бензола до 300, а для нафталина до 383 K. На рис. 2 представлены обобщающие зависимости ΔT^- от ΔT^+, характеризующие скачкообразный переход затвердевания от КРК к НРВК для бензола и нафталина.

Подобные исследования влияния перегрева ΔT^+ на переохлаждение ΔT^- относительно температуры ликвидуса были проведены на сплаве IV, содержащем 60% бензола и 40% нафталина. На рис. 1 приведен фрагмент кривой охлаждения образца IV (термограмма 3). Видно незначительное переохлаждение (~3 K), а из рис. 2 видно, что в отличие от чистых бензола и нафталина величина ΔT постепенно увеличивается до ~3.5 K с ростом ΔT^+. Следует отметить, что как для бензола, так и для нафталина и сплава IV на средние значения переохлаждений не влияли ни дальнейший перегрев расплава выше "критических", ни длительная изотермическая выдержка жидкой фазы при этих температурах, ни изменение скоростей охлаждения расплавов в пределах от 0.001 до 0.1 K/с, ни изменение массы образцов от 0.01 до нескольких граммов. Данное обстоятельство было учтено при исследовании сплавов II, III, V– IX, для которых были выбраны интервалы термографирования от 253 K до температур, превышающих соот-

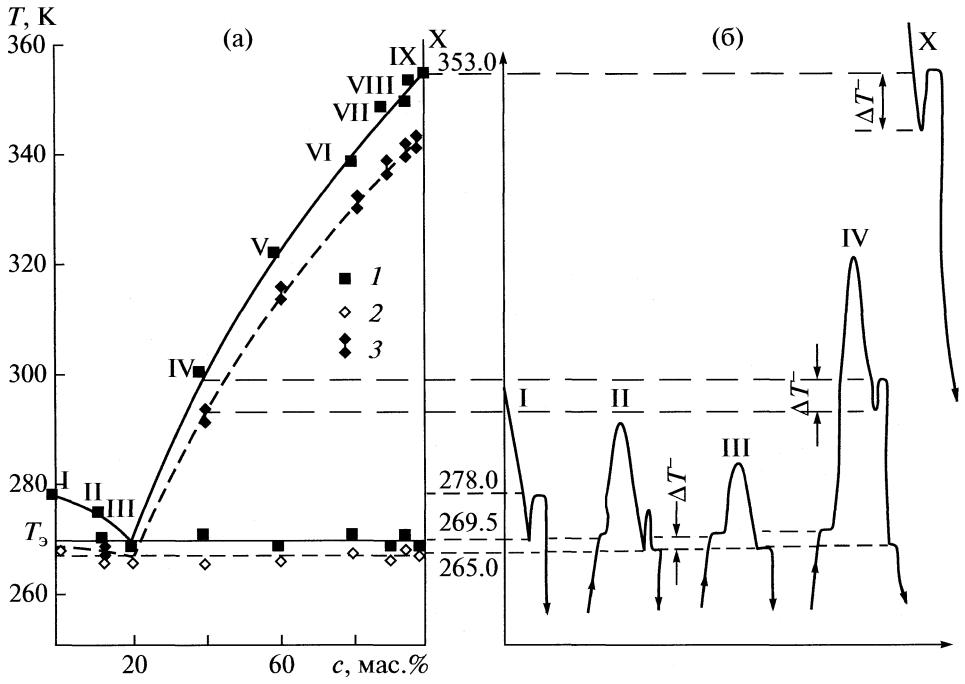


Рис. 3. Диаграмма состояния бензол–нафталин (а) (сплошные линии) с нижними границами метастабильного состояния (пунктирные линии) и схематические термограммы плавкости (б). Для бензола (I) и нафталина (X) даны лишь кривые охлаждения. Для доэвтектического сплава II, эвтектической смеси III и заэвтектического состава IV приведены кривые нагревания и охлаждения с учетом плавления и кристаллизации; *1* – точки ликвидуса и солидуса, *2* – точки границ метастабильности относительно линии солидуса, *3* – разброс переохлаждений относительно линии ликвидуса.

ветствующие температуры ликвидуса на 30 K, так как в этот интервал попадают эвтектическая и "ликвидусная" температуры, а их кристаллизация происходила с соответствующими переохлаждениями.

На рис. 3б приведены характерные кривые нагревания и охлаждения сплавов – доэвтектического (II), эвтектического (III) и заэвтектического (IV) составов. Из этих термограмм следует, что температура кристаллизации эвтектики лежит на 3–4 K ниже температуры ее плавления. Кроме того, как доэвтектическая так и заэвтектическая смеси переохлаждаются относительно температуры ликвидуса, а кристаллизация на начальном этапе носит, как и у чистых бензола (I) и нафталина (X), неравновесно-взрывной характер.

По набору температур ликвидуса на кривых нагревания всех 10 образцов была построена диаграмма состояния бензол–нафталин (рис. 3а), которая почти совпала с приведенной в [6]. Используя уравнение Шредера [9] для линии ликвидуса как со стороны бензола

$$\ln(1-x) = -\frac{\Delta H_{Б}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{L}^{Б}}\right), \qquad (1)$$

так и со стороны нафталина

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{Н}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_{L}^{Н}}\right), \qquad (2)$$

и решая совместно систему (1)–(2), получили интерполяционные кривые $T_L = f(x)$ для эвтектических ($x \le 0.2$) и заэвтектических ($x \ge 0.2$) сплавов. Найдены координаты эвтектики: $x_э = 0.205$ и $T_э = 269.4$ K. Интерполяционные кривые

$$T_L = \begin{cases} 278.60 - 40.00x - 40.00x^2, & x \le 0.2 \\ -372.02x^5 + 1126.49x^4 - 1202.38x^3 + 509.23x^2 + 44.40x + 247.69, & x > 0.2 \end{cases} \qquad (3)$$

довольно хорошо согласуются с опытными точками. Среднеквадратичное отклонение доэвтектической ветви линии ликвидуса от опытных данных составило $\sigma_1 = 0.52$ K, а заэвтектической $\sigma_2 = 1.55$ K.

В расчетах (1)–(3) использованы справочные данные [7] по температурам $T_L^{Б}$, $T_L^{Н}$ и энтальпиям $\Delta H_L^{Б}$, $\Delta H_L^{Н}$ бензола и нафталина соответственно.

Подобное совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о том, что растворы в системе бензол–нафталин близки к идеальным.

Экспериментальные средние переохлаждения относительно линии ликвидуса, полученные на образцах I–X, были нанесены на диаграмму состояния бензол–нафталин. Для нормальных условий кристаллизации удалось в этой диаграмме выделить метастабильную область и показать, что по мере увеличения концентрации одного из компонентов предкристаллизационное переохлаждение монотонно убывает. Условная же диаграмма, построенная по температурам начала кристаллизации (пунктирные линии на рис. 3а), оказывается в целом смещенной относительно диаграммы, построенной по точкам начала и завершения плавления (сплошные линии на рис. 3а).

Полученные переохлаждения в данных условиях эксперимента могут быть использованы для теоретических расчетов параметров зародышеобразования и массовой кристаллизации как индивидуальных веществ (бензола и нафталина), так и сплавов в данной системе. В частности, на основании полученных средних переохлаждений в системе бензол – нафталин проанализируем величину движущей силы кристаллизации – энергии Гиббса ΔG как разность энергий для жидкой и твердой фаз в переохлажденном состоянии (в точках на границе метастабильности растворов). Факт согласования опытной кривой ликвидуса с описываемой уравнением Шредера позволяет для парциальных величин ΔG_i использовать выражение для идеальных растворов [9]:

$$\Delta G_i = \Delta H_i(1 - T/T_i) + RT\ln x_i/M_i, \qquad (4)$$

где ΔH_i, T_i, x_i и M_i – соответственно энтальпия плавления, температура плавления концентрация и молярная масса компонента, R – универсальная газовая постоянная. Указанные на рис. 3а переохлаждения для разных концентраций растворов (для x = 0, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 95, 98 и 100 мас. % нафталина соответственно $\langle\Delta T^{\vdash}\rangle$ = 9, 6, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10 и 11 K) запишем в виде интерполирующих функций

$$\Delta T^{\vdash}(x) = \begin{cases} 9 - 25x - 50x^2, & x \le x_э \\ (1.657 + 0.651x)/(1 - 0.797x), & x > x_э. \end{cases} \qquad (5)$$

Наконец, для всех составов изучаемой системы запишем величину ΔG в виде

$$\Delta G = \begin{cases} \Delta G_Б = \Delta H_Б\left(1 - \dfrac{T_L - \Delta T^{\vdash}}{T_Б}\right) + R(T_L - \Delta T^{\vdash})\ln x_Б/M_Б, & x \le x_э \\ \Delta G_Н = \Delta H_Н\left(1 - \dfrac{T_L - \Delta T^{\vdash}}{T_Н}\right) + R(T_L - \Delta T^{\vdash})\ln x_Н/M_Н, & x > x_э. \end{cases} \qquad (6)$$

Зависимости $\Delta T^{\vdash}$ и ΔG от x, представленных выражениями (5) и (6), приведены на рис. 4. Видно, что зависимости переохлаждений жидкой фазы и разности энергии Гиббса жидкой и твердой фаз имеют одинаковый характер, и их совокупность выражает движущую силу кристаллизации растворов в системе бензол–нафталин.

Полученные переохлаждения при кристаллизации образцов I–X были использованы для расчета критических размеров l_k зародышей, работы A_k их образования, числа элементарных ячеек $N_{яч}$ и молекул N_k в подобных зародышах. Пренебрегая дефектами и анизотропией сил поверхностного натяжения σ_{SL} на границе кристалл – расплав при условии совпадения габитуса зародыша с формой элементарной ячейки, в работе [10] на основании анализа энергии Гиббса ΔG мы получили выражение для расчета числа m_k ячеек вдоль одного кристаллографического направления

$$m_k = \frac{4T_L\sigma_{SL}/\rho_S\Delta H_L\Delta T^{\vdash}}{F_0/V_0}, \qquad (7)$$

где T_L и ΔH_{SL} – температура и энтальпия плавления, ρ_S – плотность твердой фазы, $\Delta T^{\vdash}$ – переохлаждение, V_0 – объем элементарной ячейки, F_0 – площадь элементарных петель плоских узловатых сеток ячеек.

Значения F_0 и V_0 рассчитывали по известным выражениям [11] для кристаллов бензола, имеющих ромбическую решетку с параметрами a = 0.746, b = 0.967, c = 0.703 нм [12], и нафталина, образующего моноклинную решетку с параметрами a = 0.823; b = 0.600; c = 0.867 нм, β = 122°55′ [13]. Для смесей II–IX за величину T_L принимали соответствующие температуры на линии ликвидус, а за $\Delta T^{\vdash}$ – переохлаждения относительно температур ликвидуса. Кроме того, следует иметь ввиду, что в доэвтектической области при кристаллизации образца II ниже линии ликвидуса выпадают кристаллы бензола, а в заэвтектической области (образцы IV–IX) – кристаллы нафталина. При кристаллизации эвтектического сплава III ниже линии солидуса $T_э$ = 269.5 K одновременно образуются кристаллы бензола и нафталина. Поэтому при расчетах параметра m_k для

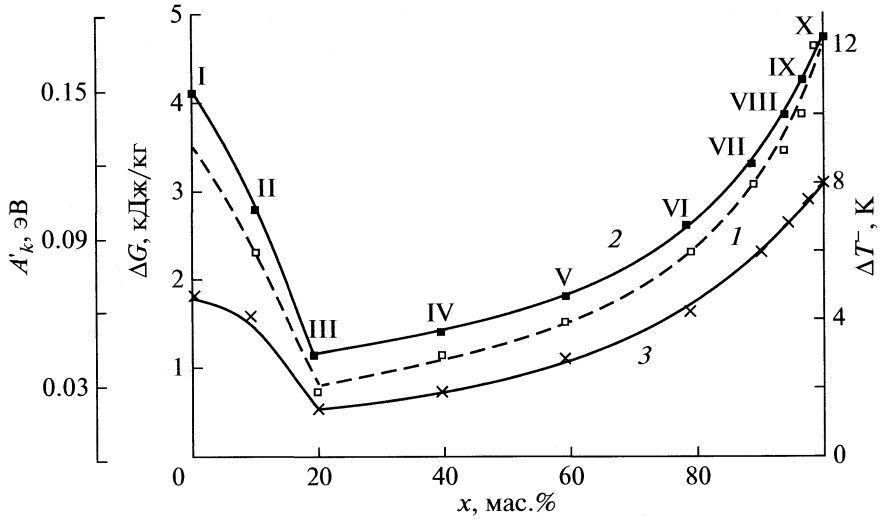


Рис. 4. Зависимости ΔT^- (*1*) и ΔG (*2*) от x, построенные по формулам (5) и (6) для системы бензол–нафталин, *3* – расчетные значения работы A'_k образования зародышей кристалла бензола (I–III) и нафталина (III–X) в расчете на одну элементарную ячейку.

образцов I–III использовали энтальпию плавления ($\Delta H_{SL} = 126.0$ кДж/кг) и плотность ($\rho_S = 899.0$ кг/м^3) бензола, а для образцов III–X – для нафталина ($\Delta H_{SL} = 147.0$ кДж/кг и $\rho_S = 1168.0$ кг/м^3) [14], межфазная поверхностная энергия σ_{SL} рассчитывалась по формуле [15]

$$\sigma_{SL} = \sigma_L(\rho_S/\rho_L)^{2/3}(\Delta H_{SL}/\Delta H_{LV}), \qquad (8)$$

где σ_L – поверхностная энергия на границе жидкость – пар, ρ_L – плотность жидкого раствора соответствующего состава, ρ_S – плотность кристаллов бензола или нафталина, ΔH_{LV} – энтальпия парообразования. Для бензола $\Delta H_{LV} = 394$ кДж/кг, а для нафталина $\Delta H_{LV} = 334$ кДж/кг [14]. Плотности ρ_L жидких растворов и поверхностные энергии σ_L рассчитывали аддитивным способом на основании σ_L для бензола (28.9 мДж/м^2) и нафталина (28.9 мДж/м^2), ρ_L для бензола 879 и 1168 кг/м^3 для нафталина соответственно [14]. Критические размеры зародышей вдоль оси *a* равны $l_k^a = am_k$, вдоль оси *b*: $l_k^b = bn_k$, вдоль оси *c*: $l_k^c = cp_k$, где m_k, n_k, p_k – индексы узлов в критическом зародыше. В работе принято, что $m_k = n_k = p_k$.

Пользуясь данными m_k, l_k, параметрами решеток, а также числами Z молекул в элементарных ячейках кристаллов бензола ($Z = 4$) и нафталина ($Z = 2$) [13], оценивали число элементарных ячеек $N_{яч} = m_k^3$ в критических зародышах и число N_k молекул C_6H_6 и $C_{10}H_8$ в этих зародышах.

Работу A_k образования зародышей критических размеров рассчитывали по формуле [10]

$$A_k = \Delta G_k = -m_k^3 V_0 T_L/\rho_S \Delta H_{LS} \Delta T^- + 6m_k^2 \sigma_{SL} S_0, \qquad (9)$$

а в расчете на одну элементарную ячейку $A'_k = A_k/N_{яч}$.

В таблице приведены расчетные значения m_k, l_k, N_k, $N_{яч}$, A_k, A'_k, а также экспериментальные температуры ликвидуса T_L и переохлаждения ΔT^- в системе бензол–нафталин. Значения A'_k в зависимости от концентрации компонентов в этой системе приведены также на рис. 4. Анализ данных таблицы, свидетельствует о том, что работа образования зародышей критических размеров A'_k в расчете на одну элементарную ячейку для кристаллов бензола и нафталина, образующихся как из собственных расплавов, так и из растворов, примерно соответствуют энергиям ван-дер-ваальсовых связей между молекулами. Так, энергия связи двух молекул бензола (или нафталина) через две связи составляет ~0.009 эВ, а через шесть таких связей ~0.054 эВ [16]. Эти энергии значительно меньше, чем энергии связей между атомами C–C (3.6 эВ), C=C (6.4 эВ), C–H (4.6 эВ) в бензольном кольце, энергии сопряжения атомов в кольце (1.5 эВ) [17].

Кристаллы бензола образованы "ортогональными бензольными слоями" [13]. Плоскости бензольных колец C_6H_6, расположенные по узлам, параллельны друг другу. Остальные кольца в элементарной ячейке попарно лежат в плоскостях, отличных от узловатых бензольных плоскостей. Учитывая структурные особенности молекул

Экспериментальные значения температур ликвидуса T_L, переохлаждений ΔT^- и расчетные характеристики зародышеобразования в системе бензол–нафталин

№	c	T_L, K	ΔT^-, K	m_k	l_k, нм	$N_{яч} \times 10^{-3}$	$N_k \times 10^{-3}$	A_k, эВ	A'_k, эВ
I	0	278.6	7.0	18.3	13.3	6.1	25.0	427	0.07
II	10	275.0	6.0	20.6	15.0	8.7	34.0	522	0.06
III	20 Э	269.4	2.0	58.3	42.4	198.2	792.0	3964	0.02
				59.5	49.0	210.6	422.0	4212	0.02
IV	40	302.0	3.0	41.3	34.0	70.4	140.0	2112	0.03
V	60	321.0	4.0	31.2	25.7	30.3	61.0	1212	0.04
VI	80	338.0	6.0	20.8	17.1	9.0	18.0	540	0.06
VII	90	347.0	8.0	15.5	12.8	3.7	7.0	296	0.08
VIII	95	348.0	9.0	13.7	11.3	2.5	5.0	225	0.09
IX	98	351.0	10.0	12.4	10.2	1.9	4.0	190	0.10
X	100	353.0	11.0	11.3	9.3	1.4	3.0	154	0.11

Обозначения: m_k – число элементарных ячеек вдоль одного направления в зародыше, l_k – критические размеры зародышей, $N_{яч} = m_k^3$ – число ячеек, N_k – число молекул в зародышах бензола и нафталина, A_k – работа образования зародышей критических размеров, A'_k – работа в расчете на одну элементарную ячейку; c – содержание нафталина, мас. %; Э – эвтектика.

C_6H_6 и $C_{10}H_8$ в твердой и жидкой фазах [13, 17–20], можно предположить причину изменения характера кристаллизации обоих веществ в зависимости от термической предыстории, описанной выше в экспериментальной части. При небольших прогревах расплавов в жидкой фазе разрушаются слабые ван-дер-ваальсовые связи, но сохраняются кристаллоподобные группировки ориентированных молекул, напоминающих структуру жидких кристаллов. Поэтому при охлаждении подобной квазикристаллической жидкости связи между молекулами быстро восстанавливаются, и кристаллизация происходит без переохлаждения, как бы на собственных затравках. При более сильном прогреве молекулярные группировки разрушаются, что приводит к беспорядочной разориентации молекул C_6H_6 в жидком бензоле и $C_{10}H_8$ в жидком нафталине. При охлаждении подобных расплавов необходим определенный инкубационный период для "налаживания" связей и образования кристаллического остова. Поэтому кристаллизация в данном случае происходит с определенным физическим переохлаждением.

Что касается кристаллизации смесей в системе бензол–нафталин и наличия переохлаждений относительно линии ликвидус, очевидно, что при значительных прогревах жидких смесей взаимное расположение молекул C_6H_6 и $C_{10}H_8$ хаотично. При кристаллизации доэвтектических сплавов ниже линии ликвидус образуются кристаллы бензола с содержанием примесей в виде молекул нафталина, а в заэвтектических сплавах, наоборот, при образовании кристаллов нафталина в заэвтектической зоне молекулы бензола являются "примесями". И в том, и в другом случаях увеличение концентрации второго компонента способствует гетерогенной кристаллизации, которая в отличие от гомогенной (для чистых бензола и нафталина) происходит с меньшими переохлаждениями. Это и подтверждается уменьшающейся зоной метастабильности по мере смещения растворов к эвтектике как слева, так и справа по диаграмме (рис. 3а).

Гетерогенная кристаллизация в сплавах приводит к уменьшению "затрат" работы образования кристаллов как бензола, так и нафталина ниже линии ликвидуса, что видно из зависимости A'_k от концентрации компонентов, приведенной на рис. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александров В.Д., Постников В.А.* // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 10. С. 98.
2. *Александров В.Д., Постников В.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1357.
3. *Александров В.Д., Баранников А.А.* // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 595.
4. *Александров В.Д., Петренко В.И.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 29.
5. *Александров В.Д.* // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 709.
6. *Малин Дж.В.* Кристаллизация. М.: Металлургия. 1965. 343 с.
7. Химический энциклопедический словарь/Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.

8. *Степин Б.Д.* Техника лабораторного эксперимента в химии. М.: Химия, 1999. 600 с.
9. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 506 с.
10. *Александров В.Д., Щебетовская Н.В.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 157.
11. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография, электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
12. *Кузьмичева Г.М.* Основные разделы кристаллографии. М.: МИТХТ, 2002. 80 с.
13. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
14. Таблицы физических величин/Под ред. ак. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
15. *Яковлев Ю.Н.* // Сб. научн. тр. Днепропетровского мет. института. 1968. Вып. 37. С. 174.
16. *Туманян Б.П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Энергия, 2000. 337 с.
17. *Коулсон Ч.* Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
18. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных сред. М.: Высш. школа, 1980. 328 с.
19. *Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланшина Л.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1951.
20. *Уббелоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1020–1022

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

ЭНЕРГИЯ ПЕРОКСИДНОЙ СВЯЗИ В ПЕРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНАХ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛОКСИРАДИКАЛОВ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭНЕРГИЮ ПЕРОКСИДНОЙ СВЯЗИ

© 2010 г. В. Н. Дибривный, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, Ю. А. Раевский

Национальный университет "Львовская политехника"

E-mail: vdibriv@polynet.lviv.ua

Поступила в редакцию 04.05.2009 г.

На основании энтальпий образования пероксизамещенных силанов решением термохимических уравнений определены энергии пероксидной связи и энтальпии образования силоксирадикалов. Проанализировано влияние природы заместителей на энергию пероксидной связи.

Энергия пероксидной связи непосредственно связана с термической устойчивостью пероксидов и решающим образом влияет на область их возможного практического применения. Ее определяют по данным кинетики термолиза [1–3], методами аддитивно-групповых схем [2, 4, 5], сравнительных [6–8] и квантово-химических расчетов [2, 9, 10].

В серии предыдущих работ [11–14] мы представили результаты определения энтальпий образования кремнийсодержащих органических пероксидов в конденсированном и газообразном состояниях. В работах [12, 13] решением термохимических уравнений гомолитического разложения девяти пероксидов по О–О-связи определена энергия пероксидной связи D(О–О) = 148 ± 5 кДж/моль. В этих соединениях между пероксидным кислородом и атомом кремния находится цепочка из трех атомов углерода. Поэтому полученная энергия пероксидной связи прогнозируемо хорошо согласуется с D(О–О) = 154 ± 6 кДж/моль, надежно определенной в [15] для более чем двух десятков ди-*трет*-алкилпероксидов. Среди объектов исследования в работах [12, 14] имеются четыре соединения, у которых атом кремния непосредственно связан с пероксидной группой, что может изменить величину энергии О–О-связи:

(I) 2,5-диметил-2-*трет*-бутилперокси-5-триметилсилилпероксигексин-3
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CC(CH_3)_2OOSi(CH_3)_3$;

(II) *трет*-бутилперокситриметилсилан
$(CH_3)_3COOSi(CH_3)_3$;

(III) ди-*трет*-бутилпероксидиметилсилан
$[(CH_3)_3COO]_2Si(CH_3)_2$;

(IV) три-*трет*-бутилпероксиметилсилан
$[(CH_3)_3COO]_3SiCH_3$.

Кроме того, при расчете энергии О–О-связи задействован некремнийсодержащий аналог соединения (I) [12] –

(V) 2,5-ди-*трет*-бутилперокси–2,5-диметилгексин-3
$(CH_3)_3COO(CH_3)_2CC{\equiv}CC(CH_3)_2OOC(CH_3)_3$.

Энтальпии образования соединений I–V в газообразном состоянии ($\Delta_f H^\circ_{298.15}$(г), кДж/моль) представлены ниже:

I	II	III	IV	V
−528.0 ± ± 4.1	−541.9 ± ± 4.1	−816.1 ± ± 4.6	−1026.2 ± ± 4.7	−343.3 ± ± 7.0

Для определения энергии пероксидной связи соединений, у которых атом кремния связан непосредственно с одной пероксидной группой, составляли уравнения гомолитического распада соединений I, II, V по О–О-связи

$$\text{I: } (CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CC(CH_3)_2OOSi(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CC(CH_3)_2O^\cdot + {}^\cdot OSi(CH_3)_3,$$

$$\text{II: } (CH_3)_3COOSi(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3CO^\cdot + {}^\cdot OSi(CH_3)_3,$$

$$\text{V: } (CH_3)_3COO(CH_3)_2CC{\equiv}CC(CH_3)_2OOC(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3COO(CH_3)_2CC{\equiv}CC(CH_3)_2O^\cdot + (CH_3)_3CO^\cdot$$

и решали соответствующие термохимические уравнения:

$$D(\text{O–O})_{Si} = \Delta_f H^\circ[(CH_3)_3COOC(CH_3)_2C{\equiv}CC(CH_3)_2O^\cdot] + \Delta_f H^\circ[{}^\cdot OSi(CH_3)_3] - \Delta_f H^\circ \text{ (I)}, \quad (1)$$

Таблица 1. Энтальпии образования алкоксисиланов [16] и радикала $(CH_3)_3SiO^{\bullet}$, кДж/моль

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(Me_3SiOR)$	$-\Delta_f H^\circ((CH_3)_3SiO^{\bullet})$
$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	499.0 ± 5.0	276.5
$(CH_3)_3SiOC_3H_7$	521.0 ± 5.0	278.9
$(CH_3)_3SiOCH(CH_3)_2$	524.0 ± 5.0	273.9

Примечание. Среднее значение $-\Delta_f H^\circ((CH_3)_3SiO^{\bullet})$ = = 276 ± 5кДж/моль.

$$D(O{-}O)_{Si} = \Delta_f H^\circ[(CH_3)_3CO^{\bullet}] + \Delta_f H^\circ[{}^{\bullet}OSi(CH_3)_3] - \Delta_f H^\circ\ (II), \quad (2)$$

$$D(O{-}O)_C = \Delta_f H^\circ[(CH_3)_3COO(CH_3)_2CC{\equiv}CC(CH_3)_2O^{\bullet}] + \Delta_f H^\circ[(CH_3)_3CO^{\bullet}] - \Delta_f H^\circ\ (V). \quad (3)$$

Для определения стандартной энтальпии образования радикала $(CH_3)_3SiO^{\bullet}$ решали термохимические уравнения реакции гомолиза алкоксисиланов по С–О-связи:

$$\Delta_f H^\circ[(CH_3)_3SiO^{\bullet}] = D(C{-}O) - \Delta_f H^\circ(R^{\bullet}) + \Delta_f H^\circ[(CH_3)_3SiOR], \quad (4)$$

где R = C_2H_5; C_3H_7; $(CH_3)_2CH$. Величина энергии связи С–О в диалкиловых эфирах определена в работе [15] и составляет D(С–О) = 330 ± 4.0 кДж/моль. Энтальпии образования алкоксисиланов определены в работе [16] и приведены в табл. 1. Там же приведены величины энтальпии образования радикала $(CH_3)_3SiO^{\bullet}$, рассчитанные по уравнению (4). Использованные из литературы энтальпии образования алкильных радикалов представлены в табл. 2. Там же представлена энтальпия образования радикала $(CH_3)_3COO(CH_3)_2CC{\equiv}CC(CH_3)_2O^{\bullet}$, определенная решением уравнения (3).

Энергия пероксидной связи в монопероксисиланах, полученная решением уравнений (1)–(3), составляет $D(O{-}O)_{Si}$ = 166 ± 5 кДж/моль. Следовательно, замена атома углерода в первом окружении пероксигруппы на атом кремния ведет к увеличению энергии диссоциации О–О-связи на 12 ± 5 кДж/моль.

В [14] отмечено, что наличие в молекуле геминальных пероксидных заместителей в первом окружении атома кремния может вызвать значительное отклонение энергетики молекулы от аддитивности, связанное с взаимным влиянием близко расположенных электроотрицательных атомов кислорода в пероксидной связи, и определена поправка на парное взаимодействие невалентных пероксидных групп Δ(О–О) = –48 ± 2 кДж/моль. С учетом этой поправки энергия пероксидной связи будет составлять

в соединении III:

$$D(O{-}O)_{III} = [2D(O{-}O)_{Si} + \Delta(O{-}O)]/2 = 142 \pm 8 \text{ кДж/моль};$$

в соединении IV:

$$D(O{-}O)_{IV} = [3D(O{-}O)_{Si} + 3\Delta(O{-}O)]/3 = 118 \pm 8 \text{ кДж/моль}.$$

Система термохимических уравнений разложения соединений III и IV по пероксидной связи:

$$2D(O{-}O)_{Si} = 2\Delta_f H^\circ[(CH_3)_3CO^{\bullet}] + \Delta_f H^\circ[({}^{\bullet}O)_2Si(CH_3)_2] - \Delta_f H^\circ\ (III), \quad (5)$$

$$3D(O{-}O)_{Si} = 3\Delta_f H^\circ[(CH_3)_3CO^{\bullet}] + \Delta_f H^\circ[({}^{\bullet}O)_3SiCH_3] - \Delta_f H^\circ\ (IV) \quad (6)$$

позволила определить энтальпии образования кремнийсодержащих радикалов $(CH_3)_2Si(O^{\bullet})_2$ и $CH_3Si(O^{\bullet})_3$ (табл. 2).

Величины энергии пероксидной связи, полученные нами в представленной работе, а также в [15, 18, 19], позволяют установить некоторые закономерности влияния заместителей на энергию пероксидной связи.

Величина энергии пероксидной связи в бирадикале $^{\bullet}O{-}O^{\bullet}$ (322 ± 6 кДж/моль) надежно определена в работе [15]. Для наглядности в табл. 3, 4 представлены величины энергии пероксидной связи D(О–О) в радикалах и фрагментах соединений. Различие энергий пероксидной связи в следующих друг за другом радикалах либо фрагментах соединений ($\Delta = D(O{-}O)_{i+1} - D(O{-}O)_i$) позволяет отслеживать влияние природы заместителя на энергию пероксидной связи.

Анализ приведенных в табл. 3 величин позволил сделать следующие выводы.

1. Величина энергии пероксидной связи зависит, в первую очередь, от природы (электроотрицательности) атома заместителя, находящегося в первом окружении. Величины изменения перок-

Таблица 2. Энтальпии образования радикалов, кДж/моль

Радикал	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (г)	Радикал	$-\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (г)
$(CH_3)_3CO^{\bullet}$	–96 ± 8.4 [15]	$CH_3Si({}^{\bullet}O)_3$	384
$C_2H_5^{\bullet}$	107.5 ± 4.2 [17]	$({}^{\bullet}O)_2Si(CH_3)_2$	340
$C_3H_7^{\bullet}$	87.9 ± 8.4 [17]	$(CH_3)_3COO(CH_3)_2CC{\equiv}CC(CH_3)_2O^{\bullet}$	90 ± 1.5
i-$C_3H_7^{\bullet}$	73.6 ± 4.2 [17]		

Таблица 3. Влияние атомов первого окружения на энергию пероксидной связи D(O–O), кДж/моль ($\Delta = D(O–O)_{i+1} - D(O–O)_i$)

Атом-заместитель	χ	Радикал или фрагмент соединения	D(O–O)	–Δ
O	3.5	•O–O•	322 ± 6 [15]	
		•O–OOC	169 ± 8 [19]	153 ± 8
		(C)OO–OO(C)	16 ± 8 [19]	153 ± 8
C	2.5	•O–O•	322 ± 6 [19]	
		•O–OC(C)$_3$	238 ± 6 [19]	84 ± 6
		(C)$_3$CO–OC(C)$_3$	154 ± 6 [19]	84 ± 6
Si	1.8	•O–OC(C)$_3$	238 ± 6 [19]	
		(C)$_3$SiO–OC(C)$_3$	166 ± 5	78 ± 5

Обозначение: χ – электроотрицательность по Полингу.

сидной связи в бирадикале •O–O• под воздействием атома заместителя в первом окружении составляют (кДж/моль): для кислорода –153 ± 7, для углерода – 84 ± 6, для кремния – 72 ±8, и прямопропорциональны электроотрицательности этих атомов.

2. На энергию (O–O)-связи могут влиять атомы второго окружения, непосредственно с пероксидной группой не связанные. Однако их вляние существенно меньше. Так, влияние атомов углерода второго окружения, находящихся в различных электронных состояниях sp^3 (алкан), sp^2 (арил, алкен) sp^1 (алкин), статистически одинаков, а присутствие карбонильного кислорода во втором окружении уменьшает энергию O–O-связи на 15 ± 8 кДж/моль. Атом азота во втором окружении O–O-связи исследованных пероксидов практически не влияет на величину энергии пероксидной связи.

3. Последовательная замена метильных групп, присоединенных к одному атому кремния, пероксидными группами уменьшает энергию каждой пероксидной связи на 24 кДж/моль. Это позволяет спрогнозировать величину энергии пероксидной связи 94 ± 8 кДж/моль в соединениях, у которых атом кремния окружен четырьмя пероксидными группами, и объясняет их низкую термическую устойчивость.

Таблица 4. Влияние атомов второго окружения на энергию пероксидной связи, кДж/моль

Атом (группа)-заместитель	Фрагмент соединения	D(O–O)	–Δ
	(C)$_3$CO–OC(C)$_3$	154 ± 6 [19]	
Ar	(C)$_3$CO–OC(Ar)(C)$_2$	156 ± 8 [19]	0
N	(C)$_3$CO–OC(N)(C)$_2$	155 ± 9 [18]	0
O	(C)$_3$CO–OC(O)(C)$_2$	139 ± 8 [19]	15 ± 8
	(C)$_3$SiO–OC(C)$_3$	166 ± 5	
O–O	(C)$_2$(OO)SiO–OC(C)$_3$	142 ± 8	24 ± 8
O–O	(C)(OO)$_2$SiO–OC(C)$_3$	118 ± 8	24 ± 8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яблоков В.Я., Ганюшкин А.В., Яблокова Н.В.* // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 11. С. 2553.
2. *Антоновский В.Л., Хурсан С.Л.* Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ "Академкнига", 2003. 391 с.
3. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 199.
4. *Антоновский В.Л.* Химия пероксинитратов – компонентов фотохимического смога. М.: Наука, 1989. 109 с.
5. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфулин И.Ш.* Термохимия свободных органических радикалов. М.: Наука, 2001. 304 с.
6. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 304.
7. *Комиссаров В.Д.* Дис. ... докт. хим. наук. Уфа: Ин-т химии БНЦ УрО АН СССР, 1990. 305 с.
8. *Антоновский В.Л.* // Химия органических пероксидов/Под ред. Н.М. Эмануэля, Волгоград: Волгоград. политехн. ин-т, 1982. С 7.
9. *Хурсан С.Л.* Дис. ... докт. хим. наук. Уфа: Ин-т орг. химии УНЦ РАН, 1999. 327 с.
10. *Francisco* J.S., *Williams I.H.* // Intern. J. Chem. Kinet.1988. Vol. 20. P. 455.
11. *Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2254.
12. *Дибривный В.Н., Мельник Г.В., Кочубей В.В.и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 2. С. 232.
13. *Дибривный В.Н., Мельник Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. и др.* // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 408.
14. *Дибривный В.Н., Павловский Ю.П., Ван-Чин-Сян Ю.Я.* // Там же. В печати.
15. *Ван-Чин-Сян Ю.Я.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 380 с.
16. *Voronkov M.G., Baryshok V.P., Klyuchnikov V.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1988. V. 345. P. 27.
17. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
18. *Дибривный В.Н., Бутылина Н.А., Кочубей В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1384.
19. *Ван-Чин-Сян Ю.Я., Качурина Н.С.* // Там же. 1985. Т. 59. № 2. С. 390.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1023–1029

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11/.123:547.458.81

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СМЕСЕЙ С ВОДОЙ

© 2010 г. В. Ф. Урьяш, В. Н. Ларина, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Новоселова

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

E-mail: ltch@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.

В вакуумном адиабатическом калориметре измерена теплоемкость в области 80–330 K и проведен дифференциальный термический анализ в области 80–550 K хлопковой микрокристаллической целлюлозы. В дифференциальном микрокалориметре при 303 K изучена энтальпия ее взаимодействия с водой. Определены стандартные энтальпии сгорания и образования микрокристаллической целлюлозы и древесной целлюлозы с различным индексом кристалличности. Калориметрическим методом по энтальпии плавления фазы избытка воды определена концентрация насыщенного при 273 K ее раствора в микрокристаллической целлюлозе.

В последнее время интерес ученых привлекают полимеры, способные доставлять биологически активные вещества (БАВ) в организм человека. БАВ из растительного сырья получают различными способами [1], однако с экологической точки зрения наиболее перспективна экстракция углекислым газом в сверхкритическом состоянии [2, 3]. Полимером, способным выполнять транспортные функции и доставлять БАВ, полученные CO_2-экстракцией к органу-мишени, является целлюлоза. Знание термодинамических свойств целлюлозы и ее смесей с водой, а также влияния структуры полисахарида на указанные характеристики необходимо для правильного подбора носителя БАВ. В литературе имеются данные о теплоемкости хлопковой и древесной целлюлозы [4–12], изученной в области 80–450 K в вакуумном адиабатическом и дифференциальном сканирующем калориметрах.

Нами в вакуумном адиабатическом калориметре измерена теплоемкость (C_p°) в области 80–330 K и проведен дифференциальный термический анализ (ДТА)хлопковой микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в области 80–550 K . Определены стандартные энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и образования ($\Delta_f H^\circ$) МКЦ и древесной целлюлозы с различным индексом кристалличности. Так как природные и технологические процессы с участием целлюлозы чаще всего протекают в водной среде, то важно исследовать ее взаимодействие с водой и особенно сопровождающий этот процесс энергетический эффект в зависимости от степени упорядоченности целлюлозы. Поэтому нами в дифференциальном микрокалориметре при 303 K определена энтальпия взаимодействия хлопковой МКЦ с водой. Также калориметрическим методом [12–14] по энтальпии плавления фазы избытка воды определена концентрация насыщенного при 273 K ее раствора в МКЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы. Исследовали хлопковую микрокристаллическую целлюлозу марки "МКЦ-П" (ТУ 75.08005.034-97), полученную на ОАО "ПОЛИЭКС" (г. Бийск, Алтайский край), а также облагороженную древесную целлюлозу "Тайрцелл" (98% α-целлюлозы) с индексом кристалличности 0 (I), 0.4 (II) и 0.65 (III). Целлюлозу I и II получали [10] размолом целлюлозы III в шаровой мельнице в течение 3 и 8 ч соответственно. Индекс кристалличности определяли рентгенографически по методу Джайме–Кнолле [15]. Полученное нами содержание H_2O в воздушно-сухих образцах составляло, мас. %: 7.4 в I, 6.5 в II, 5.8 в III и 5.3 в МКЦ. Содержание воды в воздушно-сухой целлюлозе определяли путем вакуумирования образцов в течение ~1 ч при 0.6 Па в термической камере прибора дифференциального термического анализа при температуре эндотермического пика испарения воды. После этого масса образца не изменялась. Разность масс образца в начале и конце эксперимента показывала содержание адсорбционной воды в нем. Поэтому все образцы перед опытом сушили при 390 K в вакууме 0.6 Па в течение 1 ч.

Аппаратура и методика измерений. Теплоемкость в области 80–330 K измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре, особенности конструкции которого описаны в работах [16, 17]. Обезвоженный образец МКЦ (3.4267 г) прессовали в таблетки и помещали в платиновую ампулу

объемом 7 $см^3$. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Он не превышал 40% от C_p° калориметра с веществом в изученном интервале температур. Для проверки методики на отсутствие систематической ошибки определяли теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпадают с литературными данными [18] с погрешностью 0.3% в области 80–330 K. Подъем температуры в опытах по измерению теплоемкости составлял 1.0–3.0 K, поэтому поправку на кривизну функции $C_p^\circ = f(T)$ не вводили. Отклонения экспериментальных данных от усредняющих кривых – в пределах 0.2%. Теплоемкость и другие термодинамические характеристики рассчитывали на молярную массу повторяющегося звена целлюлозы 162.14 г/моль.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) в области 80–650 K проводили в атмосфере гелия на приборе, конструкция которого разработана в лаборатории термохимии НИИ химии Нижегородского университета [14, 19]. Эталоном служил кварц. Масса образца и эталона составляла 0.25–0.35 г. Температуру образца и разность температур образца и эталона измеряли хромель-копелевой термопарой с погрешностью 0.5 K. Термопару калибровали по эталонному платиновому термометру сопротивления и реперным веществам во всей области температуры. Скорость нагрева в опытах была 5 K/мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Для проверки работы установки ДТА определяли температуру плавления эталонного *н*-гептана и температуру стеклования очищенного глицерина. Полученные нами результаты совпали с соответствующими надежными данными для *н*-гептана [20] с погрешностью 0.2 K, для глицерина [21] – 1 K.

Энтальпию сгорания целлюлозы определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой [22]. Калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta U_c = -26460.0$ Дж/г при взвешивании в воздухе). Энергетический эквивалент системы $W = 14847 \pm 3$ Дж/K с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%. Целлюлозу сжигали в виде таблеток вместе с таблетками бензойной кислоты при давлении кислорода 3×10^6 Па. По данным хроматографического анализа используемый кислород содержал примеси, мол. %: N_2 – 0.8; CO и CO_2 – 0.002; углеводородов – 0.001. Вещество в кварцевом тигле поджигали путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с веществом посредством хлопчатобумажной нити. Для измерения подъема температуры использовали два платиновых термометра сопротивления и цифровой вольтметр Щ1516, включенные в мостовую схему. Массу образца исследуемого соединения определяли по количеству диоксида углерода, образующегося при его сгорании. Расчеты проводили для следующей реакции сгорания:

$$C_6H_{10}O_5(\text{тв.}) + 6O_2(\text{г}) \longrightarrow 6CO_2(\text{г}) + 5H_2O(\text{ж}). \quad (1)$$

В условиях калориметрической бомбы определяли энергию сгорания исследуемого вещества $\Delta_c U$. Исходя из среднего значения $\Delta_c U$, молярной массы (M), с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитали стандартные величины $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ для реакции сгорания целлюлозы. По полученным значениям $\Delta_c H^\circ$ рассчитали энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ древесной целлюлозы разной степени упорядоченности и МКЦ в твердом состоянии при 298.15 K с использованием $\Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ж}) = -285.830 \pm \pm 0.042$ Дж/моль и $\Delta_f H^\circ(CO_2, \text{г}) = -393.51 \pm \pm 0.13$ Дж/моль [23].

Энтальпию взаимодействия хлопковой МКЦ с водой ($\Delta_{см}H$) при 303 K определяли в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 типа Тиана–Кальве [24] (соотношение компонентов по массе 1 : 40). Калибровку калориметра проводили электрическим током [24, 25]. Время измеряли секундомером с точностью 0.1 с. Для оценки погрешности измерений, а также проверки методики на отсутствие систематической ошибки определяли интегральную энтальпию растворения KCl квалификации "х.ч." в бидистиллированной воде. Было установлено, что погрешность отдельных измерений энтальпии растворения KCl в воде составляла 4%, а ошибка определения среднего результата, выраженная доверительным интервалом с вероятностью 95%, не превышала 2%. С такой погрешностью наши результаты совпадали с надежными литературными данными при 310 K (16020 ± 30 Дж/моль [26]).

Сущность калориметрического метода определения растворимости (ω, мас. %) кристаллизующихся жидкостей в полимерах [12–14] при температуре плавления жидкости или несколько ниже ее заключается в том, что определяется концентрация, до которой отсутствует кристаллизация жидкого компонента в полимерной системе. Если количество жидкости превышает ее растворимость, фаза жидкого компонента находится в равновесии с полимерным раствором. Определение энтальпии плавления массы соответствующих кристаллов позволяет рассчитать массу фазы жидкого компонента, а по этой величине и общему

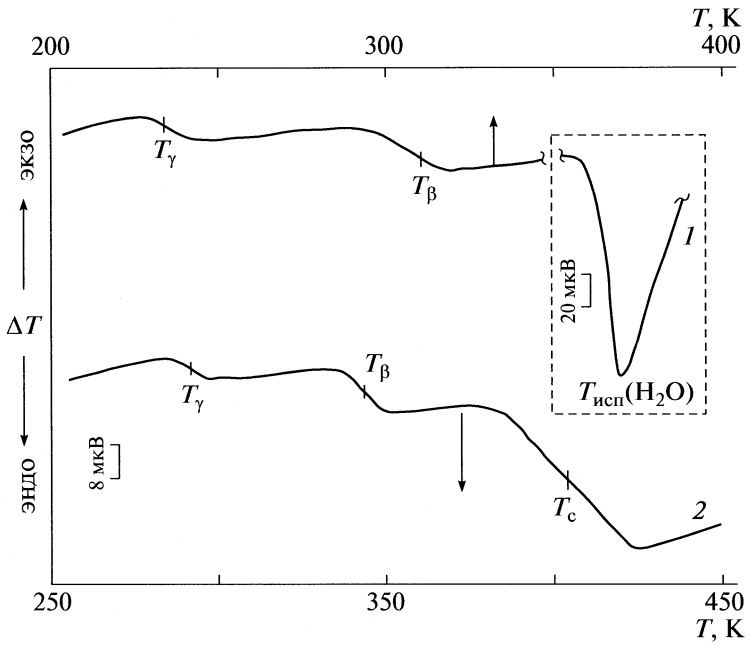


Рис. 1. Термограммы воздушно-сухой (*1*) и обезвоженной (*2*) микрокристаллической целлюлозы.

составу смеси вычислить растворимость жидкого компонента в полимере по формуле

$$\omega, \text{ мас. } \% = \frac{mc_2 - 100q/\Delta h}{m - q/\Delta h}, \qquad (2)$$

где q (Дж) – количество энергии в форме теплоты, необходимое для плавления кристаллов фазы "свободной" воды; Δh (Дж/г) – удельная энтальпия плавления H_2O (333.79 Дж/г [27]); m (2.8117 г) – масса образца; c_2 (57.8 мас. %) – массовая доля воды в образце. Для лучшего распределения жидкого компонента в полимере смесь выдерживали в герметичном толстостенном сосуде при давлении 30 атм (3 МПа) и 333 K в течение 10 ч. Молярную массу смеси ($M_{см}$ = 28.81 г/моль) МКЦ с водой рассчитывали по формуле:

$$M_{см} = M_1x_1 + M_2x_2, \qquad (3)$$

где M_1 и M_2 – молярные массы повторяющегося звена МКЦ и H_2O соответственно; x_1 и x_2 – мольные доли МКЦ и H_2O в смеси соответственно. Погрешность определения растворимости этим методом составляет 0.5–1% (выражена доверительным интервалом с вероятностью 95%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На термограмме обезвоженной МКЦ (рис. 1, кривая *2*) проявили три релаксационных перехода: один (при 291 K) – можно классифицировать как γ-переход, который обусловлен колебанием боковых привесков в макромолекуле целлюлозы; второй (при 343 K) – относится к β-переходу, связанному с возбуждением колебаний пиранозных колец вокруг глюкозидных связей. Последний переход, средняя температура которого 403.5 K, относится к расстеклованию неупорядоченных микрообластей МКЦ. Расстеклование упорядоченных микрообластей МКЦ происходит, по-видимому, в области ее термического разложения. Аналогичным образом ведут себя и другие изученные нами полисахариды [12–14]. Тот факт, что в воздушно-сухой МКЦ, содержащей 5.3 мас. % H_2O, температуры T_γ и T_β (рис. 1, кривая *1*) ниже,

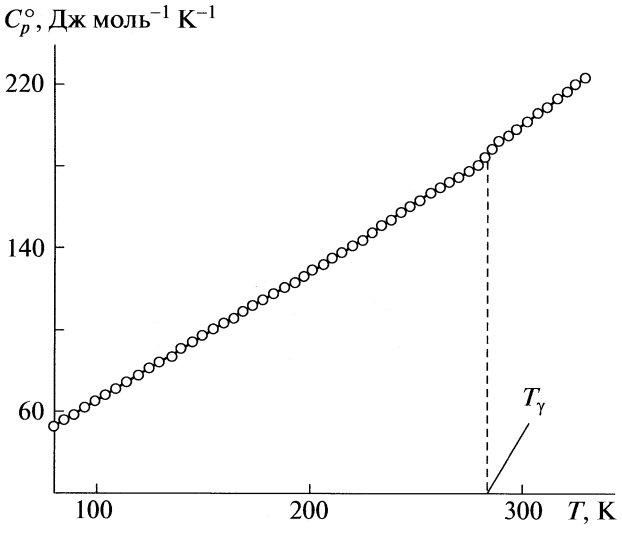


Рис. 2. Мольная теплоемкость хлопковой микрокристаллической целлюлозы.

Таблица 1. Экспериментальные значения мольной теплоемкости микрокристаллической целлюлозы, Дж/(моль К)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		178.3	116.4	274.8	177.8
80.05	53.86	183.0	119.2	278.9	180.8
84.72	56.86	187.7	122.0	Серия 7	
89.12	59.39	192.3	124.9	263.5	172.0
93.32	61.27	196.7	126.6	268.2	174.1
97.59	64.66	201.1	129.7	272.7	176.6
102.0	67.72	205.4	131.8	276.9	179.8
106.2	70.74	Серия 4		281.0	182.7
110.5	73.15	210.2	135.8	284.9	187.0
115.0	76.25	214.6	139.9	Серия 8	
119.4	78.22	219.2	142.1	280.2	185.2
Серия 2		223.9	145.9	285.0	188.6
125.3	82.81	228.5	148.2	289.6	193.2
130.2	86.76	232.8	149.9	294.3	197.1
134.8	89.43	Серия 5		299.7	199.2
139.4	92.18	234.7	149.8	304.5	203.7
143.8	94.97	239.6	155.2	308.8	208.3
148.1	97.61	244.3	159.0	Серия 9	
152.3	100.1	248.7	162.3	313.9	211.2
156.3	102.8	253.0	164.9	319.4	213.7
160.3	105.0	Серия 6		324.5	219.9
164.2	108.0	256.2	166.8	329.3	225.0
167.9	110.5	261.2	169.4		
Серия 3		265.9	173.5		
173.4	113.9	270.4	175.6		

Таблица 2. Усредненные значения мольной теплоемкости образца микрокристаллической целлюлозы, Дж/(моль К)

T, K	C_p°	T, K	C_p°
80	53.70	210	135.9
90	60.10	220	142.4
100	66.40	230	148.9
110	72.70	240	155.6
120	79.40	250	162.3
130	86.00	260	169.1
140	92.60	270	175.4
150	99.10	280	182.0
160	105.4	290	192.9
170	111.6	300	200.8
180	117.6	310	208.4
190	123.4	320	216.3
200	129.4	330	225.7

чем в обезвоженной (рис. 1, кривая *2*), указывает на пластифицирующее действие воды на МКЦ.

Экспериментальные значения C_p° МКЦ (в 63 точках) представлены по сериям измерений в табл. 1 и на рис. 2, а усредненные – в табл. 2. Как видно из рис. 2, теплоемкость МКЦ монотонно возрастает в интервале 80–280 K. Затем на кривой $C_p^\circ = f(T)$ проявляется небольшая аномалия эндотермического характера, аналогичная наблюдаемой на термограмме при 291 K (рис. 1, кривая *2*). Поэтому ее можно классифицировать как γ-переход. Температура данной аномалии (T_γ), определенная по графику $C_p^\circ / T = f(T)$, равна 284 K.

Результаты опытов по определению энергии сгорания МКЦ и древесной целлюлозы с различным индексом кристалличности представлены в табл. 3, а рассчитанные стандартные значения $\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ полисахаридов в твердом состоянии при 298.15 K – в табл. 4. Как видно из табл. 4, с увеличением степени упорядоченности цел-

люлозы экзотермический эффект реакции сгорания полисахарида уменьшается, так как приходится затрачивать энергию на разрушение высокоупорядоченных микрообластей полимера. Напротив, стандартная энтальпия образования целлюлозы будет возрастать по абсолютной величине с ростом ее степени упорядоченности. Полученные зависимости $\Delta_c H°$ и $\Delta_f H°$ древесной целлюлозы от индекса ее кристалличности (X) описываются двухчленными полиномами:

$$\Delta_c H°, \text{ кДж/моль} = -2843.3 + 14.349X, \quad (4)$$

$$\Delta_f H°, \text{ кДж/моль} = -946.9 - 14.488X. \quad (5)$$

Коэффициенты детерминации (R^2) для уравнений (4) и (5) равны соответственно 0.9897 и 0.9913.

В работах [11, 28] приведены данные по $\Delta_f H°$ хлопковой целлюлозы с различным индексом кристалличности от 0.4 до 0.55. Зависимость $\Delta_f H° = f(X)$ описывается уравнением

$$\Delta_f H°, \text{ кДж/моль} = -941.04 - 48.166X. \quad (6)$$

Коэффициент детерминации (R^2) для уравнения (6) равен 0.9999. Полученное нами значение $\Delta_f H°$ для МКЦ (табл. 4) хорошо согласуется с данными [11, 28]. Используя уравнение (6) для $\Delta_f H° = f(X)$

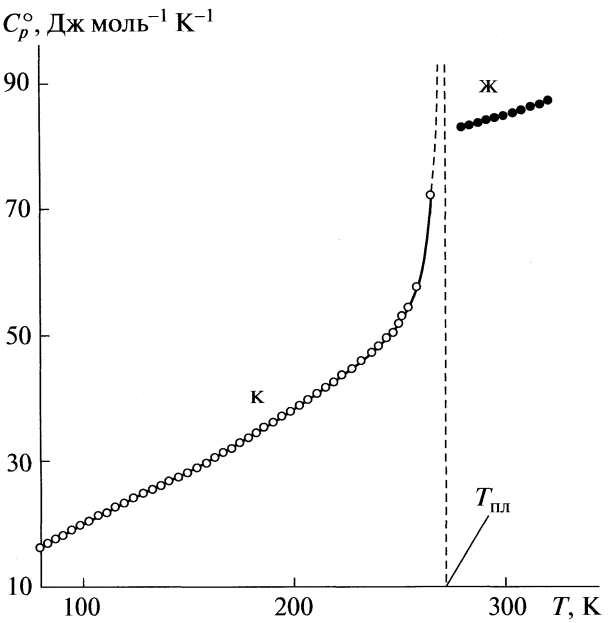


Рис. 3. Теплоемкость смеси МКЦ–H_2O, содержащей 57.84 мас. % (92.5 мол. %) воды ($M_{см}$ = 28.81 г/моль); "к" – стеклообразный насыщенный раствор воды в МКЦ и кристаллическая фаза избытка воды; "ж" – высокоэластичный насыщенный раствор воды в МКЦ и жидкая фаза избытка воды.

Таблица 3. Результаты опытов по определению энергии сгорания древесной целлюлозы и хлопковой МКЦ при 298.15 K

m, г	ΔT, K	$q_{пар}$, Дж	$q_н$, Дж	$q(HNO_3)$, Дж	q_c, Дж	$-\Delta_c U$, Дж/г
			Целлюлоза I			
0.2756_3	2.25241_5	28461.3	33.6	15.8	9.5	17581.2
0.3876_2	2.48921	30013.6	35.1	15.8	20.3	17565.3
0.4071_6	2.46019_5	29270.9	38.6	11.1	24.6	17505.0
0.3757	2.40350	28972.6	36.1	10.5	19.7	17529.7
0.3948_5	2.42635_2	28959.5	35.1	11.0	16.0	17558.2
					Среднее значение	17547.9 ± 27.2
			Целлюлоза II			
0.3919_5	2.43033_5	29076.9	40.2	13.5	4.9	17491.2
0.5467_4	2.61826_5	29149.3	33.3	12.9	3.9	17507.5
0.5822	2.57828	27941.9	29.1	14.6	16.4	17523.8
					Среднее значение	17507.5 ± 18.8
			Целлюлоза III			
0.4503	2.55927	29978.1	36.1	13.5	11.5	17485.9
0.5010_2	2.61041_5	29863.1	38.3	9.96	14.1	17464.4
0.4322_1	2.43924_3	28508.9	38.2	15.2	10.5	17494.6
0.5045_8	2.53822	28695.5	37.2	17.6	6.6	17509.5
0.4588_9	2.47621_8	28586.1	37.7	12.9	6.6	17499.9
					Среднее значение	17490.8 ± 15.1
			Хлопковая МКЦ			
0.2552_7	2.04532_5	25923.8	27.6	11.1	8.2	17285.4
0.2608_5	2.32295	29932.3	38.2	11.1	4.9	17297.1
0.2691	2.21581_5	28215.5	29.6	8.8	9.2	17292.1
0.3823	2.06030_5	23937.8	34.0	11.7	8.2	17300.4
0.3949	2.13507	24844.8	34.0	8.2	16.3	17292.1
					Среднее значение	17293.4 ± 5.1

Таблица 4. Стандартные энергии и энтальпии сгорания и образования образцов целлюлозы при 298.15 K, кДж/моль

Образец	$-\Delta_c U°$	$-\Delta_c H°$	$-\Delta_f H°$
I	2843.5 ± 4.4	2843.5 ± 4.4	946.7 ± 4.4
II	2837.0 ± 2.9	2837.0 ± 2.9	953.2 ± 2.9
III	2834.3 ± 2.4	2834.3 ± 2.4	956.0 ± 2.4
МКЦ	2802.3 ± 0.8	2802.3 ± 0.8	988.0 ± 0.8

хлопковой целлюлозы, получаем, что у микрокристаллической целлюлозы $X = 0.97$.

Экспериментальные значения теплоемкости образца смеси МКЦ с 57.8 мас. % (92.5 мол. %) воды представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, на кривой $C_p^\circ = f(T)$ образца смеси МКЦ с H_2O отсутствует аномалия, связанная с расстеклованием насыщенного раствора воды в полисахариде. Наблюдается лишь эндотермический эффект (разрыв на кривой теплоемкости) при $T_{пл} = 273.11$ K. Как показали исследования И.Б. Рабиновича с сотр. [12, 13], плавится только то количество низкомолекулярного вещества в его смеси с полимером, которое находится в избытке. Следовательно, наблюдаемый эндотермический эффект относится к плавлению фазы избытка воды, не растворившейся в МКЦ. Отсутствие расстеклования насыщенного раствора воды в МКЦ объясняется тем, что образовавшееся количество кристаллов воды настолько велико, что они армируют указанный раствор, не давая ему расстекловаться [12, 13]. Данный процесс протекает, по-видимому, в области предплавления воды.

Усредненные значения теплоемкости указанного образца смеси МКЦ с водой приведены в табл. 5. Методом непрерывного ввода энергии в калориметр определили количество ее в форме теплоты (q, Дж), необходимое для плавления кристаллов фазы "свободной" воды. По формуле (2) рассчитали растворимость воды (ω, мас. % и мол. %) в МКЦ при 273.11 K. Результаты представлены в табл. 6. Полученная калориметрическим методом концентрация насыщенного раствора воды в МКЦ составляет 15.2 ± 0.1 мас. % (62.0 ± 0.5 мол. %) H_2O. В работе [29] была определена растворимость воды в облагороженной древесной целлюлозе "Тайрцел" (98% α-целлюлозы) с индексом кристалличности 0.40 (ω = 26.2 ± 0.2 мас. %). Полученные нами результаты по растворимости воды в МКЦ показывают, что она имеет более высокую степень упорядоченности, чем древесная.

Определенное нами значение $\Delta_{см}H = -3.5$ кДж/моль полимера. В работах [30, 31] получена линейная корреляция между значениями $\Delta_{см}H$

Таблица 5. Усредненные значения мольной теплоемкости (C_p°, Дж/(моль K)) образца смеси МКЦ с водой (57.84 мас. %, 92.5 мол. %). $M_{см} = 28.81$ г/моль

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Стеклообразный насыщенный раствор воды в МКЦ + + кристаллическая фаза избытка воды								Высокоэластичный насыщенный раствор воды в МКЦ + + жидкая фаза избытка воды	
80	15.70	140	26.30	190	35.60	240	47.70	273.11	82.10
90	17.70	150	27.90	200	37.80	250	50.40	280	82.75
100	19.40	160	29.70	210	40.10	260	53.10	290	83.75
110	21.20	170	31.60	220	42.40	270	55.80	300	84.70
120	22.90	180	33.50	230	45.00	273.11	56.60	310	85.75
130	24.70							320	86.90

Таблица 6. Данные опытов по определению растворимости воды (ω, мас. % и мол. %) в МКЦ при 273.11 K для образца, содержавшего 57.84 мас. % (92.5 мол. %) воды

Опыт	m, г	m_{H_2O}, г	$\Delta_m H$, Дж	Δm, г	ω, мас. %	ω, мол. %
1	3.0050	1.7382	504.995	1.5129	15.1	61.5
2	3.0050	1.7382	503.955	1.5098	15.2	62.4
				Средняя величина:	15.2 ± 0.1	62.0 ± 0.5

Обозначения: m –масса образца, m_{H_2O} – масса воды в образце, $\Delta_m H$ – энтальпия плавления кристаллов "свободной" воды, Δm – масса фазы избытка воды; приведено стандартное отклонение от среднего значения.

целлюлозы с водой и индексом кристалличности (X, %) полисахарида. Было предложено уравнение, связывающее эти величины:

$$\Delta_{см}H, \text{ кДж/моль} = -27.1(1 - X/100). \quad (7)$$

Используя уравнение (7), мы оценили индекс кристалличности МКЦ. Он оказался равным 86%, что хорошо коррелирует с величиной, полученной по $\Delta_f H^\circ$.

Таким образом, в МКЦ, как и в других полисахаридах, наблюдается спектр релаксационных переходов (γ, β и α), отражающий сложное молекулярное и надмолекулярное строение полисахарида.

Линейная зависимость $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ целлюлозы от степени ее упорядоченности позволяет оценивать последнюю величину по термохимическим данным. Полученные результаты коррелируют с известной из литературы зависимостью $\Delta_{см}H$ целлюлозы с водой и индексом ее кристалличности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-97052 р_поволжье_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын К.Г.* // Росс. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 6. С. 105.
2. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007. 336 с.
3. *Ревельский И.А., Глазков И.Н.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 70.
4. *Михайлов Н.В., Файнберг Э.З.* // Высокомолекуляр. соединения. 1962. Т. 4. № 2. С. 230.
5. *Файнберг Э.З., Михайлов Н.В.* // Там же. 1967. Т. А9. № 4. С. 920.
6. *Козлов Н.А., Рабинович И.Б., Медведь З.Н. и др.* // Cellulose Chem. Technol. 1972. V. 6. № 6. P. 601.
7. *Карачевцев В.Г., Козлов Н.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. А16. № 8. С. 1892.
8. *Каминь И.Ф.* // Там же. 1979. Т. Б21. № 5. С. 331.
9. *Hatakeyama T., Nakamura H., Hatakeyama H.* // Polymer. 1982. V. 23. № 12. P. 1801.
10. *Мочалов А.Н., Хлюстова Т.Б., Иоелович М.Я., Каминь И.Ф.* // Химия древесины. 1982. № 4. С. 66.
11. *Иоелович М.Я.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Рига: Ин-т химии древесины ЛатАН, 1991. 48 с.
12. *Uryash V.F., Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Khlyustova T.B.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 409.
13. *Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya. et al.* // Acta Polym. 1983. B. 34. H. 8. S. 482.
14. *Урьяш В.Ф.* Дис. ... докт. хим. наук: Н. Новгород: НИИ химии ННГУ, 2005. 390 с.
15. *Knolle H., Jayme G.* // Papier. 1965. B. 19. H. 3. S. 106.
16. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
17. *Карякин Н.В.* Термодинамика ароматических гетероцепных и гетероциклоцепных полимеров. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1998. 267 с.
18. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измерит. техн. 1974. № 7. С. 29.
19. *Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А.* // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1978. Вып. 7. С. 88.
20. *Douglas T.B., Furukava G.T., McCoskey R.E., Ball A.L.* // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1954. V. 53. P. 39.
21. *McMillan J.A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 10. P. 3497.
22. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* // Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз.сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1975. Вып. 4. С. 109.
23. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965. Вып. 1; 1966. Вып. 2; 1970. Вып. 4. Ч. 1.
24. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 252 с.
25. *Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Гермер Ю.Э.* // 6-я Всесоюзн. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
26. *Мищенко С.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
27. Вода и водные растворы при температуре ниже 0°С / Под ред. Ф. Франкса. Киев: Наук. думка, 1985. С. 25.
28. *Иоелович М.Я.* // 12-я Всес. конф. по химической термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1988. Ч. 2. С. 189.
29. *Рабинович И.Б., Хлюстова Т.Б., Мочалов А.Н., Кокурина Н.Ю.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 6. С. 1240.
30. *Цветков В.Г., Каминь И.Ф., Иоелович М.Я., Рабинович И.Б.* // Всес. семинар "Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой" Тез. докл. Рига: Зинатне, 1979. С. 6.
31. *Цветков В.Г., Иоелович М.Я., Каминь И.Ф., Рейзиньш Р.Э.* // Химия древесины. 1980. № 5. С. 12.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1030–1035

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

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

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛИЯ–ВОДА–*н*-БУТОКСИЭТАНОЛ

© 2010 г. Д. Г. Черкасов, М. П. Смотров, К. К. Ильин

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

Поступила в редакцию 28.05.2009 г.

Визуально-политермическим методом в интервале 10–150°С изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол, где пограничная двойная жидкостная система характеризуется наличием замкнутой области расслаивания. Определены температура образования критической ноды монотектического равновесия (18.3°С) и составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Рассчитаны коэффициенты распределения *н*-бутоксиэтанола между водной и органической фазами монотектического состояния при восьми температурах. Показано, что эффект высаливания *н*-бутоксиэтанола из водных растворов нитратом калия увеличивается с повышением температуры. Подтверждена и дополнена обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием.

н-Бутоксиэтанол (*н*-$C_6H_{14}O_2$) относится к низшим простым эфирам этиленгликоля, которые в химической практике известны под названием "целлозольвы" [1]. *н*-Бутоксиэтанол широко используется в промышленной и лабораторной практике в качестве растворителя благодаря высокой растворяющей способности по отношению ко многим классам синтетических и природных веществ, низким показателям токсичности, летучести, горючести и себестоимости производства [2].

Диаграмма растворимости двойной системы вода–*н*-бутоксиэтанол характеризуется наличием замкнутой бинодальной кривой с нижней (НКТР) и верхней (ВКТР) критическими температурами растворения [3–6]. Влияние природы солей и температуры на взаимную растворимость компонентов и координаты критических точек этой и других двойных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения изучено недостаточно.

Известно, что введение небольших количеств додецилсульфата натрия (от 0.05 до 0.75 мас.%) в смеси воды и *н*-бутоксиэтанола приводит к монотонному возрастанию НКТР вплоть до 100°С и изменению температурно-концентрационных границ области расслоения [5]. В работе [7] изучено влияние NaSCN и NaCl на взаимную растворимость компонентов системы вода–*н*-бутоксиэтанол. Авторы отмечают, что при содержании NaSCN в количестве >2.5 мас. % НКТР системы повышается и эта соль преимущественно растворяется в органической фазе.

Влияние добавок ряда 1 : 1-, 2 : 1-, 3 : 1-электролитов в небольших концентрациях (<0.02 мол. долей) на ВКТР и НКТР двойных систем вода–*н*-бутоксиэтанол и вода–тетрагидрофуран выявлено в работе [8]. Авторы установили что увеличение заряда катиона в ряду $Me^+–Me^{2+}–Me^{3+}$ приводит к увеличению эффекта высаливания, т.е. повышению ВКТР и понижению НКТР этих систем. Найдено, что в ряду однозарядных анионов $Cl^- – NO_3^- – ClO_4^-$ – с увеличением радиуса эффект высаливания уменьшается. В [8] выделено три случая влияния растворенных электролитов и природы их анионов на взаимную растворимость компонентов двойных систем с замкнутой областью расслаивания, когда введение соли может: 1) повышать ВКТР и понижать НКТР; 2) повышать ВКТР и НКТР одновременно; 3) понижать ВКТР и повышать НКТР. Полученные результаты обсуждены с позиций концепции о гомо- и гетероселективной сольватации ионов. В работе [9] приведены данные по растворимости нитрата стронция в водно-бутоксиэтанольных смесях с содержанием воды от 0 до 8 мас. % при 30°С. Во всех перечисленных работах авторы исследовали поведение систем в узких температурно-концентрационных интервалах, что не позволило им построить фазовые диаграммы изученных систем и выяснить их топологическую структуру.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового поведения тройной системы нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол в интервале 10–150°С с целью выявления закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием, в которых пограничная двойная жидкостная система имеет замкнутую область расслоения. В литературе

нет сведений о растворимости компонентов, фазовых равновесиях и критических явлениях в указанной тройной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бидистиллированную воду ($n_D^{20} = 1.3330$) получали на аппарате DEM-20 "MERA-POLNA". Препарат технического *н*-бутоксиэтанола осушали над прокаленным сульфатом магния в течение недели, фильтрат перегоняли дважды на установке с елочным дефлегматором высотой 0.2 м и отбирали фракцию, кипящую в интервале 170.0–170.5°C. Физические константы очищенного растворителя ($n_D^{20} = 1.4198$, $\rho^{20} = 901.9$ кг/м^3) совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [2]. Препарат нитрата калия квалификации "х.ч." готовили к работе как описано в [10].

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол изучали визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров по методике [11]. Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [12]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью ±0.1 K и измеряли с той же самой погрешностью калиброванными децимальными ртутными термометрами.

Равновесную твердую фазу идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу KNO_3. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [11]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ±0.5–1.0%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав изучаемой тройной системы нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол входят три двойные системы. Диаграмма растворимости системы KNO_3–H_2O характеризуется эвтектическим равновесием при –3.0°C, твердыми фазами которого являются лед и нитрат калия [13]. Эта соль хорошо растворима в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Количественных данных по растворимости KNO_3 в *н*-бутоксиэтаноле не обнаружено; проведенное нами исследование показало, что нитрат калия практически нерастворим в этом растворителе. Поскольку результаты определения взаимной растворимости компонентов и координат критических точек в двойной системе вода–*н*-бутоксиэтанол существенно различаются [3–5], было проведено тщательное изучение этой двойной системы [6]. Составы равновесных жидких фаз, координаты нижней (47.7°C, 29.49 мас. % *н*-бутоксиэтанола) и верхней (130.3°C, 32.00 мас. % *н*-бутоксиэтанола) критических точек растворения, найденные методом отношения объемов фаз и подтвержденные методом диаметра Алексеева [6], отличаются от приведенных в [3–5]. Очевидно, это связано с различной степенью чистоты *н*-бутоксиэтанола.

Составы смесей компонентов изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника системы. Смеси компонентов сечений I–VII характеризовались переменным содержанием нитрата калия и постоянным соотношением масс *н*-бутоксиэтанола и воды: 13 : 87 (I), 22 : 78 (II), 39 : 61 (III), 53 : 47 (IV), 63 : 37 (V), 77 : 23 (VI), 87 : 13 (VII). Смеси компонентов сечений VIII–XI характеризовались переменным содержанием *н*-бутоксиэтанола и постоянным соотношением масс соли и воды: 15 : 85 (VIII), 30 : 70 (IX), 45 : 55 (X), 72 : 28 (XI). Для всех сечений построены политермы фазовых состояний системы (рисунки не приводятся).

Изучение смесей компонентов сечения X показало, что при 18.3°C в системе осуществляется трехфазное нонвариантное равновесие двух идентичных жидких фаз в критическом состоянии с кристаллами соли. На диаграмме растворимости тройной системы этому нонвариантному равновесию отвечает критическая нода монотектического состояния. Температура образования критической ноды монотектики является минимальной температурой появления расслаивания в изучаемой тройной системе.

Найдены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения, от температуры в интервалах 18.3–47.7°C и 130.3–150.0°C. С этой целью исследовали смеси компонентов семнадцати дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс *н*-бутоксиэтанола и воды. Зависимости содержания нитрата калия и *н*-бутоксиэтанола в критических растворах от температуры представлены на рис. 1. На рис. 1а критические кривые начинаются при температуре образования критической ноды монотектического равновесия (18.3°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды *KS* (*S* – KNO_3), и заканчиваются при НКТР (47.7°C) в точке *K*, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода–*н*-бутоксиэтанол [6]. С повышением температуры содержание KNO_3 в критическом растворе монотонно уменьшается, а содержание *н*-бутоксиэтанола сначала немного увеличивается, а затем убывает (рис. 1а). На рис. 1б

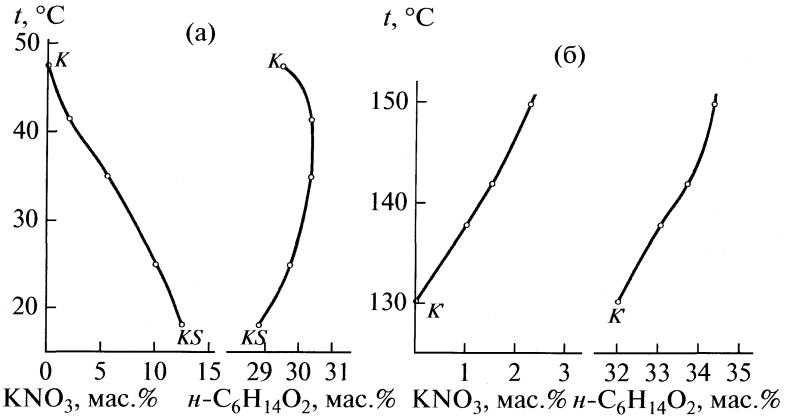


Рис. 1. Зависимости содержания нитрата калия и *н*-бутоксиэтанола в критических растворах от температуры в системе нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол.

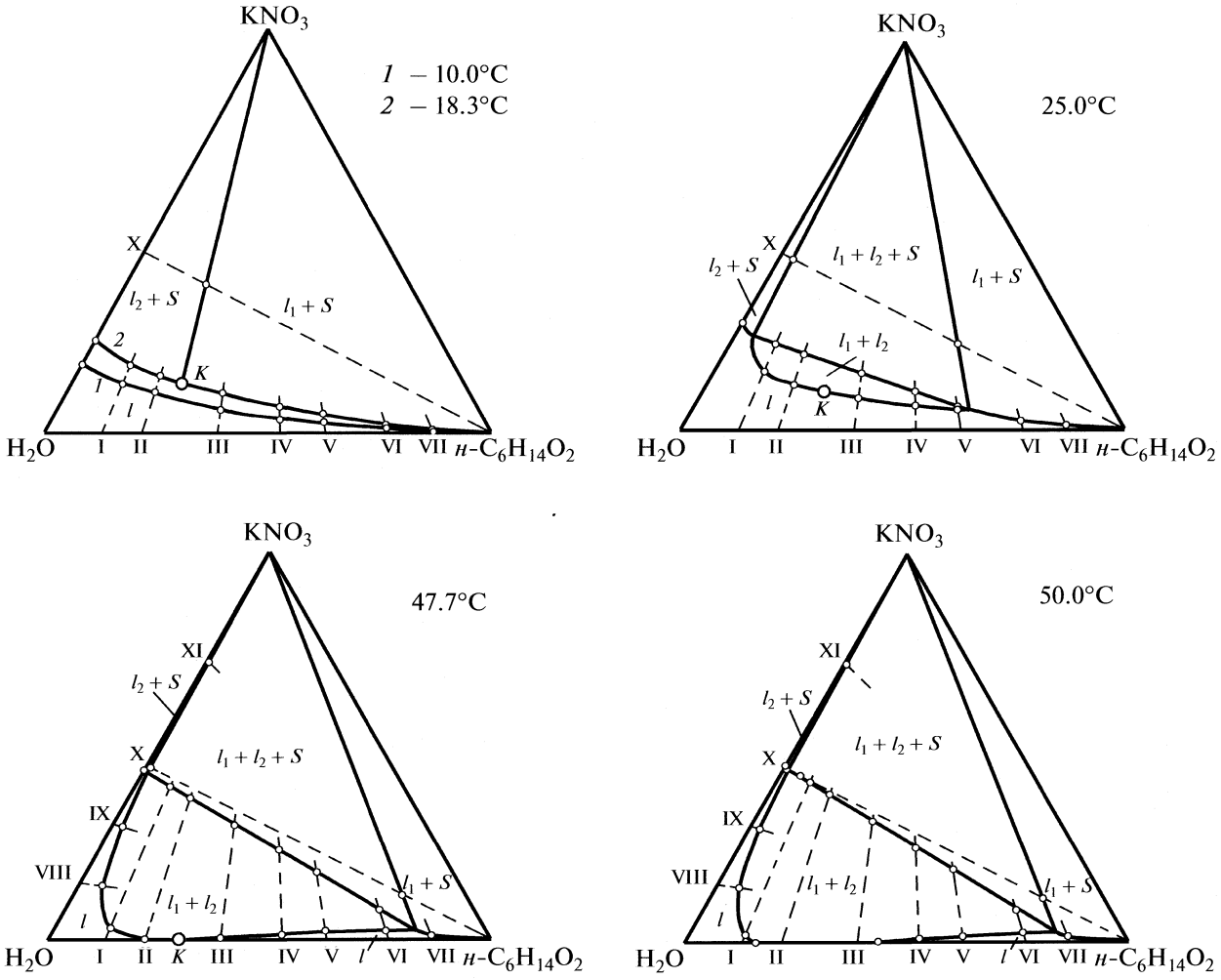


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас. %) системы нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол при 10.0, 18.3, 25.0, 47.7, 50.0°C.

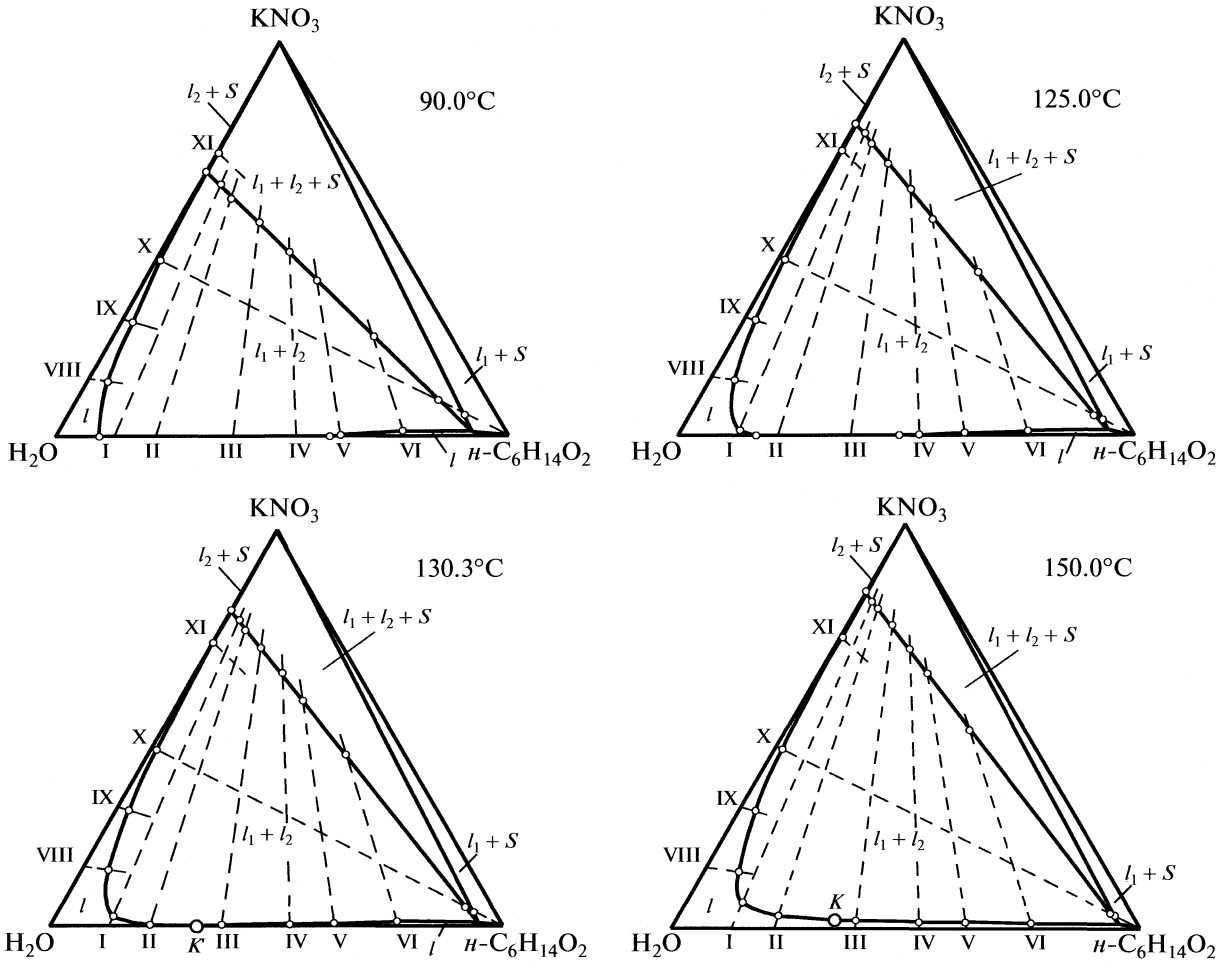


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол при 90.0, 125.0, 130.3, 150.0°C.

кривые критических точек начинаются при ВКТР (130.3°C) в точке *K'*, отвечающей составу другого критического раствора двойной системы вода–*н*-бутоксиэтанол [6]. С повышением температуры содержание соли и *н*-бутоксиэтанола в критическом растворе увеличивается.

Известно, что нитраты щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [14]. Такие соли обладают высаливающим действием, повышают ВКТР и понижают НКТР двойных систем [8, 11, 14, 15]. Из рис. 1а видно, что введение нитрата калия в смесь критического состава двойной системы вода–*н*-бутоксиэтанол, отвечающего нижней критической точке *K*, приводит к понижению ее НКТР от 47.7 до 18.3°C. Добавление небольших количеств нитрата калия в смесь критического состава, соответствующего верхней критической точке *K'* этой двойной системы, приводит к значительному повышению ВКТР – от 130.3 до 150.0°C в исследуемом температурном интервале (рис. 1б).

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые (рис. 1) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рис. 2 и 3 изображены изотермы фазовых состояний при девяти температурах, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы. Результаты определения растворимости компонентов приведены в табл. 1.

В интервале 10.0–18.3°C фазовая диаграмма системы (рис. 2) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния *l* и насыщенных растворов $l + S$. При 18.3°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода *KS* монотектического состояния. В критической конечной точке *K* две жидкие фазы l_1 (органическая) и l_2 (водная) идентичны по составу и свойствам. Состав крити-

Таблица 1. Растворимость компонентов тройной системы нитрат калия – вода – *н*-бутоксиэтонол (состав насыщенного раствора, мас. %)

KNO_3	H_2O	*н*-$C_6H_{14}O_2$	KNO_3	H_2O	*н*-$C_6H_{14}O_2$	KNO_3	H_2O	*н*-$C_6H_{14}O_2$	KNO_3	H_2O	*н*-$C_6H_{14}O_2$
10.0°C						90.0°C					
17.3	82.7	0.0	4.9	44.7	50.4	67.3	32.7	0.0	0.0	90.4	9.6
12.3	76.3	11.4	3.3	35.8	60.9	44.6	54.6	0.8	0.0	39.5	60.5
10.3	70.0	19.7	1.4	22.7	75.9	29.3	68.4	2.3	0.2	36.9	62.9
7.5	56.4	36.1	0.4	12.9	86.7	14.3	81.1	4.6	1.6	22.6	75.8
18.3°C						125.0°C					
23.1	76.9	0.0	6.8	43.8	49.4	78.6	21.4	0.0	0.0	83.7	16.3
16.9	72.3	10.8	4.8	35.2	60.0	71.9	27.9	0.2	0.0	51.2	48.8
14.7	66.5	18.8	1.9	22.6	75.5	44.4	54.3	1.3	0.3	46.9	52.8
12.5*	25.2*	62.3*	0.6	12.9	86.5	29.2	68.2	2.6	0.5	36.8	62.7
10.1	54.8	35.1				14.2	80.4	5.4	1.3	22.7	76.0
25.0°C						1.6	85.6	12.8			
27.4	62.6	0.0	6.3	44.0	49.7	130.3°C					
15.1	73.9	11.0	5.1	35.1	59.8	79.9	20.1	0.0	0.3	77.8	21.9
11.7	68.9	19.4	2.3	22.5	75.2	71.8	27.9	0.3	0.00*	68.00*	32.00*
10.1*	63.2*	26.7*	0.7	12.9	86.4	44.4	54.2	1.4	0.2	60.9	38.9
8.4	55.9	35.7				29.2	68.1	2.7	0.5	46.8	52.7
47.7°C						14.1	80.1	5.8	0.6	36.8	62.6
43.5	56.5	0.0	0.4	60.8	38.8	2.5	84.8	12.7	1.3	22.7	76.0
29.3	68.3	2.4	1.2	46.4	52.4	150.0°C					
14.2	80.4	5.4	2.4	36.1	61.5	83.3	16.7	0.0	3.2	75.5	21.3
3.4	84.0	12.6	2.3	22.5	75.2	71.7	27.9	0.4	2.3*	64.1*	33.6*
0.2	77.8	22.0	1.2	12.9	85.9	44.2	54.1	1.7	2.0	59.8	38.2
0.00*	70.51*	29.49*				28.9	67.3	3.8	1.6	46.2	52.2
50.0°C						13.9	78.7	7.4	1.6	36.4	62.0
45.6	54.4	0.0	0.0	56.5	43.5	6.5	81.3	12.2	1.3	22.7	76.0
44.6	54.5	0.9	0.8	46.6	52.6						
29.3	68.3	2.4	2.1	36.2	61.7						
14.2	80.6	5.2	2.3	22.5	75.2						
2.1	85.2	12.7	1.2	12.8	86.0						
0.0	84.0	16.0									

* Критическая точка растворимости.

Таблица 2. Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым KNO_3 (мас. %), и коэффициенты распределения K_p *н*-бутоксиэтанола в тройной системе нитрат калия – вода – *н*-бутоксиэтанол

t,°C	KNO_3	H_2O	*н*-$C_6H_{14}O_2$	KNO_3	H_2O	*н*-$C_6H_{14}O_2$	K_p
	водная фаза			органическая фаза			
18.3	12.5	62.3	25.2	12.5	62.3	25.2	1.0
25.0	24.0	71.9	4.1	5.0	32.6	62.4	15.2
47.7	43.1	55.7	1.2	2.4	15.5	82.1	68.4
50.0	44.7	54.2	1.1	2.4	15.1	82.5	75.0
90.0	66.7	32.9	0.4	1.8	9.2	89.0	222.5
125.0	78.6	21.2	0.2	1.5	8.5	90.0	450.0
130.3	79.6	20.2	0.2	1.2	5.4	93.4	467.0
150.0	82.8	17.1	0.1	1.0	4.1	94.9	949.0

ческой жидкой фазы *K* определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 18.3°C.

С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода *KS* трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 25.0°C (рис. 2) располагается треугольник монотектического равновесия $l_1 + l_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $l_1 + S$ и $l_2 + S$ и небольшим полем расслоения $l_1 + l_2$ с критической точкой *K*. Размеры поля расслоения с повышением температуры увеличиваются; при этом оно приближается к стороне H_2O–*н*-$C_6H_{14}O_2$ концентрационного треугольника и при 47.7°C (рис. 2) касается своей критической точкой *K* этой стороны в точке, отвечающей критическому составу двойной системы вода–*н*-бутоксиэтанол (нижняя критическая точка).

В интервале 47.7–130.3°C (рис. 2, 3) диаграмма растворимости тройной системы характеризуется высаливанием двойной гетерогенной системы H_2O–*н*-$C_6H_{14}O_2$ (изотермы при 50.0, 90.0 и 125.0°C). С повышением температуры размеры поля монотектики уменьшаются, а поля расслоения увеличиваются. Причем, с повышением температуры растворимость компонентов двойной системы H_2O–*н*-$C_6H_{14}O_2$ в интервале 47.7–90.0°C уменьшается, а в интервале 90.0–130.3°C увеличивается (рис. 2, 3) [6]. При 130.3°C (рис. 3) поле расслоения касается стороны H_2O–*н*-$C_6H_{14}O_2$ концентрационного треугольника своей критической точкой *K* в точке, отвечающей другому критическому составу двойной системы вода–*н*-бутоксиэтанол (верхняя критическая точка). При более высоких температурах диаграмма тройной системы характеризуется высаливанием двойной гомогенной системы H_2O–*н*-$C_6H_{14}O_2$ (изотерма при 150.0°C, рис. 3).

Коэффициенты распределения K_p *н*-бутоксиэтанола, рассчитанные как отношение концентраций *н*-бутоксиэтанола в органической и водной фазах монотектического состояния при различных температурах, приведены в табл. 2. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания *н*-бутоксиэтанола из водных растворов нитратом калия. Очевидно, это связано с разрушением структур воды и *н*-бутоксиэтанола клатратного типа [16] и значительным увеличением концентрации KNO_3 в водной фазе. Органическая фаза значительно обогащена *н*-бутоксиэтанолом, что позволяет концентрировать его из разбавленных водных растворов при относительно невысоких температурах без применения перегонки.

Таким образом, в результате политермического исследования диаграммы растворимости системы нитрат калия–вода–*н*-бутоксиэтанол выявлены закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием, в которых двойная жидкостная система характеризуется замкнутой областью расслоения. Кроме того, подтверждена и дополнена ранее предложенная обобщенная схема топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль–бинарный растворитель для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система расслаивается с ВКТР или НКТР, или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.Н.* Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.
2. Химическая энциклопедия/Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т. 1–5.
3. *Cox L.C., Cretcher H.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 451.
4. *Poppe G.* // Bull. Soc. Chim. Belg. 1935. V. 44. P. 640.
5. *Chakhovskoy N.* // Bull. Soc. Chim. Belg. 1956. V. 65. P. 474.
6. *Черкасов Д.Г., Смотров М.П.* // Химические науки – 2006: Сб. науч. тр. Вып. 3. Саратов: Изд-во "Научная книга", 2006. С. 135.
7. *Joneyama Toshio, Shinoda Kozo.* // J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1977. № 1. P. 143.
8. *Erol M., Kocak M., Richter P. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. B. 91. № 7. S. 731.
9. *Kobe K.A., Motsch W.L.* // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 185.
10. *Синегубова С.И., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. и др.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 12. С. 1945.
11. *Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 146.
12. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция: Пер. с англ. под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
13. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
14. *Moolel M., Schneider H.* // Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main). 1971. B. 74. № 3–6. S. 237.
15. *Ильин К.К., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 421.
16. *Rao N.P., Verrall R.E.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 4. P. 810.
17. *Ильин К.К.* Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов: Сарат. ун-т, 2000. 48 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1036–1042

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *бис*-(η^6-ЭТОКСИБЕНЗОЛ)ХРОМ ФУЛЛЕРИДА В ОБЛАСТИ ОТ $T \longrightarrow 0$ ДО 340 K

© 2010 г. В. А. Рученин*, А. В. Маркин*, Н. Н. Смирнова*, Г. В. Маркин, Ю. А. Шевелев**, В. А. Куропатов**, М. А. Лопатин**, Г. А. Домрачев****

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

***Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 01.06.2009 г.

Впервые методами адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерида $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ в интервале 6–340 K с погрешностью ±0.2%. Впервые методом электронного парамагнитного резонанса исследована зависимость параметров сигнала ЭПР *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерида от температуры в интервале 120–340 K. В области 160–250 K при нагревании выявлено обратимое эндотермическое превращение, обусловленное диссоциацией димера $[(\text{C}_{60})_2]^{2-}$ и образованием фуллерида $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$; оценены и проанализированы его стандартные термодинамические характеристики. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия, энтропия и функция Гиббса димера фуллерида в области от $T \longrightarrow 0$ до 160 K и мономерного комплекса $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ в интервале 250–340 K. Сопоставлены стандартные термодинамические свойства исследуемого фуллерида, изученных ранее фуллеридов и фуллерита C_{60}.

Открытие фуллерена C_{60} и получение его в макроколичествах [1, 2] заложило основу отдельного актуального научного направления. К настоящему времени различным аспектам изучения фуллеренов, главным образом C_{60} и C_{70}, их функциональных производных, обладающих потенциально ценными свойствами [3, 4], посвящено более 28000 публикаций. Изучение донорно-акцепторных комплексов фуллерена, в которых молекулы C_{60} выполняют роль сильного акцептора, продиктовано поиском новых уникальных материалов. Эти материалы проявляют интересные оптические, электропроводящие и магнитные свойства [5–8]. Наиболее часто синтезировались и изучались фуллереновые комплексы, имеющие в качестве донорных заместителей ароматические углеводороды [5, 6, 9–11].

При исследовании термического поведения некоторых фуллеридов *бис*(арен)хрома [5, 11] была обнаружена низкотемпературная димеризация анион-радикалов фуллеренов при охлаждении. Калориметрическое изучение процесса обратимой димеризации фуллереновых фрагментов в составе кристаллических комплексов фуллеридов проводились для $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ [11] и нами для $[(\eta^6\text{-Ph}_2)_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ [12] и $[(\eta^6\text{-(}t\text{-BuPh)})_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ [13].

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ в интервале 6–340 K, определение температурного интервала превращения, обусловленного диссоциацией димера $[(\text{C}_{60})_2]^{2-}$ и образованием фуллерида $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$, оценка его стандартных термодинамических характеристик; расчет по полученным данным стандартных термодинамических функций димера фуллерида в области от $T \longrightarrow 0$ до 160 K и мономерного комплекса $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2\text{Cr}]^{\cdot+}[\text{C}_{60}]^{\cdot-}$ в интервале 250–340 K; сравнение термодинамических характеристик исследуемого фуллерида, фуллерита C_{60} и некоторых изученных ранее фуллеридов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. Используемый для синтеза мелкокристаллический фуллерит C_{60} был приготовлен в Институте металлоорганической химии РАН (Нижний Новгород). По данным HPLC-анализа (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии) содержание примесей в нем не превышало 0.2 мас. %. Исследуемый образец фуллерида синтезировали по методике, описанной, например, в работе [9]. К насыщенному раствору C_{60} в толуоле при комнатной температуре прибав-

ляли раствор $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2Cr]^0$ в толуоле. Полученный осадок декантировали, промывали толуолом и сушили в вакууме. По данным элементного анализа найдено (%): Cr, 5.09 (для $C_{76}H_{20}O_2Cr$ вычислено: Cr, 5.12). При терморазпаде комплекса количественно образуются этоксибензол и эквимольная смесь фуллерена и хрома. Ионная структура фуллерида была подтверждена методами ЭПР и электронной спектроскопии.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре "Bruker EPX", электронные спектры – на спектрометре "PerkinElmer Lambda25". Спектр ЭПР *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерида в растворе тетрагидрофурана при 294 K представляет собой линию с характерной для катионов $(\eta^6\text{-этоксибензол})_2Cr^{\cdot+}$ сверхтонкой структурой, $g = 1.986$. Значит, *бис*-(η^6-этоксибензол)хром находится в катионной форме в фуллериде. Электронный спектр *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерида в растворе тетрагидрофурана при 294 K содержит полосу поглощения, характерную для $[C_{60}]^{\cdot-}$ при $\lambda = 1081$ нм. Таким образом, *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерид является ион-радикальной солью: $[(\eta^6\text{-этоксибензол})_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$. Изученный образец неустойчив на воздухе, поэтому все операции по его подготовке к калориметрическим исследованиям проводили в специальном боксе в токе аргона особой чистоты.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ образца в области 6–340 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 40 кПа при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [14, 15]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p° эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-3. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать значения C_p° веществ с погрешностью ±2% до 15 K, ±0.5% в интервале 15–40 K и ±0.2% в области 40–340 K; измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ±0.01 K в соответствии с МТШ-90 и энтальпий переходов – ±0.2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость образца $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ изучена в температурном интервале 6–340 K (табл. 1). В калориметрическую ампулу помещали 1.356×10^{-4} кг исследуемого вещества. В трех сериях, отражающих последовательность проведения эксперимента, получено 187 экспериментальных значений C_p° (табл. 1). Теплоемкость исследуемого соединения всюду составляла от 20 до 60% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Сглаживание экспериментальных точек C_p° в температурных интервалах, где отсутствовали превращения, проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты подбирали с помощью специальных компьютерных программ. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p° от соответствующей сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало ±0.15% в интервале 6–80 K, ±0.06% – в области 80–340 K.

Экспериментальные точки C_p° и сглаженная кривая $C_p^\circ = f(T)$ фуллерида $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ представлены на рис. 1. Видно, что теплоемкость фуллерида плавно увеличивается с ростом температуры вплоть до 160 K. Как видно из рис. 1, на кривой $C_p^\circ = f(T)$ в интервале 160–250 K имеет место аномалия, выражающаяся в положительном отклонении от нормального хода температурной зависимости теплоемкости. Наблюдаемое эндотермическое превращение обратимо, оно воспроизводилось при повторных охлаждении и нагревании. Энтальпию превращения $\Delta_{tr}H^\circ = 4.803 \pm 0.027$ кДж/моль вычисляли как разность интегралов по кривым кажущейся и интерполяционной (пунктир) теплоемкости вещества в интервале превращения (рис. 1) по температуре.

Подобный низкотемпературный переход был выявлен ранее авторами [11] для фуллерида $[(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ в области 245–265 K и нами [9, 10] для $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ – в интервале 270–320 K и $[(\eta^6\text{-}(t\text{-BuPh}))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ в области 170–208 K. Авторы [11] интерпретировали указанное превращение как равновесный фазовый переход I рода из триклинной низкотемпературной фазы в простую кубическую высокотемпературную фазу при нагревании. В работе [11] было показано, что при $T > 265$ K фуллерид $[(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ существовал в виде динамически разупорядоченного аниона фуллерена и *бис*-(η^6-толуол)хром катиона, а при $T < 245$ K образец представлял собой упорядоченные димеры $[(C_{60})_2]^{2-}$ с двумя катионами *бис*-(η^6-толуол)хрома. Эти выводы были сделаны на основании структурных данных о длинах связи и углах в молекулах $[(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ при разных температурах.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) фуллерида C_{60} $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\bullet+}[C_{60}]^{\bullet-}$ (M = 1017 г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		12.58	28.8	53.50	120.0	106.78	237.6	185.51	585.0	258.78	836.9
5.55	12.2	13.15	30.1	55.46	122.9	109.44	244.9	187.98	601.0	261.32	846.6
5.66	12.6	13.66	31.1	57.43	126.6	112.17	255.1	190.44	618.9	263.86	855.6
5.78	13.5	14.05	32.0	59.39	130.1	114.84	261.1	192.90	638.4	266.39	864.7
5.89	13.7	14.69	33.4	61.37	134.2	117.49	270.0	195.34	665.5	268.91	874.8
6.00	14.1	15.21	34.41	63.34	137.8	120.15	278.9	197.77	685.2	271.42	883.1
6.14	14.7	15.74	35.23	65.33	141.6	122.80	289.2	200.19	698.7	273.92	894.1
6.33	15.2	16.27	36.30	67.31	147.0	125.46	299.0	202.59	718.8	276.41	903.9
6.52	15.7	16.81	37.54	69.30	151.4	128.11	307.1	204.87	723.3	278.88	912.9
6.72	16.3	17.35	38.81	71.36	155.4	130.76	318.6	207.24	726.0	281.35	921.0
6.91	16.8	17.90	39.93	73.54	160.4	132.73	327.2	209.59	726.5	283.80	931.9
7.09	17.4	18.45	41.12	75.76	165.3	135.27	337.9	211.97	725.6	286.24	941.1
7.28	17.9	19.01	42.56	78.02	169.2	137.81	349.1	214.33	726.4	288.59	952.4
7.47	18.5	19.58	43.87	80.31	175.0	140.35	360.8	216.68	728.6	291.00	959.4
7.67	19.0	20.15	45.02	82.64	180.7	142.88	371.3	219.03	730.7	293.40	969.0
7.86	19.6	21.50	48.25	85.16	185.8	145.42	382.9	221.36	735.0	295.78	973.9
8.05	20.2	23.27	52.63	87.56	190.9	147.95	394.5	223.68	740.7	298.14	985.0
8.26	21.5	25.06	57.48	Серия 2		150.47	405.7	225.99	745.9	300.49	988.5
8.45	23.3	26.87	61.93	78.94	173.2	153.00	417.8	228.28	752.5	303.10	998.7
8.64	25.1	28.70	66.94	81.46	179.3	155.53	429.1	230.56	758.7	306.21	1005
8.82	26.9	30.53	71.59	83.20	183.5	158.04	442.1	232.83	762.7	309.28	1017
9.02	28.7	32.38	76.64	84.96	187.5	160.56	452.9	235.09	771.1	312.26	1027
9.22	30.5	34.24	81.11	86.72	191.5	163.07	464.9	237.33	774.9	315.20	1033
9.42	20.3	36.12	85.83	88.49	194.3	165.56	476.9	239.90	779.0	318.12	1045
9.60	20.9	38.01	89.68	90.26	199.4	168.07	489.2	242.40	783.1	321.01	1054
9.80	21.5	39.91	93.67	92.04	203.4	170.58	500.6	244.89	791.2	323.87	1064
10.00	22.1	41.82	97.31	93.83	208.5	173.08	512.7	247.37	795.3	326.70	1074
10.41	23.4	43.73	101.3	95.62	212.0	175.57	526.4	249.85	803.4	329.50	1080
10.83	24.6	45.66	104.9	97.42	216.4	178.06	540.6	251.71	809.8	332.35	1092
11.35	25.9	47.60	108.9	99.22	220.4	180.55	555.4	253.68	818.3	335.08	1099
11.68	26.7	49.54	112.3	101.46	224.5	183.03	569.7	256.23	827.0	339.71	1114
12.15	27.8	51.54	116.5	104.12	231.3						

Таким образом, в [11] было сделано заключение о низкотемпературной димеризации фуллереновых фрагментов в составе фуллерида. В отличие от авторов [11], мы [12, 13] предложили рассматривать указанное превращение как суперпозицию физического перехода (упорядочивания структуры при охлаждении) и процесса химической природы (ассоциации анион–радикалов фуллерена посредством образования между ними одинарной связи). В этой связи мы считаем невозможным

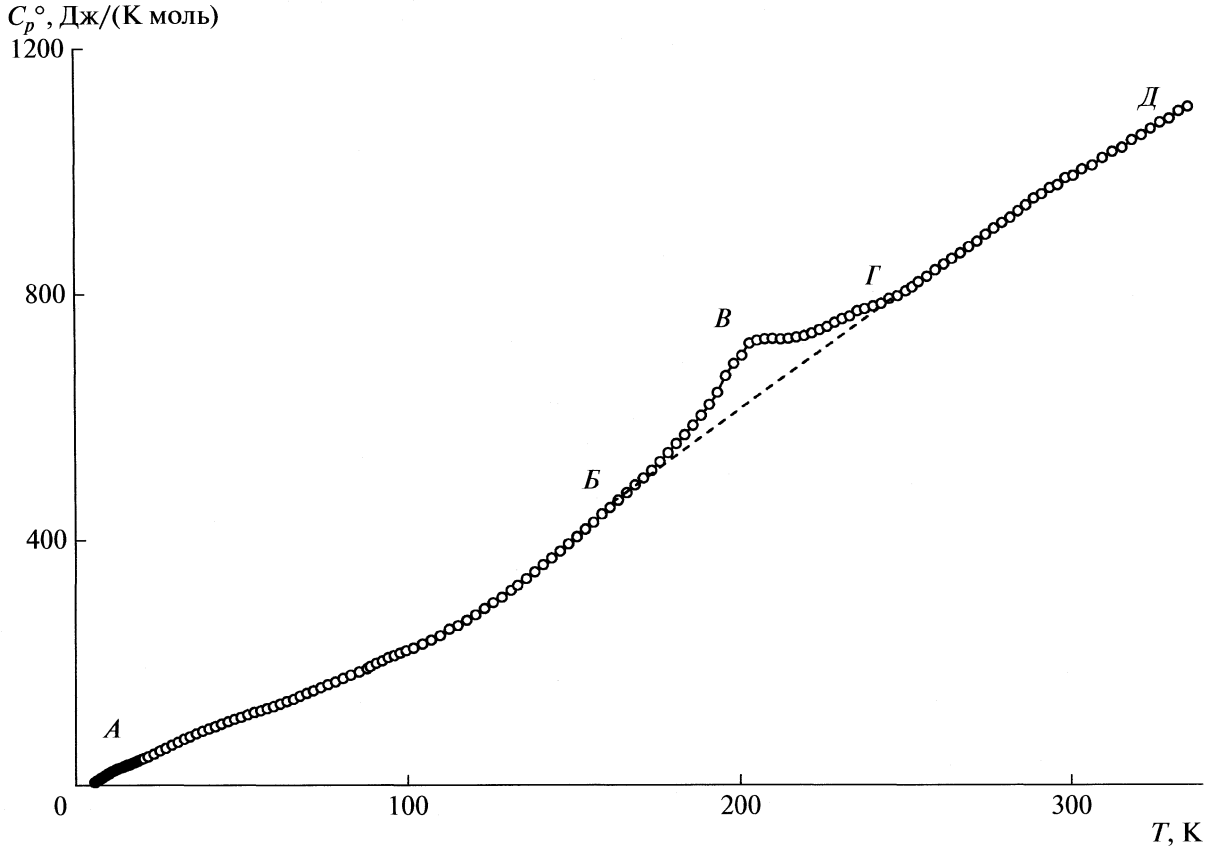


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерида $[(\eta^6\text{-}(EtOPh)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$.

строго оценить термодинамически равновесную температуру перехода и его энтропию по уравнению второго начала термодинамики, как это обычно принято делать при фазовых переходах I рода.

Для изученного в настоящей работе образца $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ указанное эндотермическое превращение имеет ту же природу, что и для фуллеридов $[(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ [11], $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ [12] и $[(\eta^6\text{-}(t\text{-}BuPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ [13]. Спектр ЭПР твердого образца $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ при 340 K представляет собой симметричный синглет и имеет g-фактор, равный 1.9927, что является промежуточным значением между g-факторами $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}$ (1.986) и $[C_{60}]^{\cdot-}$ (1.9996–2.0000) по причине сильного обменного взаимодействия между $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}$ и $[C_{60}]^{\cdot-}$. Спектр ЭПР при 120 K является симметричным синглетом со значением g-фактора (1.9895) близким к значению для $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}$ (1.986).

Подобное уменьшение g-фактора при охлаждении наблюдалось ранее для $[(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ и $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ и связано с димеризацией анион-радикалов фуллерена. Следует отметить, что g-фактор сигнала ЭПР фуллерида $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ при охлаждении изменяется скачкообразно в интервале температур 120–230 K (рис. 2). Это указывает на димеризацию анион-радикалов фуллерена в составе $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ именно в данном интервале. При нагревании в области 160–250 K происходит диссоциация димера $[(C_{60})_2]^{2-}$, в котором фуллереновые фрагменты связаны одинарной связью, следовательно, имеет место химическое превращение. Так, приведенная на рис. 1 температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ характеризует разные состояния: до 160 K – димер $[(C_{60})_2]^{2-}$ и два катиона $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}$ (участок *АБ*), а после 250 K – $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ (участок *ВГ*).

Сравнивая температурные интервалы процесса диссоциации димера $[(C_{60})_2]^{2-}$, образующегося в системах $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$, $[(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ [11], $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ [12], $[(\eta^6\text{-}(t\text{-}BuPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ [13], и распада нейтрального димера $(C_{60})_2$ до фуллерита C_{60} [16] следует выделить ряд особенностей. Диссоциа-

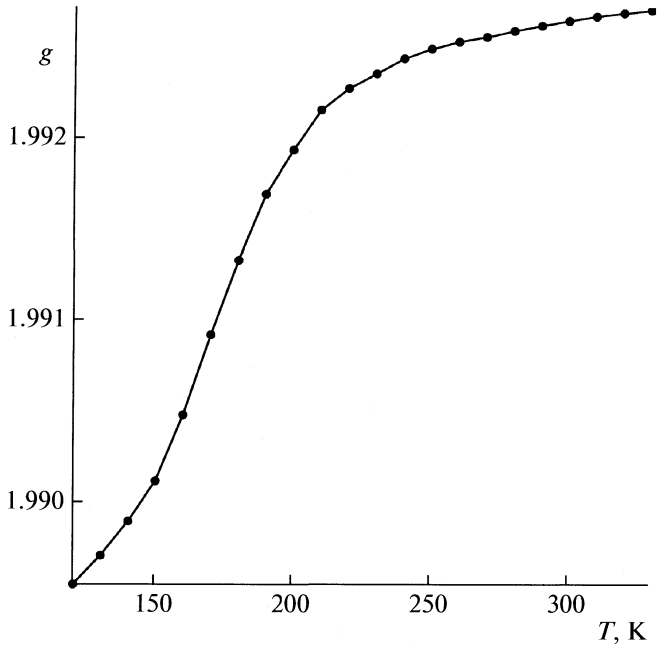


Рис. 2. Температурная зависимость значения *g*-фактора *бис*-(η^6-этоксибензол)хром фуллерида $[(\eta^6\text{-}(EtOPh)_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$.

ция димера $[(C_{60})_2]^{2-}$ наступает при заметно более низких температурах, процесс протекает в более узком температурном интервале и обратимо. Так, распад нейтрального димера $(C_{60})_2$ до фуллерита C_{60} протекает в области 380–490 K [16], а диссоциация димера $[(C_{60})_2]^{2-}$, образующегося в изученной системе – в области 160–250 K. Перечисленные отличия обусловлены природой связывания фуллереновых фрагментов в составе соединений. В нейтральном димере $(C_{60})_2$ [16] реализуется связывание молекул C_{60} жесткими ковалентными связями по механизму [2 + 2] циклоприсоединения. В фуллеридах низкотемпературная димеризация фрагментов C_{60} с образованием димерных дианионов $[(C_{60})_2]^{2-}$ реализуется посредством одинарной связи.

Следует также отметить, что среди рассматриваемых в настоящей работе фуллеридов диссоциация димера $[(C_{60})_2]^{2-}$, образующегося при охлаждении $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$, наступает при самой низкой температуре $T = 160$ K и протекает, в отличие от других фуллеридов, в более широком температурном интервале (проявляется в виде размытого горба на зависимости $C_p^\circ = f(T)$). Значения энтальпий процесса также различаются в системах сравниваемых фуллеридов. Таким образом, устойчивость димерных дианионов $[(C_{60})_2]^{2-}$, по-видимому, существенно зависит от природы противоионов.

Для изученного фуллерида на кривой $C_p^\circ = f(T)$ отсутствуют известные для фуллерита C_{60} переход G-типа и ориентационное фазовое превращение [17–19], что свидетельствует о полной связанности фуллереновых фрагментов в составе комплекса.

Температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ в области сверхнизких температур ($T < 20$ K) для изученного комплекса $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$, так же как и для фуллерита C_{60} [17], нейтрального димера $(C_{60})_2$ [16] и изученных ранее [12, 13, 20] фуллеридов хорошо описывается предельным законом $C_p^\circ = AT^3$, что характерно для кристаллических тел дебаевской природы. В области 50–100 K для изученного образца, димера $(C_{60})_2$ [16] и фуллеридов [12, 13, 20] теплоемкость является линейной функцией от температуры, что характерно для тел с цепочечной топологией структуры.

Термодинамические функции. Стандартные термодинамические функции кристаллического димера фуллерида были рассчитаны по значениям C_p° в области от $T \longrightarrow 0$ до 160 K (табл. 2), для мономерного комплекса $[(\eta^6\text{-}(EtOPh))_2Cr]^{\cdot+}[C_{60}]^{\cdot-}$ – в интервале 250–340 K (табл. 3). Данные о C_p° в области от $T \longrightarrow 0$ до 6 K получали экстраполяцией $C_p^\circ = f(T)$ по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \qquad (1)$$

здесь D – функция теплоемкости Дебая, $n = 6$ и $\theta_D = 44.2$ K – специально подобранные параметры. С указанными параметрами уравнение (1) описывает экспериментальные значения C_p° в области 6–12 K с погрешностью ±0.9%. Полагали, что уравнение (1) воспроизводит значения C_p° при $T < 6$ K с той же погрешностью.

Расчет $H^\circ(T_1) - H^\circ(T_2)$ и $S^\circ(T_1) - S^\circ(T_2)$ осуществляли численным интегрированием кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = \ln f(T)$ соответственно по температуре. Функцию Гиббса нагревания $G^\circ(T_1) - G^\circ(T_2)$ рассчитали по значениям $H^\circ(T_1) - H^\circ(T_2)$ и $S^\circ(T_1) - S^\circ(T_2)$ при соответствующих температурах. Подробно методика расчета функций описана, например, в работе [21]. Погрешность определения значений функций составляла ±2% при $T < 15$ K, ±0.5% в области 15–40 K и ±0.2% в интервале 40–340 K.

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

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции димера фуллерида $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2Cr]^{\bullet+}[C_{60}]^{\bullet-}$, $M = 1017$ 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	5.31	0.00690	1.84	0.00230
10	22.1	0.0753	10.6	0.0311
15	33.7	0.2167	22.0	0.1127
20	44.70	0.4114	33.08	0.2503
25	57.06	0.6652	44.35	0.4437
30	70.36	0.9836	55.93	0.6942
40	93.87	1.809	79.52	1.372
50	113.2	2.847	102.6	2.283
60	131.5	4.070	124.8	3.421
70	152.1	5.486	146.6	4.778
80	174.8	7.120	168.4	6.353
90	198.0	8.984	190.3	8.147
100	221.6	11.08	212.4	10.16
110	247.7	13.42	234.7	12.40
120	278.7	16.05	257.6	14.86
130	315.7	19.02	281.3	17.55
140	358.3	22.38	306.2	20.49
150	404.3	26.20	332.5	23.68
160	450.1	30.47	360.1	27.14

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции мономера фуллерида $[(\eta^6\text{-(EtOPh)})_2Cr]^{\bullet+}[C_{60}]^{\bullet-}$, $M = 1017$ г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(250)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(250)$, Дж/(K моль)	$-[G^\circ(T) - G^\circ(250)]$, кДж/моль
260	840.7	8.233	32.26	0.155
270	879.3	16.82	64.70	0.646
280	917.8	25.82	97.38	1.449
290	954.4	35.17	130.2	2.594
298.15	982.4	43.07	157.1	3.764
300	988.5	44.90	163.2	4.054
310	1020	54.93	196.1	5.857
320	1051	65.30	229.0	7.976
330	1082	75.95	261.8	10.44
340	1117	86.95	294.6	13.22

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162.
2. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Ibid. 1990. V. 347. P. 354.
3. *Hirsch A., Brettreich M.* // Fullerenes: Chemistry and Reactions, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, 2005. 383 p.
4. *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
5. *Конарев Д.Н., Хасанов С.С., Любовская Р.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 9. С. 1973.
6. *Конарев Д.Н., Любовская Р.Н.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 3. С. 23.
7. *Guldi D.M.* // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. P. 22.
8. *Balch A.L., Olmsted M.M.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2123.
9. *Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1973.
10. *Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К. и др.* // Докл. АН. 2004. Т. 395. С. 772.
11. *Honnerscheid A., Dinnebier R., Jansen M.* // Acta Cryst. V. 858. 2002. P. 482.
12. *Smirnova N.N., Markin A.V., Bykova T.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. № 7. P. 810.
13. *Ruchenin V.A., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 2009. V. 82. № 1. P. 65.
14. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
15. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // ПТЭ. 1985. Т. 6. С. 195.
16. *Маркин А.В., Смирнова Н.Н, Лебедев Б.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 967.
17. *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.
18. *Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 22. P. 2911.
19. *Dworkin A., Szwarc H., Leach S. et al.* // Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. II. 1991. V. 312. P. 979.
20. *Маркин А.В., Ручении В.А., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1451.
21. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1043–1049

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.478/.18

АКТИВАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 НА ПАЛЛАДИЙ-УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2010 г. В. Ф. Лапко, И. П. Герасимюк, В. С. Куць, Ю. А. Тарасенко

Национальная академия наук Украины, Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев
E-mail: gerasimuk@ispe.ldc.net

Поступила в редакцию 29.04.2009 г.

Исследована кинетика каталитического разложения H_2O_2 на палладий-углеродных катализаторах с различным распределением нанесенного металла в пористых гранулах носителя – активного угля. Вычислены активационные параметры (E_a, A_0) процесса по уравнению Аррениуса. Установлено, что определяющим для каталитического процесса является энтропийный фактор (A_0), характеризующий формирование и диссоциацию активированных переходных комплексов. При квантово-химическом исследовании электронного строения палладий-углеродных катализаторов показано, что в них происходят перенос электронной плотности с углеродной матрицы на кластеры металла и обобществление их электронных систем, в результате чего увеличивается донорно-акцепторная способность синтезированных материалов и, как следствие, повышается их каталитическая активность.

В последние десятилетия предметом активных исследований являются наноразмерные кластеры переходных металлов [1]. Особый интерес представляют каталитические материалы на основе нанесенных на активные угли (АУ) нанокластеров благородных металлов, высокая активность которых обусловлена свойствами как самих носителей, так и нанесенной металлической фазы [2]. Большое практическое значение имеют нанесенные кластеры палладия, на основе которых разработан ряд эффективных катализаторов многих гетерогенных каталитических процессов. Одним из способов приготовления таких катализаторов является метод восстановительной сорбции (ВС), позволяющий формировать металлическую или металлокомплексную формы катализаторов на развитой поверхности углеродных носителей в ходе сорбции ионов благородных металлов из растворов, получать частицы металла заданной дисперсности и, что особенно важно, управлять распределением восстановленного металла по глубине пористых гранул АУ [3, 4]. Такие системы имеют большое значение для реализации каталитических процессов, где необходимо создавать диффузионные ограничения их скорости, а также для защиты активной фазы от отравления каталитическими ядами и абразивного износа.

Как было нами установлено [4], процесс перехода восстановленного до металла палладия в ходе сорбции с внешней поверхности внутрь пористых гранул АУ обусловлен разностью электродных потенциалов наружной и внутренней поверхностей угля. При сорбции ионов $[PdCl_4]^{2-}$ из раствора H_2PdCl_4 на АУ (С) вначале происходит их восстановление до металла с образованием гальванической пористой пленки (дисперсных структур Pd^0) на наружной поверхности гранул угля по схеме:

$$C + [PdCl_4]^{2-} + H_2O \longrightarrow [C(O) \cdot Pd^0] + 4Cl^- + 2H^+, \quad (1)$$

где $[C(O) \cdot Pd^0]$ – окисленная наружная поверхность угля с нанесенным металлом.

Протекание такой реакции обусловлено тем, что равновесный потенциал восстановления ионов $[PdCl_4]^{2-}$ в растворе более положителен, чем электродный потенциал наружной поверхности угольных гранул, т.е. в соответствии с критерием восстановительной сорбции: $\Delta E = E[MeL_n]^{m-}/Me^0 - E_{АУ} > 0$ [5]. При выдержке образцов углей в растворе в течение 3, 12, 24, 36 и более часов электродный потенциал внешней поверхности АУ постепенно изменяется и становится положительнее равновесного потенциала восстановления ионов $[PdCl_4]^{2-}$ [4]. В результате этого процесс восстановления ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на внешней поверхности угля прекращается, и происходит растворение Pd^0 в кислой среде в присутствии кислорода воздуха и лигандов комплексообразования (ионов Cl^-) :

$$2Pd^0 + 4H^+ + 8Cl^- + O_2 \longrightarrow 2[PdCl_4]^{2-} + 2H_2O. \quad (2)$$

Поскольку электродный потенциал внутренней поверхности пор АУ сохраняет изначальное более отрицательное значение по сравнению с равновесным потенциалом ионов $[PdCl_4]^{2-}$, образовавшиеся по реакции (2) ионы $[PdCl_4]^{2-}$ диффундируют в поры носителя, где и осуществляется их восстановление на стенках пор АУ по схеме (1). При этом последовательно реализуется раз-

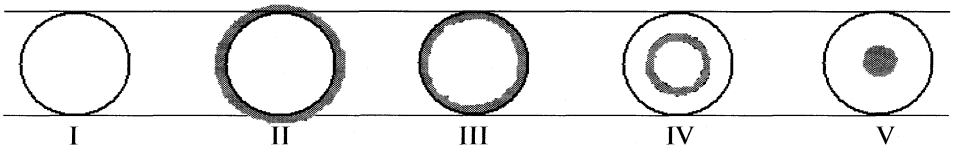


Рис. 1. Схема распределения металлического Pd по глубине гранул активного угля: I – исходный уголь; II–V – после выдержки в растворе H_2PdCl_4 в течение 3, 6, 12, 36 ч соответственно.

личное распределение металлического палладия в гранулах активного угля от "корочкового" (рис. 1, II) до "желткового" (рис. 1, V), что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии [6].

Несомненно, что образцы с различным распределением Pd^0, по-видимому, будут иметь различную каталитическую активность в конкретных процессах. Поэтому цель настоящей работы – исследование кинетики и активационных термодинамических параметров каталитических процессов на каждом из типов, указанных на рис. 1 катализаторов, а также на образцах АУ без нанесенного Pd^0 с различной степенью окисленности поверхности, соответствующей окисленности образцов с палладием. Для оценки активности образцов использовали детально изученную модельную реакцию разложения пероксида водорода на различных типах углей [7, 8]. Проведено также квантовохимическое исследование электронного строения модельных систем угольных, палладиевых и палладий-угольных катализаторов и их взаимодействия с H_2O_2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя катализаторов в работе использовали синтетический АУ сферической грануляции СКН [9], получаемый карбонизацией винилпиридиновой смолы с последующим активированием водяным паром. Носитель имеет следующие характеристики пористой структуры: суммарный объем пор – 1.17 $см^3/г$ (из них объем микропор и мезопор – 0.46 и 0.58 $см^3/г$ соответственно), удельная поверхность пор по аргону – 980 $м^2/г$. Для экспериментов были выбраны гранулы угля диаметром 0.4 – 0.6 мм. Активированные образцы АУ дополнительно обескислороживали в токе аргона при 850°C. Кроме того, образцы без Pd окисляли кипячением в HNO_3 до получения различных степеней окисленности поверхности по известной методике [10]. В качестве меры степени окисленности использовали количество образовавшихся на поверхности АУ протоногенных кислородсодержащих групп (фенольных и карбоксильных) в единицах статической обменной емкости (СОЕ, мг-экв/г) [10].

Нанесение палладия проводили по следующей методике. Навески углей (1г) заливали 0.01 н. раствором H_2PdCl_4 в 0.1 н. HCl и выдерживали при контакте с воздухом в течение 0.5, 1.5; 3, 12, 24, 36 ч. Полученные образцы промывали дистиллированной водой и сушили при 120°C. Количество сорбированного и восстановленного палладия составляло 2 ± 0.1 % от массы АУ.

Для исследования кинетики разложения H_2O_2 на полученных образцах использовали 2%-ный водный раствор H_2O_2 квалификации "х.ч.". Навеска катализатора в каждом опыте составляла 0.25 г, объем раствора 25 $см^3$. Навески вносили в термостатируемую ячейку, добавляли раствор H_2O_2. Процесс вели при постоянном перемешивании. Каталитическую активность образцов оценивали газометрическим методом [8], что позволяет, измеряя объем выделяющегося кислорода во времени, определять скорость процесса. Из соотношения объемов кислорода, выделившегося за время τ, и объема кислорода, соответствующего полному разложению H_2O_2, определяли степени разложения пероксида водорода (в %) и строили их зависимости от времени. Разложение H_2O_2 исследовали при температурах 20, 30, 40 и 50°C. Объем выделившегося газа замеряли каждые 3 мин., результаты измерений приводили к нормальным условиям. Эксперимент считали законченным, когда объем выделившегося кислорода практически соответствовал полному разложению H_2O_2.

Квантово-химическое исследование электронного строения активного угля моделировали графитоподобными кластерами C_m (m = 54, 96), нанесенного на уголь палладия – нанокластерами Pd_n (n = 4, 7, 12, 19, 23), а катализаторы Pd/C – системой $C_{96}Pd_4$. Выбор указанных кластеров обусловлен тем, что для углерода они адекватно отражают энергетические (электронодонорные и электроноакцепторные) свойства АУ[11], а для палладия являются наименьшими и наиболее характерными нанокластерами этого металла [12, 13]. Все расчеты модельных систем и их взаимодействия с H_2O_2 проводили полу эмпирическим методом $PM3_{tm}$ по программе Hyper Chem 7 [14, 15]. Выбор метода вычислений обусловлен тем, что метод $PM3_{tm}$, как и ab initio, адекватно описывает вклады межмолекулярных взаимодей-

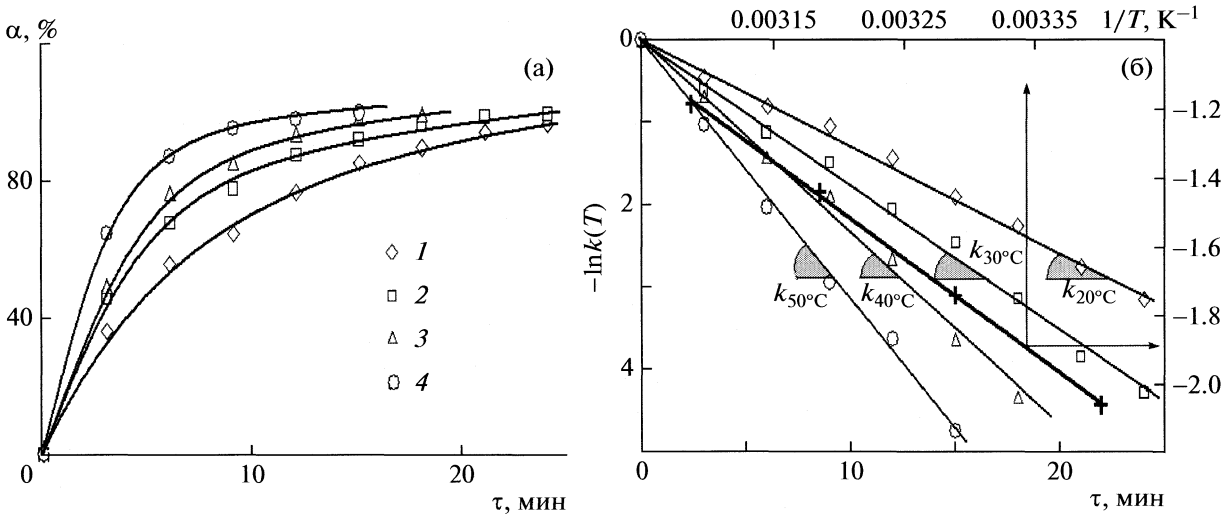


Рис. 2. Кинетические зависимости процесса разложения H_2O_2 на Pd/C-катализаторах (при 20 (*1*), 30 (*2*), 40 (*3*) и 50°C (*4*); α – степень разложения H_2O_2.

ствий в энергетику кластерообразования (гидрофобных, гидрофильных, донорно-акцепторных, молекула–поверхность). Действительно, вычисленные методом $PM3_{tm}$ межатомные расстояния Pd–Pd, например, в кластерах Pd_2, Pd_3 и Pd_4 (соответственно 2.52, 2.56 и 2.59 Å) находятся в хорошем согласии с таковыми (2.56, 2.66 и 2.68 Å), полученными методами ab initio [15–17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2а в качестве примера приведены кинетические кривые разложения H_2O_2 для образца СКН (II, рис. 1) с Pd на внешней поверхности угольной гранулы. Аналогичные зависимости были получены для всех исследуемых в работе образцов. Константы скорости процесса определяли из наклонов линейных участков зависимостей $\lg(V_0 - V_\tau) - \tau$ по методике [8]. Активационные параметры (предэкспоненциальный множитель A_0 и энергию активации E_a) вычисляли из температурных зависимостей $\ln k(T)$ по уравнению Аррениуса $k = A_0\exp(-E_a/RT)$. Соответствующие зависимости $\ln k(T)$ от времени для образца с нанесенным Pd (II, рис.1) приведены на рис. 2б. Восстановительные (электронодонорные) свойства исследуемых катализаторов определяли, согласно [18, 19], по разности между их стационарным потенциалом $E_{ст}$ в аэрированных растворах и потенциалом нулевого заряда ($E_{пнз}$): $\Delta E = E_{ст} - E_{пнз}$.

Полученные константы скорости (k), активационные характеристики (E_a, A_0), а также параметры, характеризующие восстановительные свойства (ΔE) и степени окисленности (СОЕ) исследуемых катализаторов, приведены в таблице. Анализ этих данных показывает, что наибольшей каталитической активностью (наибольшей величиной константы скорости разложения H_2O_2) обладают угольно-палладиевые катализаторы, металлический палладий в которых находится на внешней поверхности (II, рис.1) или в приповерхностном слое (III, рис.1) гранул АУ. При увеличении времени выдержки угольных гранул в растворе H_2PdCl_4, вследствие миграции Pd внутрь гранул АУ активность катализаторов последовательно уменьшается. При этом каталитическая активность образцов "желткового" типа (V, рис. 1) близка к активности слабоокисленных угольных гранул (СОЕ = 1.25–1.35 мг-экв/г) без Pd.

Следует отметить, что восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ и миграция восстановленного металла внутрь гранул АУ сопровождаются последовательным увеличением степени окисленности (СОЕ) поверхности таких углей (см. таблицу образцы 8–15). Увеличение степени окисленности поверхности гранул АУ без Pd также приводит к уменьшению их каталитической активности.

Как видно из таблицы, значения активационных параметров (E_a и A_0) реакции разложения пероксида водорода на катализаторах, как с Pd, так и без Pd при увеличении степени окисленности АУ и при миграции восстановленного металла внутрь гранул АУ уменьшаются. Следует отметить, что при уменьшении энергии активации E_a скорость процесса разложения H_2O_2 также уменьшается. Это не согласуется с наблюдаемым понижением барьера протекания каталитической реакции. В то же время величина A_0, характеризующая энтропийную (частотную, вероятностную) составляющую каталитического процесса, последовательно убывает с уменьшением k(30°C). Величина A_0 имеет максимальное значение для об-

Кинетические и активационные характеристики процесса разложения H_2O_2 на палладий-углеродных катализаторах (t – время выдержки в растворе)

Катализатор	t, мин	СОЕ, мг-экв/г	ΔE, мВ	E_a, кДж/моль	A_0, кДж/(моль K)	k, c^{-1} (30°C)
АУ без Pd		0.6	383	10.46	2.11	0.095
		0.9	342	8.36	0.276	0.090
		1.25	295	7.58	0.143	0.086
		1.35	265	6.91	0.060	0.061
		1.92	219	3.78	0.0022	0.027
		2.6	152	3.62	0.0014	0.019
		3.0	88	2.71	0.0006	0.018
АУ с Pd снаружи	30	0.7	87	11.68	12.47	0.176
	90	0.74		12.15	7.16	0.171
АУ с Pd в приповерхностном слое	180	0.8	51	11.84	4.77	0.098
	420	1.03		10.20	0.66	0.073
	540	1.15		9.53	0.34	0.049
АУ с Pd внутри	720	1.23	49	7.59	0.14	0.086
	1080	1.29		7.58	0.093	0.046
АУ с Pd (желтковая структура)	1440	1.35	15	7.30	0.078	0.058

разца с наибольшей каталитической активностью (наибольшим значением константы скорости). Это дает основание полагать, что определяющим фактором каталитического процесса является энтропийная составляющая.

Данный вывод подтверждается наблюдаемым изменением константы скорости разложения H_2O_2 при изменении электронодонорных свойств угольных гранул (ΔE). Действительно, образцы АУ с Pd на внешней поверхности гранул или в приповерхностном слое (II,III рис.1), обладающие значительно меньшей электронодонорной способностью по сравнению с образцами без Pd, имеют более высокую каталитическую активность (большее значение константы скорости реакции). Этот факт дает основание считать, что электронодонорные свойства палладий-углеродных катализаторов также не являются фактором, определяющим их каталитическую активность.

Необходимо подчеркнуть, что между величинами энергии активации процесса разложения пероксида E_a и значениями $\ln A_0$, характеризующими его энтропийный фактор, наблюдается линейная зависимость независимо от наличия или отсутствия Pd на угольных гранулах:

$$E_a = 0.041 \ln A_0 - 4.3175, \quad r = 0.9884, \quad n = 15. \qquad (3)$$

Это свидетельствует о проявлении в данных системах компенсационного эффекта, который дает основания полагать, что каталитический процесс разложения H_2O_2 на изучаемых катализаторах протекает через образование однотипных активированных переходных комплексов катализатор – пероксид водорода. На палладий-углеродных катализаторах могут формироваться как комплексы [Pd···H_2O_2], так и [АУ···H_2O_2].

При наличии Pd на внешней поверхности или в приповерхностном слое гранул АУ (II, III, рис. 1) (образцы 8–11, см. таблицу) в таких системах образуются, по-видимому, активированные переходные комплексы [Pd···H_2O_2]. В сформированных комплексах происходит перенос электронов с атомов палладия на молекулы H_2O_2, сопровождающийся разрывом связей O–O и последующим разложением пероксида водорода по радикально-цепному механизму, согласно [20]. Если Pd "спрятан" внутри пор АУ, а внешняя поверхность угля окислена, комплексообразование происходит только на неокисленных участках поверхности АУ, а именно, с π-электронной системой углеродной матрицы. Чем более окислен уголь, тем меньше площадь неокисленных участков и тем более затруднен процесс образования активированных переходных комплексов [АУ···H_2O_2]. Кроме того, в таких системах молекулы H_2O_2 могут образовывать водородные связи с поверхностными кислородсодержащими группами окисленных углей (хинонными, фенольными, карбоксильными, лактонными и др.), что также должно затруднять процесс каталитического разложения H_2O_2. Именно этими факторами обусловлено снижение каталитической активности АУ при увеличении степени окисленности их поверхности.

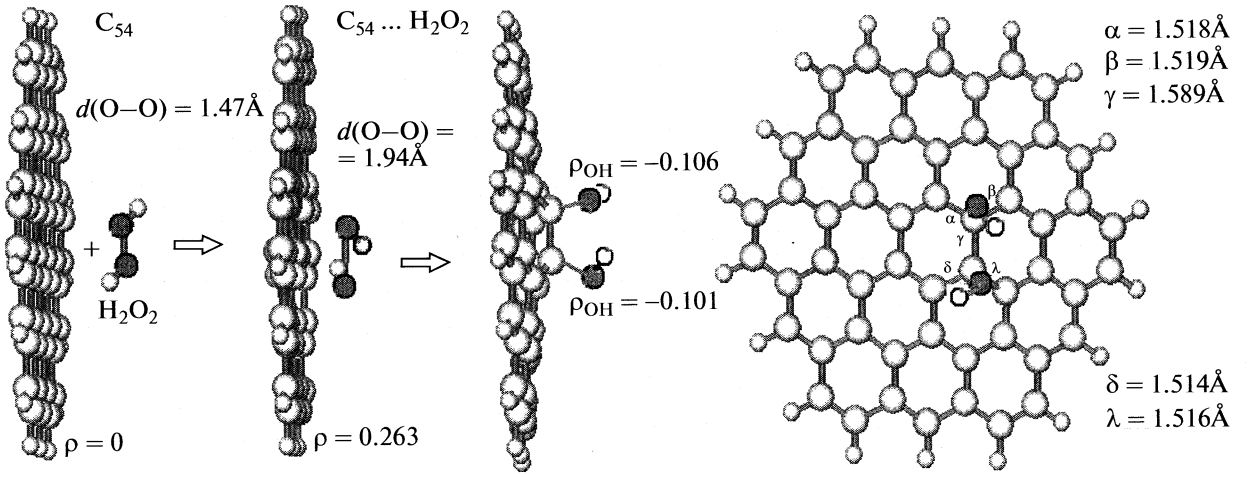


Рис. 3. Структура активированного переходного комплекса $C_{54}\cdots H_2O_2$.

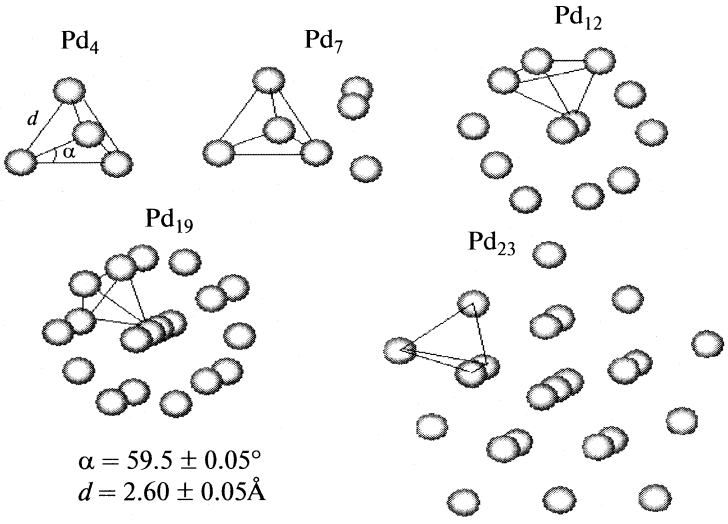


Рис. 4. Модели структур нанокластеров Pd_n (n = 4, 7, 12, 19, 23).

Результаты квантово-химического исследования механизмов взаимодействия H_2O_2 с нанокластерами углерода и палладия, являющимися основными структурными элементами АУ и восстановленного на его поверхности Pd, согласуются с экспериментальными данными. Проведенные расчеты взаимодействия, например, угольного кластера C_{54} с H_2O_2 показали, что при реакции разложения пероксида образуются переходные активированные комплексы $[C_{54}\cdots H_2O_2]$, в которых молекула H_2O_2 координируется с π-конъюгированной системой кластера (рис. 3). Разложение H_2O_2 осуществляется вследствие переноса электронной плотности с π-системы углеродного кластера на молекулу пероксида (переноса электрона на связь O–O). При этом частично разрушается π-система кластера (уменьшается область π-сопряжения), что приводит к появлению фрагментов с sp^3-гибридизацией химических связей углерода (соответствующие длины связей α, β, γ, δ, λ приведены на рис. 3). Конечным результатом такого взаимодействия является образование связей C–OH, т.е. происходит окисление углеродной матрицы. Последнее подтверждается наблюдаемым на опыте (см. таблицу) увеличением степени окисленности АУ при миграции Pd внутрь гранул, где восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на угле сопровождается его окислением.

Структуры моделируемых нанокластеров Pd_n с числом атомов n = 4, 7, 12, 19, 23 представлены на рис. 4. Анализ этих структур показывает, что в нанокластерах, где $n \geq 4$, элементарной единицей является тетраэдрический субкластер Pd_4 с характерными структурными параметрами (d и α). Зна-

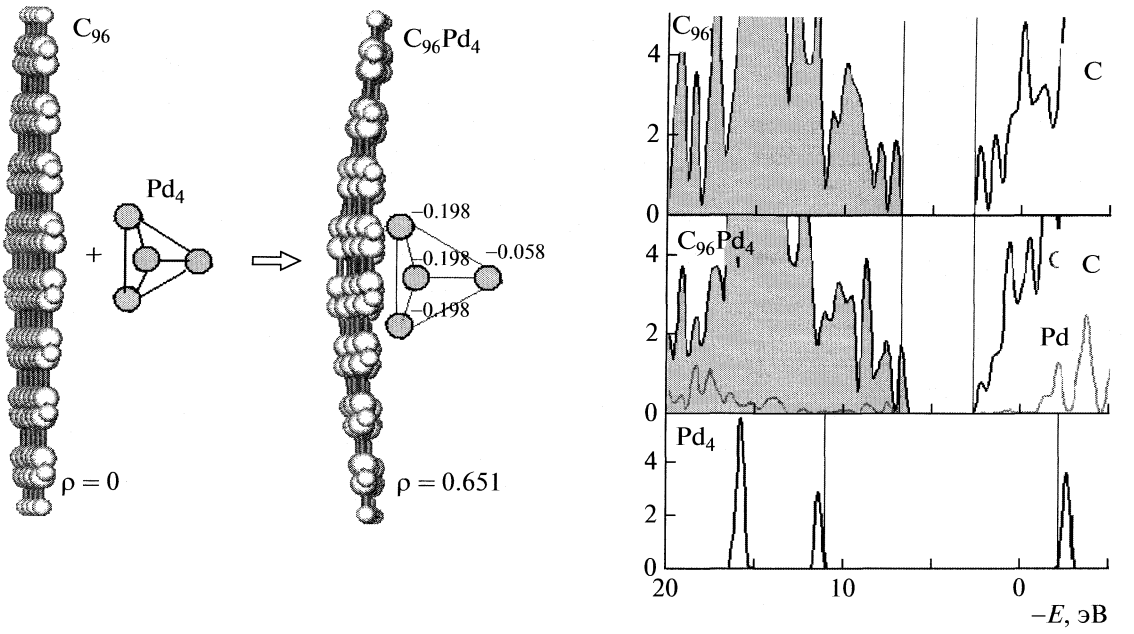


Рис. 5. Функции электронной плотности состояния кластера C_{96} и палладий-углеродного модельного кластера $C_{96}Pd_4$.

чения структурных параметров, вычисленные методом $PM3_{tm}$, по программе Hyper Chem 7, согласуются с полученными методами ab initio. Энергии граничных молекулярных орбиталей ($E_{ВЗМО}$, $E_{НВМО}$), которые характеризуют соответственно электронодонорные и электроноакцепторные а, следовательно, и каталитические свойства кластеров существенно зависят от их размеров. Так, для нанокластера Pd_4 величины $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$ равны соответственно −16.15 и +1.10 эВ, нанокластера Pd_{12} −15.57 и −3.75 эВ, нанокластера Pd_{23} −14.88 и −5.91 эВ.

Полученные структурные и энергетические характеристики дают основание полагать, что взаимодействие H_2O_2 с нанокластерами Pd будет определяться их размерами. Квантово-химическим расчетом установлено, что малые нанокластеры Pd_n (n = 4 и 12) образуют относительно прочные донорно-акцепторные комплексы $[Pd_n\cdots H_2O_2]$, где реакция разложения H_2O_2 затруднена. Напротив, кластер Pd_{23} формирует менее устойчивый комплекс с пероксидом водорода, в котором перенос электрона с палладия на связь O—O энергетически более выгоден, учитывая значения $E_{ВЗМО}$, и поэтому разложение H_2O_2 протекает более интенсивно. Доказательством этого служит значительное увеличение длины связи d(O—O) в молекуле H_2O_2 от 1.615 Å для комплекса $[Pd_4\cdots H_2O_2]$ до 3.084 Å для комплекса $[Pd_{23}\cdots H_2O_2]$. Результаты расчета подтверждаются экспериментальными данными [20, 21], согласно которым, каталитическая активность Pd при разложении H_2O_2 практически не возрастает при увеличении дисперсности фазы металла.

Представляет интерес исследование каталитической активности малых нанокластеров Pd, нанесенных на поверхность АУ. Такие системы моделировали кластером $C_{96}Pd_4$ и комплексом $[C_{96}Pd_4\cdots H_2O_2]$ (рис. 5а). Квантово-химический расчет выполнен полуэмпирическим методом $PM3_{tm}$ и методом теории функционала плотности (FDT). Расчет показал, что в модельном кластере $C_{96}Pd_4$ субкластер Pd_4 координируется одной гранью с π-системой C_{96}, при этом электронная плотность переносится с углеродной матрицы на кластер Pd_4, и происходит обобществление их электронных систем. Увеличение межатомных расстояний Pd—Pd в $C_{96}Pd_4$ до 3.62 ± 0.021 Å можно объяснить электростатическим взаимодействием отрицательно заряженных атомов палладия. Необходимо отметить, что в кластере $C_{96}Pd_4$ значительно увеличивается донорно-акцепторная способность субкластера Pd_4 ($E_{ВЗМО}$ изменяется от −15.8 до −7.2 эВ, $E_{НВМО}$ − от +0.8 до −2.2 эВ). Незначительно возрастает электронодонорная ($E_{ВЗМО}$ изменяется от −6.8 до −6.3 эВ) и практически не изменяется электроноакцепторная ($E_{НВМО}$) способность субкластера C_{96} (рис. 5б). Именно изменением донорно-акцепторных свойств нанокластеров Pd_4, нанесенных на поверхность АУ, объясняется высокая активность палладий-углеродных катализаторов с металлом на внешней поверхности или в приповерхностном слое гранул АУ (II, III, рис. 1). Полученный

результат дает основание полагать, что при нанесении на поверхность АУ наноразмерных частиц палладия образуется новое химическое соединение Pd/C с индивидуальными физико-химическими характеристиками.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что определяющим и лимитирующим фактором каталитического разложения пероксида водорода на палладий-углеродных катализаторах является энтропийный фактор, который характеризует процесс образования активированных переходных комплексов и последующее разложение H_2O_2. Активность катализаторов на основе активных углей с нанесенным на их внешней поверхности Pd определяется наличием фазы металла, активность же образцов с Pd внутри пор углей зависит от химии их поверхности, в частности, степени окисленности, металл при этом изолирован от катализируемого вещества вследствие разложения H_2O_2 на внешней поверхности гранул АУ.

Малые кластеры Pd_n ($n = 4, 12$) вне контакта с активным углем образуют прочные комплексы с H_2O_2, и разложение пероксида затруднено. Более эффективно этот процесс протекает на крупных кластерах Pd_n ($n \geq 23$) вследствие формирования менее устойчивых комплексов и переноса электрона с палладия на связь О–О с последующим разложением H_2O_2 по радикально-цепному механизму. С другой стороны, малые нанокластеры палладия, нанесенные на поверхность АУ, проявляют высокую каталитическую активность в исследуемом процессе вследствие увеличения донорно-акцепторной способности, обусловленного переносом электронной плотности с углеродной матрицы на кластеры металла и обобществлением их электронных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of Nanostructured Materials // Ed. by Peidong Yang. Berkley (USA): University of California, 2003. 386 p.
2. *Зажигалов В.А.* // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2002. № 2. С. 64.
3. *Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П. и др.*// Катализ и нефтехимия. 2003. № 11. С. 51.
4. *Tarasenko Yu.A., Kopyi S.A., Lapko V.F. et al.* // Electrochemistry (Japan). 2002. V. 70. № 5. P. 316.
5. *Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А., Лысенко А.А.*// Журн. физ. химии. 1993. Т.67. № 11. С. 2333.
6. *Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Горбань С.А. и др.*// Укр. хим. журн. 1989.Т.55. № 12. С. 1269.
7. *Глущак Т.С., Белинский В.Н., Картель Н.Т. и др.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. № 5. С. 35.
8. *Кублановский В.С., Обловатная С.Я.* // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66. № 1–2. С. 18.
9. *Николаев В. Г., Стрелко В. В.* Гемосорбция на активированных углях. Киев: Наук. думка, 1979. 288 с.
10. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.
11. *Стрелко В.В., Куць В.С.* // Теор. и эксперим. химия. 1999. Т. 35. № 6. С. 338.
12. *Heiz U., Abbet S., Hakkinen H. and Landman U.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 648. P. 911.
13. *Hou J.G., Bing Wang, Jinlong Yang et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 24. P. 2468.
14. *Dewar M.Y.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
15. *Efremenko I., Sheintuch M.* // Surf. Sci. 1998. V. 414. P. 146.
16. *Pogan J., Garcia G., Valdivia J.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 1521.
17. *Luo Ch., Zhou Ch., Wu J. et al.* // Intern. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. P. 1632.
18. *Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А.* // Укр. хим. журн. 2003. Т. 69. № 3–4. С. 49.
19. *Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А., Стрелко В.В.* // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 6. С. 36.
20. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода. М.: Изд-во. ин. лит., 1958. 578 с.
21. *Muresan L., Turdean G., Popescu L.C.*// Proc. Int. Conf. "Electrochemistry-2004". Thessaloniki (Greece). Sept. 19–24. 2004. P. 374.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1050–1054

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547:544.42

МОНООКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА БИОМИМЕТИКЕ per-FTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3

© 2010 г. У. В. Насирова, Л. М. Гасанова, Т. М. Нагиев

Национальная академия наук Азербайджана, Институт химических проблем им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку
E-mail: tnagiev@azeurotel.com; tnagiev@azeriland.com

Поступила в редакцию 06.05.2009 г.

Процесс газофазного монооксидирования этилена пероксидом водорода на биомиметическом гетерогенном катализаторе (per-FTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3) исследован в относительно мягких условиях. Показано, что биомиметическое окисление этилена пероксидом водорода когерентно-синхронизировано с реакцией разложения H_2O_2, и в зависимости от условий реакционной среды преимущественно образуется один из двух целевых продуктов – этиловый спирт или ацетальдегид. Изучены кинетические закономерности и вероятный механизм реакции превращения этилена.

В последние годы [1–5] значительное развитие получили исследования связанные, с синтезом и разработкой биомиметических катализаторов на основе железопорфириновых комплексов. Они моделируют работу ферментов, в частности цитохрома Р-450, по основным характеристикам (активность, селективность, мягкость условий, механизм работы активных центров и т.д.).

В отличие от известных [2–5] модельных гомогенных катализаторов цитохрома Р-450, гетерогенные железопорфириновые биомиметические катализаторы газофазного монооксидирования обладают многими технологическими преимуществами [1, 6, 7]. Так например, высокоэффективные процессы эпоксидирования и гидроксилирования проводились в газовой фазе. Это позволило исключить многие факторы, характерные для жидкофазного окисления, которые существенно влияют на активность катализатора (природа растворителя, pH реакционной среды и т.д. [8]). Кроме того, высокая селективность процессов в указанных работах обеспечивалась также применением пероксида водорода в качестве окислителя, который, как известно [9–11], по своим качествам отвечает требованиям концепции "зеленой химии" и носит название "зеленый окислитель". Из [12] следует, что большинство органических реакций с участием пероксида водорода протекает синхронно с реакцией разложения пероксида водорода в режиме когерентности – взаимного усиления и ослабления. Благодаря кислотно-основной природе носителя (Al_2O_3) механизм когерентно-синхронного монооксидирования этилена на биомиметическом катализаторе (perFTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3) рассматривается в рамках принятых для окислительно-восстановительных ферментативных реакций представлений [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию perFTPhPFe^{3+}OH (1.58 г) на активированный или нейтральный носитель Al_2O_3 (в виде частиц сферической формы, диаметром 1.5 мм с удельной поверхностью не менее 500 м^2/г) осуществляли из его раствора в диметилформамиде [13]. Нанесенный катализатор с содержанием активной массы на носителе 30.0 мг/г (или 3.0 мас. % per-FTPhPFe(III)) и в количестве 3 см^3 последовательно подвергали сушке и прокаливанию. Анализ продуктов реакции осуществляли на Хромато-масс-спектрометре фирмы Saturn 2100T Varian, а также на газо-жидкостном хроматографе с насадочной колонкой (длина 200 см, диаметр 0.3 см), заполненной адсорбентом "Porapack Q". Экспериментальное исследование биомиметического окисления этилена проводили в проточном кварцевом реакторе интегрального типа с объемом реакционной зоны 3.5 см^3 при атмосферном давлении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [7, 8] исследована каталитическая активность ряда синтезированных биомиметических катализаторов с железопорфириновыми активными центрами в реакциях эпоксидирования и гидроксилирования и показано, что перфторированный тетрафенилпорфирин железа на Al_2O_3 наряду с высокой активностью проявлял исключительную устойчивость к нагреву и действию окислителя и его интермедиатов. Как показано в [14], активность и уникальная устойчивость подобных биомиметиков в условиях газофазного окисления, как и в случае жидкофазного, во многом определяется реакционной способностью порфиринового кольца. Замещение атомов водорода фенильными радикалами в порфириновом коль-

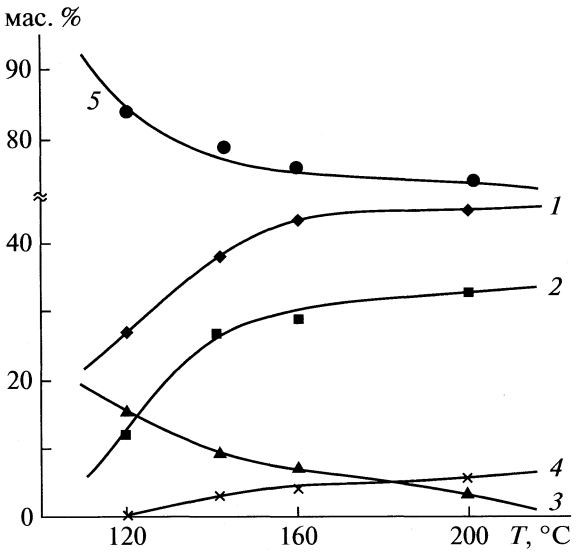


Рис. 1. Зависимости выходов продуктов реакции монооксидирования этилена от температуры при $c_{H_2O_2}$ = = 30%, $W_{C_2H_4}$ = 0.22 л/ч, $C_2H_4 : H_2O_2 = 1 : 1.2$: *1* – конверсия C_2H_4, *2* – выход CH_3CHO, *3* – выход C_2H_5OH, *4* – выход CO_2, *5* – выход O_2.

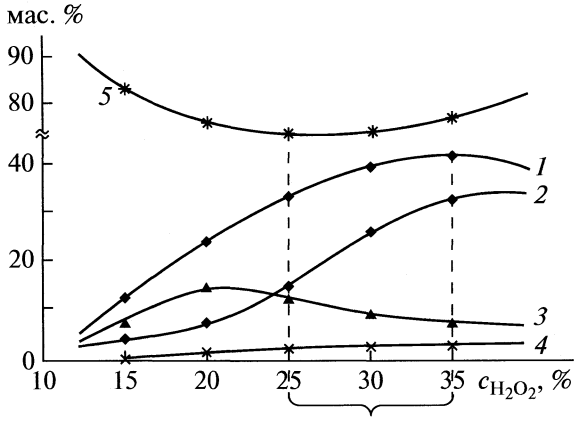


Рис. 2. Зависимости выходов продуктов реакции монооксидирования этилена от концентрации водного раствора пероксида водорода ($c_{H_2O_2}$) при 140°C, $W_{C_2H_4}$ = 0.22 л/ч, $W_{H_2O_2}$ = 1.72 мл/ч; *1*–*5* – см. рис. 1.

це, как известно, придает мостику между пирольными фрагментами устойчивость, а перфторирование тетрафенилпорфирина приводит его в абсолютно устойчивое состояние. Именно эти свойства биомиметика – per-FTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3 послужили веским основанием для того, чтобы исследовать его каталитическую активность в монооксидировании этилена в этиловый спирт и ацетальдегид, имеющих практическую значимость.

Установление стационарного режима газофазного окисления этилена с участием водного раствора пероксида водорода было возможно лишь при температуре свыше 115°C. Это связано с тем, что при температуре, мало отличающейся от точки кипения воды, невозможно достичь однородной газовой фазы, где затрудняется протекание реакции монооксидирования этилена в стационарном режиме. На рис. 1 показана температурная зависимость выходов продуктов когерентно-синхронных реакций окисления этилена и разложения пероксида водорода – C_2H_5OH, CH_3CHO и O_2. Из этой зависимости следует, что наибольший выход этилового спирта соответствует 120°C. Повышение температуры приводит к заметному снижению выхода этилового спирта в связи с превращением его в ацетальдегид. Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с приведенными в работе [7], где исследовано пероксидазное окисление этилового спирта в ацетальдегид. Следует заметить, что при низкой температуре выход молекулярного кислорода максимален, т.е. в системе в основном протекает каталазная реакция с выходом молекулярного кислорода. С повышением температуры выход O_2 уменьшается и после достижения определенной температуры стабилизируется. При этом каталазная реакция протекает с минимальной скоростью, и в то же время стабилизируется конверсия этилена в монооксидные соединения. Это свидетельствует о том, что при указанных температурах концентрация пероксида водорода не достаточна для дальнейшего углубления каталазной реакции и, следовательно, для монооксидирования этилена. Наибольший выход ацетальдегида ограничивается 35 мас. % и достигается при 200°C.

Данный вывод подтверждается результатами исследований процесса в зависимости от концентрации H_2O_2 в водном растворе (рис. 2). При концентрации H_2O_2 выше 25% наблюдается синхронное увеличение скорости реакции монооксидирования этилена с ростом скорости каталазной реакции. Зависимости выходов продуктов реакции монооксидирования от концентрации H_2O_2 показывают, что 20%-ная концентрация H_2O_2 оптимальна для образования этилового спирта (15 мас. %). Более высокие концентрации H_2O_2 способствуют дальнейшему окислению этилового спирта, приводящему к образованию ацетальдегида. Заметим, что в присутствии 35 мас. % H_2O_2 при 140°C наблюдается наибольший выход ацетальдегида – 35 мас. %. Из данных рис. 2 следует нетривиальная особенность реакции монооксидирования: с учетом кинетики протекания когерентно-синхронизированных реакций можно тонко регулировать ход реакций в ту или иную сторону. Так, например, с одной стороны, с увеличением температуры и одновременным умень-

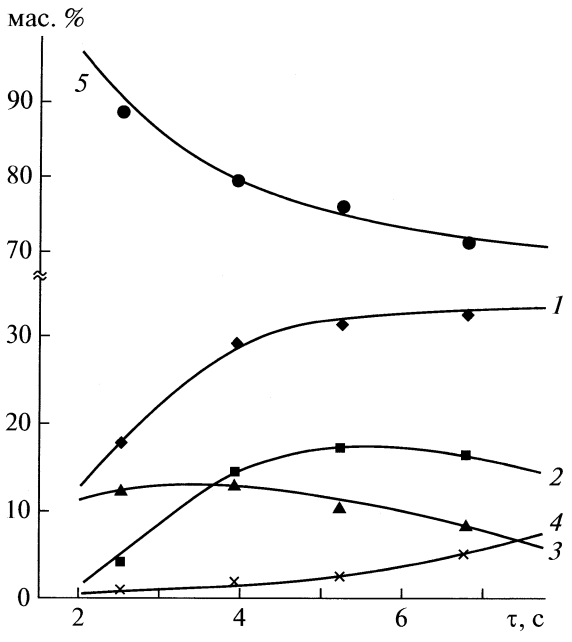


Рис. 3. Зависимости выходов продуктов реакции монооксидирования этилена от времени контакта (τ) при 140°C, $c_{H_2O_2} = 25\%$, $W_{C_2H_4} = 0.22$ л/ч, $W_{H_2O_2} = 1.72$ мл/ч; *1*–*5* – см. рис. 1.

шением концентрации H_2O_2 можно направить процесс в сторону селективного образования продуктов монооксидирования. С другой стороны, при более низких температурах и высоких концентрациях пероксида водорода также наблюдается селективное образование продуктов монооксидирования. Наблюдаемая кинетическая закономерность в протекании этих двух синхронных реакций является результатом их когерентности.

На кривых *1* и *5* рис. 3 показаны выходы монооксигеназных продуктов и молекулярного кислорода в зависимости от времени контакта τ: при малых временах контакта монооксигеназная активность невысока, а каталазная, напротив, преобладает. С увеличением τ выход молекулярного O_2 уменьшается, и соответственно увеличивается скорость превращения этилена в монооксидные соединения – C_2H_5OH и CH_3CHO.

В условиях экспериментов при отсутствии субстрата каталазная реакция протекает практически до конца – H_2O_2 полностью распадается на H_2O и O_2. Из кинетических данных, приведенных на рис. 1–3, следует общая характерная особенность: кинетические кривые *1* и *5* (каталазная и монооксигеназная реакции) когерентно синхронизированы. Так из данных рис. 1 и 3 видно, что наибольшему выходу O_2 соответствует наименьший выход монооксигеназного продукта и обе кривые (рис. 1 и 3) асимптотически приближаются с весьма незначительным сдвигом по фазе (Δ) [1].

Из рис. 2 видно, что по мере накопления продуктов вторичной реакции количество продуктов первичной реакции убывает, и обе кривые проходят через экстремальные точки: минимуму кинетической кривой *5* (каталазная реакция) будет соответствовать максимум монооксигеназной реакции (кинетическая кривая *1*). Когда монооксигеназная реакция (кривая *1*) в силу причин кинетического характера синхронизируется с первичной каталазной реакцией (кривая *5*) с некоторым запозданием, тогда возникает сдвиг по фазе (Δ), который продемонстрирован на рис. 2 пунктирной кривой. Максимум этой кривой несколько сдвинут вправо на величину сдвига по фазе Δ. Другими словами, сдвиг по фазе соответствует различию между минимумом кинетической кривой первичной реакции и максимумом вторичной реакции.

Таким образом, исследование монооксигеназной активности биоимитатора per-FTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3 позволило нам гибко управлять протеканием этой сложной реакции в сторону преимущественного образования как этилового спирта, так и ацетальдегида. При 120°C, 30% H_2O_2, мольном соотношении $C_2H_4 : H_2O_2 = 1 : 1.7$, скоростях подачи: C_2H_4 – 0.22 л/ч, H_2O_2 – 1.72 мл/ч получен наибольший выход этилового спирта – 15.4 мас. % (ацетальдегида – 12 мас. %) и, наоборот, при 200°C выход ацетальдегида 34.6 мас. % (этанола – 4.6 мас. %). Поскольку каждый из продуктов монооксигеназной реакции является целевым, селективность процесса в условиях максимального выхода этилового спирта и минимального выхода ацетальдегида составляла в расчете на монооксигеназные продукты практически 100 мас. %. Селективность в случае получения максимального выхода ацетальдегида несколько ниже (87 мас. %) вследствие образования в качестве побочного продукта CO_2.

Итак, из экспериментальных исследований видно, что при биомиметическом окислении этилена пероксидом водорода во всех случаях выход ацетальдегида превосходит выход этилового спирта. Так, из данных рис. 2 однозначно следует, что кинетика образования ацетальдегида из этилена носит последовательный характер: наблюдаемый максимум на кинетической кривой накопления в реакционной системе C_2H_5OH соответствует концентрации 20 мас. %, а кривая образования CH_3CHO имеет S-образный вид. Кинетические кривые рис. 3 также указывают на последовательный характер образования CH_3CHO, так как выход C_2H_5OH снижается, в то время как выход CH_3CHO увеличивается. Наблюдаемая кинетическая кривая выхода этилового спирта находится левее ее максимального значения, а кривая образования CH_3CHO соответствует S-образной. Кроме того, эти результаты хорошо согласуются с данными [7]: окисление C_2H_5OH пероксидом водорода в иден-

тичных условиях протекает с очень высокой скоростью, поэтому, вероятно, лимитирующей стадией указанной реакции является образование этилового спирта.

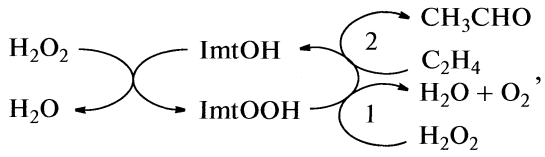
Таким образом, из экспериментальных данных следует, что две синхронно протекающие реакции – каталазная и монооксигеназная – взаимодействуют между собой, в результате чего в исследуемой каталитической системе наблюдается химическая интерференция – первичная реакция усиливает вторичную, которая в свою очередь замедляет протекание первичной реакции. Следовательно, синхронные реакции когерентны, и главное, выполняется условие (соотношение) когерентности:

$$f^0_{H_2O_2} = f^1_{1,H_2O_2} + f^1_{2,H_2O_2} = f^2_{1,H_2O_2} + f^2_{2,H_2O_2} = \\ = f^3_{1,H_2O_2} + f^3_{2,H_2O_2} = \ldots = \text{const}, \quad (1)$$

где $f^0_{H_2O_2}$ – исходное количество пероксида водорода (актора), f_{1,H_2O_2} и f_{2,H_2O_2} – количество актора (H_2O_2), затраченное на образование конечных продуктов в первичной (каталазной) и вторичной (монооксигеназной) реакциях соответственно; верхние индексы 1, 2, 3 и т.д. указывают на номера опытов, относящихся к концентрациям H_2O_2 в водном растворе, равным соответственно 15, 20, 25, 30, 35 мас. %.

Рассчитав экспериментальные значения f_{1,H_2O_2} (0.84, 0.78, 0.76, 0.73 мол. доли) и f_{2,H_2O_2} (0.16, 0.22, 0.24, 0.23 мол. доли) для опытов с различными концентрациями пероксида водорода, взятых из кривых *1* и *5* рис. 2, и подставив в уравнение (1) видим выполнимость соотношения когерентности: 0.84 + 0.16 = 0.78 + 0.22 = 0.76 + 0.24 = 0.77 + + 0.23 = 1.

Таким образом, реакционная система состоит из двух когерентно-синхронизированных реакций – каталазной и монооксигеназной [1, 9]. Согласно общепринятому механизму [1, 10] протекание этих реакций можно представить следующим образом:



где ImtOH – биоимитатор per-FTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3, ImtOOH – интермедиат; 1 – каталазная (первичная) реакция, 2 – монооксигеназная (вторичная). Обе изображенные реакции протекают через общий интермедиат – per-FTPhPFe^{3+}OOH/Al_2O_3, который является переносчиком индуцирующего действия первичной реакции на вторичную, т.е. процесс протекает в бифуркационном режиме. В основе указанного механизма действия двух сложных реакций лежит представление о том, что разложение пероксида водорода (первичная реакция) ускоряет вторичную реакцию монооксидирования олефина, и наоборот, вторичная реакция своим протеканием замедляет образование продуктов первичной реакции. Такое химическое взаимодействие реакций приводит к химической интерференции, реализованной в динамическом режиме (т.е. временном). Эффективностью реализации химической интерференции в данной реакционной системе является ее количественная характеристика, определяемая уравнением детерминанты [10]:

$$D = \nu(f_{A_1}/f_{Acc} + f_{A_2}/f_{Acc})^{-1}, \quad (2)$$

где f_{Acc} – количество израсходованного акцептора, ν – стехиометрический коэффициент актора [10].

Полученное из уравнения (2) экспериментальное значение детерминанты для оптимального режима окисления C_2H_4 (200°C, $c_{H_2O_2}$ = 30%, скорости подачи C_2H_4 – 0.22 л/ч, H_2O_2 – 1.72 мл/ч) D = 0.27, согласно шкале детерминаты химической интерференции, находится в области химического сопряжения [12], т.е. когда принимается во внимание только индуцирующее действие первичной реакции на вторичную.

Как было отмечено выше, полученный в первичной реакции активированный комплекс ImtOOH/Al_2O_3, взаимодействуя с этиленом, образует продукты реакции. Реакционный механизм монооксигенирования этилена в этиловый спирт и ацетальдегид изображен на рис. 4. Представленный механизм действия биомимика позволяет перейти к кинетическому моделированию окисления этилена пероксидом водорода с позиции кинетики ферментативного катализа.

Реакционная система C_2H_4 + H_2O_2 + биомимик, как показано выше, является двухсубстратной сложной системой, и реакция протекает через две стадии:

1) стадия образования мимико-субстратного комплекса

$$H_2O_2 + \text{ImtOH} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{ImtOOH},$$

2) стадия образования продукта реакции

$$\text{ImtOOH} + S \xrightarrow{k_2} P + \text{ImtOH}.$$

Стадия образования продукта реакции, как показано в [1], является медленной по сравнению с первой, и принимается за лимитирующую. Тогда, скорость общей реакции определяется скоростью вторичной реакции $V = k_2[S][\text{ImtOOH}]$, и эту реакцию можно рассматривать как реакцию первого порядка.

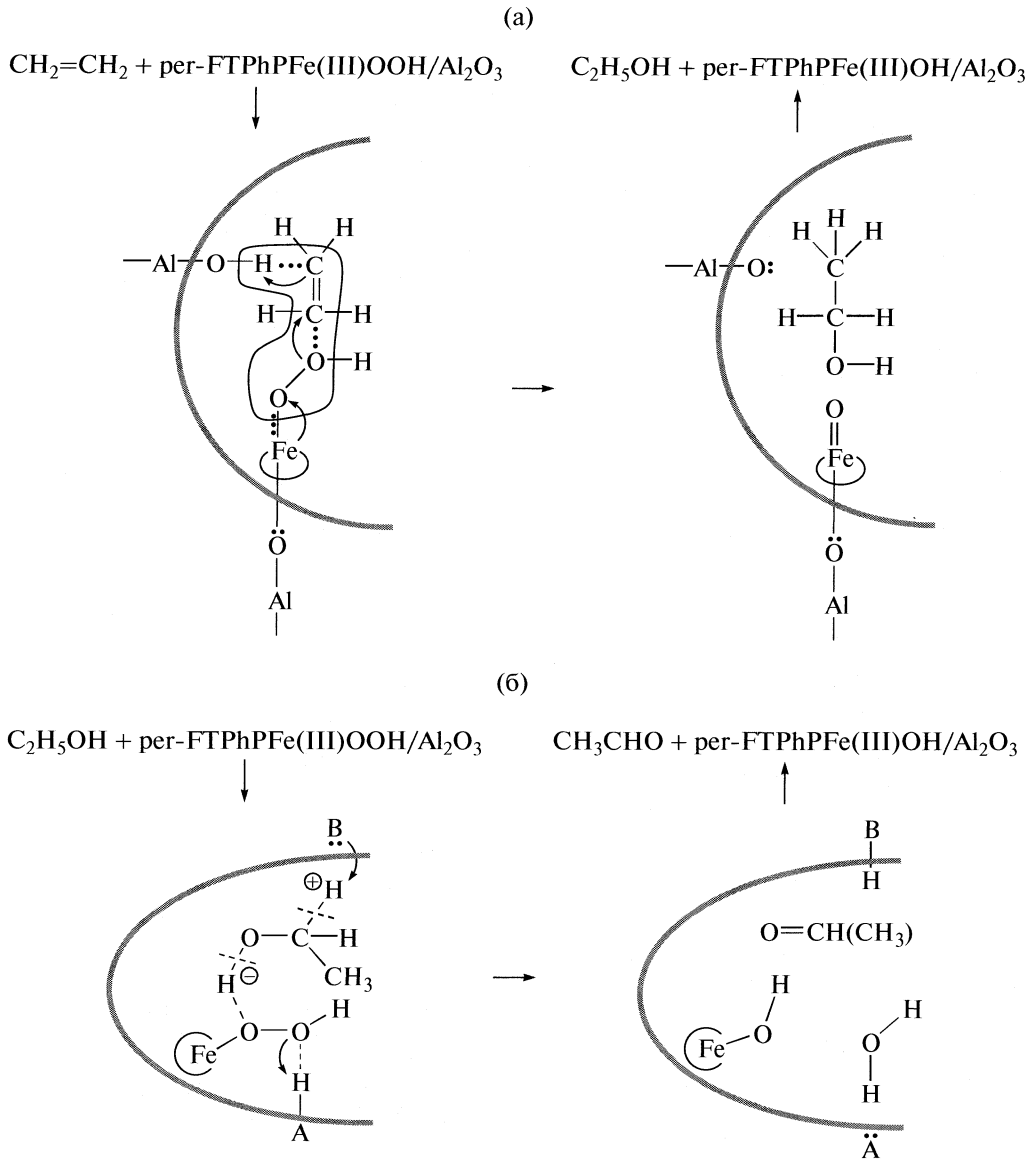


Рис. 4. Механизмы биомиметического окисления пероксидом водорода этилена в этиловый спирт (а) и этилового спирта в ацетальдегид (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagiev T.M.* // Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide. Amsterdam: Elsevier, 2007. 325 p.
2. *Stephenson N.A., Bell A.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 272. P. 108.
3. *Wanwoo Nam* // International Conference on Porphyrins and Phtalocyanines. Moscow, Russia, 2008. P. 150.
4. *Berezin D.B., Berezin B.D.* // Ibid. P. 55.
5. *Веселева М.Н., Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1970. Т. 11. № 1. С. 14.
6. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 967.
7. *Гасанова Л., Мустафаева Ч., Нагиева И. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 462.
8. *Аббасов А.А., Зульфугарова С.З., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М.* // Там же. 2002. Т. 76. № 10. С. 1758.
9. *Коллинз Т., Уолтер Ч.* // В мире науки. № 6. 2006. С. 47.
10. *Collins T.J.* // Toward Sustainable Chemistry. 2001. V. 291. № 5501. P. 48.
11. *Nagiev T.M., Gasanova L.M., Mustafaeva Ch.A. et al.* // 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry. Dresden, Germany, 2006. P. 259.
12. *Нагиев Т.М.* // Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 216 с.
13. *Нагиев Т.М., Зульфугарова С.З., Шихиев Ю.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. С. 587.
14. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2034.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1055–1058

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:546.571-386

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ Ag^+–18-КРАУН-6-ЭФИР В СМЕСЯХ АЦЕТОНИТРИЛ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПРИ 298.15 К

© 2010 г. И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, А. Н. Голиков

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt703@isuct.ru

Поступила в редакцию: 14.04.2009 г.

Потенциометрическим методом изучено влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей на устойчивость комплексов серебра (I) с 18-краун-6-эфиром. Установлено, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в смеси вызывает снижение устойчивости координационного соединения. На основе термодинамических характеристик сольватации реагентов показано, что определяющим фактором в смещении равновесия комплексообразования является сольватационный эффект иона Ag^+. Предложено уравнение, позволяющее по изменению сольватного состояния центрального иона прогнозировать устойчивость координационных соединений серебра (I) с краун-эфирами и лигандами пиридинового типа в бинарных смесях апротонных растворителей.

Установление взаимосвязи между термодинамическими характеристиками реакций комплексообразования и сольватации реагентов представляет интерес для создания научных основ подбора растворителя как средства управления жидкофазными процессами.

Обобщение термодинамических данных по комплексообразованию ионов *d*-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях позволило установить ряд важных закономерностей в изменении термодинамических функций реакций и сольватации реагентов [1–3 и др.]. В результате предложен набор уравнений [4], позволяющих по изменению сольватного состояния лиганда прогнозировать изменение устойчивости координационных соединений данных классов и тепловые эффекты реакций их образования при замене воды на органический растворитель. Дальнейшие исследования [5–7] показали принципиальную возможность использования установленных закономерностей для оценки влияния водно-органических растворителей на устойчивость комплексов серебра (I) с краун-эфирами и гетероциклическими лигандами. Вместе с тем, общее число публикаций по термодинамике образования коронатов металлов в смешанных растворителях невелико, а данные для бинарных смесей неводных растворителей ограничены единичными работами.

В настоящей работе изучено влияние состава ацетонитрил (AN)-диметилсульфоксидных (DMSO) растворителей (χ_{DMSO} = 0.0–1.0 мол. доли) на устойчивость коронатных комплексов серебра (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение констант устойчивости коронатов серебра (I) в смешанных неводных растворителях AN–DMSO осуществляли без солевого фона потенциометрическим методом с использованием электрохимической цепи:

Ag	AN–DMSO, $AgClO_4$, 18K6	||	AN–DMSO, $AgClO_4$	Ag,

состоящей из двух серебряных электродов, электрохимический потенциал, которых в неводных средах воспроизводился с точностью ±0.1 мВ. Серебряные электроды изготовлены покрытием платиновой сетки серебром путем электрохимического осаждения его из раствора $K[Ag(CN)_2]$. Работоспособность электродной системы проверялась при помощи калибровки растворами $AgClO_4$ в диапазоне концентраций 1.5×10^{-3}–7.8×10^{-2} моль/л в каждом составе смешанного растворителя. Выбор концентрационных условий проведения потенциометрических измерений и расчет констант устойчивости $[Ag18K6]^+$ по результатам эксперимента проводились на ЭВМ по программе PHMETR. Среднее из полученных значений констант устойчивости коронатa серебра (I) (при ионной силе раствора ~5.0×10^{-3}–1.0×10^{-2} моль/л, создаваемой перхлоратом серебра и комплексным ионом) принимали за стандартное значение этой величины. Максимальная погрешность $\lg K^\circ$ не превышала 0.08 лог. ед. и определялась как стандартное среднеквадратичное отклонение с учетом критерия Стьюдента при довери-

тельной вероятности 0.95 для серии опытов в каждом составе смешанного растворителя.

Краун-эфир 18-краун-6 (18К6) "х.ч." сушили при температуре ~20°С в вакууме в течение 7 суток. Перхлорат серебра синтезировали по методике [8]. Синтезированный $AgClO_4$ высушивали в вакууме при температуре 60–70°С в течение 10 дней. Раствор $K[Ag(CN)_2]$ приготовили в соответствии с [9]. Ацетонитрил "ос.ч." осушали с помощью P_2O_5 [10], затем подвергали двукратной фракционной перегонке. Перед повторной перегонкой к AN добавляли K_2CO_3 "х.ч." (реактив предварительно прокаливали в вакууме в течение 3-х суток при температуре ~120°С). Диметилсульфоксид "х.ч." очищали путем двукратной перегонки под вакуумом, а затем осушали с помощью молекулярных сит (диаметр пор 4 Å). После завершения осушки растворитель еще раз подвергали вакуумной перегонке. Содержание воды в растворителях определяли по методу Фишера. В конечных продуктах количество воды составляло (мас. %): для ацетонитрила – 0.006, для диметилсульфоксида – 0.002.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переход от ацетонитрила к диметилсульфоксиду вызывает постепенное снижение устойчивости образующегося координационного соединения (таблица).

Обсуждение полученных результатов проведено с позиции сольватационного подхода. Данный подход позволяет рассматривать влияние растворителя на реакцию комплексообразования через термодинамические функции сольватации или переноса реагентов ($\Delta_{tr}Y^\circ$). Перенос реакции из индивидуального растворителя (S_1) в бинарный ($S_1 + S_2$) можно представить схемой:

$$\begin{array}{ccccc} M(S_1) & + & L(S_1) & \overset{\Delta_r Y^\circ_{(S_1)}}{\Leftrightarrow} & ML(S_1) \\ \downarrow \Delta_{tr}Y^\circ(M) & & \downarrow \Delta_{tr}Y^\circ(L) & & \downarrow \Delta_{tr}Y^\circ(ML) \\ M(S_1+S_2) & + & L(S_1+S_2) & \overset{\Delta_r Y^\circ_{(S_1+S_2)}}{\Leftrightarrow} & ML(S_1+S_2) \end{array}$$

Константы устойчивости $[Ag18K6]^+$ в растворителях ацетонитрил–диметилсульфоксид при 298.15 K

χ_{DMSO}, мол. доли	$\lg K^\circ \pm 0.08$
0.0	0.99
0.2	0.92
0.4	0.81
0.6	0.70
0.8	0.53
1.0	0.43

где $\Delta_r Y^\circ_{(S_1)}$ и $\Delta_r Y^\circ_{(S_1+S_2)}$ – стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $T\Delta_r S^\circ$) реакции в растворителях S_1 и ($S_1 + S_2$); $\Delta_{tr}Y^\circ(M)$, $\Delta_{tr}Y^\circ(L)$, $\Delta_{tr}Y^\circ(ML)$ – изменения стандартных термодинамических характеристик реагентов при переносе из индивидуального растворителя S_1 в бинарный ($S_1 + S_2$).

Из данной схемы видно, что изменения энергий переноса Гиббса реагентов определяют изменение устойчивости комплекса при смене состава смешанного растворителя:

$$-RT\ln(K^\circ_{(S_1+S_2)}/K^\circ_{S_1}) = \Delta_{tr}G^\circ_r = \\ = \Delta_{tr}G^\circ(ML) - \Delta_{tr}G^\circ(M) - \Delta_{tr}G^\circ(L), \qquad (1)$$

где $\Delta_{tr}G^\circ_r$ – энергии Гиббса переноса реакции из индивидуального растворителя S_1 в бинарный ($S_1 + S_2$).

Аналогичные термодинамические соотношения используются при анализе энтальпийных и энтропийных характеристик процессов комплексообразования и сольватации реагентов в растворах в рамках сольватационно-термодинамического подхода. При использовании данного подхода в термодинамике реакций комплексообразования ионов металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов было предложено [1] сольватационно-термодинамический эффект растворителя представлять в виде суммы двух вкладов: сольватационного эффекта ионов [$\Delta_{tr}Y^\circ(ML) - \Delta_{tr}Y^\circ(M)$] и сольватационного эффекта лиганда [$\Delta_{tr}Y^\circ(L)$]. В результате установлен ряд закономерностей в изменении термодинамических характеристик реакций и сольватации реагентов [1–4], позволяющих по изменению сольватного состояния лиганда предсказать изменение устойчивости координационных соединений и энтальпии реакций их образования.

При таком подходе исходили из того, что в реакциях образования аминных и карбоксилатных комплексных соединений ионов *d*-металлов координационная сфера $[ML]^{z+}$ формируется ионом комплексообразователем. При образовании коронатов металлов краун-лиганд в значительной степени экранирует центральный ион от взаимодействия с растворителем, на основании чего можно полагать, что сольватное состояние комплексного иона в растворе, в основном, будет определяться сольватным состоянием лиганда. В этом случае сольватационно-термодинамический эффект растворителя (1) логичнее представлять в виде суммы других вкладов: различий в сольватации комплексного иона и лиганда [$(\Delta_{tr}Y^\circ(ML) - \Delta_{tr}Y^\circ(L)$] и сольватационного эффекта металла [$\Delta_{tr}Y^\circ(M)$].

На рис. 1 показано влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидного растворителя на термодинамику реакции образования $[Ag18K6]^+$. С ростом содержания DMSO наблюдается стабилизация иона Ag^+ в растворе, за счет образования

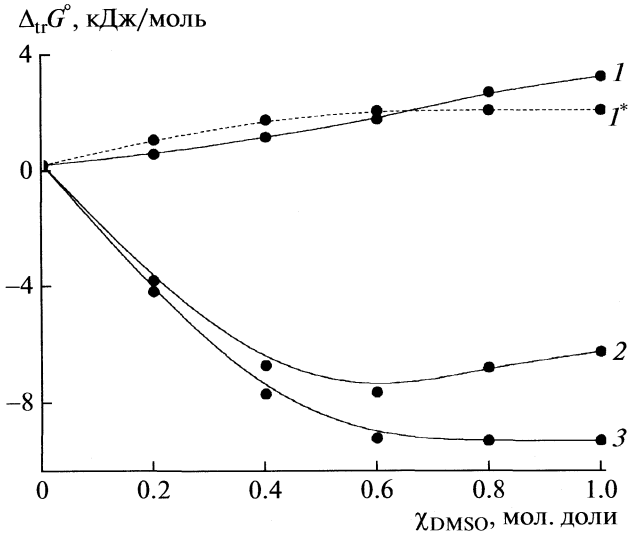


Рис. 1. Влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей на изменения энергий Гиббса реакции образования комплекса Ag^+ с 18K6: *1* – $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r\,эксп}$; *1** – $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r\,расч}$ и сольватации реагентов: *2* – $[\Delta_{tr}G^{\circ}([Ag18K6]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}(18K6)]$; *3* – $\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+)$ [15].

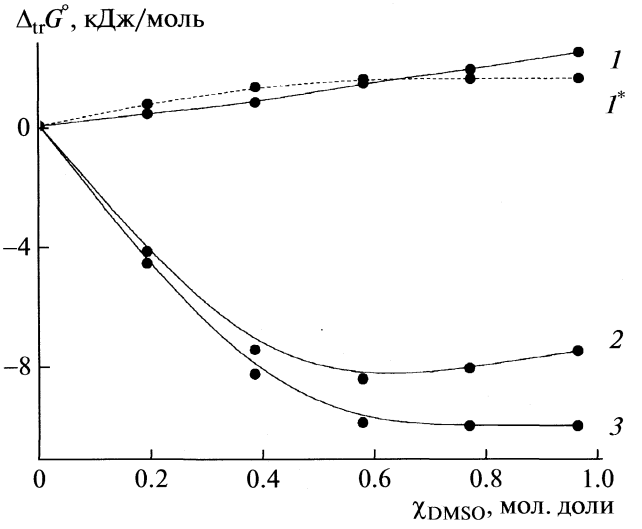


Рис. 2. Влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей на изменения энергий Гиббса реакций образования монокомплексов Ag^+ с пиридином: *1* – $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r\,эксп}$; *1** – $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r\,расч}$ и сольватации реагентов: *2* – $[\Delta_{tr}G^{\circ}([Agpy]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}(py)]$; *3* – $\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+)$) [15].

прочных сольватокомплексов серебра (I) с диметилсульфоксидом [11–14]. Различия в сольватации коронатного комплекса серебра (I) и краун-эфира в значительной степени нивелируют сольватационный эффект центрального иона, но не превышают изменения в $\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+)$. Причем, значения $[(\Delta_{tr}G^{\circ}(ML) - \Delta_{tr}G^{\circ}(L)]$ по абсолютной величине увеличиваются пропорционально изменению сольватного состояния иона Ag^+ и составляют от него определенную часть:

$$(\Delta_{tr}G^{\circ}([Ag18K6]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}(18K6)) = \\ = f(\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+)) = k\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+), \quad (2)$$

где k – коэффициент различий (согласно проведенному расчету $k = 0.8 \pm 0.1$).

С учетом (2) сольватотермодинамический эффект растворителя (1) становится функцией двух переменных: коэффициента различий и изменения энергии переноса Гиббса центрального иона:

$$\Delta_{tr}G^{\circ}_{r} = k\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+) = \\ = (k-1)\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+). \quad (3)$$

На основе соотношения (3) рассчитаны изменения энергий Гиббса реакций комплексообразования Ag^+ с 18-краун-6 при смене состава растворителя (AN ⟶ DMSO). Аналогично рассчитаны величины $\Delta_{tr}G^{\circ}$ реакций образования монокомплексов серебра (I) с пиридином (py) и пиперидином (ppd) в ацетонитрил-диметилсульфоксидных смесях (расчет выполнен с привлечением литературных данных [15]). Как видно из рис. 1–3 результаты расчета $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r}$ в пределах погрешности согласуются с экспериментальными данными. Это указывает на возможность по изменению сольватного

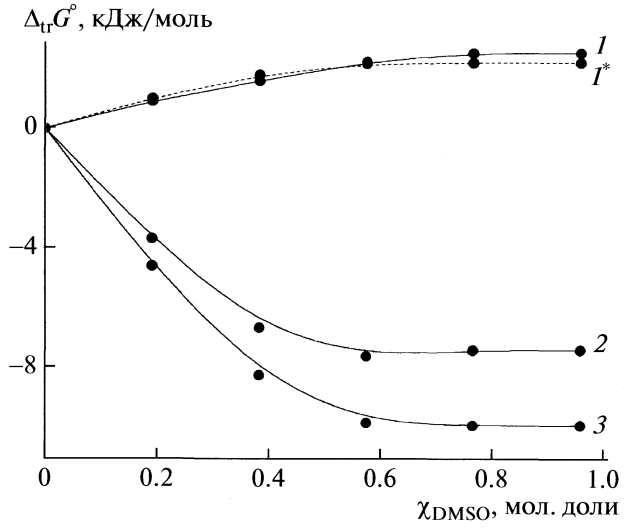


Рис. 3. Влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей на изменения энергий Гиббса реакций образования монокомплексов Ag^+ с пиперидином: *1* – $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r\,эксп}$; *1** – $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r\,расч}$ и сольватации реагентов: *2* – $[\Delta_{tr}G^{\circ}[Agppd]^+ - \Delta_{tr}G^{\circ}(ppd)]$; *3* – $\Delta_{tr}G^{\circ}(Ag^+)$ [15].

состояния центрального иона прогнозировать устойчивость координационных соединений серебра (I) с краун-эфирами и лигандами пиридинового типа в бинарных смесях апротонных растворителей.

Работа выполнена при поддержке программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)" по проекту 2.1.1/5594.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шорманов В.А., Шарнин В.А.* Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998. С. 172.
2. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1421.
3. *Шарнин В.А.* // Там же. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 1452.
4. *Шарнин В.А.* // Координац. химия. 1996. Т. 22. Вып. 5. С. 418.
5. *Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Гжейдзяк А., Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 87.
6. *Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Гжейдзяк А.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. Вып. 3. С. 222.
7. *Усачева Т.Р., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // Журн общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 754.
8. *Ignaczak M., Grzejdziak A.* // Monatsh. Chem. 1984. V. 115. P. 943.
9. *Brown A.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 646.
10. *Coetzee J.F.* // Anal. Chem. 1962. V. 34. № 9. P. 1139.
11. *Guinan L., Hobt K.L., Mittermaier F. et al.* // Z. Naturforsch. 1984. B. 39a. S. 83.
12. *Кукушкин Ю.Н.* // Соросовский обр. журн. 1997. № 9. С. 53.
13. *Яцимирский К.Б.* Успехи химии координационных соединений. К.: Наукова думка, 1975. С. 249.
14. *Libus W., Mecik M., Strzelcki H.* // J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 10. P. 723.
15. *Кузьмина И.А., Шорманов В.А.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 4. С. 71.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1059–1062

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ–*н*-ДЕКАН В ОБЛАСТИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ *н*-ДЕКАНА

© 2010 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gaa@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2009 г.

Измерены кинематическая вязкость и плотность системы метанол–*н*-декан при различных температурах в области малых концентраций *н*-декана (в диапазоне смешиваемости). По теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации проведены расчеты динамической вязкости этой системы при 298.15 K, результаты которых подтвердили присутствие аномалии в исследованной системе (положительные значения $\Delta\ln\eta$).

Изучение вязкости систем алкан-1-ол + *н*-алкан представляет несомненный интерес для физической химии растворов неэлектролитов. С одной стороны, благодаря хорошей изученности их термодинамических свойств [1], эти системы чрезвычайно удобны как модельные объекты для проверки различных теорий вязкого течения, что позволяет иметь совокупный набор параметров для расчета вязкости [2, 3]. С другой стороны, некоторые бинарные системы алкан-1-ол + *н*-алкан проявляют особенности, которые не могут быть объяснены в рамках традиционных представлений. Как правило, в системах типа ассоциированный компонент – инертный растворитель (алкан-1-ол + + *н*-алкан) наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности величин логарифмов вязкости ($\Delta\ln\eta$), что обычно связывают с разрушением ассоциатов алкан-1-ола при добавлении *н*-алкана.

Однако в работах [4, 5] обнаружен необычный эффект увеличения вязкости при добавлении *н*-гептана в метанол в области малых концентраций *н*-гептана (положительные величины $\Delta\ln\eta$). Результаты молекулярно-динамического моделирования системы метанол + *н*-гептан показали, что аномальное поведение вязкости в области малых концентраций *н*-алкана объясняется структурированием метанола во второй сольватной сфере *н*-гептана. Указанный эффект был обнаружен нами и для систем метанола с *н*-октаном [6] и *н*-нонаном [7]. Однако в работе [5] в системах метанола с *н*-пентаном и *н*-гексаном подобных аномалий обнаружено не было (отрицательные величины $\Delta\ln\eta$). Следовательно, аномальное поведение вязкости определяется не только структурой самого метанола, как было показано в [8], но и величиной углеводородного радикала *н*-алкана.

Цель настоящей работы – установить, будет ли проявляться аномалия для смесей метанола с *н*-деканом, а также подтвердить или опровергнуть ее присутствие с помощью теории свободного объема [9, 10]. Предпочтительность этой теории перед активационной теорией Эйринга [11, 12] для описания вязкости жидких алкан-1-олов, *н*-алканов и их смесей показана нами в работах [3, 13]. Для проведения корректных расчетов в рамках теории свободного объема и сравнения с экспериментом необходимы прецизионные данные по вязкости и плотности системы метанол–*н*-декан. В настоящей работе приводятся результаты измерений кинематической вязкости (293.15–313.15 K) и плотности (298.15 K) системы метанол–*н*-декан в области малых концентраций *н*-алкана (в диапазоне смешиваемости).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение плотности (ρ) системы метанол–*н*-декан проводили на вибрационном плотномере, описанном в работе [14]. Его конструкция позволяет работать с малыми объемами растворов (~2 мл) и обеспечивает точность полученных данных ~2×10^{-6} г/см^3. Рабочие растворы готовили гравиметрически на весах ВЛР-200 с точностью 2×10^{-5} г. Точность термостатирования при измерении плотности растворов составляла ±0.002 K.

Кинематическую вязкость (ν) указанной системы в интервале температур 293.15–313.15 K и в области малых концентраций *н*-декана измеряли на вискозиметре Уббелоде с фотоэлектронной фиксацией времени истечения жидкости [4]. Точность поддержания температуры составляла 0.01 K. Относительная погрешность измерений – 0.05%.

Очистку растворителей производили по обычным методикам [15, 16]. Остаточное содержание воды, определяемое амперометрическим титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02%.

Сравнение измеренных значений ρ и ν чистых компонентов с приводимыми в литературе [5,

Таблица 1. Экспериментальные (I) и литературные (II) данные по кинематической вязкости (ν), плотности (ρ) компонентов при различных температурах

Компонент	T, K	I	II	T, K	I	II
	$\nu \times 10^6$, м^2 с$^{-1}$			ρ, кг м$^{-3}$		
Метанол	293.15	0.7448	0.7417 [28]			
	298.15	0.6963	0.7031 [5], 0.6992 [22]			786.60 [19], 786.65 [20]
	303.15	0.6523	0.6525 [23], 0.6523 [25]	298.15	786.49	786.57 [21], 786.50 [5]
	313.15	0.5837	0.5830 [23], 0.5853 [26]			
н-Декан	293.15	1.230	1.258 [27]			
	298.15	1.146	1.162 [23]	298.15	726.60	726.27 [17], 726.27 [18]
	303.15	1.071	1.088 [23]			
	313.15	0.9520				

Таблица 2. Кинематическая вязкость (ν), отклонения от адитивности величин логарифмов кинематической вязкости (Δlnν) системы метанол (A) – *н*-декан (B) при различных температурах

x_A	$\nu \times 10^6$, м^2 с$^{-1}$				$(\Delta\ln\nu) \times 10^2$			
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K
0.000	1.230	1.146	1.071	0.9520	–	–	–	–
0.986	0.7833	0.7322	0.6857	0.6120	2.51	2.62	2.60	2.50
0.992	0.7735	0.7227	0.6767	0.6045	1.62	1.52	1.63	1.51
1.000	0.7448	0.6963	0.6523	0.5837	–	–	–	–

Таблица 3. Свойства и параметры компонентов при 298.15 K

Компонент	K [16]	V^*	V_{A1} [16]
		см^3/моль	
Метанол	986	32.14	37.57
н-Декан	0.0	155.8	–

17–28], дано в табл. 1. Значения плотности (ρ, кг м$^{-3}$) системы метанол (A)–*н*-декан (B) при 298.15 K приведены ниже (x_A – мол. доли метанола):

x_A	0.000	0.986	0.992	1.000
ρ	726.60	784.35	785.71	786.49

Результаты измерений кинематической вязкости смесей метанола с *н*-деканом представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании приведенных данных были рассчитаны отклонения от аддитивной величины логарифма кинематической вязкости (Δlnν) по соотношению

$$\Delta\ln\nu = \ln\nu - x_A\ln\nu_A - x_B\ln\nu_B, \quad (1)$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов систем. Здесь и в дальнейшем индекс A относится к метанолу, а индекс B – к *н*-декану. Как следует из табл. 2, величины Δlnν для исследованной системы при всех температурах положительны. Таким образом, система метанол–*н*-декан указанные выше аномалии проявляет. Аналогичный эффект наблюдался, как было отмечено ранее, в смесях метанола с *н*-гептаном [4, 5], *н*-октаном [6] и *н*-нонаном [7].

Одним из способов описания вязкости жидкостей, не использующим подгоночных параметров, является теория свободного объема. Она связывает динамическую вязкость (η) с приведенным объемом ($\tilde{V}$) [9, 10]:

$$\eta = A'\exp\left(\frac{1}{\tilde{V}-1}\right), \quad (2)$$

$$\tilde{V} = V/V^*, \quad (3)$$

где V – молярный объем, V^* – объем, занимаемый молекулами жидкости (занятый объем). Предэкспоненциальный множитель A' в теории свободного объема [9, 10] пропорционален

$M^{1/2}/V^{*2/3}$ ($M = M_A x_A + M_B x_B$ – молярная масса раствора). Поэтому для смеси получаем

$$\Delta\ln\eta = \Delta\ln\left(\frac{M^{1/2}}{V^{*2/3}}\right) + \Delta\left(\frac{1}{\tilde{V}-1}\right). \quad (4)$$

В работе [2] для расчета вязкости нами была использована модель Хайнтца [29, 30], включающая молекулярную ассоциацию в теорию свободного объема. Занятый объем V_A^* для ассоциированного компонента становится в этом случае функцией температуры и состава смеси. Для занятого объема бинарного раствора с учетом приведенного выше:

$$V^* = (V_{A_1}^* + \Delta V^* K\varphi_{A_1})x_A + V_B^* x_B, \quad (5)$$

где $V_{A_1}^*$ – молярный объем, относящийся к гипотетической жидкости, состоящей из мономеров; V_B^* – занятый объем *н*-алкана; $\Delta V^* = -5.6$ см^3/моль – изменение объема в реакции ассоциации [29, 30]; K – константа ассоциации алкан-1-ола в модели непрерывной ассоциации Кретчмера–Вибе [30]. Согласно этой модели [30], молекулы алкан-1-олов образуют цепочки ассоциатов любой длины (n–∞): $A_n + A_1 \rightleftharpoons A_{n+1}$, причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению: $K_n = [(n + 1/n)K]$; φ_{A_1} – объемная доля мономеров алкан-1-ола в смеси, определяемая по соотношению:

$$\varphi_{A_1} = (2K\varphi_A + 1 - (4K\varphi_A + 1)^{1/2})/2K^2\varphi_A. \quad (6)$$

Свойства и параметры чистых компонентов, необходимые для расчетов, приведены в табл. 3. По рассчитанному значению V^* растворов метанола с *н*-деканом (формула (5)) вычисляли приведенный объем растворов $\tilde{V} = V/V^*$ (формула (3)), а затем и $\Delta\ln\eta$ (формула (4)).

Таким образом, были проведены измерения плотности (298.15 K) и кинематической вязкости (293.15–313.15 K) бинарной системы метанол–*н*-декан в области малых концентраций *н*-алкана (в диапазоне смешиваемости). Проведены также расчеты динамической вязкости η и $\Delta\ln\eta$ этой системы при 298.15 K в рамках теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации. Проведенные расчеты показали хорошее соответствие экспериментальных ($\eta_{эксп} = \rho\nu$, $(\Delta\ln\eta)_{эксп} = \ln\eta - x_A\ln\eta_A - x_B\ln\eta_B$) и расчетных данных и подтвердили присутствие аномалии (положительные значения $\Delta\ln\eta$) в данной системе (табл. 4). Вопрос о том, почему указанные аномалии наблюдаются только для смесей метанола с высшими *н*-алканами (*н*-гептан–*н*-декан) и отсутствуют для смесей с низшими (*н*-пентан, *н*-гексан) требует отдельного рассмотрения, к которому мы предполагаем вернуться в дальнейшем.

Таблица 4. Экспериментальные $(\Delta\ln\eta)_{эксп}$ и расчетные $(\Delta\ln\eta)_{расч}$ отклонения от адитивности величин логарифмов динамической вязкости системы метанол (A) – *н*-декан (B), а также экспериментальная ($\eta_{эксп}$) и расчетная ($\eta_{расч}$) вязкость этой системы при 298.15 K

x_A	$(\Delta\ln\eta)_{эксп} \times 10^2$	$(\Delta\ln\eta)_{расч} \times 10^2$	$\eta_{эксп} \times 10^3$, н с/м^2	$\eta_{расч} \times 10^3$, н с/м^2
0.986	4.17	4.45	0.5743	0.5759
0.992	3.29	3.46	0.5678	0.5688

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00040-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Measurement, Evaluation and Prediction of Phase Equilibria. Studies in Molern Thermolinamics. 6 / Ed. by H.V. Kehiaian, H. Renon. Amsterdam: Elsevier, 1986.
2. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 247.
3. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1022.
4. *Лукьянчикова И.А.* Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов на основе спиртов, углеводородов и их галогензамещенных по данным вискозиметрии и ЯМР-спектроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1995. 193 с.
5. *Orge B., Iglesias M., Rodriquez A. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 133. P. 213.
6. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1588.
7. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Елисеева О.В., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1885.
8. *Ивлев Д.В., Киселев М.Г.* // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 74.
9. *Doolittle A.K., Doolittle D.B.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 901.
10. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. N 5. P. 1164.
11. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
12. *Ewell R.H., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. № 9. P. 726.
13. *Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 287.
14. *Королев В.В.* // Там же. 1989. Т. 64. № 6. С. 1701.
15. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
16. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 543 с.

17. *Barbosa E.F.G., Sousa S.M.C., Soledade M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 556.

18. *Barbosa E.F.G., Lamperia M.S.* // Can. J. Chem. 1986. V. 64. P. 387.

19. *Hamilton D., Stokes R.H.* // J. Solution Chem. 1972. V. 1. P. 213.

20. *French R.N., Criss C.M.* // Ibid. 1981. V. 10. P. 231.

21. *Murakami S., Ogawa H.* // Ibid. 1987. V. 16. P. 315.

22. *Sastry N.V., Valand M.K.* // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. № 2. P. 152.

23. *Гранжан В.А., Кирилова О.Г.* // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 1. С. 239.

24. *Aminabhavi T.M., Patil V.B., Aralaguppi M.I., Phayde H.T.S.* // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 3. P. 521.

25. *Nikam P.S., Jagdale B.S., Sawant A.B., Hasan M.* // Ibid. 2000. V. 45. № 4. P. 559.

26. *Nikam P.S., Shirsat L.N., Hasan M.* // Ibid. 1998. V. 43. № 5. P. 732.

27. *Wu J., Nhaesi A.H., Asfour A-F.A.* // Ibid. 1999. V. 44. № 5. P. 990.

28. *Tsierkezos N.G., Molinou I.E.* // Ibid. 1999. V. 44. № 5. P. 990.

29. *Heintz A.* // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 2. S. 172.

30. *Funke H., Wetzel M., Heintz A.* // Pure & Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1429.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1063–1068

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.7; 532.12:532.133

О ЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2010 г. С. Одинаев, Д. М. Акдодов, Н. Ш. Шарифов, Х. Мирзоаминов

Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан
Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан
E-mail: sharofat2002@mail.ru, nurali1978@mail.ru, mxm1969@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2009 г.

С помощью полученных ранее аналитических выражений выполнены численные расчеты динамических коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости, а также соответствующих им модулей объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости, при определенном выборе модели структуры раствора в приближении осмотической теории растворов. Потенциальная энергия взаимодействия между ионами $\Phi_{ab}(r)$ принята в виде суммы потенциала Леннард-Джонса и обобщенного потенциала Дебая с учетом конфигурации и размеров ионов. В этом приближении для водного раствора NaCl проведен численный расчет вязкоупругих свойств в широком интервале изменения термодинамических параметров и диапазонов частот. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Изучению вязкоупругих свойств жидкостей и их растворов посвящено достаточное количество теоретических и экспериментальных работ. Особенно актуально исследование изменения транспортных свойств, в частности, вязкости, обусловленного вкладами состава раствора, гидратацией, зарядом и формой ионов, приводящим к перестройке структуры раствора, при наличии внешнего воздействия. Представляет большой интерес также изучение природы внутренних релаксационных процессов, протекающих в растворах, и их вкладов в транспортные, упругие и акустические свойства. Так как релаксационные процессы вызывают изменения давления, противодействующие изменению объема, то модуль объемной упругости жидкости оказывается зависимым от скорости деформации [1]. При очень быстрых деформациях в жидкостях обнаруживаются упругие свойства такого же рода, как и в упругом твердом теле, при этом жидкости – неньютоновские и подчиняются они обобщенному закону Гука, а уравнения реологии этих жидкостей являются уравнениями Кельвина или Фогта [2–4]. Кроме того, при высоких частотах в жидкостях и растворах наряду с модулем высокочастотной объемной упругости появляются модули высокочастотной сдвиговой (тангенциальной) и термической упругости. В этом случае наряду с продольным звуком в них распространяется сдвиговый (поперечный) акустический звук и высокочастотные тепловые волны [5, 6].

Следует отметить, что знание зависимостей модулей упругости и коэффициентов вязкостей от плотности, концентрации и температуры в широком диапазоне частот позволяет получить более точные реологические уравнения состояния жидкостей и их растворов, а по заданным реологическим свойствам предсказать область их применения. В связи с этим представляет большой интерес проведение численных расчетов на основе аналитических выражений, полученных в [7], для динамических коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости, а также модулей объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости и сопоставление полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными. Однако "чистых" экспериментов по измерению динамических коэффициентов вязкости и модулей упругости в литературе нет, за исключением результатов, полученных методом молекулярной динамики для простых жидкостей [8–10].

Ранее [11], ограничиваясь сферически-симметричным случаем и наипростейшей полуфеноменологической моделью раствора, которая описывается на основе осмотической теории растворов, мы провели численный расчет для водного раствора NaCl в широком интервале изменения плотности, концентрации, температуры и частоты. При этом потенциал межчастичного взаимодействия $\Phi_{ab}(r)$ выбирался в виде потенциала твердых сфер и кулоновского притяжения. Следует отметить, что при проведении численных расчетов параметров $\eta_v(\omega)$, $\eta_s(\omega)$, $K(\omega)$, $\mu(\omega)$ были учтены только вклады части потенциала отталкивания. К сожалению, нам не удалось провести расчеты вкладов, обусловленных притяжением между частицами раствора, так как интегралы расходились. Видимо, это обстоятельство обусловлено тем, что в потенциалах межионного вза-

имодействия следует учесть влияние электростатического экранирования между ионами. Это и является целью настоящей работы.

Выбор статистической модели раствора

Полученные нами в [7] аналитические выражения для коэффициентов вязкостей и модулей упругости растворов электролитов определяются через потенциальную энергию взаимодействия между структурными единицами раствора $\Phi_{ab}(r, \Omega)$ и равновесной радиальной функцией распределения $g_{ab}(r, \Omega)$. Здесь r-безразмерное межчастичное расстояние, $\Omega = (\vartheta, \alpha)$ – полярные углы, описывающие ориентацию диполя относительно оси, соединяющей центры масс взаимодействующих частиц. Следовательно, для исследования количественных характеристик вязкоупругих свойств растворов и проведения численных расчетов, потребуется знание явного вида функций $\Phi_{ab}(r, \Omega)$ и $g_{ab}(r, \Omega)$, которые соответствуют определенному выбору модели раствора.

Современная количественная теория растворов электролитов разделяет взаимодействия между их структурными единицами на две основные группы разной природы. В одной группе преобладают электростатическое притяжение или отталкивание между ионов, т.е. кулоновские силы. В другой группе явлений рассматривается взаимодействие между ионами и молекулами растворителя, т.е. сольватация (гидратация). Количественная теория, отражающая свойства растворов, должна учитывать все типы структурных единиц и их взаимодействия. Следовательно, в ионно-молекулярных системах, к которым относятся растворы электролитов, дальнодействующий кулоновский характер взаимодействия, наряду с ван-дер-ваальсовыми силами, приводит к интенсивным межчастичным корреляциям. Вследствие этого система приобретает особые коллективные свойства. Они проявляются прежде всего в экранировании межчастичных взаимодействий. Дипольное экранирование определяет диэлектрические свойства молекулярной подсистемы (растворителя), а ионное – приводит к экспоненциальному убыванию электростатических сил.

Согласно [12], в радиально-симметричном случае потенциальная энергия парного взаимодействия между структурными единицами раствора имеет вид:

$$\Phi_{ab}(r) = \sum \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum \Phi_{s}(r_{ij}) + \sum \Phi_{ss}(r_{ij}), \quad (1)$$

где $\Phi_{ij}(r_{ij})$ – межионные, $\Phi_{is}(r_{ij})$ – ионно-молекулярные и $\Phi_{ss}(r_{ij})$ – межмолекулярные потенциалы взаимодействия. Определение $\Phi_{ab}(r)$ в виде (1), является очень трудной задачей, и только в некоторых приближениях это возможно на основе кванто-механических расчетов.

При решении практических задач используют модельные потенциалы, т.е. задают функциональную форму $\Phi_{ab}(r)$ с использованием ряда параметров, которые находятся путем обработки экспериментальных данных. К таким простым модельным потенциалам относятся потенциалы упругих шаров, Леннард-Джонса, Кеезома, Штокмайера и другие, подробный анализ которых приведен в [12]. Для проведения численных расчетов так же, как и в приближении, рассмотренном в [11], ограничимся сферически-симметричным случаем и выберем полуфеноменологическую модель раствора, которая, согласно [12], описывается в приближении осмотической теории растворов. При этом растворитель предполагается сплошной (бесструктурной) средой, и в нем имеет место тепловое движение ионной подсистемы. Вклад растворителя в коэффициенты переноса учитывается коэффициентом диэлектрической проницаемости ε и коэффициентами трения β_a и β_b ионов сорта a и b.

В отличие от формулы (2) работы [11], где потенциальная энергия межчастичного взаимодействия предполагалась в виде потенциала твердых сфер и кулоновского притяжения, в данной работе $\Phi_{ab}(r)$ согласно [13–15], принимаем в виде суммы потенциальной энергии Леннард-Джонса и обобщенного потенциала Дебая с учетом конфигурации размеров ионов, которая имеет вид:

$$\Phi_{ab}(r) = 4\varepsilon_{ab}(r^{-12} - r^{-6}) + \frac{R_{ab}}{r}\exp(-\overset{*}{\chi} r), \quad (2)$$

где $\varepsilon_{ab} = (\varepsilon_{aa}\varepsilon_{bb})^{1/2}$, $d_{ab} = (d_a + d_b)/2$ – параметры потенциала Леннарда-Джонса, которые приведены в [14], $r = r_{ab}/d_{ab}$ – приведенное межчастичное расстояние, $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$ – взаимное расстояние между ионами,

$$R_{ab} = \frac{f z_a z_b e^2}{kT\varepsilon d_{ab}} \frac{\exp \overset{*}{\chi}}{1 + \overset{*}{\chi}};$$

$f = 1/4\pi\varepsilon_0 = 9 \times 10^9$ м/Ф; ε_0 – электрическая постоянная, ε – коэффициент диэлектрической проницаемости растворителя, e – элементарный заряд, d_{aa}, d_{bb} и z_a, z_b – диаметры и валентность ионов сортов a и b; $\overset{*}{\chi} = d_{ab}\chi_a$ – приведенный обратный дебаевский радиус экранировки, в котором χ_a для 1–1-валентных ионов в зависимости от концентрации c_a и температуры T, согласно [15], определяется как $\chi_a = (1.4 \times 10^{-12})^{-1}(\varepsilon T/c_a)^{-1/2}$. Следуя [12], радиальную функцию распределения ионной подсистемы запишем следующим образом:

$$g_{ab}(r) = y(r, \overset{*}{\rho})\exp[-\Phi_{ab}(r)/kT], \quad (3)$$

где $\Phi_{ab}(r)$ – потенциал взаимодействия базисной системы в виде (2), k – постоянная Больцмана, T – температура, $y(r, \overset{*}{\rho})$ – бинарная функция распределения двух полостей.

Следует отметить, что для функции $y(r, \overset{*}{\rho})$ в [12] имеется аналитическое решение уравнения Перкуса–Йевика для твердых сфер на расстоянии $1 < r < 5$. Однако в силу сложности аналитических выражений для динамических коэффициентов вязкостей и модулей упругости, полученных в [7], в первом приближении мы ограничимся контактным значением $y(r, \overset{*}{\rho}) = y(\overset{*}{\rho})$ на расстоянии $r = 1$ ($r_{ab} = d_{ab}$), полученным Карнаханом–Старлингом в виде

$$y(\overset{*}{\rho}) = (2 - \overset{*}{\rho})/2(1 - \overset{*}{\rho})^3, \qquad (4)$$

где $\overset{*}{\rho} = (\pi/6)nd_{ab}^3 = (\pi/6)\rho d_{ab}^3 N_0/M$ – приведенная плотность, ρ – плотность раствора, N_0 – число Авогадро, M – молярная масса. Полуфеноменологическая модель в виде (2)–(4) позволяет провести численный расчет динамических коэффициентов вязкости и модулей упругости растворов электролитов в широком интервале изменения термодинамических параметров состояния и частот.

Расчет частотной зависимости коэффициентов вязкостей и модулей упругости растворов электролитов

В качестве исходных воспользуемся аналитическими выражениями для динамических коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости, а также модулей объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости, полученными в [7]:

$$\begin{Bmatrix}\eta_v(\omega)\\ K_r(\omega)\end{Bmatrix} = \sum_{a,b}\frac{2\pi}{3}n_a n_b d_{ab}^3 \int_0^\infty dr r^2 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \times \times \int_0^r \begin{Bmatrix}G_1(r, r_1, \omega)\\ \omega G_2(r, r_1, \omega)\end{Bmatrix} \overset{*}{\varphi}_{ab}(r_1) r_1 dr_1, \qquad (5)$$

$$\begin{Bmatrix}\eta_s(\omega)\\ \mu(\omega)\end{Bmatrix} = \sum_a \begin{Bmatrix}\tau_a\\ (\omega\tau_a)^2\end{Bmatrix} \frac{n_a kT}{1 + (\omega\tau_a)^2} + \sum_{a,b}\frac{2\pi}{15} n_a n_b d_{ab}^3 \times \times \int_0^\infty dr r^2 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \int_0^r \begin{Bmatrix}G_1(r, r_1, \omega)\\ \omega G_2(r, r_1, \omega)\end{Bmatrix} \frac{\partial g_{ab}^0(r_1)}{\partial r_1} r_1^2 dr_1, \qquad (6)$$

где

$$\begin{Bmatrix}G_1(r, r_1, \omega)\\ G_2(r, r_1, \omega)\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}+\\ -\end{Bmatrix} \frac{\tau_1}{\alpha_{ab}} \left(\frac{\tau_{ab}}{\tau_1}\right) \times \times [(\sin\varphi_1 \mp \cos\varphi_1)e^{-\varphi_1} - (\sin\varphi_2 \mp \cos\varphi_2)e^{-\varphi_2}], \qquad (7)$$

$$\overset{*}{\varphi}_{ab}(r_1) = 2g_{ab}^0(r_1)\left\{1 + \frac{r_1}{6}\frac{\partial \ln g_{ab}^0(r_1)}{\partial r_1} - \frac{1}{2}\left[\rho\left(\frac{\partial \ln g_{ab}^0}{\partial \rho}\right)_T + \gamma T\left(\frac{\partial \ln g_{ab}^0}{\partial T}\right)_\rho\right]\right), \qquad (8)$$

$$\varphi_{1,2} = \varphi_{1,2}^{ab}(r, r_1, \omega) = \frac{\alpha_{ab}}{2}(r \mp r_1), \qquad (9)$$

$K_r(\omega) = K(\omega) - K_s$ – релаксационный объемный модуль упругости; $\alpha_{ab} = (2\overset{*}{\omega}\tau_{ab}/\tau_1)^{1/2}$; $\overset{*}{\omega}_1 = \omega\tau_1$ – безразмерная частота; ω – частота внешнего процесса; K_s – модуль адиабатической объемной упругости, $\tau_a = m_a/\beta_a$ – время трансляционной релаксации частиц сорта a; τ_{ab} – феноменологическое характеристическое время структурной релаксации;

$$\tau_{ab} = \frac{d_{ab}^2}{kT}\frac{\beta_a\beta_b}{\beta_a + \beta_b};$$

m_a, m_b, β_a и β_b – массы и коэффициенты трения ионов сортов a и b, соответственно; $n = \rho N_0 c_a/M_a$, $c_a = m_a/m$ – концентрация, M_a – молярная масса частиц сорта a.

Раскрывая суммы в выражениях (5) и (6), с учетом (7)–(9), используя потенциальную энергию взаимодействия и радиальную функцию распределения, согласно (2)–(4), после несложных математических преобразований для коэффициентов вязкостей $\eta_v(\omega)$, $\eta_s(\omega)$ и модулей упругости $K(\omega)$, $\mu(\omega)$ получим следующие выражения:

$$\begin{Bmatrix}\eta_v(\omega)\\ K_r(\omega)\end{Bmatrix} = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\rho N_0 c_1}{M_1}\right)^2 kTd_{11}^3 \times \times \left[\begin{Bmatrix}H_{11}\\ D_{11}\end{Bmatrix} + 2\left(\frac{c - c_1\frac{M_1}{M_2}}{c_1}\right)\left(\frac{d_{12}}{d_{11}}\right)^3 \begin{Bmatrix}H_{12}\\ D_{12}\end{Bmatrix} + \left(\frac{c - c_1\frac{M_1}{M_2}}{c_1}\right)^2 \left(\frac{d_{22}}{d_{11}}\right)^3 \begin{Bmatrix}H_{22}\\ D_{22}\end{Bmatrix}\right], \qquad (10)$$

$$\eta_s(\omega) = \eta_s^\kappa(\omega) + \eta_s^n(\omega); \quad \mu(\omega) = \mu_\kappa(\omega) + \mu_p(\omega), \qquad (11)$$

$$\begin{Bmatrix}\eta_s^\kappa(\omega)\\ \mu_\kappa(\omega)\end{Bmatrix} = \frac{\rho N_0 kTc_1/M_1}{1 + \overset{*}{\omega}_1^2}\begin{Bmatrix}\tau_1\\ \overset{*}{\omega}_1\end{Bmatrix} \times \times \left[1 + \frac{c - c_1\frac{M_1}{M_2}\frac{\tau_2}{\tau_1}(1 + \overset{*}{\omega}_1^2)}{c_1[1 + \overset{*}{\omega}_1^2(\tau_2/\tau_1)^2]}\begin{Bmatrix}\tau_2/\tau_1\\ 1/\overset{*}{\omega}\end{Bmatrix}\right], \qquad (12)$$

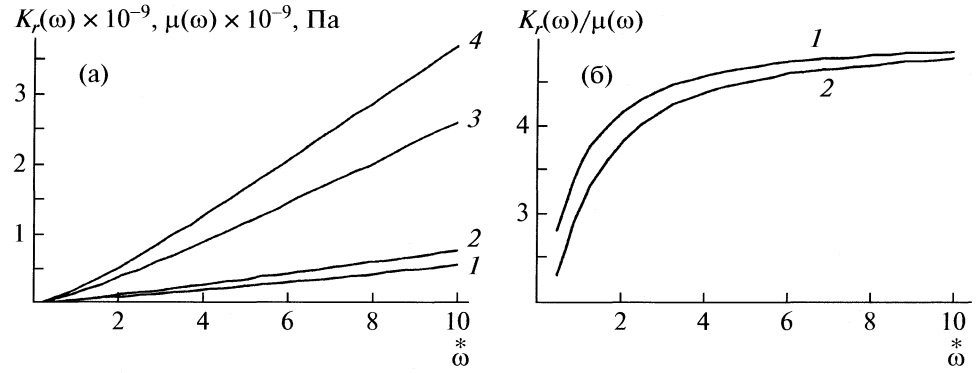


Рис. 1. Зависимости релаксационных модулей: *1*, *2* – сдвиговой $\mu(\omega)$ и *3*, *4* – объемной $K_r(\omega)$ упругости от приведенной частоты $\overset{*}{\omega}$ при $c = 22.6\%$ (а) и $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ (б); $T = 90$ (*1*, *3*) и 20°C (*2*, *4*).

$$\begin{Bmatrix} \eta_s^n(\omega) \\ \mu_p(\omega) \end{Bmatrix} = \frac{2\pi}{15}\left(\frac{\rho N_0 c_1}{M_1}\right)^2 kTd_{11}^3 \times$$

$$\times \left[\begin{Bmatrix} B_{11} \\ A_{11} \end{Bmatrix} + 2\left(\frac{c - c_1\frac{M_1}{M_2}}{c_1}\right)\left(\frac{d_{12}}{d_{11}}\right)^3 \begin{Bmatrix} B_{12} \\ A_{12} \end{Bmatrix} + \right. \quad (13)$$

$$\left. + \left(\frac{c - c_1\frac{M_1}{M_2}}{c_1}\right)^2\left(\frac{d_{22}}{d_{11}}\right)^3 \begin{Bmatrix} B_{22} \\ A_{22} \end{Bmatrix} \right],$$

где

$$\begin{Bmatrix} H_{ab} \\ D_{ab} \end{Bmatrix} = -\int_0^\infty \overset{*}{D}_{ab} dr \int_0^r \begin{Bmatrix} G_1^{ab}(r, r_1, \omega) \\ \omega G_2^{ab}(r, r_1, \omega) \end{Bmatrix} \times \quad (14)$$

$$\times \overset{*}{\psi}_{ab}(r_1) g_{ab}(r_1) dr_1,$$

$$\begin{Bmatrix} B_{ab} \\ A_{ab} \end{Bmatrix} = -\int_0^\infty dr \overset{*}{D}_{ab} \int_0^r \begin{Bmatrix} G_1^{ab}(r, r_1, \omega) \\ \omega G_2^{ab}(r, r_1, \omega) \end{Bmatrix} \times \quad (15)$$

$$\times \overset{*}{D}_{ab}(r_1) g_{ab}(r_1) dr_1,$$

где

$$\overset{*}{D}_{ab}(r) = 6\overset{*}{L}_{ab}(2r^{-6} - 1)r^{-5} +$$

$$+ (1 + \overset{*}{\chi} r)\overset{*}{R}_{ab} \exp(-\overset{*}{\chi} r),$$

$$\overset{*}{\psi}_{ab}(r_1) = 2r\left[1 + \frac{1}{6r_1}\overset{*}{D}_{ab}(r_1) + \gamma\overset{*}{\Phi}_{ab}(r_1) - y_2(\overset{*}{\rho})\right],$$

$$\overset{*}{\Phi}_{ab}(r) = \overset{*}{L}_{ab}(r^{-12} - r^{-6}) + \overset{*}{R}_{ab}\exp(-\overset{*}{\chi} r)/r,$$

$$y_2(\overset{*}{\rho}) = \overset{*}{\rho}(5 - \overset{*}{\rho})/(1 - \overset{*}{\rho})(2 - \overset{*}{\rho}),$$

$$\overset{*}{L}_{ab}(r) = 4\varepsilon_{ab}/\varepsilon kT,$$

$$\overset{*}{R}_{ab} = \frac{fz_a z_b e^2}{kT\varepsilon d_{ab}} \frac{\exp\overset{*}{\chi}}{1 + \overset{*}{\chi}},$$

$\gamma = C_p/C_V = K_s/K_T$ – показатель адиабаты, который определяется из экспериментальных данных. Следует отметить, что хотя здесь выражения (10)–(13) по виду совпадают с выражениями (11)–(14) из работы [11], однако многие подынтегральные функции существенно отличаются и интегрирование проводится в интервале $0 < r < \infty$.

На основе выражений (10)–(15) с учетом (2) и (3) выполнен численный расчет для водного раствора NaCl в широком интервале изменения термодинамических параметров и диапазона приведенной частоты. В отличие от расчетов, проведенных в [11], в данной работе принимается эффективная потенциальная энергия как сумма потенциала Леннард-Джонса и обобщенного потенциала Дебая с учетом размеров ионов и электростатической экранировки. При расчетах использовались экспериментальные значения плотности раствора ρ, соответствующие концентрации c (5.53–22.6%) и температуре t (15–90°C), приведенные в [16]. Так же как и в работе [11], учет концентрационной зависимости адиабатического модуля объемной упругости K_s определялся на основе экспериментальных данных [17] для скорости звука (C) и коэффициента адиабатической сжимаемости (β_s) водного раствора NaCl (согласно рис. 308 на стр. 267 из [17]).

Следует отметить, что выбор потенциала в виде (2) позволяет провести расчет вкладов, обусловленных притяжением ионов, и обеспечивает сходимость интегралов в потенциальных частях коэффициентов вязкости $\eta_s(\omega)$, $\eta_v(\omega)$ и модулей упругости $\mu(\omega)$, $K(\omega)$ водного раствора NaCl.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости релаксационных модулей объемной $K_r(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости, а также динамических коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости от приведенной частоты $\overset{*}{\omega} = \omega\tau_1$ (где $\tau_1 = m/\beta \sim 10^{-12}$ с) при фиксированной концентрации $c = 22.6\%$ и двух

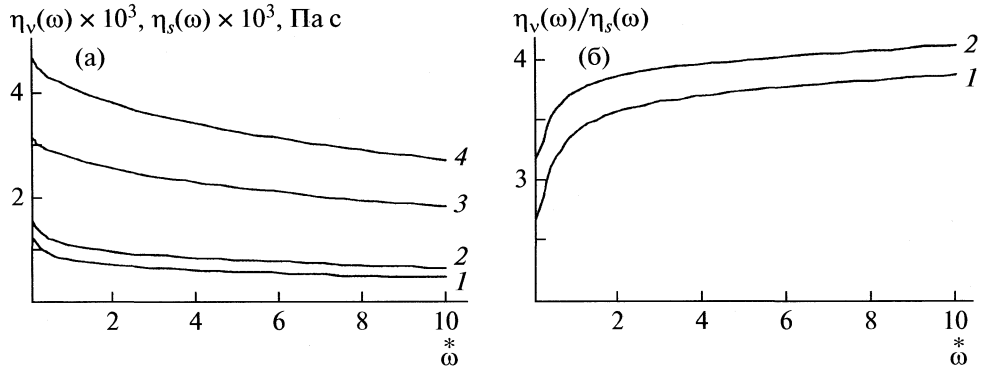


Рис. 2. Зависимости коэффициентов: *1*, *2* – сдвиговой $\eta_s(\omega)$ и *3*, *4* – объемной $\eta_v(\omega)$ вязкости от приведенной частоты $\overset{*}{\omega}$ при $c = 22.6\%$ (а) и $\eta_v(\omega)/\eta_s(\omega)$ (б); $T = 90$ (*1*, *3*) и 20°C (*2*, *4*).

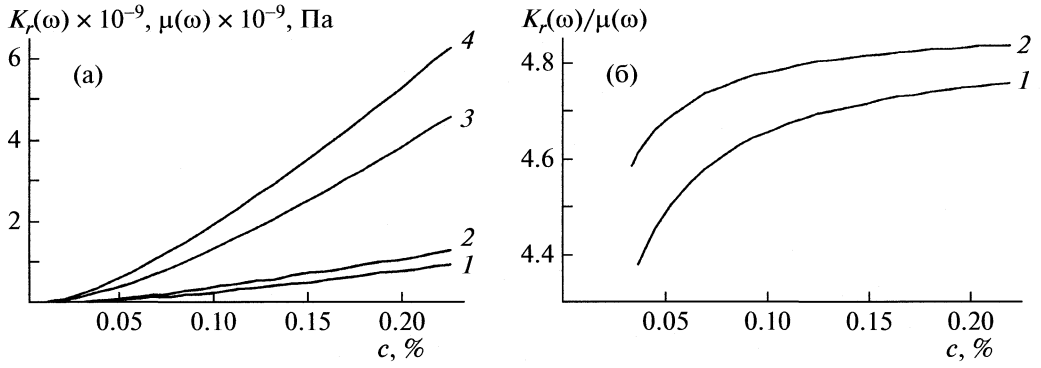


Рис. 3. Концентрационные зависимости релаксационных модулей: *1*, *2* – сдвиговой $\mu(\omega)$ и *3*, *4* – объемной $K_r(\omega)$ упругости при $\overset{*}{\omega} = 10$ (а) и $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ (б); $T = 90$ (*1*, *3*) и 20°C (*2*, *4*).

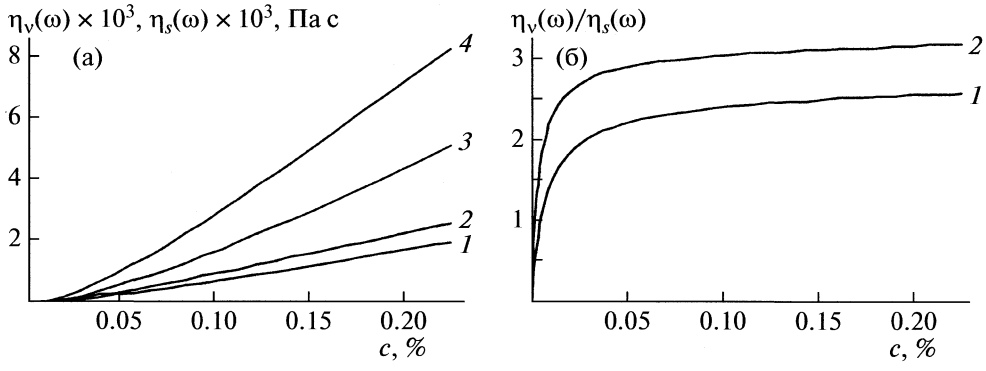


Рис. 4. Концентрационные зависимости изочастотных коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости при $\overset{*}{\omega} = 10^{-7}$ (а) и $\eta_v(\omega)/\eta_s(\omega)$ (б); *1*–*4* – см. рис. 2.

температурах (20 и 90°C). С увеличением частоты наблюдается монотонный рост модулей упругости и уменьшение коэффициентов вязкостей, что соответствует общим выводам статистической теории. Следует отметить, что количественные значения этих параметров по порядку величины полностью соответствуют их статическим значениям. К сожалению, динамические коэффициенты вязкости $\eta_v(\omega)$, $\eta_s(\omega)$ и соответствующие им модули упругости $K_r(\omega)$, $\mu(\omega)$ невозможно изме-

Экспериментальные из [16] (I) и рассчитанные (II) значения η_s для водного раствора NaCl при $\omega \sim 10^5$ Гц и различных температурах (мПа с)

c, %	15°C		20°C		30°C		35°C	
	[16]	Теор	[16]	Теор	[16]	Теор	[16]	Теор
10.5	1.352	0.419	1.201	0.449	0.97	0.440	0.880	0.335
14.9	1.508	0.772	1.339	0.761	1.082	0.745	0.893	0.739
19	1.705	1.113	1.513	1.096	1.219	1.077	1.105	1.066
22.6	1.944	1.447	1.719	1.426	1.379	1.402	1.248	1.388

рить прямым экспериментом, следовательно, эти расчетные результаты невозможно сопоставить с экспериментальными данными.

На рис. 3 и рис. 4 приведены концентрационные зависимости изотермических модулей релаксационной объемной $K_r(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости, а также коэффициенты объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости при двух температурах (20 и 90°C). Приведенные величины совпадают со статическими значениями на концентрационной зависимости этих параметров, т.е. наблюдается их рост с увеличением концентрации.

На рис. 1б – 4б представлены частотные и концентрационные зависимости отношений $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ и $\eta_v(\omega)/\eta_s(\omega)$, численные значения которых лежат в интервале 2.0–4.8 при двух изотермах (20 и 90°C) и различных значениях приведенной частоты, а также в широком интервале изменения концентрации. Согласно [18, 19], в указанном интервале измерений приведенных параметров вязкоупругих свойств, проявляется вклад структурной релаксации в жидкостях.

В таблице наши теоретические расчетные данные для сдвиговой вязкости $\eta_s(\omega)$ при частоте $\overset{*}{\omega} = 10^{-7}$ (или $\omega \sim 10^5$ Гц), различных значениях концентрации 10.5–22.6% в интервале 15–35°C для водного раствора NaCl сравнены со статическими экспериментальными значениями η_s из [16].

Как видно из таблицы, температурная и концентрационная зависимости $\eta_s(\omega)$ полностью соответствуют экспериментальным результатам, но результаты расчетов немного ниже экспериментальных значений. Видимо, это обусловлено принятым нами осмотическим приближением, которое учитывает во всех выражениях только вклады межионных взаимодействий. Учет вкладов ионно-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий структурных единиц раствора в вязкоупругие свойства растворов электролитов и выбор более реальной потенциальной энергии в виде (1) – цель наших будущих исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Корнфельд М.* Упругость и прочность жидкостей. М.: Гос. Изд-во технико-теорет. лит., 1951. 107 с.
2. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физ.-мат. лит., 1961. 280 с.
3. *Zwanzig R., Mountain R.D.* // J. Chem. Phys., 1965. V. 43. № 12. P. 4464.
4. *Кристенсен Р.М.* Введение в теории вязкоупругости. М.: Мир, 1974. 338 с.
5. *Nossal R.* // Phys. Rev. 1968. V. 166. № 1. P. 81.
6. *Odinaev S.* // Iran. J. Sci. and Technology. A. 1999. V. 23. № 4. P. 327.
7. *Одинаев С., Додарбеков А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 774
8. *Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.* // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. № 3. С. 409.
9. *Evans D.J.* // J. Mol. Phys. 1979. V. 37. P. 1745.
10. *Еванс Д., Хенли Г., Гесс З.* // Физика за рубежом-86. Сер. А. Исследование. М.: Мир, 1986. С. 7.
11. *Одинаев С., Шарифов Н., Додарбеков А.* // Журн. физ. химии, 2006. Т. 80, № 4. С. 570.
12. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наук. думка, 1980. 372 с.
13. *Richard J., Fries P.H., Krienke H.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 108. № 10. P. 4079.
14. *Krienke H., Barthel J.* // Equations of State for Fluids and Fluids Mixtures. Ch. 16: Jonic Fluids/Ed. by J.V. Sengers et al. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 751.
15. *Эрдей-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир,1976. 596 с.
16. *Максимова Н.И., Пак Ч.С., Правдин Н.Н. и др.* Свойства электролитов. М.: Металлургия, 1987. 128 с.
17. *Бергман Л.* Ультразвук. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 726 с.
18. *Литовиц Т., Дэвис К.* Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях. Физическая акустика. Т. 2. ч. А / Под ред. У. Мезона М.: Мир, 1968. С. 298.
19. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1069–1073

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194

ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ПО ДАННЫМ ЯКР-СПЕКТРОСКОПИИ ХЛОРА-35

© 2010 г. Г. Б. Сойфер

Пермский государственный университет

E-mail: info@psu.ru, Elvirasyter@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2009 г.

На материале широкого ряда молекулярных кристаллов с внутренней термоактивированной подвижностью в виде реориентаций атомных групп и молекул как целого, а также внутримолекулярного позиционного обмена атомов проведено рассмотрение того, как соотносятся между собой активационные параметры, входящие в температурную зависимость скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора-35. Установлена линейная корреляционная связь между этими параметрами и проанализировано их взаимное отношение, из которого следует определяющая роль энергии активации названных движений. Использованные для корреляции данные включают динамические процессы с энергией активации от 10 до 100 кДж/моль без проявления влияния температуры на величину этой энергии в рассмотренных молекулярных твердых телах.

Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) представляет собой один из эффективных методов исследования молекулярной подвижности в кристаллах [1]. При изучении внутренней динамики твердых тел наиболее информативной оказалась ядерная квадрупольная спин-решеточная релаксация, проявляющая высокую чувствительность к динамическим процессам с участием ядер, обладающих квадрупольным моментом. Такими являются ядра хлора-35. Температурное поведение их скорости спин-решеточной релаксации $T_1^{-1}(T)$ в молекулярном кристалле (при отсутствии фазового перехода и модуляционного влияния на эти ядра со стороны движущихся соседних структурных элементов) обусловливается суммарным действием двух вкладов. Будучи связанными с квадрупольными ядрами, непосредственно участвующими во внутрикристаллических движениях, соответствующие вклады в наблюдаемую скорость спин-решеточной релаксации отражают независимость и аддитивность либрационного и термоактивированного релаксационных механизмов [1]:

$$(T_1^{-1})_{\text{набл}} = (T_1^{-1})_{\text{либр}} + (T_1^{-1})_{\text{терм}} = \\ = aT^n + b\exp(-E_a/RT). \quad (1)$$

Здесь a, n, b и E_a определяются из экспериментальных данных $T_1^{-1}(T)$ посредством их стандартной обработки (R – газовая постоянная, T – абсолютная температура).

Представленные в выражении (1) вклады в скорость релаксации $(T_1^{-1})_{\text{набл}}$ проявляются при молекулярных тепловых торсионных колебаниях (либрациях), $(T_1^{-1})_{\text{либр}}$, и при скачкообразных термоактивированных движениях, $(T_1^{-1})_{\text{терм}}$, к которым относятся реориентации атомных групп или молекул как целого (вокруг каких-либо осей) [1–4], а также внутримолекулярный позиционный обмен атомов без разрыва их химических связей (движение типа псевдовращения) [5]. Возможная термоактивированная трансляционная подвижность (самодиффузия) в молекулярных кристаллах обычно проявляется в области предплавления [2], что не позволяет надежно ее регистрировать с помощью ЯКР-спектроскопии. Релаксационный вклад $(T_1^{-1})_{\text{терм}}$ включает в себя энергию активации E_a исследуемого движения (определяемую в эксперименте обычно с относительной погрешностью 5–10%) и предэкспоненциальный множитель b (выступающий как частотный фактор [4]), которые служат по существу параметрами при описании термоактивированного динамического процесса в молекулярном кристалле. Такой процесс, являясь дискретным по своей природе, имеет вероятностный характер и развивается с ростом температуры по закону Аррениуса, что в выражении (1) представлено соответствующим слагаемым $(T_1^{-1})_{\text{терм}}$.

Цель настоящей работы состоит в установлении того, как в твердом теле соотносятся между собой параметры b и E_a, для чего рассмотрены

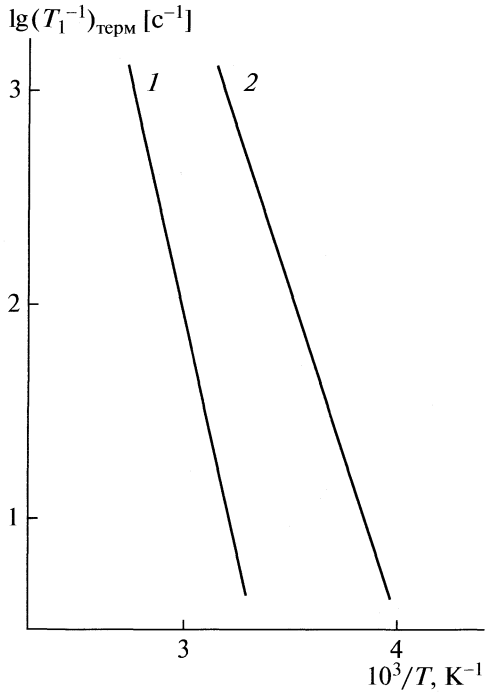


Рис. 1. Температурные зависимости термоактивированного вклада $(T_1^{-1})_{терм}$ в скорость квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора-35 при внутримолекулярном позиционном обмене атомов хлора связей P–Cl в кристаллических хлорфосфоранах $(Cl_3PNR)_2$ [7]: *1* – $R_1 = C_6H_4Cl$-4 и *2* – $R_2 = C_6H_4Cl$-3.

разного вида реориентационные движения в хлорсодержащих соединениях и позиционный обмен атомов хлора в молекулах различного строения. При этом использован экспериментальный материал, отражающий широкий диапазон значений обоих параметров в пределах для E_a от 10 до 100 кДж/моль и для b от 10^{10} до 10^{17} с$^{-1}$. Одновременно обсужден вопрос о предполагаемом влиянии температуры на энергию активации термоактивированного движения в кристаллах (см. [6, с. 19]).

Предварительно отметим, что, как следует из выражения (1), величина предэкспоненциального множителя b в $(T_1^{-1})_{терм} = b\exp(-E_a/RT)$ равна значению этого релаксационного вклада при равенстве нулю обратной температуры в показателе экспоненты. Такая ситуация демонстрируется графиком на рис. 1, дающим наглядное представление о том, к какому результату приведет экстраполяция $(T_1^{-1})_{терм}$ при $T^{-1} = 0$. Здесь в логарифмическом масштабе показано температурное поведение $(T_1^{-1})_{терм}$ хлора-35 для двух кристаллических хлорфосфоранов $(Cl_3PNR)_2$, в молекулах которых наблюдается позиционный обмен атомов хлора связей P–Cl [7]. Прямым линиям этих температурных зависимостей, приведенных на рис. 1 для соединений с заместителями $R_1 = C_6H_4Cl$-4 (линия *1*) и $R_2 = C_6H_4Cl$-3 (линия *2*), отвечают величины E_a (кДж/моль) и b (с$^{-1}$) соответственно равные 87.9 и 5.05×10^{15} при R_1, а при R_2: 59.0 и 6.78×10^{12} [7]. Ясно, что значения энергии активации E_a пропорциональны наклонам прямых на графике рис. 1, экстраполяция которых к $T^{-1} = 0$ дает на оси $(T_1^{-1})_{терм}$ величину b. Отсюда отчетливо видна определяющая роль E_a (т.е. наклона прямых), причем большей энергии активации соответствует больший параметр b, как и должно быть согласно приведенным выше данным для $(Cl_3PNR)_2$.

Подобное соотношение между b и E_a в выражении $(T_1^{-1})_{терм}$ имеет место и в других случаях при различных термоактивированных движениях в молекулярных твердых телах. Существование отмеченной тенденции поддерживается последующим рассмотрением широкого ряда кристаллических соединений, для которых была проведена количественная корреляция между величинами b и E_a. В корреляцию вошли полученные ранее данные из экспериментальных динамических исследований хлорсодержащих структурных образований, которые включают 116 объектов, представляющих различные термоактивированные молекулярные движения следующих видов:

– внутрикристаллические реориентации групп CCl_3, связанных с трехкоординированными атомами углерода [8–24], с четырехкоординированными атомами углерода [25–31] и фосфора [32, 33], а также входящих в хлороформ и его ассоциаты [34];

– реориентации групп PCl_3 в твердых трихлорфосфазосоединениях типа $Cl_3P{=}NR$ [35–37];

– реориентации атомных групп между неравными потенциальными ямами в кристаллических соединениях [32, 38–41];

– реориентации молекул как целого в кристаллах [42–53];

– позиционный обмен атомов хлора в кристаллических хлорфосфоранах [7, 54] и твердых комплексах треххлористой сурьмы [6].

При установлении названной корреляционной зависимости единицами для энергии активации E_a взяты кДж/моль, а для параметров b, измеренных в с$^{-1}$, использованы десятичные логарифмы их величин, поскольку в рассматриваемых соединениях сами числовые значения b изменяются в пределах семи порядков. Обсуждаемая линейная корреляция представлена графиком на рис. 2 и описывается уравнением

$$\lg b = 10.390 + 0.062E_a \qquad (2)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0.75 \pm 0.04$ и стандартным отклонением $s = 1.05$. Отметим, что

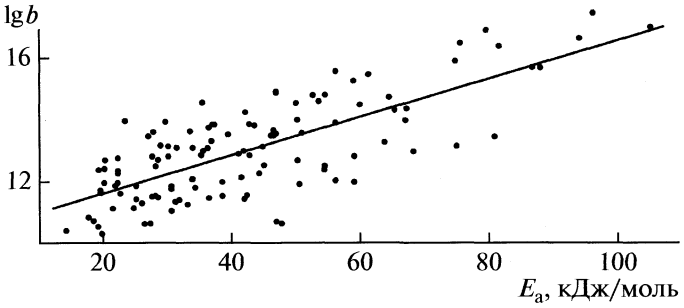


Рис. 2. Корреляция между логарифмом величины предэкспоненциального множителя b ($с^{-1}$) и значением энергии активации E_a из термоактивированного вклада $(T_1^{-1})_{терм}$ в скорость ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации хлора-35 в кристаллах с реориентационным движением хлорсодержащих атомных групп и молекул как целого, а также с внутримолекулярным позиционным обменом атомов хлора (см. текст). Прямая линия корреляционной зависимости соответствует выражению (2).

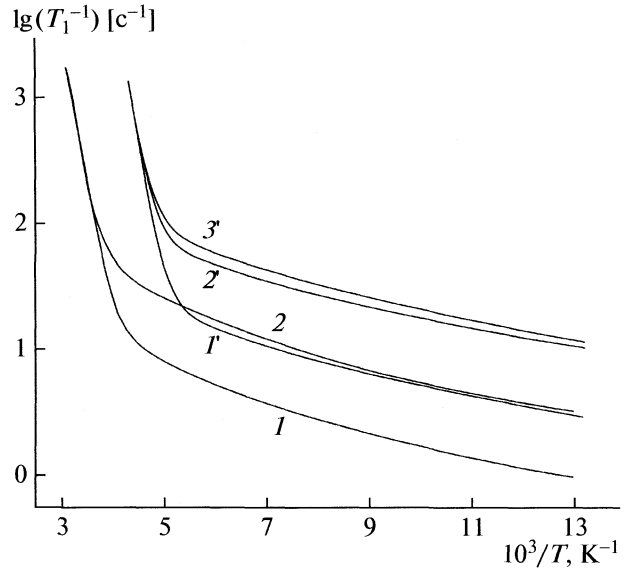


Рис. 3. Температурные зависимости скорости ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации хлора-35 при внутримолекулярном позиционном обмене атомов хлора связей P–Cl в кристаллических соединениях $(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}2)_2$ (*1*, *2*) и $Cl_3PO_2C_6H_4$ (*1'*–*3'*) [7]; *1*, *1'* – хлор в аксиальной связи; *2*, *2'*, *3'* – хлор в экваториальных связях.

при $r > 0.7$ коррелируемые величины считаются достаточно связанными [55], а стандартное отклонение, которое служит критерием того, насколько рассеяны точки поля корреляции относительно соответствующей прямой (см. [55]), не превышает 7% от средней величины lg$b$ в интервале его коррелируемых значений на графике. Так как с рассеянием точек на рис. 2 связана надежность полученного соотношения между активационными параметрами b и E_a, то наблюдаемую на этом рисунке картину следует прокомментировать более подробно.

В определенной степени разброс точек корреляционной зависимости обусловлен влиянием либрационного вклада $(T_1^{-1})_{либр}$ на общее температурное поведение скорости ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации согласно выражению (1). Величина этого вклада и его изменение с повышением температуры кристалла являются строго индивидуальными для каждого резонирующего ядра в молекуле, т.е. не связанными с воздействием либраций на скорость релаксации других ядер. Отсутствие такой связи в либрационном механизме скорости релаксации $(T_1^{-1})_{либр}$ свойственно в том числе и тем ядрам, которые входят в общее для них в данном соединении термоактивированное движение. Последнее, наоборот, устанавливает с ростом температуры единое значение $(T_1^{-1})_{терм}$ для ядер, участвующих в одном и том же динамическом процессе.

Описанная ситуация, отражая особенности режима внутрикристаллических молекулярных либраций с последующим объединением кривых $T_1^{-1}(T)$ при наступлении доминирования экспоненциального вклада $(T_1^{-1})_{терм}$ в выражении (1), вполне способна привести к различным температурам такого объединения в отдельных зависимостях $T_1^{-1}(T)$ (см. ссылки к статьям [7, 34, 35, 56]). Тогда возникает возможность появления в разных соединениях при совпадающих значениях E_a заметно неодинаковых параметров b как величин, получаемых из формулы $(T_1^{-1})_{терм}$ в результате отмеченной выше ее экстраполяции к нулю обратной температуры. Возможен и противоположный случай близких значений параметра b при различных энергиях активации E_a. Оба варианта, не будучи систематическими, отражаются в наблюдаемом случайном разбросе коррелируемых величин (тем самым снижая коэффициент корреляции). Однако при этом с несомненностью сохраняется общая основная тенденция возрастания параметра b с увеличением энергии активации E_a, что подтверждается закономерностью, представленной корреляционной зависимостью на рис. 2.

Проиллюстрируем двумя частными примерами на рис. 3 и 4 влияние вклада $(T_1^{-1})_{либр}$. В соединениях $(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}2)_2$ и $Cl_3PO_2C_6H_4$ (рис. 3) при практически одинаковых значениях E_a (46.9 и 46.5 кДж/моль) величины параметра b значительно различаются (4.98×10^{10} и 3.20×10^{13} $с^{-1}$) [7].

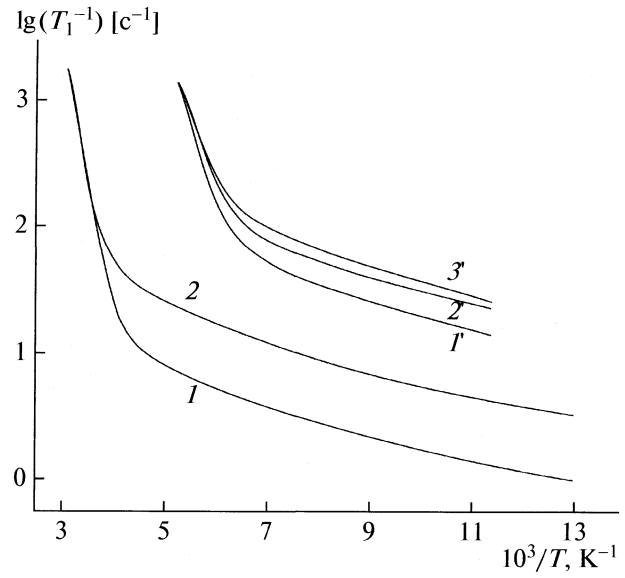


Рис. 4. Температурные зависимости скорости ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации хлора-35 при внутримолекулярном позиционном обмене атомов хлора связей P–Cl в кристаллическом $(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}2)_2$ (*1*, *2*): *1* – хлор в аксиальной связи, *2* – хлор в экваториальной связи [7]; и при реориентациях группы CCl_3 в кристаллическом $CCl_3C(O)OC_6H_2Cl_3$-2,4,6: *1'*, *2'*, *3'* – хлор в связях C–Cl группы CCl_3 [23].

В то же время для $(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}2)_2$ и $CCl_3C(O)OC_6H_2Cl_3$-2,4,6 (рис. 4) с достаточно близкими параметрами *b* (4.98×10^{10} и 4.34×10^{10} с$^{-1}$) наблюдаются существенно разные энергии активации E_a (46.9 и 27.3 кДж/моль) [7, 23]. На обоих рисунках показано участие либрационных вкладов в общем температурном изменении скорости спин-решеточной релаксации, что проявляется на графиках в расположении кривых $(T_1^{-1})_{либр}$ со степенной зависимостью от температуры согласно выражению (1). Характер этого расположения влияет на специфику перехода полных кривых $T_1^{-1}(T)$ к участкам с доминированием экспоненциального вклада $(T_1^{-1})_{терм}$ (рис. 3 и 4), давая в результате его экстраполяции к $T^{-1} = 0$ определенное значение параметра *b* (см. выше).

В целом из анализа графического представления изменения $T_1^{-1}(T)$ хлора-35 при наличии термоактивированного молекулярного движения (рис. 1, 3 и 4) и из проведенной корреляции (рис. 2) с очевидностью следует, что получение величины коэффициента *b* в выражении $(T_1^{-1})_{терм}$ связано с определяющей ролью энергии активации E_a, значение которой обусловливает температурное поведение спин-решеточной релаксации. Следовательно, возрастание параметра *b* происходит за счет увеличения энергии активации E_a, а не от предполагаемой (см. [6, 57]) ее температурной зависимости. Действительно, в условиях термоактивированного динамического процесса гипотетическая температурная зависимость энергии активации движения, необходимой для преодоления соответствующего потенциального барьера, возможна в молекулярном твердом теле, если только его тепловое расширение является действенным в формировании названного барьера. Однако последнее наиболее полным образом допустимо лишь для реориентаций молекул как целого, т.е. когда тепловое расширение кристалла может в принципе влиять на межмолекулярные взаимодействия, которые в этом случае выступают в качестве фактора, тормозящего такое реориентационное движение. Но и тогда тепловой эффект, скорее всего, недостаточен для изменения существующих внутрикристаллических структурных препятствий молекулярному движению вследствие слишком небольших значений коэффициента объемного теплового расширения молекулярных кристаллов $\leq 10^{-4}$ K^{-1} [3, 58]. Тем более необходимо иметь в виду, что по отношению к динамически активным фрагментам внутри молекулы (как в [6, 57]) подобное тепловое расширение в еще меньшей степени способно воздействовать на полный потенциальный барьер их движения через вклад, создаваемый кристаллом.

Таким образом, рассмотрение отношения между параметрами скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора-35 при термоактивированном молекулярном движении в кристалле показывает, что в выражении $(T_1^{-1})_{терм}$ значение предэкспоненциального коэффициента *b* (и его увеличение) определяется самой энергией активации E_a без признаков влияния температуры на величину E_a. Заметим, что линейная связь логарифма предэкспоненциального множителя с энергией активации в физико-химических процессах, описываемых законом Аррениуса, как это имеет место для $(T_1^{-1})_{терм}$ (см. рис. 2), известна под названием компенсационного эффекта [59]. Результат, полученный в настоящей работе в виде соотношения (2) для активационных параметров молекулярной подвижности термоактивированного типа, представляет собой одно из проявлений этого эффекта в твердом теле.

Автор выражает благодарность К.В. Рябинину за активную помощь в оформлении иллюстративного материала к статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chihara H., Nakamura N.* // Adv. in Nuclear Quadrupole Resonance/Ed. by J.A.S. Smith. L.: Heyden, 1980. V. 4. P. 1.

2. *Габуда С.П., Лундин А.Г.* Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
3. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
4. *Owen N.L.* // Sci. Prog., Oxf. 1967. V. 55. N 219. P. 453.
5. *Соколов В.И.* Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1982. 244 с.
6. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А.* // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 1. С. 17.
7. *Kyuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 345. P. 49.
8. *Изместьев И.В., Гречишкин В.С.* // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 5. С. 927.
9. *Изместьев И.В., Сойфер Г.Б.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. № 5. С. 893.
10. *Изместьев И.В* // Там же. 1971. Т. 30. № 6. С. 1038.
11. *Мокеева В.А., Изместьев И.В., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Перм. ун-т, 1976. Вып. 10. С. 44.
12. *Гачегов Ю.Н., Гордеев А.Д., Сойфер Г.Б.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2366.
13. *Гачегов Ю.Н., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 6. С. 151.
14. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Перм. ун-т, 1983. Вып. 15. С. 130.
15. *Mackowiak M., Koziol P.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 108. P. 739.
16. *Nogaj B.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 549.
17. *Гачегов Ю.Н., Гордеев А.Д., Кибрик Г.Е. и др.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 2. С. 197.
18. *Гачегов Ю.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 41.
19. *Wigand S., Asaji T., Ikeda R., Nakamura D.* // Z. Naturforsch. 1992. B. 47a. S. 265.
20. *Гордеев А.Д., Кюнцель И.А., Мокеева В.А. и др.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 2. С. 54.
21. *Niki H., Odahara H., Tamaki K., Hashimoto M.* // Z. Naturforsch. 1994. B. 49a. S. 273.
22. *Гордеев А.Д., Ефремов Д.И., Изместьев И.В., Сойфер Г.Б.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1065.
23. *Гордеев А.Д., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 1. С. 52.
24. *Изместьев И.В., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б., Фешин В.П.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 10. С. 14.
25. *Айбиндер Н.Е., Амирханов Б.Ф., Изместьев И.В. и др.* // Физ. тверд. тела. 1971. Т. 13. № 2. С. 424.
26. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б., Щепин В.В.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 1. С. 184.
27. *Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б., Козлов Э.С. и др.* // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 4. С. 822.
28. *Гачегов Ю.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 5. С. 158.
29. *Nogaj B.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 5. P. 1236.
30. *Hashimoto M., Isono T., Yomesaka N. et al.* // Z. Naturforsch. 1992. B. 47a. S. 293.
31. *Niki H., Igei R., Kyan H. et al.* // Ibid. 1992. B. 47a. S. 299.
32. *Мокеева В.А., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2743.
33. *Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Shaposhnikov I.G.* // J. Magn. Reson. 1978. V. 32. P. 403.
34. *Кюнцель И.А.* // Вестн. Перм. ун-та. Физика. 2003. Вып. 1. С. 60.
35. *Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Shaposhnikov I.G.* // J. Magn. Reson. 1975. V. 20. P. 394.
36. *Козлов Э.С., Гайдамака С.Н., Поволоцкий М.И. и др.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 6. С. 1263.
37. *Кибрик Г.Е., Кюнцель И.А., Мокеева В.А. и др.* // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 4. С. 648.
38. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 9. С. 1205
39. *Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Shaposhnikov I.G.* // Z. Naturforsch. 1986. B. 41a. S. 275.
40. *Perez S.C., Armstrong R.L., Brunetti A.H.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 4045.
41. *Perez S.C., Armstrong R.L., Brunetti A.H.* // Ibid. 1993. V. 5. P. 4055.
42. *Мокеева В.А., Изместьев И.В., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б.* // Физ. тверд. тела. 1974. Т. 16. № 6. С. 1714.
43. *Мокеева В.А., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. №. 4. С. 1020.
44. *Гачегов Ю.Н., Изместьев И.В., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Перм. ун-т, 1976. Вып. 10. С. 33.
45. *Tsukamoto T., Nakamura N., Chihara H.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 83. P. 277.
46. *Данилов А.В., Изместьев И.В.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Перм. ун-т, 1983. Вып. 15. С. 136.
47. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 6. С. 50.
48. *Кибрик Г.Е., Кюнцель И.А., Мокеева В.А. и др.* // Изв. вузов. Физика. 1989. Вып. 11. С. 96.
49. *Головченко Л.С., Жуков А.П., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Ядерный магнитный резонанс в твердофазных соединениях. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 19.
50. *Головченко Л.С., Жуков А.П., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Перм. ун-т, 1990. Вып. 20. С. 95.
51. *Nakamura N., Yoshino H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1990. V. 63. N 1. P. 21.
52. *Gordeev A.D., Soifer G.B., Zhukov A.P.* // Z. Naturforsch. 1992. B. 47a. S. 330.
53. *Gordeev A.D., Osipenko A.N., Soifer G.B.* // Ibid. 1996. B. 51a. S. 751.
54. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 9. С. 1459.
55. *Щиголев Б.М.* Математическая обработка наблюдений. М.: Наука, 1969. 344 с.
56. *Гордеев А.Д., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 4. С. 737.
57. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А.* // Вестн. Перм. ун-та. 2007. Вып. 1 (6). Физика. С. 79.
58. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
59. *Лебедев Я.С., Цветков Ю.Д., Воеводский В.В.* // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 4. С. 496.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1074–1080

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.421.032.76

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИНДУКТИВНОГО И СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТОВ НА ПРИМЕРЕ *трет*-БУТИЛАЛКАНОВ

© 2010 г. В. В. Туровцев*, **, Ю. Д. Орлов**

** Тверская государственная медицинская академия*
E-mail: turtsma@tversu.ru
*** Тверской государственный университет*
E-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2009 г.

Методами квантовой химии показана связь индуктивного и стерического эффектов – понятий классической теории строения молекул – с параметрами распределения электронной плотности. Проведен анализ распространения индуктивного и стерического влияния $(CH_3)_3C$- и CH_3-групп вдоль углеродной цепи в *трет*-бутилалканах. Показано, что стерический эффект $(CH_3)_3C$ распространяется на две группы CH_2, индуктивный – на одну. Даны определения стандартных групп $(CH_3)_3CCH_2$ и $(CH_3)_3C(CH_2)_2$. Предложены конфигурации переносимых групп, уменьшающих погрешности аддитивного подхода, проведены уточнения аддитивных процедур расчета свойств молекул, содержащих $(CH_3)_3C$.

К настоящему времени уже известно около 40 миллионов молекул, но экспериментальные физико-химические свойства поставлены в соответствие только незначительной части веществ. Поэтому, наряду с экспериментом, широкую популярность приобрели расчетные методы. Для радикалов и других интермедиатов расчеты часто являются единственным способом получения количественных данных. К сожалению, на данный момент высокоточные квантово-химические процедуры могут быть использованы для молекул, содержащих не более 10–20 атомов [1, 2], при переходе к 50–100-атомным (и более) соединениям эти подходы становятся очень ресурсоемкими, для еще более громоздких молекул вычисления с требуемой точностью вообще оказываются невозможными. Вследствие указанных затруднений основным инструментом расчета свойств больших многоатомных молекул стал феноменологический подход [3], в рамках которого наибольшее распространение получил аддитивный метод.

Основной недостаток аддитивных методов – плохая применимость к молекулам, не входящим в исходное множество и не участвовавшим в параметризации. Кроме того, внутри самих моделей существуют неустранимые погрешности, компенсировать которые приходится введением дополнительных слагаемых для учета так называемых "невалентных взаимодействий". Их вводят по двум причинам: вследствии плохой переносимости выбранных фрагментов, и из-за наличия неаддитивных вкладов в указанные свойства. В представленной работе мы рассмотрели факторы, влияющие на переносимость вкладов молекулярных групп в значения свойств молекул на примере *трет*-бутилалканов.

Представление количественных характеристик молекул как суммы вкладов – аддитивность свойств – есть следствие аддитивности электронной плотности [4]. В свою очередь, переносимость функциональных групп и более крупных частей вытекает из переносимости электронной плотности этих фрагментов [5–8]. К сожалению, абсолютная переносимость невозможна [9]. Основной запрет налагается "голографической теоремой" [10] и приводит к неустранимой погрешности. К тому же при численных расчетах на степень переносимости фрагментов влияют количество изучаемых свойств и точность, с которой охарактеризованы парциальные (например, групповые) свойства. Степень переносимости парциальных свойств в каждом конкретном случае определяется требуемой точностью расчета полного свойства и зависит от взаимного влияния переносимых частей в разных соединениях. Хотя избежать погрешности в силу указанных выше причин нельзя, желательно разработать процедуры, сводящие ошибку к минимуму. Здесь можно предложить два способа.

В первом строение переносимых групп определяется распределением электронной плотности: в качестве групп выбираются фрагменты, слабо взаимодействующие между собой, переносимость которых будет вносить в свойства приемлемую ошибку [11, 12]. Во втором – определяются изме-

Таблица 1. Заряды функциональных групп в *трет*-бутилалканах (а.е.)

Молекула	CH_3 (боковая)	CH_3 (в плоскости)	C	$(CH_3)_3C$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
$(CH_3)_3CCH_3$	–0.028	–0.028	0.114	0.030	–	–	–	–	–	–	–0.028
$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	–0.030	–0.031	0.104	0.013	–	–	–	0.001	–	–	–0.015
$(CH_3)_3C(CH_2)_2CH_3$	–0.030	–0.031	0.104	0.013	–0.014	–	–	–	–	0.015	–0.015
$(CH_3)_3C(CH_2)_3CH_3$	–0.030	–0.031	0.104	0.013	–0.014	–	–	–	0.001	0.016	–0.016
$(CH_3)_3C(CH_2)_4CH_3$	–0.030	–0.031	0.104	0.013	–0.014	–	–	0.000	0.001	0.015	–0.015
$(CH_3)_3C(CH_2)_5CH_3$	–0.030	–0.031	0.104	0.013	–0.014	–	0.001	0.000	0.001	0.015	–0.015
$(CH_3)_3C(CH_2)_6CH_3$	–0.030	–0.031	0.105	0.014	–0.014	0.001	0.001	0.000	0.001	0.015	–0.015

нения переносимого фрагмента под действием окружения, которые учитываются в рассматриваемом свойстве фрагмента (коррекция свойства, определение поправок).

Внутримолекулярные взаимодействия можно разделить на индуктивные [13] и стерические [14]. Индуктивный эффект и его затухание характеризуются, согласно определению, зарядами групп, стерический эффект – исходя из распределения электронной плотности и связанных с ними энергетических свойств. Нами изучены данные взаимодействия, переносимость свойств групп и уточнение аддитивных процедур на примере *трет*-бутилаканов.

Таблица 2. Заряды функциональных групп в *н*-алканах (а.е.)

Молекула	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2
CH_3CH_3	0.000	–	–	–
$CH_3CH_2CH_3$	–0.015	0.030	–	–
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	–0.015	0.015	–	–
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	–0.015	0.015	0.001	–
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	–0.015	0.015	0.000	–
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	–0.015	0.015	0.001	0.000
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	–0.015	0.015	0.000	0.000

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Оптимизация строения *трет*-бутилалканов от $(CH_3)_3CCH_3$ до $(CH_3)_3C(CH_2)_6CH_3$ осуществлялась методом B3LYP/6-311++G(3*df*, 3*pd*) с помощью G98 [15]. Для всех молекул точность сходимости итерационных процедур была не более: по энергии 1.6×10^{-10} а.е., по силам 5.6×10^{-6} а.е./бор, по матрице плотности 8.8×10^{-9}. Свойства атомов (Ω) – заряд $q(\Omega)$, энергия $E(\Omega)$, объем $V(\Omega)$ – были найдены посредством AimAll [16]. Свойства групп $(CH_3)_3C$, CH_2 и CH_3 (табл. 1–6) вычислены суммированием, исходя из соответствующих величин $q(\Omega)$, $E(\Omega)$, $V(\Omega)$. Наибольшая суммарная погрешность составляет для полного заряда веществ 1.0×10^{-3} а.е., для полной энергии 8.9×10^{-4} а.е. [16]. Значения $V(\Omega)$ были найдены интегрированием в пределах контура 0.001 а.е. и соответствующих межатомных поверхностей; в этих границах $V(\Omega)$ заключают в себя более 99.3% электронной плотности рассматриваемых молекул. Указанные погрешности q, E, V определили число значащих цифр, отображаемых в табл. 1–6.

Ранее [17] в рамках "квантовой теории атомов в молекулах" (QTAIM) [6, 18, 19] были найдены q, E, V для атомов и групп в *н*-алканах и *н*-алкильных радикалах. Сравнение с данными в [20–23] позволило сделать вывод о слабой зависимости $q(\Omega)$ и $V(\Omega)$ от используемого метода и базиса, т.е. об устойчивости как метода QTAIM, так и расчетных процедур [16, 24]. Для длинных алкильных цепей в [6] было введено понятие стандартной CH_2-группы ($CH_{2,\,станд}$), для которой $q(CH_{2,\,станд}) = 0.0$ а.е., $V(CH_{2,\,станд}) = 158.8$ а.е. и, в приближении B3LYP/6-311++G(3*df*, 3*pd*), $E(CH_{2,\,станд}) = -39.333$ а.е. [17].

Для всех атомов *трет*-алканов и *н*-алканов в рамках QTAIM $q(C) > 0$, а $q(H) < 0$. В *н*-алканах [17] наибольший положительный заряд углерода $q(C)$ наблюдается в $CH_3\mathbf{CH_2}CH_2$-группах[1], наименьший в CH_3-группах, при этом значения $q(C)$ осциллируют вдоль углеродной цепи. Наибольший по модулю заряд $q(H)$ несут водороды $CH_{2,\,станд}$, наименьший

[1] Группы, о которых идет речь, выделены жирным шрифтом.

Таблица 3. Объемы функциональных групп в *трет*-бутилалканах (а.е.)

Молекула	CH_3 (боковая)	CH_3 (в плоскости)	C	$(CH_3)_3C$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
$(CH_3)_3CCH_3$	219.12	219.12	41.58	698.94	–	–	–	–	–	–	219.12
$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	216.59	218.09	41.67	692.94	155.70	–	–	–	–	–	218.63
$(CH_3)_3C(CH_2)_2CH_3$	216.52	218.03	41.41	692.48	154.57	154.95	–	–	–	–	223.27
$(CH_3)_3C(CH_2)_3CH_3$	216.42	217.90	41.75	692.49	154.34	153.90	–	–	–	159.47	223.57
$(CH_3)_3C(CH_2)_4CH_3$	216.51	218.01	41.73	692.76	154.47	153.91	–	158.62	–	159.78	223.60
$(CH_3)_3C(CH_2)_5CH_3$	216.51	218.05	41.74	692.81	154.49	153.87	158.46	–	158.87	159.79	223.62
$(CH_3)_3C(CH_2)_6CH_3$	216.52	218.02	41.63	692.69	154.44	153.82	158.52	158.79	158.88	159.77	223.60

$|q(H)|$ у водородов CH_3, лежащих в плоскости углеродной цепочки. Наибольшая величина $V(C)$ в CH_3, наименьшая – в $CH_{2,\text{станд}}$; объемы водородов различаются незначительно, наибольший $V(H)$ у боковых водородов в CH_3, наименьший – у $CH_3\mathbf{CH_2}CH_2$-. Наибольшая по модулю величина $|E(C)|$ у $CH_{2,\text{станд}}$, наименьшая – в CH_3, для водородов наибольшая $|E(H)|$ для всех CH_2, наименьшая – в CH_3.

В *трет*-бутилалканах наибольший заряд $q(C)$, как и в *н*-алканах, в $CH_2\mathbf{CH_2}CH_3$, наименьшие $q(C)$ и $q(H)$ в метилах группы $\mathbf{(CH_3)}_3C$, а наибольший $|q(H)|$ в $(CH_3)_3\mathbf{C}CH_2$-. Наибольший $V(C)$ в CH_3, наименьший – в $(CH_3)_3CCH_2$-, наименьший $V(H)$ в $(CH_3)_3CCH_2\mathbf{CH_2}$-, наибольший – в $\mathbf{(CH_3)}_3C$, исключение – два атома, лежащие наиболее близко к соседним метиленам. Наименьшая по модулю энергия $|E(C)|$ у $(CH_3)_3\mathbf{C}$, наибольшая – у соседнего атома $(CH_3)_3\mathbf{C}CH_2$-; наибольшая $|E(H)|$ в $(CH_3)_3CCH_2\mathbf{CH_2}$, наименьшая – в $CH_2CH_2\mathbf{CH_3}$.

Таблица 4. Объемы функциональных групп в *н*-алканах (а.е.)

Молекула	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2
CH_3CH_3	224.39	–	–	–
$CH_3CH_2CH_3$	223.61	160.64	–	–
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	223.63	159.94	–	–
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	223.64	159.83	158.90	–
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	223.61	159.81	158.88	–
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	223.65	159.79	158.81	158.79
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	223.64	159.83	158.95	158.90

Причина индуктивного эффекта – электростатическое взаимодействие групп с разной электроотрицательностью (χ) [13], что приводит к перетеканию электронной плотности от одной группы к другой и возникновению парциальных зарядов; стерический эффект проявляется в изменении геометрических параметров. Поэтому для отнесения им количественных мер был проведен анализ топологических свойств распределения электронной плотности (рисунок) и зарядов (табл. 1 и 2), а также объемов (табл. 3, 4) и энергий (табл. 5, 6) групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Индуктивный эффект

Рассмотрение $q((CH_3)_3C)$, $q(CH_3)$ и $q(CH_2)$ показало, что в $\mathbf{(CH_3)_3}CCH_3$ и $\mathbf{(CH_3)_3}CCH_2\mathbf{CH_3}$ взаимное влияние групп $(CH_3)_3C$ и CH_3 приводит к значительному возмущению их электронной плотности, вызывая наложение индуктивных эффектов (табл. 1). Начиная с $(CH_3)_3C(CH_2)_3CH_3$, в *трет*-бутилаканах можно выделить CH_2 с $q = 0.0$ а.е., т.е. $CH_{2,\text{станд}}$ (табл. 1), и анализировать индуктивные эффекты $(CH_3)_3C$ и CH_3 раздельно. Таким образом, из представленных данных следует, что индуктивный эффект $(CH_3)_3C$ распространяется на одну соседнюю CH_2-группу. Влияние CH_3 в *н*-алканах [6, 17] (табл. 2) и в *трет*-бутилах (табл. 1) также распространяется на одну соседнюю группу, однако воздействие CH_3 чуть более выражено, чем $(CH_3)_3CCH_2$, т.е. $\chi(CH_3) \geq \chi((CH_3)_3CCH_2)$.

Исходя из дальности распространения индуктивного влияния $(CH_3)_3C$, *трет*-бутильную группу в *трет*-алканах и *трет*-алкильных заместителях следует рассматривать вместе со смежной CH_2-группой, т.е. $(CH_3)_3CCH_2$. Тогда электростатическое свойство (p) этой группы $[p((CH_3)_3CCH_2)]$

Таблица 5. Энергия функциональных групп в *трет*-бутилалканах ($-E$, а.е.)

Молекула	CH_3 боковая	CH_3 в плоскости	C	$(CH_3)_3C$	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
$(CH_3)_3CCH_3$	39.963	39.963	37.998	157.887	–	–	–	–	–	–	39.963
$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	39.965	39.966	38.001	157.897	–	–	–	39.336	–	–	39.942
$(CH_3)_3C(CH_2)_2CH_3$	39.965	39.964	37.998	157.892	39.351	–	–	–	–	39.324	39.934
$(CH_3)_3C(CH_2)_3CH_3$	39.964	39.964	37.998	157.890	39.350	39.340	–	–	–	39.317	39.933
$(CH_3)_3C(CH_2)_4CH_3$	39.964	39.964	37.997	157.889	39.349	39.339	–	–	39.332	39.317	39.933
$(CH_3)_3C(CH_2)_5CH_3$	39.964	39.964	37.997	157.889	39.349	39.338	–	39.331	39.332	39.316	39.932
$(CH_3)_3C(CH_2)_6CH_3$	39.963	39.963	37.997	157.886	39.349	39.338	39.330	39.331	39.332	39.316	39.932

в молекулах вида $\mathbf{(CH_3)_3CCH_2}CH_{2,\text{ станд}}-R$, где $q(CH_{2,\text{ станд}}) = 0.0$ а.е., должно обладать переносимостью в пределах точности, указанной в табл. 1 и 2. Другими словами, вклад $p((CH_3)_3CCH_2)$ для соединения

$$(CH_3)_3CCH_2-(CH_{2,\text{ станд}})_n-R, \quad n > 0, \qquad (1)$$

равен таковому в соединении

$$(CH_3)_3CCH_2-(CH_{2,\text{ станд}})_m-R', \quad m > 0, \qquad (2)$$

без относительного влияния R и R' и величин их вкладов. Таким образом, свойство $p((CH_3)_3CCH_2)$ молекулы (2) может быть использовано для расчета электростатического свойства p полной молекулы вида (1), если известны вклады остальных частей. Для (1) такая схема есть

$$p((CH_3)_3CCH_2-(CH_{2,\text{ станд}})_n-R) = \\ = p((CH_3)_3CCH_2) + p(R) + np(CH_{2,\text{ станд}}). \qquad (3)$$

Аналогично для (2) с заменой R на R'.

Вычисление $p(R-(CH_{2,\text{ станд}})_k-R')$, $k > 0$, методом макроинкрементирования по известным свойствам молекул (1) и (2) должно проходить по схеме:

$$p(R-(CH_{2,\text{ станд}})_k-R') = \\ = p((CH_3)_3CCH_2-(CH_{2,\text{ станд}})_n-R) + \\ + p((CH_3)_3CCH_2-(CH_{2,\text{ станд}})_m-R') - \\ - 2p((CH_3)_3CCH_2) - (m+n-k)p(CH_{2,\text{ станд}}). \qquad (4)$$

В этом случае погрешность, вызванная индуктивным эффектом, будет сведена к минимуму. Ранее введенные аддитивные модели расчета подобных свойств [25, 26] применимы к *трет*-бутилам с учетом вышеизложенного. При этом стандартной группой для электростатических свойств следует считать $(CH_3)_3CCH_2$.

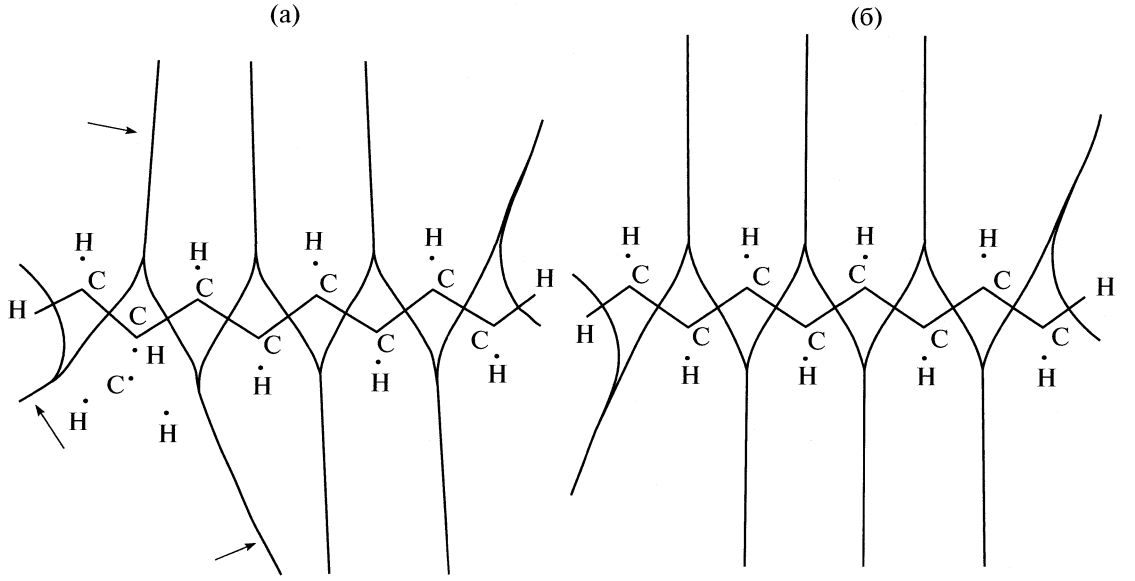
Численные значения χ для одних и тех же групп в разных соединениях различны, поэтому имеет смысл указывать только качественные соотношения между ними. Анализ $q((CH_3)_3C)$, $q(CH_3)$ и $q(CH_2)$ в изученных молекулах, а также в изоалканах и *н*-алканах, позволил расширить существующую шкалу электроотрицательностей групп $\{\chi(C^{\bullet}H_2) > \chi(CH_3) > \chi(-CH_2-) > \chi(>CH-) > > \chi(>C<)$ [6, 17, 21]$\}$ следующим образом: $\chi(C^{\bullet}H_2) > > \chi(CH_3) > \chi(-CH_2-) > \chi((CH_3)_2CH) > \chi((CH_3)_3C) > > \chi(>CH-) > \chi(>C<)$.

Внутримолекулярный стерический эффект

Непосредственно стерический эффект в третбутилалканах проявляется в изменении геометрических параметров атомов и групп и в искривлении межатомных поверхностей. Численно он выражается в различии валентных углов (α) и объемов атомов формально одинаковых групп, т.е. в отклонении их от аналогичных величин в ненапряженных частях молекулы (рисунок, табл.

Таблица 6. Энергия функциональных групп в *н*-алканах ($-E$, а.е.)

Молекула	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2
CH_3CH_3	39.932	–	–	–
$CH_3CH_2CH_3$	39.940	39.311	–	–
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	39.938	39.322	–	–
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	39.936	39.320	39.337	–
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	39.935	39.318	39.335	–
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	39.934	39.318	39.334	39.333
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	39.933	39.317	39.333	39.332



Положения ядер, границы атомных бассейнов и линии связевых путей в $(CH_3)_3C(CH_2)_5CH_3$ (а) и $CH_3(CH_2)_6CH_3$ (б) нарисованы с помощью программы AIMPAC [24]. Плоскости сечения проходят через углеродный остов. Ядра, спроектированные на плоскость, отмечены точками. Хорошо заметна деформация межатомных границ углеродов в $(CH_3)_3C(CH_2)_5CH_3$ (отмечено стрелками) вследствие стерического действия метилов *трет*-бутильной группы.

3, 4). Таким образом, количественной мерой стерического эффекта служат величины ΔV и $\Delta\alpha$. Деформация межатомных поверхностей, изменения объемов, валентных углов и связевых путей [27] связаны с изменением энергии атомов и групп. Поэтому еще одной (косвенной) мерой стерического эффекта является ΔE (табл. 5, 6), хотя эта величина сильно зависит от набора метод/базис.

Рассмотрение табл. 3 и 5 показало, что стерический эффект $(CH_3)_3C$ в *трет*-бутилалканах распространяется на две CH_2-группы и наблюдается раздельно от общего влияния CH_3, начиная с $\mathbf{(CH_3)_3C}(CH_2)_3\mathbf{CH_3}$; сам стерический эффект CH_3 крайне мал (табл. 4 и 6), и его невозможно отделить от индуктивного [17]. В соответствии с величинами объемов и энергий, $CH_{2,\,станд}$ появляется в *трет*-алканах, начиная с $(CH_3)_3CCH_2CH_2\mathbf{CH_{2,\,станд}}CH_2CH_3$. Так как индуктивное влияние прослеживается на одну, а стерическое – на две смежные группы, то в *трет*-алканах стерический эффект наблюдается в "чистом" виде на второй смежной CH_2-группе в $(CH_3)_3CCH_2\mathbf{CH_2}(CH_{2,\,станд})_nCH_2CH_3$, $n > 0$. Влияние метильных групп фрагмента $\mathbf{(CH_3)}_3C$ на группу CH_2 приводит к уменьшению объемов $(CH_3)_3C\mathbf{CH_2CH_2}CH_2$, причем объем второй $(CH_3)_3CCH_2\mathbf{CH_2}CH_2$-группы уменьшается на бóльшую величину, чем у первой $(CH_3)_3C\mathbf{CH_2}CH_2CH_2$ (табл. 4). Это связано со взаимным расположением метильных групп фрагмента $(CH_3)_3C$ и смежных групп CH_2 (рисунок). Изменение объема CH_2-группы влияет на изменение энергии – уменьшение объема приводит к понижению энергии (увеличению $|E(CH_2)|$) так, что энергия в $(CH_3)_3C\mathbf{CH_2CH_2}CH_2$ по модулю больше, чем $|E(CH_{2,\,станд})|$.

Действие $(CH_3)_3C$ на молекулярную цепь противоположно действию CH_3 на другом конце молекулы и в *н*-алканах. Под влиянием $(CH_3)_3C$ объем соседних CH_2-групп уменьшается, а $|E(CH_2)|$ увеличивается, под влиянием CH_3 объем соседней CH_2-группы увеличивается, а $|E(CH_2)|$ уменьшается. А так как $\chi(CH_3) \approx \chi((CH_3)_3CCH_2$, то изменения $V(CH_2)$ и $E(CH_2)$ в $(CH_3)_3C\mathbf{CH_2}CH_2CH_2$ относятся не к индуктивному эффекту, а к стерическому.

Другое проявление стерического эффекта связано с углами между прямыми, проведенными через ядра, мерой чего служит разность ($\Delta\alpha$) между валентными углами атомов α ("geometric bond angle" [16, 28]) и углами между касательными, проведенными к связевым линиям α' ("bond path angle" [16, 27, 29]), $\Delta\alpha = \alpha' - \alpha$. Так, в $(CH_3)_3\mathbf{CCH_2CH_2}CH_{2,\,станд}$ (первый углерод принадлежит *трет*-бутильной группе, все атомы **C** лежат в плоскости углеродного скелета) $\alpha(C{-}C{-}C) = 117.5°$, а $\alpha'(C{-}C{-}C) = 115.1°$. Для угла H–C–H в $(CH_3)_3C\mathbf{CH_2}CH_2CH_{2,\,станд}$ и $\alpha = 105.9°$ и $\alpha' = 108.2°$. Эти углы (α) значительно отклоняются от тетраэдрических, при этом $\Delta\alpha(C{-}C{-}C) = -2.4°$ – связевые пути вогнуты внутрь угла и $\Delta\alpha(H{-}C{-}H) = 2.3°$ – связевые пути выгнуты наружу.

Присутствие $CH_{2,\,станд}$ в *трет*-бутилаканах (с $V = 158.8$ а.е., табл. 3) дает возможность определить стандартную группу в случае стерического воздействия, т.е. $(CH_3)_3C(CH_2)_2$, и использовать ее перено-

симость при вычислении свойств p, связанных с формой (объемом) и энергией $[p((CH_3)_3C(CH_2)_2)]$. Так, в расчете p для молекулы

$$(CH_3)_3C(CH_2)_2{-}(CH_{2,\text{станд}})_n{-}R, \quad n > 0, \qquad (5)$$

с известными значениями $p(R)$, $p(CH_{2,\text{станд}})$ и неизвестным $p((CH_3)_3C(CH_2)_2)$, последнее значение можно взять из молекулы

$$(CH_3)_3C(CH_2)_2\text{-}(CH_{2,\text{станд}})_m{-}R', \quad m > 0, \qquad (6)$$

если для нее этот вклад известен.

Следовательно, в рамках аддитивно-группового подхода для (5) требуемое свойство может быть найдено как

$$p((CH_3)_3C(CH_2)_2{-}(CH_{2,\text{станд}})_n{-}R) = \\ = p((CH_3)_3C(CH_2)_2) + p(R) + np(CH_{2,\text{станд}}). \qquad (7)$$

Расчет свойства $p(R{-}(CH_{2,\text{станд}})_k{-}R')$, $k > 0$, методом макроинкрементирования при известных p для (5) и (6) и $p(CH_{2,\text{станд}})$ будет выглядеть следующим образом:

$$p(R{-}(CH_{2,\text{станд}})_k{-}R') = \\ = p((CH_3)_3C(CH_2)_2{-}(CH_{2,\text{станд}})_n{-}R) + \\ + p((CH_3)_3C(CH_2)_2{-}(CH_{2,\text{станд}})_m{-}R') - \\ - 2p((CH_3)_3C(CH_2)_2) - (m + n - k)p(CH_{2,\text{станд}}). \qquad (8)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переносимость свойств фрагментов молекул есть отражение переносимости электронной плотности соответствующих частей и выражается в постоянстве их парциальных значений q, V и E в различных соединениях. Проведенный анализ *трет*-бутилалканов позволяет подвести квантово-механический фундамент под моделирование свойств молекул, содержащих $(CH_3)_3C$-группу. В рамках квантовой механики показана связь таких понятий классической теории строения молекул как индуктивный и стерический эффекты, "взаимодействие атомов", "взаимодействие непосредственно не связанных атомов" [30] с характеристиками распределения электронной плотности. В представленной работе показано, что изучение различных свойств требует различного разбиения молекул на фрагменты. Например, в связи с различной степенью затухания стерического и индуктивного эффектов требуется отдельно рассматривать $(CH_3)_3CCH_2$-группу при изучении электростатических и $(CH_3)_3C(CH_2)_2$-группу при изучении энергетических и структурных свойств. Соответствующие стандартные группы в этих случаях есть $(CH_3)_3CCH_2$ и $(CH_3)_3C(CH_2)_2$.

Переносимость электростатических групповых свойств будет наблюдаться в молекулах, содержащих $(CH_3)_3CCH_2{-}(CH_{2,\text{станд}})$, т.е. в (1) и (2). Для их расчета может применяться аддитивно-групповой подход (3) или процедура макроинкрементирования (4). Переносимость энергетических и структурных групповых свойств будет наблюдаться в молекулах (5) и (6) для группы $(CH_3)_3C(CH_2)_2$. Аддитивно-групповой расчет должен проходить согласно (7), для макроинкрементирования нами предложена процедура (8).

Разбиение соединений в аддитивных расчетах согласно (1), (2), (5), (6) должно исключить ошибку индуктивного и стерического эффектов в пределах заявленной выше точности (см. также табл. 1–6). Иное разбиение молекул для оценки свойств (имеются в виду указанные выше группы) приведет к росту погрешности и введению так называемых "невалентных" взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehre W., Radom L., Schleyer P., Pople J.* Ab Initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
2. Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years, Ed. by C. Dykstra et al. Amsterdam: Elsevier, 2005.
3. *Татевский В.М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987. 238 с.
4. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem., 2008, V. 112. P. 13717.
5. *Татевский В.М., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 298.
6. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
7. *Mezey P.G.* Topics in Current Chemistry. 1999. V. 203. P. 168.
8. *Riess J., Munch W.* // Theor. Chim. Acta (Berl.). 1981. V. 58. P. 295.
9. *Bader R.F.W., Becke P.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 452.
10. *Mezey P.G.* // Mol. Phys. 1999. V. 96. P. 169.
11. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 773.
12. *Татевский В.М.* // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1157.
13. *Верещагин А.Н.* Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
14. *Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1617.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.*, Gaussian 98W (Revision A.11), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2001.
16. AIMAll (Version 09.02.01), Todd A. Keith. 2008 (aim.tkgristmill.com).
17. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 2. С. 313.
18. *Popelier P.* Atoms in Molecules: An Introduction. L.: Prentice Hall, 2000.
19. *Matta C.F., Boyd R.J.* The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

20. *Bader R.F.W., Tang T.-H., Tal Y., Biegler-König F.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 4. P. 946.
21. *Bader R.F.W., Carroll M.T., Cheeseman J.R., Chang C.* // Ibid. 1987. V. 109. № 26. P. 7968.
22. *Bader R.F.W., Bayles D.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 23. P. 5579.
23. *Matta C.F., Castillo N., Boyd R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 204103.
24. *Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H.* // J. Comput. Chem. 1982. V. 13. № 2. P. 317.
25. *Bader R.F.W., Keith T.A., Gough K.M., Laidig K.E.* // Mol. Phys. 1992. V. 75. № 5. P. 1167.
26. *Bader R.F.W., Popelier P.L.A., Keith T.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 620.
27. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7314.
28. *Coppens P.* X-ray Charge Densities and Chemical Bonding. Oxford: International Union of Crystallography / Oxford University Press, 1997.
29. *Wiberg K.B.* Foundations of Chemistry. 2004.V. 6. № 1. P. 65.
30. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973. 520 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1081–1089

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF La ATOM AND La^+ CATION WITH CARBONYL SULFIDE

© 2010 Guo-Liang Dai, Chuan-Feng Wang, Yan-Xian Jin, Jie Zhao, Ai-Guo Zhong, De-Man Han

School of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Taizhou University, Linhai 317000, China
E-mail: daiguoliang@sina.com

Received May 14, 2009

Abstract – The potential energy surfaces for the La + SCO and La^++SCO reactions have been theoretically investigated by using the DFT (B3LYP/ECP/6-311 + G(2d)) level of theory. Both ground and excited state potential energy surfaces (PES) are discussed. The present results show that the reaction mechanism is insertion mechanism both along the C–S and C–O bond activation branches, but the C–S bond activation is much more favorable in energy than the C–O bond activation. The reaction of La atom with SCO was shown to occur preferentially on the ground state (doublet) PES throughout the reaction process, and the experimentally observed species, have been explained according to the mechanisms revealed in this work. While for the reaction between La^+ cation with SCO, it involves potential energy curve-crossing which dramatically affects reaction mechanism, and the crossing points (CPs) have been localized by the approach suggested by Yoshizawa et al. Due to the intersystem crossing existing in the reaction process of La^+ with SCO, the products $SLa^+(\eta^2CO)$ and $OLa^+(\eta^2CS)$ may not form. This mechanism is different from that of La + SCO system. All our theoretical results not only support the existing conclusions inferred from early experiment, but also complement the pathway and mechanism for this reaction.

INTRODUCTION

Metal sulfides are important in many areas ranging from catalysis to biology and material science [1–6]. As important sulfur-transfer reagents, SCO and CS_2 have been recently considered as possible sulfur sources for preparing thin layers of semiconductor materials [7]. In fact, considerable attention has been focused on the experimental and theoretical studies of transition metal–SCO and metal–CS_2 complexes [8–32].

In previous studies involving in the gas phase, much attention have been paid to the first-row transition metal cations (from Sc^+ to Zn^+) [14–26], and some second-row transition metal cations such as Y^+, Zr^+, Nb^+ and Mo^+ et al. [27–31]. The reaction mechanism provided by the previous experimental and theoretical studies of the reaction of first-row and second-row cations with SCO and CS_2 is insertion-elimination mechanism along with the C–S bond and C–O bond activation branchs [14–26]. In addition, these reactions involve a change in the spin states and thus occur in a non-adiabatic way on two or more potential energy surfaces [14–26]. However, the reactions between the third-row transition metal cations and SCO or CS_2 have not drawn enough attention. Cheng et al. [31] using an inductively–coupled plasma/selected-ion flow tube (ICP/SIFT) tandem mass spectrometer, investigated the reactions of 46 atomic–metal cations (including La^+ cation) with CS_2 at room temperature, the rate coefficients and products were measured, and the primary reaction channels were observed leading to S atom transfer. But to the best of our knowledge, SCO has not been reacted with La^+ cation.

Compared with cations, neutral transition metal atoms reactions with SCO and CS_2 have received less attention. Only a few theoretical and experimental studies have been performed to date [8–13]. Recently, Andrews et al. [32] reported an IR study on the reaction of laser-ablated La atom with SCO, they also carried out a DFT calculation on the observed products (SLaCO and $SLa(\eta^2CO)$) [32]. But detailed information for the potential energy surface (PES) of reaction La + SCO is still scarce. Can a similar reaction mechanism be applicable to the reactions of La atom and La^+ cation with SCO? What are the different behaviors between them? Promoted by these questions, we investigated the reactions of La atom and La^+ cation with SCO by using DFT methods in detail in order to shed some light on these reactions. Although there is no experimental study reported on the reaction of La^+ cation with SCO, a comparative theoretical study on the reactions of La atom and La^+ cation with SCO is interesting and important since Lanthanum is a representative of the third-row early transition metal.

COMPUTATIONAL METHODS

Both the ground and excited state PESs for the reactions of La and La^+ with SCO have been considered in detail. All molecular geometries (reactants, intermediates, transition states and products) were fully

Table 1. Energy of various complexes in the reaction of La atom with SCO (total energy E_T, *ZPE* corrections have been taken into account, relative energy E_R)

Species	$-E_T$, Hartree	$-E_R$, kcal/mol	Species	$-E_T$, Hartree	$-E_R$, kcal/mol	Species	$-E_T$, Hartree	E_R, kcal/mol
^{2}La + SCO	543.079691	0.0	^{2}IM6	543.137239	36.11	$^4TS_{45}$	543.034428	28.40
^{2}IM2	543.189200	68.72	^{4}La + SCO	543.066755	−8.12	^{4}IM5	543.052409	15.95
$^2TS_{23}$	543.171730	57.76	^{4}IM1	543.115635	22.56	$^4TS_{56}$	543.043859	22.49
^{2}IM3	543.177949	61.66	$^4TS_{12}$	543.105321	16.08	^{4}IM6	543.046201	21.02
^{2}IM4	543.132882	33.38	^{4}IM2	543.121660	26.34	^{2}LaS + CO	543.167156	−54.89
$^2TS_{45}$	543.101897	13.93	$^4TS_{23}$	543.101508	13.69	^{2}LaO + CS	543.087406	−4.84
^{2}IM5	543.1367296	35.79	^{4}IM3	543.104470	15.55	^{4}LaS + CO	543.087322	−4.79
$^2TS_{56}$	543.133149	33.55	^{4}IM4	543.106702	16.95	^{4}LaO + CS	542.976344	64.85

Table 2. Energy of various complexes in the reaction of La^+ cation with SCO (total energy E_T, *ZPE* corrections have been taken into account, relative energy E_R)

Species	$-E_T$, Hartree	$-E_R$, kcal/mol	Species	$-E_T$, Hartree	E_R, kcal/mol	Species	$-E_T$, Hartree	$-E_R$, kcal/mol
$^3La^+$ + SCO	542.865564	0.0	$^3TS_{56}$	542.809960	34.89	$^1TS_{56}$	542.897994	20.34
^{3}IM1	542.904261	24.28	^{3}IM6	542.837517	17.60	^{1}IM6	542.924004	36.67
$^3TS_{12}$	542.900742	22.07	$^3TS_{67}$	542.824261	25.92	CP1	542.903887	24.05
^{3}IM2	542.907236	26.15	^{3}IM7	542.826132	24.74	CP2	542.898846	20.88
$^3TS_{23}$	542.887631	13.85	$^1La^+$ + SCO	542.835185	19.06	CP2'	542.896312	19.29
^{3}IM3	542.892671	17.01	^{1}IM2	542.974745	−68.51	$^1LaS^+$ + CO	542.953230	55.01
^{3}IM4	542.904112	24.19	^{1}IM4	542.887754	−13.92	$^1LaO^+$ + CS	542.881304	9.88
$^3TS_{45}$	542.896736	19.53	$^1TS_{45}$	542.884674	−11.99	$^3LaS^+$ + CO	542.860900	−2.93
^{3}IM5	542.899554	21.33	^{1}IM5	542.907696	−26.44	$^3LaO^+$ + CS	542.753901	−70.07

optimized at B3LYP level [33–35]. This method is chosen in this study since the previous calibration calculations on transition metal compounds have shown that this hybrid functional provides accurate results for the geometries and vibrational frequencies of systems containing transitional metal cations [36, 37]. In all of our calculations, the basis set used consists of the relativistic effective core potential (ECP) of Stuttgart on La, the 5*d* and 6*s* in La are treated explicitly by a (7*s*6*p*5*d*) Gaussian basis set contracted to (5*s*4*p*3*d*) [38]. For nonmetal atoms, a standardized 6-311 + G(2*d*) basis set was used. The harmonic vibration analyses were performed at the same level of theory for all optimized stationary points to determine their characters (minimum or first-order saddle point) and to evaluate the zero-point vibrational energies (ZPEs). To verify whether the located transition states connect the expected minima, intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations were carried out for each transition state at the same level [39, 40]. All calculations in the present study were performed using the Gaussian 03 program [41].

RESULTS AND DISCUSSION

The optimized geometries of the stationary points and structures of the crossing points on the different PESs for the title reactions are depicted in Fig.1. The relevant energies of various compounds in the reaction are listed in Tables 1 and 2, and the profiles of the PESs are shown in Fig. 2. The potential energies curve-crossing diagrams between the different potential energy surfaces are drawn in Fig. 3.

In order to evaluate the computational accuracy, before the discussion on the mechanisms of the title reactions, we first presented the results obtained for two ground state species involved in the reaction of La atom with SCO, SLaCO (^{2}IM2) and SLa(η^2CO) (^{2}IM3), which are identified in the early experiment [32]. The geometries data provided by B3LYP/*sdd*/6-311 + G(2*d*) in their work [32] are listed in Fig. 1. As shown in Fig. 1, the calculated geometries of ^{2}IM2 and ^{2}IM3 in this paper are quite close to the previous theoretical values. In the present work, our main goals are to examine the detailed mechanism of the reaction and obtain the relative energy levels of the species involved, so the theo-

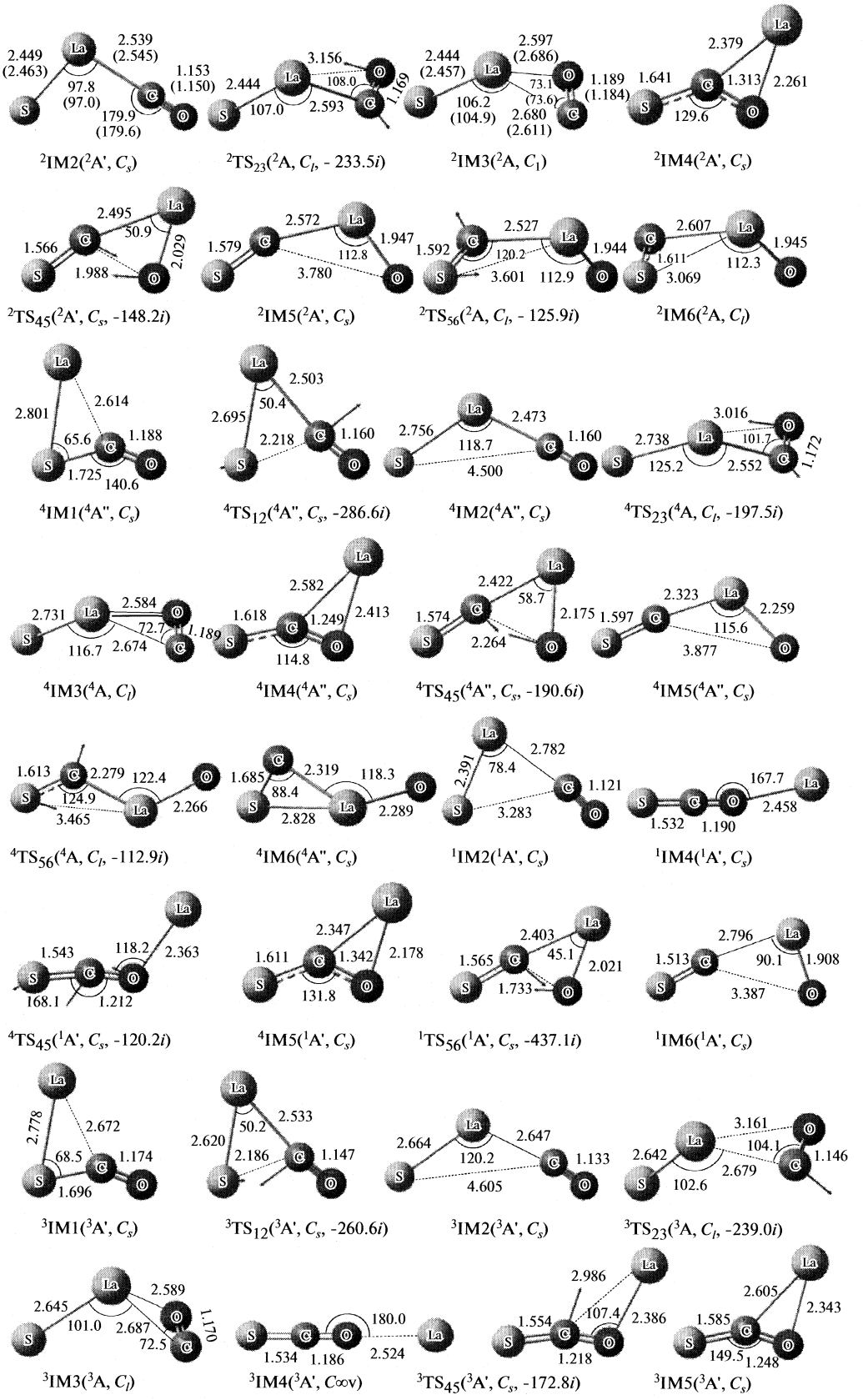


Fig. 1. Optimized geometries for the various stationary points and structures of the crossing points located on the La^+ +SCO and La + SCO potential energy surfaces (distances in angstroms, angles in degrees, the bond length in parenthesis is cited from ref. [32]).

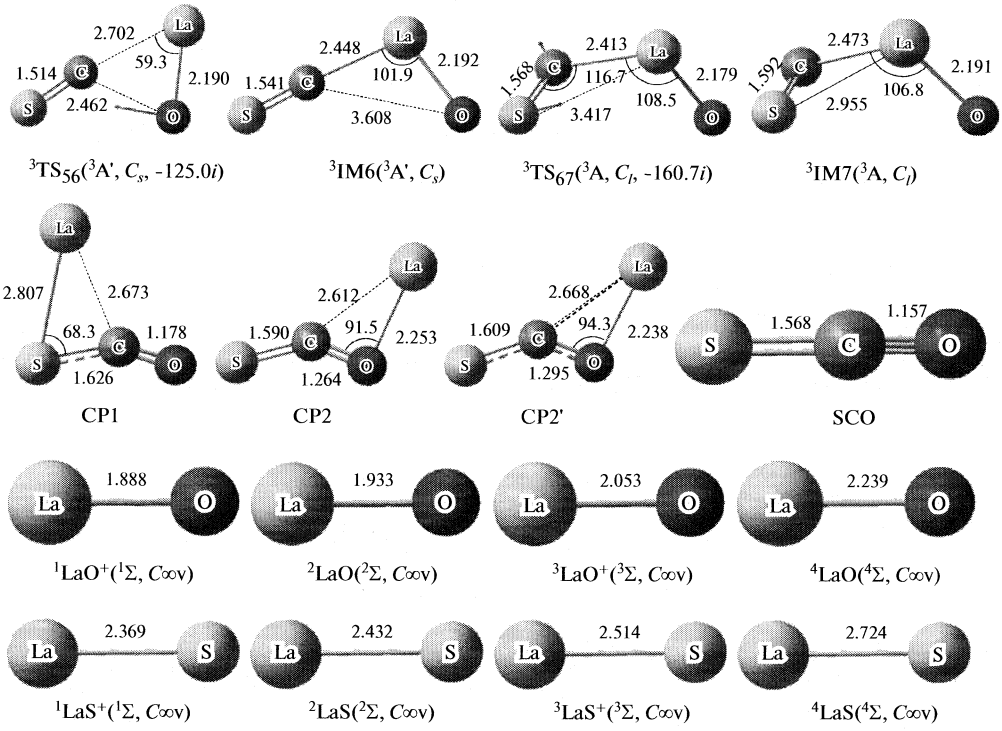


Fig. 1. Contd.

retical level chosen in this work is reliable for describing the features of the PESs of title reactions.

The reaction between La atom and SCO

C–S bond activation. The energy of the doublet state La atom is lower than the excited state (quartet) one by 8.12 kcal/mol on the chosen calculation level, so the reaction between ground state ^{2}La and SCO is more favorable in low energy conditions.

After our calculation, we affirm the metal insertion into the C–S bond of SCO has no energy barrier as the total energy of the system decreases monotonically when going from the hypothetical La(η^2SC)O structure toward the insertion product SLaCO (^{2}IM2). The SLaCO molecule is the most stable species among the investigated structures; it is stabilized by 68.72 kcal/mol with respect to ^{2}La + SCO system, which is almost the same with the corresponding value obtained in previous theoretical work [32], 67.0 kcal/mol. These results show quite clearly that it is much easier for ground state La atom to cleave the C–S bond in SCO. NBO[42] calculation shows that in ^{2}IM2 one double bond and one single bond have formed between La and S, La and C atoms respectively. The NBO charge on the La atom increases to about +0.498*e*, whereas the atomic charge on S atom, decreases to –0.321*e* (it is –0.075*e* in free SCO). The charge transfer mainly comes from the 6s orbital of La atom. The Sla–CO binding energy is 13.83 kcal/mol which can be basically attributed to the La–C bond arising from a CO ⟶ La σ-donation and a simultaneous La ⟶ CO π-back-donation. The strong interaction of 5*d* lone pair orbital of La with the π-antibonding (C–O)* orbital results in the relatively long C–O bond length (1.153 Å vs 1.128 Å in free CO molecule).

Further transformation of the ^{2}IM2 complex to SLa(η^2CO) (^{2}IM3) goes through the transition state called $^2TS_{23}$ with an energy barrier of 10.96 kcal/mol. ^{2}IM3 is the next most stable species over the doublet PES, which lies –61.66 kcal/mol bellow the reactants. NBO analysis shows that the bonding characteristics of ^{2}IM3 are different from those of ^{2}IM2. The interaction of the lone pair orbitals of La atom with the π-antibonding (C–S)* orbital is slight, and there are only weak bonds between the C and La, O and La atoms, which agrees with the La–O and La–C distances 2.597 Å and 2.680 Å respectively. The NBO charge on the La atom increases up to 0.522*e*. This species can be considered as a weakly bounded complex between ^{2}LaS and CO, as the dissociation of the insertion product ^{2}IM3 into ^{2}LaS + CO only requires 6.77 kcal/mol energy at the B3LYP levels.

With respect to the quartet state pathway, the first step of the reaction on this PES starts with the formation of the η^2–CS encounter complex ^{4}IM1 (^{4}A", C_s), which is 30.68 kcal/mol below the entrance channel ^{4}La + SCO. Starting from ^{4}IM1, it can rearrange to form ^{4}IM2, which undergoes a rupture of C–S bond

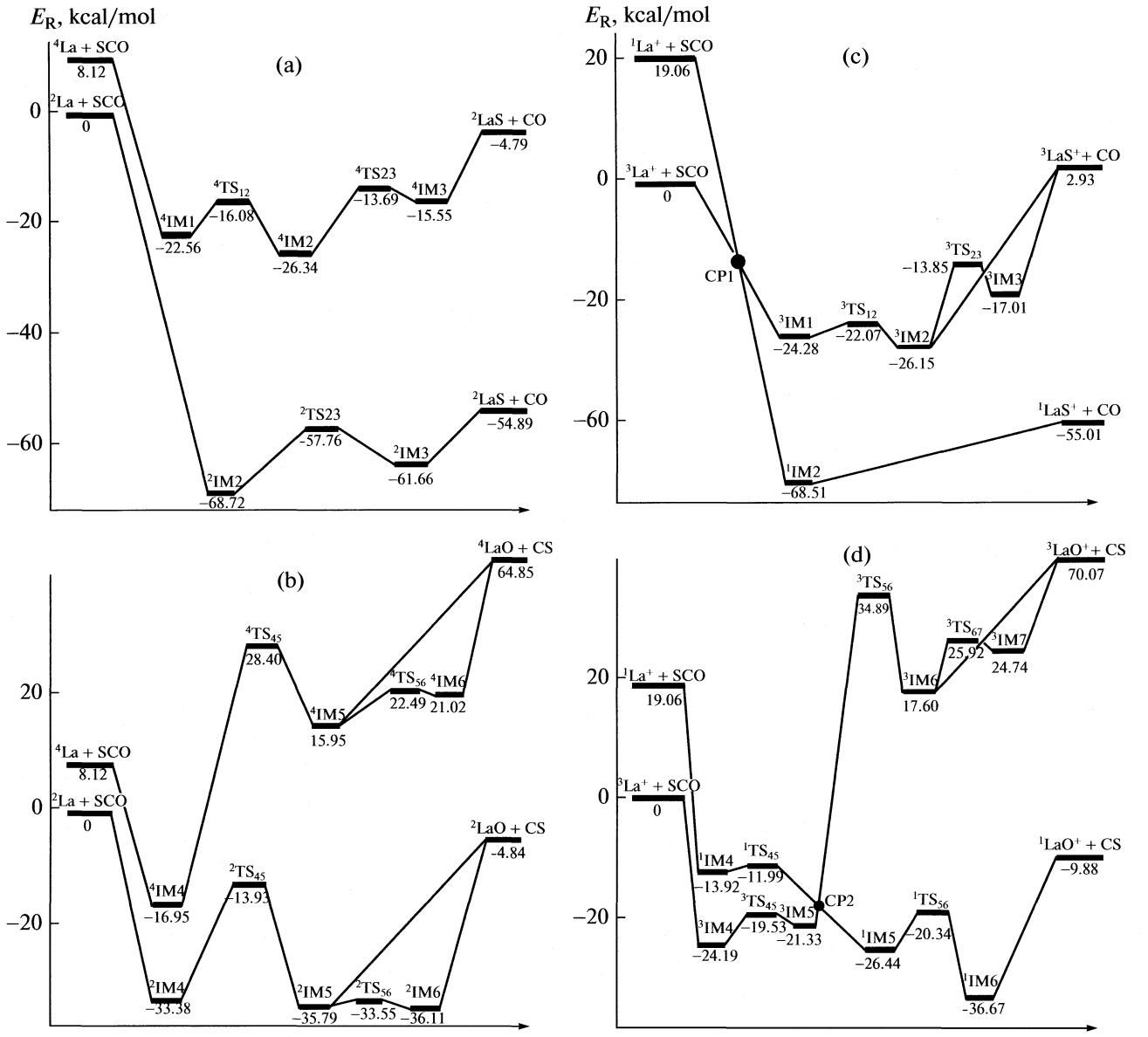


Fig. 2. Potential energy surface profiles for the reaction of (a) La with SCO along the C–S bond activation branch and (b) La with SCO along the C–O bond activation branch; (c) La^+ with SCO along the C–S bond activation branch and (d) La^+ with SCO along the C–O bond activation branch.

via a transition state $^4TS_{12}$ that is only 6.48 kcal/mol above ^{4}IM1. As is shown in Fig. 1, the distance between La and S in $^4TS_{12}$ is shortened from 2.801 to 2.695 Å. This fact indicates that the weak electrostatic interaction between La and SCO strengthens when it is converted into $^4TS_{12}$, and the La–S bond is nearly formed. The distance between La and C is shortened by 0.111 Å, which suggests that the La–C bond is forming. At the same time, the activated C–S bond is almost broken, and the bond length is elongated by 0.493 Å. The imaginary frequency of $^4TS_{12}$ is 286.6i cm^{-1}, and the normal mode corresponds to the rupture of C–S bond with the result of La insertion into C–S bond.

For the inserted intermediate ^{4}IM2, its electronic state is ^{4}A" with C_s symmetry, which is 3.78 kcal/mol more stable than the encounter complex ^{4}IM1 and 34.46 kcal/mol lower in energy than the reactants ^{4}La + SCO, as is shown in Fig. 1, the C–S bond length in ^{4}IM2 is elongated to 4.500 Å, which means this bond has ruptured thoroughly. Similar to its doublet counterpart, ^{2}IM2, the ^{4}IM2 insertion species can also transform into SLa(η^2CO) species named ^{4}IM3, via the transition state $^4TS_{23}$. This step is endoergic by 10.79 kcal/mol and has a barrier of 12.65 kcal/mol.

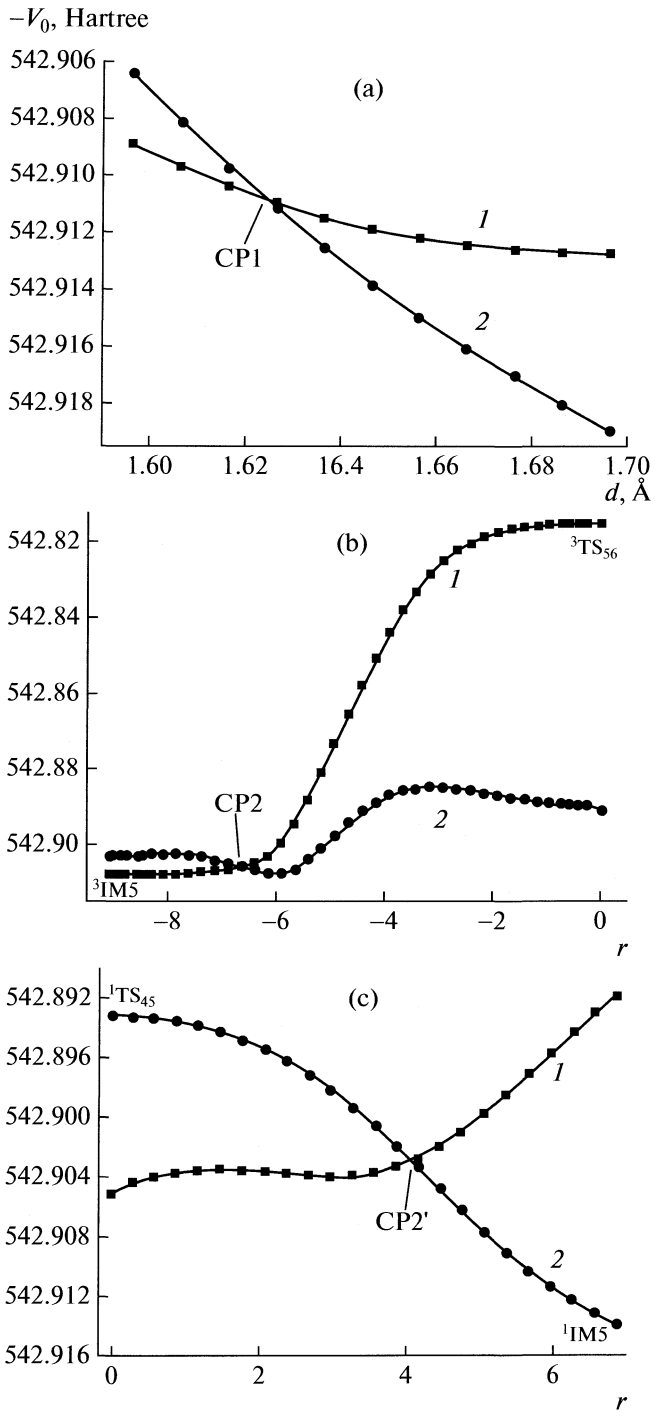


Fig. 3. (a) Singlet (*1*) and triplet (*2*) potential energies of the reactant complex as a function of the distance (*d*) between carbon and the sulfur atom of SCO; (b) potential energies from ^{3}IM5 to ^{1}IM5 along the triplet IRC; (c) potential energies from ^{3}IM5 to ^{1}IM5 along the singlet IRC; *r* is the reaction coordinate.

Obviously, the ^{4}IM2 insertion species is the lowest energy isomer over the quartet PES. As shown in Fig. 2a, similar with that over the doublet PES, the most feasible exit channels along the C–S bond activation branch on the quartet PES are the direct dissociation of the insertion intermediates ^{4}IM2 and ^{4}IM3 without exit barrier to products ^{4}LaS + CO, endothermic by 21.55 and 10.76 kcal/mol, respectively.

After comparing the C–S bond activation channels of two different states, one can see the doublet spin state PES is lower in energy than that of the quartet state by at least 30 kcal/mol. In addition, as there is no PES crossing between doublet and quartet state surfaces along the C–S bond activation branch, the activation of C–S bond in SCO molecule by ground La atom may proceed throughout over the doublet PES.

C–O bond activation. Next let us turn to the PES of C–O bond activation, as it is depicted in Fig. 1. If SCO approaches the ground state ^{2}La atom via its oxygen side, an encounter complex denoted as ^{2}IM4 is formed, 33.38 kcal/mol more stable than the reactants.

Similar to the C–S bond activation, the involved mechanism for the C–O bond activation is also found to be an insertion process. Starting from the complex ^{2}IM4, the next step in the reaction mechanism is the insertion of the La atom into the C–O bond producing ^{2}IM5. This step is exothermic by 2.41 kcal/mol and requires a high activation energy of 19.45 kcal/mol. Compared with the activation of C–S bond on the doublet PES which is a barrierless process, it appears that the C–O bond activation is energetically much less favorable than that of the C–S bond on the same PES.

For the insertion species ^{2}IM5, NBO analysis shows that the interaction of the lone pair orbitals of La atom with the π-antibonding (C–S)* orbital is strong, and the calculated binding energy between ^{2}LaO and CS is 30.95 kcal/mol. Alternatively, along the reaction coordinate, ^{2}IM5 can convert to an OLa(η^2CS) species (^{2}IM6), which is 0.32 kcal/mol more stable, with a small transfiguration barrier of 2:24 kcal/mol. This small barrier suggests that once the insertion species ^{2}IM5 forms, it can transform to an even more stable isomer ^{2}IM6 immediately. Obviously, ^{2}IM6 is the most stable adduct over doublet PES along C–O bond activation branch. NBO analysis shows that the similarity between the bonding characteristics of ^{2}IM6 and ^{2}IM5 is that a strong CS ⟶ La σ-donation and a simultaneous La ⟶ CS π-back-donation are formed in both of them.

In Andrews et al.'s experimental and theoretical studies on this reaction system [32], the OLaCS (^{2}IM5) relative energy on B3LYP/*sdd*/6-311 + G(2*d*) level is −34 kcal/mol, which is in good agreement with our result −35.79 kcal/mol. But the OLa(η^2CS) (^{2}IM6) isomer is less stable with B3LYP/*sdd*/6-311 + G(2*d*) energy of 18 kcal/mol, and this high relative energy may account for the ^{2}IM6 complex which is not explored in their experiment. After calculation, we obtain the contrary result that the relative energy of ^{2}IM6 is only

−36.11 kcal/mol, which is the most stable adduct over doublet PES along C–O bond activation branch. In the above discussion, we have shown that ground state lanthanum atom undergoes a spontaneous insertion reaction in the C–S bond of SCO molecule, which may account for the fact that the major product detected in the experiment should be ^{2}IM2. In addition, the lack of ^{2}IM6 species may result from the relative high energy barrier of C–O bond activation instead of their less stable in energies as speculated before [32].

Similar with the C–S bond insertion complex, the C–O bond activation species ^{2}IM5 and ^{2}IM6 can dissociate to produce ^{2}LaO + CS through rupture of La–C bond. From Fig. 2(b), one can see the reaction for ^{2}La + SCO ⟶ ^{2}LaO + CS is exothermic by 4.84 kcal/mol on B3LYP level.

It is worth mentioning that in this work, we also examine the quartet PES along C–O bond activation branch. Despite the similarity of this reaction channel to doublet pathway, the reaction over quartet PES exhibit distinct differences in energies. Especially, the C–O bond activation step is endothermic greatly, and requires an even higher energy barrier of 45.35 kcal/mol. Besides, there is no intersystem crossing between these two different PESs and the quartet PES is always above the doublet one. So we can rule out the possibility of C–O bond activation by La atom over quartet PES.

The reaction between La^+ cation and SCO

C–S bond activation. The energy of ground state $^3La^+$ cation is lower than the excited state (singlet) by 19.06 kcal/mol on the chosen calculation level, so the reaction between ground state $^3La^+$ and SCO is more favorable in low energy conditions.

Differing from that of the C–S bond activation by ground ^{2}La atom, the first step of the analogous reaction between SCO and ground $^3La^+$ starts with the formation of the La(^{2}SC)O species (^{3}IM1) as a reaction intermediate, which will release about 24.28 kcal/mol energy. Starting from ^{3}IM1, it can interconvert to ^{3}IM2, which undergoes a rupture of C–S bond via a transition state $^3TS_{12}$ that is only 2.21 kcal/mol above ^{3}IM1. With the excess energy gained in the formation of the ^{3}IM1, the cleavage process can complete favoring. The next step corresponds to the ^{3}IM2 ⟶ ^{3}IM3 isomerization, which involves an activation barrier of 12.30 kcal/mol, and it is endothermic by 9.14 kcal/mol. NBO analysis shows that in both complexes, the CO ⟶ La σ-donation is relatively strong while the effect of La ⟶ CO π-back-donation is very slight.

Next let us turn to the singlet reaction path, as depicted in Figs. 1 and 2. Different from that of the triplet path, the first step of the reaction on the singlet path is the formation of the insertion complex ^{1}IM2 directly. Similar to the C–S bond activation by ^{2}La atom as discussed above, although numerous trials are taken to search for a possible transition state that connects reactants and insertion species ^{1}IM2, no such transition state is obtained. For a given C–La bond length, all other geometrical degrees of freedom are optimized. As La^+ approaches the C atom, the energy of the complex decreases monotonically until the insertion species ^{1}IM2 is formed. Clearly, the oxidative addition of the C–S bond by the excited state of $^1La^+$ cation is energetically spontaneous and it is a barrierless process. The overall reaction $^1La^+$+SCO ⟶ ^{1}IM2 is calculated to be exothermic by −87.57 kcal/mol.

It should be pointed out that we have tried to locate the $SLa^+(\eta^2CO)$ species on singlet PES, but all our attempts failed. So, different from triplet state, the $SLa^+(\eta^2CO)$ complex does not exist over singlet PES, and the C–S bond insertion complex ^{1}IM2 is the most stable species along C–S bond activation PES, which is even more stable than the triplet analogue ^{3}IM2 by 42.36 kcal/mol. In addition, as the ground state $^3La^+$ cation is calculated to be 19.06 kcal/mol more stable than excited state $^1La^+$(see Fig. 3a), we can speculate that the intersystem triplet-singlet crossing occurs during the process of $^3La^+$+SCO ⟶ ^{1}IM2. The aim of our following calculation is to determine the region where the spin inversion occurs, and to acquire the structures and energies of crossing points between the two different potential energy surfaces.

We choose a simple approach suggested by Yoshizawa et al. [43], for approximately locating the crossing points of two PESs of different multiplicities. The main idea of this approach is to perform a series of single-point computations of one spin state along the IRC of the other spin state and vice versa. It should be mentioned here that the crossing points obtained in this way are approximations to true minimum energy crossing points, but the energies of these crossing points provide upper bounds to those of the corresponding minimum energy crossing points.

Using the above method, we perform a series of single-point computations of singlet spin state along the IRC of $^3TS_{12}$. Since the energies of complex in the singlet state are always below that in the triplet state, no crossing points between the triplet and singlet PESs occur after the formation of the triplet reactant complex ^{3}IM1. Then we define the length of C–S bond in ^{3}IM1 as a function, which is depicted in Fig. 3a. For a given C–S bond length, all other geometrical degrees of freedom are optimized for each spin. Along the energy curve, we find a crossing point CP1, which is at the length of C–S bond = 1.626 Å, (before formation of ^{3}IM1) with relative energy of −24.05 kcal/mol. The structure of CP1 is collected in Fig.1. Therefore, the reaction may jump from the triplet PES to the singlet PES near the crossing point CP1. As can be seen from Fig. 3a, after passing point CP1, the singlet PES can provide a low-energy reaction pathway toward the in-

serted complex ^{1}IM2. So, the minimum energy pathway can be described as $^3La^+ + SCO \longrightarrow CP1 \longrightarrow {}^1IM2$. The overall reaction is exothermic by −68.51 kcal/mol. Obviously, this intersystem crossing should be important for the reaction mechanism. The C–S bond activation by $^3La^+$ cation may occur preferentially on the singlet PES until the formation of insertion complex ^{1}IM2. In addition, as no $SLa^+(\eta^2CO)$ complex exist on singlet PES from our above discussion, we believe the $^3La^+$ cation reacting with SCO molecule to give primarily intermediate $(SLaCO)^+$ (^{1}IM2) is foreseeable, although there has been no reported experiment so far. In addition, our calculation predict the further breaking off La–S bond may produce $^1LaS^+ + CO$ in the end, which requires at least 13.5 kcal/mol energy.

C–O bond activation. We also checked the C–O bond activation reaction by La^+ cation in order to better complement the pathway and mechanism for this reaction. Both the triplet and singlet PES were taken into account here. As for the triplet PES, the reaction starts from the oxygen-bound encounter complex ^{3}IM4, which has a linear structure. The next step corresponds to the $^3IM4 \longrightarrow {}^3IM5$ isomerization, which involves an activation barrier of 4.66 kcal/mol, and it is endothermic by 2.86 kcal/mol.

^{3}IM5 is a $La^+(\eta^22OC)S$ complex. Structurally, SCO moiety is perturbed with a 0.062 Å increase of the C–O bond. Along the reaction coordinate, ^{3}IM5 can be converted into an insertion species of La^+ cation into the C–O bond, ^{3}IM6, which has C_s symmetry with relative energy of 17.60 kcal/mol. The ^{3}IM5 and the inserted structure ^{3}IM6 are connected by $^3TS_{56}$, which has been confirmed by IRC calculations. Geometrically, $^3TS_{56}$ has three-membered-ring structure with C_s symmetry, and one can see it is similar to ^{3}IM6, so this is a typical "late" transition state on the triplet PES. The relative energy of $^3TS_{56}$ is as high as 34.89 kcal/mol. Therefore, it appears that the C–O bond activation on the triplet PES is almost impossible.

As shown in Fig.1, the excited state of the oxygen-bound encounter complex ^{1}IM4 has a quasi-linear geometry with a La–O–C angle of 167.7. The insertion mechanism in the present case is very similar to that of ground state $^3La^+$ into the C–O bond of SCO. Along the reaction coordinate, after two steps, ^{1}IM4 can convert to an insertion species of $^1La^+$ cation into the C–O bond, denoted as ^{1}IM6, which is more stable than the singlet reactants and its triplet counterpart ^{3}IM6 by 55.73 and 54.27 kcal/mol respectively. Obviously, the intersystem crossing between the singlet and triplet PESs has occurred in the course of La^+ insertion into the C–O bond to lead the system to the energetically more favorable singlet PES until the formation of ^{1}IM6.

We computed potential energy profile of the singlet state along the triplet IRC and that of the triplet state along the singlet IRC. In Fig. 3b, one can see that a crossing point CP2 is located at IRC = −6.64 (before $^3TS_{56}$) with relative energy of −20.88 kcal/mol. In Fig. 3b, another crossing point CP2' is found at IRC = 4.15 (after $^1TS_{45}$) with relative energy of −19.29 kcal/mol. The structures of both crossing points are given in Fig. 1. According to Yoshizawa et al. [43], CP2 is the energy-minimum crossing point, and CP2' is the energy-maximum crossing point between the triplet and singlet surfaces in the reaction pathway of C–O bond activation. So the crossing seam between CP2 and CP2' is as small as 1.59 kcal/mol. The reacting system should change its spin multiplicity from the triplet state to the singlet state in this crossing region and then move onto the singlet PES as the reaction goes on. As a consequence, the barrier of the insertion of $^3La^+$ cation into C–O bond would decrease from 34.89 to −19.29 kcal/mol. So, the reaction is most likely to proceed through the following steps: $^3La^+ + SCO \longrightarrow \longrightarrow {}^3IM4 \longrightarrow {}^3TS_{45} \longrightarrow {}^3IM5 \longrightarrow CP2 \longrightarrow {}^1IM5 \longrightarrow \longrightarrow {}^1TS_{56} \longrightarrow {}^1IM6$, and it is calculated to be exothermic by −36.67 kcal/mol. Similar to ^{1}IM2, the insertion species ^{1}IM6 may dissociate without exit barriers to $^1LaO^+ + CS$, which requires 26.79 kcal/mol energy.

Similar to the C–S bond activation branch, we failed to locate the $OLa^+(\eta^2CS)$ complex over the singlet PES. From the present theoretical study, we can see that the activation of C–O bond by $^3La^+$ may produce singlet state inserted complex ^{1}IM6 in the process of reaction, with no $OLa^+(\eta^2CS)$ species forming.

CONCLUSIONS

The reactions of La atom and La^+ cation with SCO were studied using B3LYP calculations. Both the ground and excited state PESs were checked. The following conclusions can be drawn from the present calculations.

1. The reaction between La atom and SCO is most likely to proceed on doublet PES throughout the whole process. As the activation of C–O bond requires relatively high activation energy (19.45 kcal/mol), the possibilities of C–O bond inserted complex ^{2}IM6 and $OLa(\eta^2CS)$ species (^{2}IM7) formation are faint. Whereas the insertion reaction of ^{2}La atom into the C–S bond of SCO requires no activation energy, both the C–S bond inserted complex ^{2}IM2 and $SLa(\eta^2CO)$ species (^{2}IM3) may form easily. The present calculations support the findings of the early experiment [32].

2. The theoretical results show that the C–S bond activation is energetically less demanding than that of C–O bond in the case of La^+ cation reacting with SCO. However, different from that of the La + SCO system, the minimum energy reaction path is found to be neither on the triplet PES nor on the singlet one.

Instead, the minimum energy reaction path requires the crossing of two adiabatic surfaces with different spin states. Specifically, the reaction starts on the triplet PES and ends on the singlet PES. This spin inversion leads to a considerable decrease in the activation barrier height. In addition, as no $SLa^+(\eta^2CO)$ and $OLa^+(\eta^2CS)$ species are located on the singlet PES of La^+ with SCO, we speculate that for the La^+ + SCO reaction system, the C–S bond and C–O bond insertion species, ^{1}IM2 and ^{1}IM6 are the dominant insertion complexes, while the $SLa^+(\eta^2CO)$ and $OLa^+(\eta^2CS)$ complexes can't form easily. In addition, ^{1}IM2 and ^{1}IM6 may decompose further to form $^1LaS^+$ + CO and $^1LaO^+$ + CS in the end.

This work was supported by the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China under Grant No. Y4090387.

REFERENCES

1. E.I. Stiefel, in *Transition Metal Sulfur Chemistry, ACS Symposium Series, 653*, Ed. by E.I. Stiefel, K. Matsumoto (American Chemical Society, Washington, DC, 1996), pp.23–28, and references therein.
2. T. Kondo, T. Mitsudo, Chem. Rev. **100**, 3205 (2000).
3. R.D. Bryant, F.V.O. Kloeke, E.J. Laishley, Appl. Environ. Microbiol. **59**, 491 (1993).
4. R.H. Holm, Chem. Rev. **96**, 2237 (1996).
5. W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of life*. (J. Wiley & Sons, New York, 1994).
6. C.L. Spiro, W.F. Banholzer, D.S. McAtee, Thin. Solid. Films. **220**, 122 (1992).
7. M. Almond, B. Cockayne, S.A. Cooke, D.A. Pice, P.C. Smith, P.J. Wright, J. Mater. Chem. **6**, 1639 (1996).
8. I. Papai, Y. Hannachi, S. Gwizdala, J. Mascetti, J. Phys. Chem. A **106**, 4181 (2002).
9. Y. Dobrogorskaya, J. Mascetti, I. Papai, A. Nemukhin, Y. Hannachi, J. Phys. Chem. A **107**, 2711 (2003).
10. Y. Dobrogorskaya, J. Mascetti, I. Papai, Y. Hannachi, J. Phys. Chem. A **109**, 7932 (2005).
11. T.H. Li, X.G. Xie, S.L. Gao, C.M. Wang, W.X. Cheng, X.L. Pan, H. Cao, J. Mol. Struct. THEOCHEM. **724**, 125 (2005).
12. M. Zhou, L. Andrews, J. Phys. Chem. A **104**, 4394 (2000).
13. A. H. Zeng, Q. Y. Kong, Y. Wang, M. Zhou, Chem. Phys. **292**, 111 (2003).
14. I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, C. Rue, P.B. Armentrout, J. Phys. Chem. A **102**, 10060 (1998).
15. C. Rue, P. B. Armentrout, I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, J. Phys. Chem. A **105**, 8456 (2001).
16. I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, C. Rue, P. B. Armentrout, J. Phys. Chem. A **104**, 5046 (2000).
17. C. Rue, P. B. Armentrout, I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, J. Phys. Chem. A **106**, 9788 (2002).
18. C. Rue, P. B. Armentrout, J. Chem. Phys. **110**, 7858 (1999).
19. D.J. Zhang, C.P. Liu, W.S. Bian, J. Phys. Chem. A **107**, 8955 (2003).
20. C.P. Liu, D.J. Zhang, W.S. Bian, J. Phys. Chem. A **107**, 8618 (2003).
21. G.L. Dai, K.N. Fan, J. Mol. Struct. THEOCHEM **778**, 55 (2006).
22. G.L. Dai, K.N. Fan, J. Mol. Struct. THEOCHEM **806**, 261 (2006).
23. G.L. Dai, K.N. Fan, Chem. Phys. **330**, 146 (2006).
24. G.L. Dai, K.N. Fan, Int. J. Quan. Chem, **107**, 1598 (2007).
25. L.G. Gao, X.L. Song, J. Mol. Struct. THEOCHEM **820**, 12 (2007).
26. G.L. Dai, L.G. Gao, Y.C. Wang, K.N. Fan, Acta. Chim. Sin, **65**, 509(2007).
27. C. Rue, P.B. Armentrout, I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, Int. J. Mass Spectrom. **283**, 210 (2001).
28. I. Kretzschmar, A. Fiedler, J.N. Harvey, D. Schroder, H. Schwarz, J. Phys. Chem. A **101**, 6252 (1997).
29. I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, P.B. Armentrout, Int. J. Mass Spectrom. **228**, 439 (2003).
30. I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, P.B. Armentrout, Int. J. Mass Spectrom. **249**, 263 (2006).
31. P. Cheng, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme, J. Phys. Chem. A **110**, 2718 (2006).
32. A.B. Baker, L. Andrews, J. Phys. Chem. A **110**, 10419 (2006).
33. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
34. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
35. A.D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
36. M.C. Holthausen, W. Koch, J. Am. Chem. Soc. **118**, 9932 (1996).
37. M.C. Holthausen, A. Fiedler, H. Schwarz, W. Koch, J. Phys. Chem. **100**, 6236 (1996).
38. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, Theor. Chim. Acta. **75**, 173 (1989).
39. K. Fukui, Accounts Chem. Res. **14**, 363 (1981).
40. M. Page, J.W. McIver Jr. J. Chem. Phys. **88**, 922 (1988).
41. M.J. Frisch et al., *Gaussian 03, Revision B04* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003).
42. A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. **88**, 899 (1988).
43. K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, J. Chem. Phys. **111**, 538 (1999).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1090–1096

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

THEORETICAL STUDY OF THE MECHANISM OF CYCLOADDITION REACTION BETWEEN DICHLORO-GERMYLIDENE AND ACETALDEHYDE

© 2010 Xiuhui Lu, Junfeng Han, Yuehua Xu, Leyi Shi, Zhenxia Lian

School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, PR China
E-mail: lxh@ujn.edu.cn

Received May 22, 2009

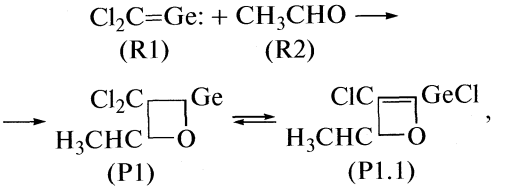
Abstact – The mechanism of the cycloadditional reaction between singlet dichloro-germylidene(R1) and acetaldehyde(R2) has been investigated with MP2/6-31G* method, including geometry optimization, vibrational analysis and energies for the involved stationary points on the potential energy surface. From the potential energy profile, we predict that the cycloaddition reaction between singlet dichloro-germylidene and acetaldehyde has two competitive dominant reaction pathways. Going with the formation of two side products (INT3 and INT4), simultaneously. The two competitive reactions both consist of two steps: (1) two reactants firstly form a three-membered ring intermediate ((INT1) and a twisted four-membered ring intermediate (INT2), respectively, both of which are barrier-free exothermic reactions of 44.5 and 63.0 kJ/mol; (2) then INT1 and INT2 further isomerizes to a four-membered ring product (P1) and a chlorine-transfer product (P2) via transitions (TS1 and TS2), respectively, with the barriers of 9.3 and 1.0 kJ/mol; simultaneously, P1 and INT2 react further with acetaldehyde(R2) to give two side products (INT3 and INT4), respectively, which are also barrier-free exothermic reaction of 65.4 and 102.7 kJ/mol.

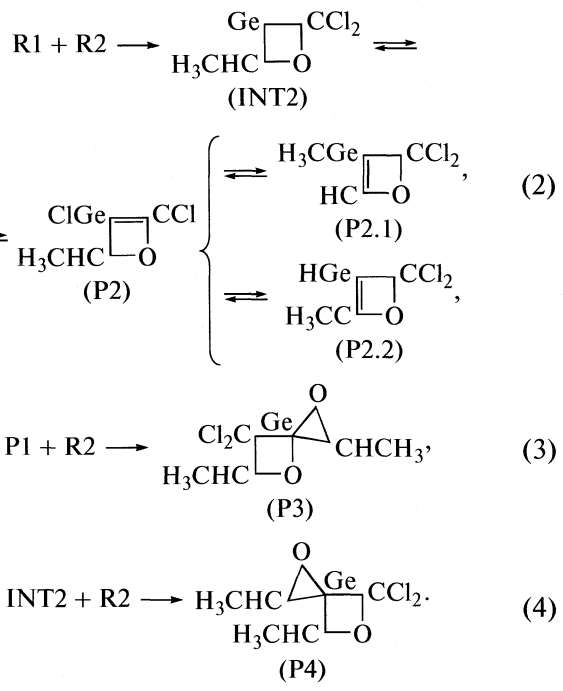
INTRODUCTION

Germylene is a kind of quite unstable active intermediate [1]. Germylene reactions are regarded as the effective method in the synthesis of new bonds and heterocyclic compounds with Ge [2–5], which is a very active research field in organo-Ge chemistry. Especially since many organo-Ge compounds had been reported to possess biological activity, the reactions concerning germylenes became the focus of the research. It was also reported that Herrmann et al. [6] had separated two kinds of stable germylenes, which could be used as the original body to prepare Ge-film by chemical vapor depostition (CVD). Therefore, the research on germylenes and germylene reactions has important theoretical and practical significances. Many insertion reactions [7] about the saturated germylene had been studied theoretically hitherto known. We also have done some research [8, 9] on the cycloadditional reaction between saturated germylenes and symmetric or asymmetric π-bonded compounds. Study on unsaturated germylenes is still on the initial stage.

In 1997, Dennis J, Clouthier et al. [10] from University of Kentucky observed the first unsaturated germylene(Germylidene), which is produced by striking an electric discharge in a high-pressure argon pulse using the tetramgermane (TMG) vapor as the precursor. They obtained its molecular structure and the ab initio predictions, electronic spectrum and oscillatory fluorescence decay [11] of jet-cooled germylidene, $H_2C{=}Ge{:}$, and gained the ground state [12] of $H_2C{=}Ge{:}$ and $D_2C{=}Ge{:}$, the stimulated emission pumping(SEP) spectroscopy [13] of the first excited singlet state of Germylidene. Stogner and Grev have published the extensive ab initio calculation [14] on both Germylidene and the *trans*-bent germyne $HC{\equiv}GeH$ isomer using the RHF/DZP and DHF/TZ(2*df*, 2*pd*) methods. They found that Germylidene is the global minimum on the $H_2C{=}Ge{:}$ potential energy surface, with germyne some 43 kcal/mol higher in energy. The barrier to germyne isomerization was predicted to be only 7 kcal/mol and no stable linear germyne structures could be found.

Concerning the cycloadditional reaction of unsaturated germylenes, we have done some elementary discussion on the mechanism of the cycloadditional reaction between unsaturated germylenes and symmetric π-bonded compounds [15]. In order to further explore the rules of cycloadditional reaction between unsaturated germylenes and asymmetric π-bonded compounds, dichloro-germylidene and acetaldehyde were selected as model molecules, and its mechanism was investigated and analyzed theoretically in terms of the four possible pathways of cycloadditional reaction(considering the chlorine and methyl transfer simultaneously) as follows:





CALCULATION METHODS

MP2/6-31G* [16] implemented in the Gaussian03 package is employed to locate all the stationary points along the reaction pathways. Full optimization and vibrational analysis are done for the stationary points on the reaction profile. Zero-point energy corrections are included for the energy calculations. In order to explicitly establish the relevant species, the intrinsic reaction coordinate (IRC) [17, 18] was also calculated for all the transition states appearing on the potential energy profile.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Reaction (1): channels of forming four-membered ring product (P1), and Cl-transfer product (P1.1)

The theoretical calculations indicate that the ground state of dichloro-germylidene is singlet. The geometrical parameters for the intermediate (INT1), transition states (TS1, TS1.1) and products (P1, P1.1) appearing in reaction (1) between dichloro-germylidene and acetaldehyde are given in Fig. 1. The energies are listed in Table 1, and the potential energy surfaces for the cycloadditional reaction are given in Fig. 2.

We can obtain from vibrational analysis that the unique imaginary frequencies of the transition states TS1, TS1.1 are 95.1i and 112.8i, respectively, and therefore they can be affirmed as real transition states. According to the calculations of the IRC (with the step-length of 0.1 $amu^{-1/2}$ bohr) of TS1 and TS1.1, and the further optimization of the primary IRC results, TS1 connects INT1 and P1, and TS1.1 connects P1 with P1.1.

Table 1. Zero-point energies (ZPE, a.u), total energies (E_T, a.u) and relative energies (E_R, kJ mol^{-1}) for the species from MP2/6-31G* methods

Species	ZPE	$-E_T$	$-E_R$
Reaction (1)			
R1 + R2	0.06362	3183.74221	0.0
INT1	0.06599	3183.75917	44.5
TS1(INT1–P1)	0.06624	3183.75561	35.2
P1	0.06955	3183.82653	221.4
TS1.1(P1–P1.1)	0.06674	3183.79034	126.4
P1.1	0.06854	3183.81178	182.6
Reaction (2)			
R1 + R2	0.06362	3183.74221	0.0
INT2	0.06806	3183.76619	63.0
TS2(INT2–P2)	0.06774	3183.76584	62.0
P2	0.06790	3183.80443	163.3
TS2.1(P2–P2.1)	0.06508	3183.72137	–54.7
P2.1	0.06564	3183.74124	–2.6
TS2.2(P2–P2.2)	0.06209	3183.73485	–19.3
P2.2	0.06281	3183.74179	–1.1
Reaction (3)			
R1 + R2	0.12650	3337.11649	0.0
INT3	0.12881	3337.14140	65.4
TS3(INT3–P3)	0.12840	3337.11309	–8.9
P3	0.12962	3337.12388	19.4
Reaction (4)			
INT2 + R2	0.12501	3337.05616	0.0
INT4	0.12797	3337.09528	102.7
TS4(INT4–P4)	0.12705	3337.07553	50.9
P4	0.12851	3337.09082	91.0

Note: $E_T = E$(species) + ZPE; $E_R = E_T - E_{(R1 + R2)}$, $E_R = E_T - E_{(P1 + R2)}$, $E_R = E_T - E_{(INT2 + R2)}$.

According to the potential energy surface (see Fig. 2), it can be intuitively seen that reaction (1) is composed of three steps: the first one is that two reactants firstly form a three-membered ring intermediate INT1, which is a barrier-free exothermic reaction of 44.5 kJ/mol; then INT1 further isomerizes to a four-membered ring product P1 via a transition TS1 with the barrier of 9.3 kJ/mol; finally the Cl-transfer reaction of P1 takes place, resulting in the Cl-transfer product P1.1 via a transition state TS1.1, for which the barrier is 95.0 kJ/mol. The energy of P1.1 is higher than that of P1 by 38.8 kJ/mol, making the Cl-transfer reaction of P1 prohibitive and impossible to be achieved in thermodynamics at ordinary condition. So reaction (1) will end in product P1.

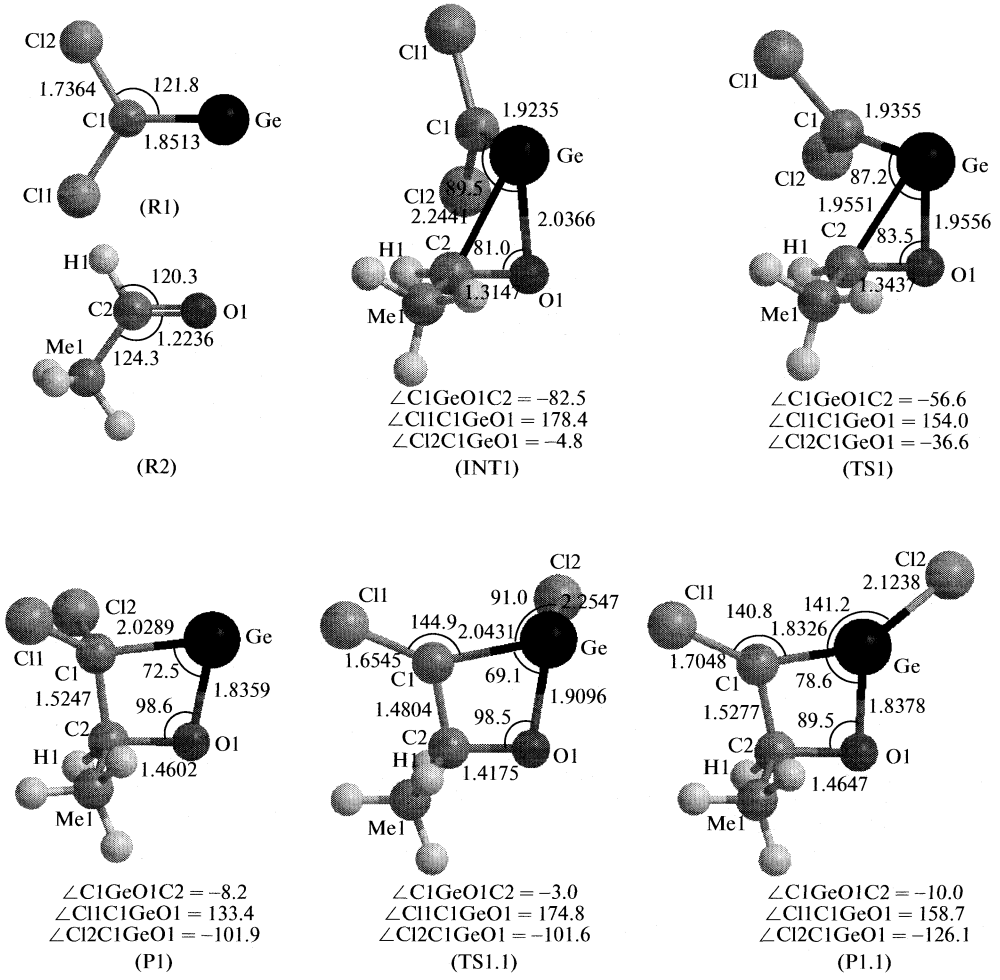


Fig. 1. Optimized MP2/6-31G* geometrical parameters and the atomic numbering for the species in cycloadditional reaction (1). Lengths are in Å and angles in degrees.

Reaction (2): channels of forming four-membered ring intermediate (INT2), and Cl, CH_3, H-transfer products P2, P2.1, P2.2

The geometrical parameters for the intermediate (INT2), transition states (TS2, TS2.1, TS2.2) and products (P2, P2.1, P2.2) appearing in reaction (2) between dichloro-germylidene and acetaldehyde are given in Fig. 3. The energies are listed in Table 1, and the potential energy surfaces for the cycloadditional reaction are given in Fig. 2.

TS2, TS2.1 and TS2.2 are real transition states for their unique imaginary frequencies of 97.7i, 249.6i and 705.3i, respectively. According to the calculations of the IRC (with the step-length of 0.1 $amu^{-1/2}$ bohr) of TS2, TS2,1 and TS2.2, and the further optimization of the primary IRC results, TS2 connects INT2 with P2, TS2.1 connects P2 with P2.1, and TS2.2 connects P2 with P2.2.

According to Fig. 2, it can be intuitively seen that reaction (2) is composed of four steps: the first one is the two reactants firstly form a four-membered ring intermediate INT2, which is a barrier-free exothermic reaction of 63.0 kJ/mol; then INT2 further isomerizes to a four-membered Cl-transfer product P2 via a transition TS2, with the barrier of 1.0 kJ/mol; the third and fourth steps are the CH_3-transfer and the H-transfer reactions of P2, forming the CH_3-transfer and H-transfer products P2.1, P2.2 via transition states TS2.1 and TS2.2, resprectively, for which the barrier are 218.0 and 182.6 kJ/mol. Because of the much higher energy of P2.1, P2.2 than that of P2 by 165.9, 164.4 kJ/mol, respectively, the CH_3-transfer and H-transfer reactions of P2 are prohibitive in thermodynamics at ordinary condition, and reaction (2) will terminate at product P2.

Reaction (3): channel of forming hetero-polycyclic germanic product P3

In reaction (3) the active four-membered ring product P1 further reacts with acetaldehyde to form the hetero-polycyclic germanic product P3. The geo-

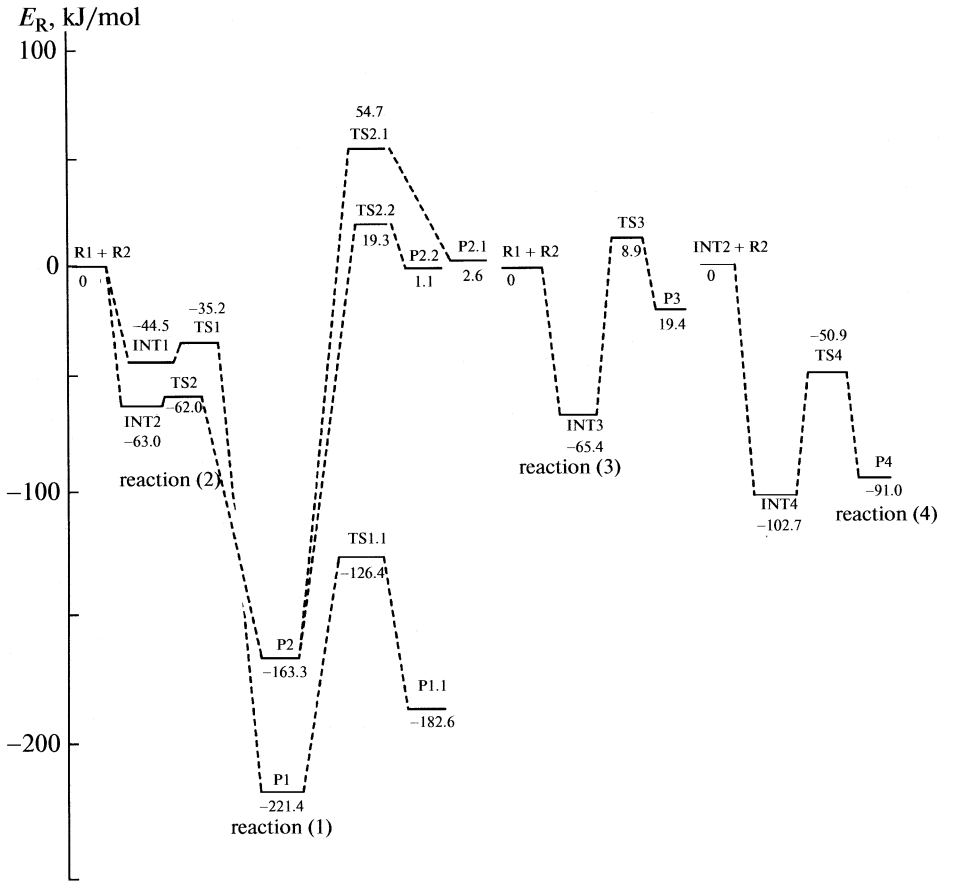


Fig. 2. The potential energy surface for the cycloaddition reactions between dichloro-germylidene and acetaldehyde with MP2/6-31G*.

metric parameters for the intermediate INT3, transition state TS3 and the product P3 appearing in reaction (3) are given in Fig. 4. The energies are listed in Table 1. The potential energy surface for reaction (3) is illustrated in Fig. 2.

The unique imaginary frequency of the transition state TS3 is 228.5i, and the transition state can therefore be affirmed as the real one. The calculation of the IRC (with the step-length of 0.1 amu$^{-1/2}$ bohr) of TS3 and further optimization for the primary IRC results indicate that TS3 connects INT3 and P3.

According to Fig. 2, the process of reaction (3) is that on the basis of forming P1 in the reaction (1), P1 further reacts with acetaldehyde(R2) to form the intermediate INT3 through a barrier-free exothermic reaction of 65.4 kJ/mol, then INT3 isomerizes to a hetero-polycyclic germanic compound P3 via a transition state TS3, for which the barrier is 74.3 kJ/mol. With the energy of P3 being 84.8 kJ/mol higher than that of INT3, reaction INT3 $\longrightarrow$ P3 is prohibitive in thermodynamics at ordinary condition, and reaction (3) in fact ends in the intermediate INT3.

Reaction (4): channel of forming hetero-polycyclic germanic product P4

In reaction (4) the active four-membered ring intermediate INT2 further reacts with acetaldehyde to form the hetero-polycyclic Germanic product P4. The geometric parameters for the intermediate INT4, transition state TS4 and theproduct P4 appearing in reaction (4) are given in Fig. 5. The energies are listed in Table 1. The potential energy surface for reaction (4) is illustrated in Fig. 2.

The unique imaginary frequency of the transition state TS4 is 200.li, and the transition state can therefore be affirmed as the real one. According to the calculation of the IRC (with the step-length of 0.1 amu$^{-1/2}$ bohr) of TS4 and further optimization for the primary IRC results, TS4 connects INT4 and P4.

According to Fig. 2, the course of reaction (4) is composed of three steps: the first one is that the two reactants firstly form and intermediate INT2, which is a barrier-free exothermic reaction of 63.0 kJ/mol; then INT2 further reacts with acetaldehyde to form the intermediate INT4 through a barrier-free exothermic reaction of 102.7 kJ/mol, then INT4 isomerizes to a hetero-polycyclic Germanic compound P4 via a tran-

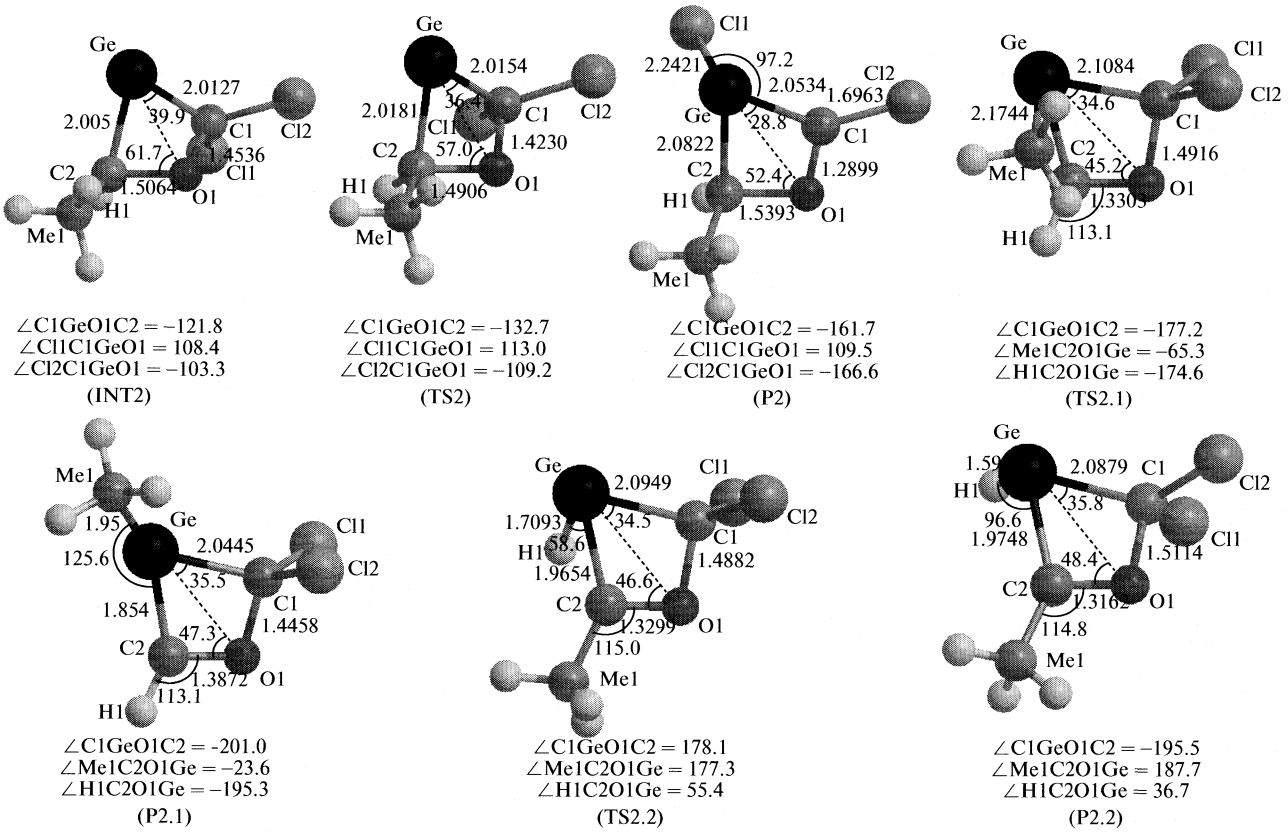


Fig. 3. Optimized MP2/6-31G* geometrical parameters of various species and the atomic numbering for cyclo-additional reaction (2). Lengths are in Å and angles in degrees.

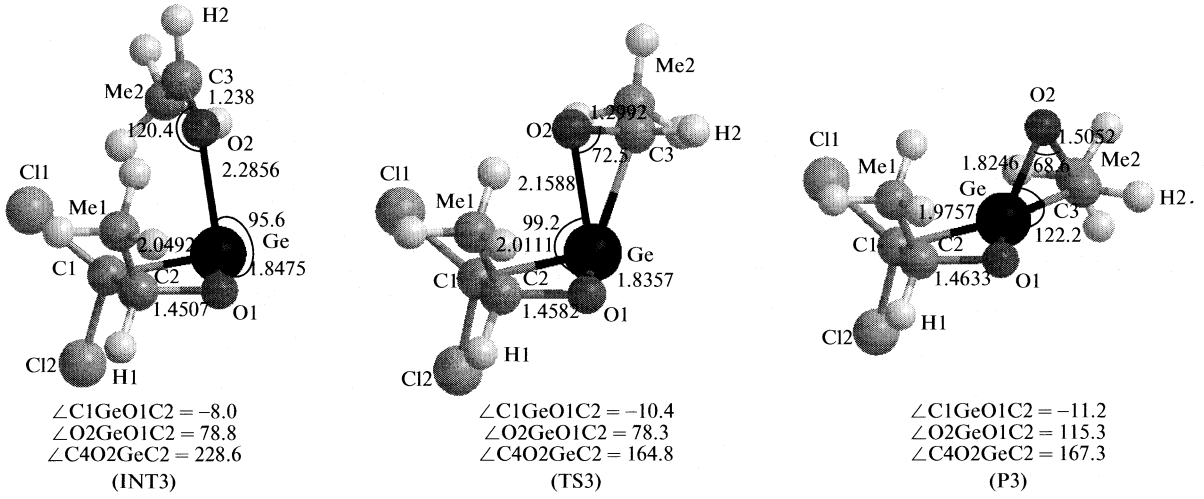


Fig. 4. Optimized MP2/6-31G* geometrical parameters of INT3, TS3, P3 and the atomic numbering for cycloaddition reaction (3). Lengths are in Å and angles in degrees.

sition state TS4, for which the barier is 51.8 kJ/mol. With the energy of P4 being 11.7 kJ/mol higher than that of INT4, reaction INT4 ⟶ P4 is prohibitive in thermodynamics at ordinary condition, and reaction (4) in fact ends in the intermediate INT4.

According to Fig. 2, comparing reaction (1) (R1 + R2 ⟶ P1) with reaction (2) (R1 + R2 ⟶ P2), both reactions can proceed thermodynamically. However, the activation energy of reaction (2) is 1.0 kJ/mol, and the activation energy of reaction (1) is only 9.3 kJ/mol.

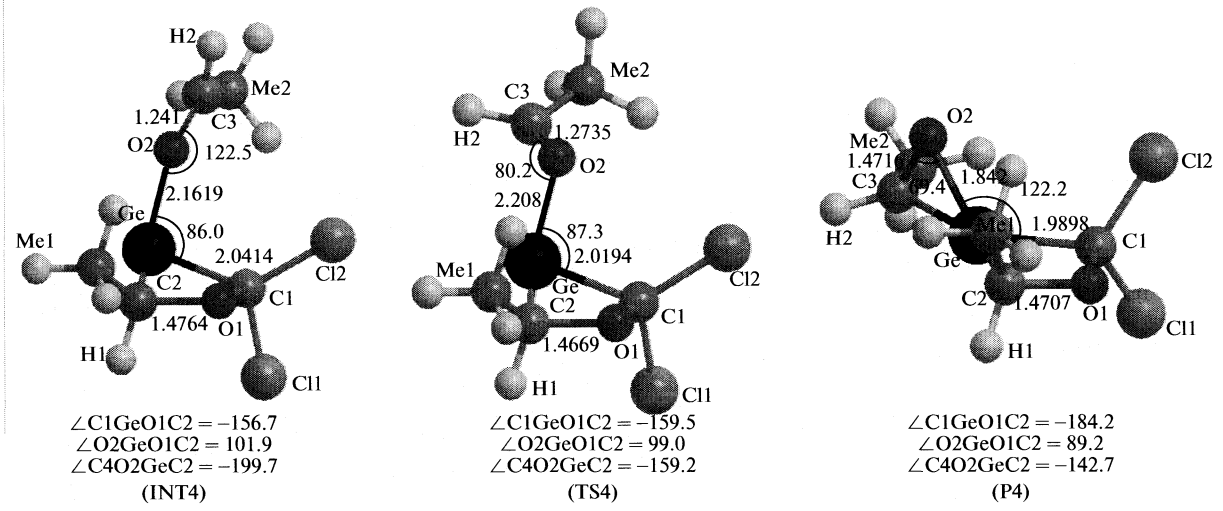


Fig. 5. Optimized MP2/6-31G* geometrical parameters of INT4, TS4, P4 and the atomic numbering for cycloaddition reaction (4). Lengths are in Å and angles in degrees.

So reaction (1) competes with reaction (2). Reactions (1) and (2) are the dominant reaction channels of the cycloadditional reaction between singlet dichloro-germylidene and acetaldehyde, going with the formation of two side products INT3 and INT4, simultaneously.

Theoretical analysis and explanation of the dominant reaction channel

From discussion above, we have known that reaction (1) and (2) are two competitive dominant reaction channels of cycloadditional reaction between singlet dichloro-germylidene (R1) and acetaldehyde (R2), namely,

$$R1 + R2 \longrightarrow INT1 \xrightarrow{TS1} P1, \qquad (1)$$

$$R1 + R2 \longrightarrow INT2 \xrightarrow{TS2} P2. \qquad (2)$$

The mechanism of reaction (1) can be analyzed with the molecular orbital (Fig. 6) and Fig. 1, from which we can know that when the two molecules, dichloro-germylidene and acetaldehyde, come closer, the unoccupied 4*p* orbital of the Ge atom of dichloro-germylidene inserts into the π orbital on the O-end of acetaldehyde. The electrons of π orbital transfer into the 4*p* orbital of the Ge atom, and give a π ⟶ *p* donor-acceptor bond, forming the three-membered intermediate INT1.With reaction going on, ∠C1GeO1C2 (INT1: −82.5°, TS1: −56.6°, P1: −8.2°) and ∠C1GeO1 (INT1: 89.5°, TS1: 87.2°, P1: 72.5°) decrease gradually, bond C1–Ge (INT1: 1.924 Å, TS1: 1.936 Å, P1: 2.029 Å) and bond C2–O1 stretch gradually (INT1: 1.315 Å, TS1: 1/344 Å, P1:1.460 Å), making INT1 isomerize to four-membered product P1 via transition state TS1.

The mechanism of reaction (2) can be analyzed with the molecular orbital (Figs. 6 and 3). From Figs. 6 and 3, we can obtain that the combination between dichloro-germylidene and acetaldehyde undergoes the [2 + 2] cycloaddition reaction of the two π bonds firstly, leading to the twisted four-membered ring intermediate INT2. With reaction going on, ∠C1GeO1C2 (INT2: −21.8°, TS2: −132.7°, P2: −161.7°) increases gradually, ∠Cl1C1Ge decreases gradually (INT2: 126.2°, TS2: 118.3°, P2 : 43.6°), and bond Cl1–C1 stretches gradually (INT2: 1.780 Å, TS2: 1.800 Å, P2: 3.224 Å), all of which make INT2 give a Cl-transfer product P2 via transition state TS2.

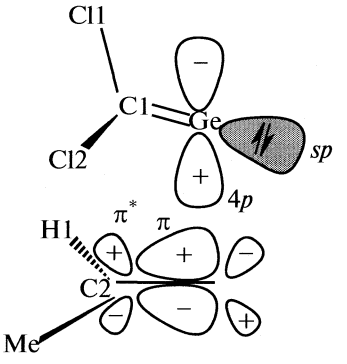


Fig. 6. MO symmetry-adaptation of Cl_2C=Ge: and CH_3HCO.

CONCLUSIONS

According to the potential energy profile obtained with MP2/6-31G* method, it can be predicted that the dominant reaction pathway of the cycloadditional reaction between singlet dichloro-germylidene and acetaldehyde are two competitive reactions (1) and (2), going with the formation of two side products, simultaneously. The two competitive reactions both consist of two steps: (1) the two reactants firstly form a three-membered ring intermediate INT1 and a twisted four-membered ring intermediate INT2, respectively, both of which are barrier-free exothermic reactions of 44.5 and 63.0 kJ/mol; (2) then INT1 and INT2 further isomerizes to a four-membered ring product P1 and a chlorine-transfer product P2 via transitions TS1 and TS2, respectively, with the barriers of 9.3 and 1.0 kJ/mol. Simultaneously, P1 and INT2 react further with acetaldehyde (R2), resulting in two side products INT3 and INT4, respectively, which are also the barrier-free exothermic reactions of 65.4 and 102.7 kJ/mol.

REFERENCES

1. M. Benavides-Garcia, K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. **97**, 7537 (1992).
2. J. Satge, M. Massol, P. Riviere, J. Organomet. Chem. **56**, 1 (1973).
3. J. Satge, Pure. Appl. Chem. **56**, 137 (1984).
4. D.A. Homer, R.S. Grev, H.F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **114**, 2093 (1992).
5. V.Ya. Lee, A. Sekiguchi, Chem. Lett. **33**, 84 (2004).
6. W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, M. Solouki, M. Wagner, Angew. Chem. **104**, 1489 (1992).
7. M.D. Su, S.Y. Chu, Tetrahedron Letters. **40**, 4371 (1999).
8. X.H. Lu, Y.X. Wang, C.B. Liu, Acta Chim. Sinica. **57**, 1343 (1999).
9. X.H. Lu, Y.X. Wang, C.B. Liu, Chem. J. Chin. Univ. **19**, 2001 (1998).
10. W.H. Harper, E.A. Ferrall, R.K. Hilliard, S.M. Stogner, R.S. Grev, D.J. Clouthier, J. Am. Chem. Soc. **119**, 8361 (1997).
11. D.A. Hostutler, T.C. Smith, H.Y. Li, and D.J. Clouthier, J. Chem. Phys. **111**, 950 (1999).
12. D.A. Hostutler, D.J. Clouthier, and S.W. Pauls, J. Chem. Phys. **116**, 1417 (2002).
13. S.G. He, B.S. Tackett, D.J. Clouthier, J. Chem. Phys. **121**, 257 (2004).
14. S.M. Stogner, R.S. Grev, J. Chem. Phys. **108**, 5458 (1998).
15. X.H. Lu, Y.H. Xu, H.B. Yu, W.R. Wu, J. Phys. Chem. A **109**, 6970 (2005).
16. L.A. Curtis, K. Raghavachari, J.A. Pople, J. Chem. Phys. **98**, 1293 (1993).
17. K. Fukui, J. Phys. Chem. **74**, 4161 (1970).
18. K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, J. Chem. Phys. **66**, 2153 (1981).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1097–1103

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.726

НАНОСТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2010 г. Л. В. Жеренкова*, П. Г. Халатур*, **

* Тверской государственный университет

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

E-mail: zherenkova@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2009 г.

Для исследования структурообразования в ионных жидкостях (ИЖ) применена теория интегральных уравнений. Изучено влияние на структурные свойства системы длины катионного хвоста и температуры. Установлен промежуточный тип упорядочения в ИЖ по сравнению с обычными жидкостями. Выявлено формирование полярных и неполярных доменов; распределение полярных доменов имеет форму трехмерной сетки, сосуществующей с неполярными доменами. Показано, что при увеличении длины катионного хвоста характерный масштаб промежуточного упорядочения увеличивается по степенному закону без нарушения формы распределения полярных доменов.

Ионные жидкости (ИЖ) – соли органических кислот с низкой (обычно ниже 100°C) точкой плавления. При комнатной или близкой к ней температуре эти соединения являются жидкостями. В состав ИЖ входит объемистый органический катион (например, N-алкилгетероциклической структуры) и органический или неорганический анион. Основное отличие ИЖ от расплавов обычных солей состоит в наличии молекулярной асимметрии, присущей одному из ионов (обычно катиону). Эта асимметрия препятствует строгому упорядочению зарядов, которое вследствие электростатического взаимодействия ионов обычно приводит к кристаллизации системы. Большой научный интерес к ИЖ обусловлен наличием таких специфических свойств как широкий интервал жидкого состояния и низкие температуры плавления, высокая удельная электропроводность, хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным соединениям, каталитическая активность, нелетучесть, нетоксичность. ИЖ растворяют ферменты, формируют универсальные двухфазные системы для сепарации, полимеры и гели, являются средой для широкого спектра органических и неорганических реакций, и в частности, реакционной средой в синтезе неорганических наноматериалов [1–6].

Экспериментальные исследования конкретных ИЖ показывают, что их структурные свойства зависят от строения катиона (симметрии, длины алкильных заместителей, наличия гидрофобных групп) и от природы аниона (степени локализации заряда, способности к образованию координационных связей), а также обусловлены комбинацией анионов и катионов. Теоретическое описание структурообразования в ИЖ к настоящему времени находится в стадии начальных разработок. Результаты компьютерного моделирования [7–10] и косвенные свидетельства некоторых экспериментальных работ [11, 12] по изучению конкретных ИЖ показывают, что ионная жидкость является микросегрегирующей средой. В данной работе структурные свойства ИЖ исследуются на базе теории интегральных уравнений, или RISM-метода (Reference Interaction Site Model), который ранее успешно использовался при изучении полиэлектролитных растворов [13–17], в том числе заряженных блок-сополимеров [17]. При исследовании ИЖ метод RISM применялся для рассмотрения конкретного семейства ИЖ с диметилимидазолиевыми катионами, т.е. в отсутствие катионных хвостов [18]. Несмотря на присутствие в ИЖ как электростатических, так и дисперсионных взаимодействий, мы учитываем только кулоновские взаимодействия в системе, поскольку их роль является определяющей в процессах структурообразования в жидкой фазе ИЖ.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Катион, входящий в состав ИЖ, состоит из головной группы, где сосредоточена большая часть электростатического заряда, и катионного хвоста. В данной работе моделью катиона выбрана линейная молекула с N_S незаряженными сферическими силовыми центрами (компонент S или катионный хвост) и тремя заряженными головными мономерами (компонент C). Анионы имеют практически сферическую форму и моделируются заряженными мономерами диаметра σ (компонент A). Все мономеры катиона также имеют диаметр σ, который используется как единица длины. Катион является гауссовой цепью. Анион несет заряд $-0.9e$, где e – элементарный заряд, а каждый из трех заряженных мономеров катиона имеет заряд $0.3e$. Выбранная модель базируется

на разработанной в рамках многомасштабного моделирования модели ИЖ с гетероциклическими катионами [19, 20]. Наша модель включает следующие упрощения: (а) заряды головных мономеров равны между собой, (б) относительные малые заряды на хвостовых мономерах не учитываются, т.е. катионный хвост рассматривается как неполярная компонента [9, 10], (в) длина связей между всеми катионными мономерами одинакова. Эти упрощения не должны оказывать влияния на результаты, описывающие структурные особенности ИЖ как класса соединений. Суммарная среднечисленная плотность системы для всех длин катионной цепи равна $0.6\sigma^{-3}$. При описании результатов используется приведенная температура T, нормированная следующим образом. Значения приведенной температуры $\varepsilon kT^*/e^2$ (T^* – абсолютная температура, ε – диэлектрическая проницаемость, k – постоянная Больцмана) делятся на значение приведенной температуры при $T^* = 300$ K. Предполагается, что $\sigma = 2$ Å.

Парный потенциал взаимодействия $u_{\alpha\beta}$ между двумя произвольными силовыми центрами α и β записывается следующим образом:

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \le \sigma, \\ \dfrac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}, & r > \sigma. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь q – заряд силового центра. В рамках теории RISM решается следующее матричное интегральное уравнение [21]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{DH}), \quad (2)$$

где символ * означает интегральную свертку, а матрицы **H**, **C**, **W** и **D** состоят из полных $h_{\alpha\beta}(r)$, прямых $c_{\alpha\beta}(r)$, внутримолекулярных $w_S(r)$, $w_C(r)$ и $w_A(r)$ корреляционных функций, и приведенных плотностей ρ_S, ρ_C, ρ_A, соответственно. Здесь и далее α и β обозначают компоненты системы. Матрицы **W** и **D** являются заданными, а **H** и **C** определяются из решения (2). Поскольку эта система уравнений содержит две неизвестные функции, необходимо задать дополнительное соотношение между $h_{\alpha\beta}(r)$, $c_{\alpha\beta}(r)$ и потенциалом взаимодействия (1) или, другими словами, уравнение замыкания. В работе используется молекулярное замыкание Лариа–Ву–Чандлера (R-LWC) [22]:

$$h_{\alpha\beta}(r) = -1, \quad r \le \sigma_{\alpha\beta};$$
$$[\mathbf{W} * \mathbf{C} * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} = [\mathbf{W} * (\mathbf{C}^{(\mathrm{ref})} - \mathbf{P}) * \mathbf{W}]_{\alpha\beta} + \quad (3)$$
$$+ h_{\alpha\beta}(r) - h_{\alpha\beta}^{(\mathrm{ref})}(r) - \ln\frac{g_{\alpha\beta}(r)}{g_{\alpha\beta}^{(\mathrm{ref})}(r)}, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}.$$

Компоненты матрицы **P** определяются как $p_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}^{(\mathrm{ref})}(r)/kT$. Индекс "ref" обозначает решение уравнения (2), полученного при тех же плотностях, но с использованием потенциала твердых сфер и замыканием Перкуса–Йевика:

$$h_{\alpha\beta}^{(\mathrm{ref})}(r) = -1, \quad r \le \sigma_{\alpha\beta},$$
$$c_{\alpha\beta}^{(\mathrm{ref})}(r) = 0, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дальнейшее упорядочение в системе характеризуют парциальные структурные факторы $S_{\alpha\beta}(q) = [\mathbf{E} - \hat{W}(q)\hat{C}(q)]^{-1}\hat{W}_{\alpha\beta}(q)$, которые пропорциональны интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния, наблюдаемой в эксперименте. Здесь **E** – единичная диагональная матрица. Символ "^" используется как стандартное обозначение фурье-образов соответствующих функций. На рис. 1 показаны структурные факторы для заряженных мономеров катионной цепи $S_C(q)$ и катионных хвостов $S_S(q)$ при различных температурах T для двух длин хвостов $N_S = 4$ и 16. Для сравнения приводятся структурные факторы аналогичной системы жестких сфер (HS). Заметим, что даже в отсутствие кулоновских взаимодействий структурные факторы отражают молекулярную асимметрию катиона. На это указывает наличие пика, отсутствующего в системе гомогенных по строению молекул, структурный фактор которой схематично показан на вставке рис. 1а. Для ИЖ с длиной катионного хвоста $N_S = 4$ при $T = 1.94$ на обоих структурных факторах наблюдается только один пик, определяющий характерный масштаб упорядочения $r^* = 2\pi/q \approx 3\sigma$. При увеличении температуры появляется новый (малоугловой) пик при меньших значениях волнового числа q. Условимся называть пик "малоугловым", если его положение соответствует характерному масштабу упорядочения больше 1 нм.

Для сравнения на рис. 2а показан структурный фактор системы, в которой катионы не имеют нейтральных хвостов, а суммарная плотность равна сумме среднечисленных плотностей полярных компонентов ИЖ при $N_S = 4$. Если затем сравнить вторые пики на $S_C(q)$ при $N_S = 4$ и 16, можно сделать вывод, что положение второго пика не зависит от длины катионного хвоста и определяется, помимо температуры, строением и распределением заряда головной группы катиона, влияние которых на структурообразование в системе не рассматривается в рамках данного исследования.

Малоугловой пик, напротив, отражает влияние на структурообразование в ИЖ катионных хвостов. Положение малоуглового пика различается для ИЖ с катионными хвостами различной длины, как видно из сравнения рис. 1а и 1б. Отношение интенсивностей первого и второго пиков на структурных факторах полярного и неполярного компонентов различается при различных

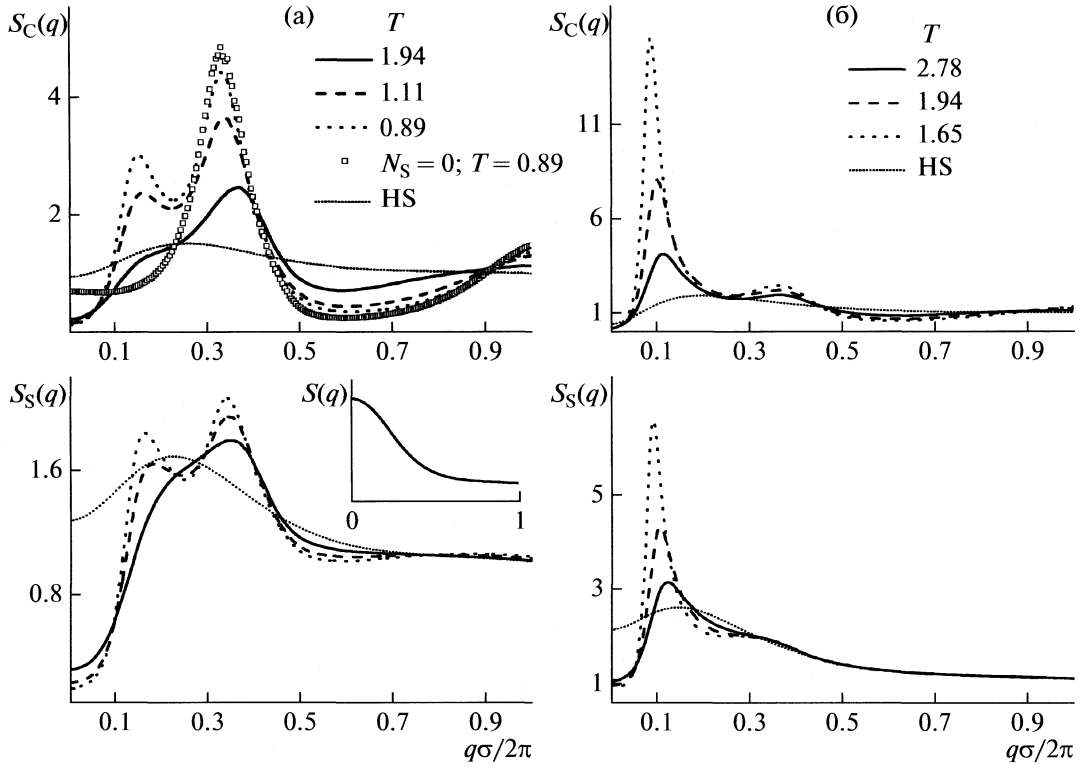


Рис. 1. Парциальные структурные факторы для заряженных мономеров катиона $S_C(q)$ и катионных хвостов $S_S(q)$ при различных температурах T для $N_S = 4$ (а) и $N_S = 16$ (б). Для сравнения показаны структурные факторы аналогичной системы жестких сфер (HS), а также $S_C(q)$ для системы с $N_S = 0$ с приведенной плотностью, равной плотности полярных компонентов при $N_S = 4$. На вставке схематично показан $S(q)$ системы молекул, состоящих из звеньев одного сорта и взаимодействующих с потенциалом жестких сфер.

длинах катионного хвоста. Чем длиннее хвост, тем в большей степени характер и масштаб флуктуаций плотности определяются его длиной. Это связано с увеличением объемной доли неполярного компонента ИЖ и ослаблением экранировки электростатических взаимодействий.

Наличие малоуглового пика, не характерного для расплавов простых солей, указывает на промежуточное упорядочение как неполярного, так и полярных компонентов ИЖ. Уменьшение температуры приводит к смещению малоуглового пика в область меньших волновых чисел q, а интенсивность пика возрастает. Этот факт совпадает с результатами экспериментальной работы [11], в которой исследовано поведение малоуглового пика на структурном факторе при изменении температуры для различных длин алкильного хвоста. Таким образом, с понижением T увеличивается характерный масштаб промежуточного упорядочения $r^* = 2\pi/q_1$, который при $N_S = 4$ и $T = 0.89$ равен 5.9σ, а при $N_S = 16$ и $T = 1.65$ равен 10σ. Учитывая, что величина σ для различных ИЖ не превышает нескольких ангстремов, можно делать вывод о формировании наноструктурной организации в ИЖ. Заметим, что характерный масштаб r^* при указанных температурах приблизительно равен двойному размеру катионной цепи. В имидазолиевых ИЖ кристаллической структуры [23] алкильные хвосты катионов располагаются между слоями анионов, и расстояние между слоями приблизительно соответствует двойной длине катиона. Данное совпадение указывает на прямые аналогии в структуре кристаллической и жидкой фаз ИЖ.

Изменения ближнего порядка характеризуют парные корреляционные функции $g(r)$, показанные на рис. 2. Все функции для полярных компонентов ИЖ отражают формирование областей с повышенной плотностью анионов и заряженных катионных групп, а функция $g_S(r)$ отражает формирование неполярных областей. При уменьшении T агрегация полярных и неполярных компонентов усиливается. Характер изменения функции $g_S(r)$ указывает на то, что основные перестройки неполярных катионных хвостов связаны с переориентацией в пространстве следующим образом. Заряженные головные группы катионов оказываются на периферии областей с преимущественным содержанием катионных хвостов. Относительно равномерного распределения локальная концентрация хвостов в неполярных областях меняется не столь существенно, как локальная плотность

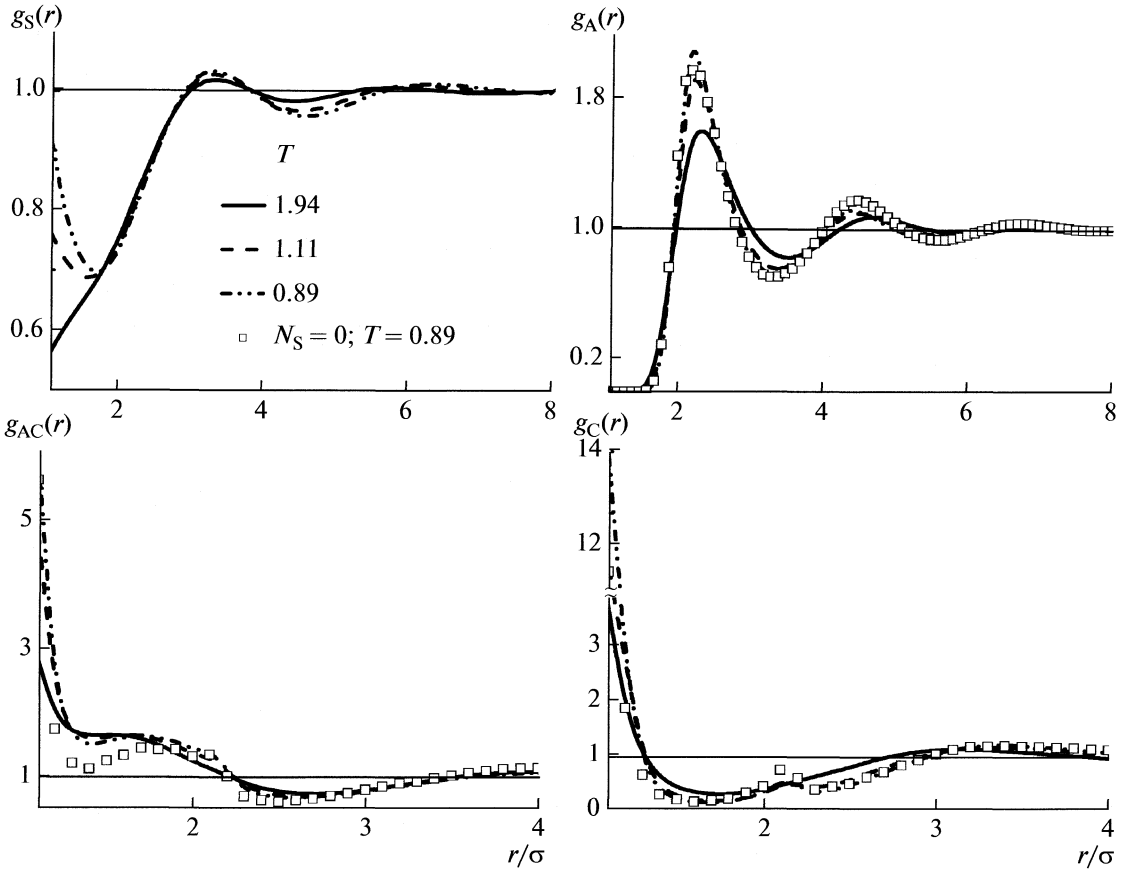


Рис. 2. Парные корреляционные функции $g(r)$ при различных температурах T для $N_S = 4$. Для полярных компонентов показаны $g(r)$ для системы при $N_S = 0$ с приведенной плотностью, равной плотности полярных компонентов при наличии катионного хвоста.

анионов и заряженных катионных мономеров в полярных доменах. Данное объяснение подтверждается результатами работы [9], в которой приведены $g(r)$ для эквивалентных мономеров алкильных цепей. Чем удаленнее хвостовой мономер от головной полярной группы, тем сильнее пространственные корреляции между эквивалентными мономерами катионов.

Таким образом, для ИЖ характерен промежуточный тип упорядочения (упорядочение на нанометровых масштабах). При понижении температуры характерный масштаб упорядочения увеличивается. В ИЖ формируются полярные и неполярные области (домены). Распределение полярных доменов является негомогенным (на что указывает наличие малоуглового пика на структурном факторе полярных компонентов) и имеет форму трехмерной сетки, пронизанной неполярными доменами. К сожалению, в рамках используемого метода нельзя найти критерия для определения связанности доменов или, другими словами, неразрывности сетки. Однако результаты компьютерного моделирования конкретных имидазолиевых ИЖ [9,10] (пока не подтвержденных экспериментально) указывают на образование связанных полярных и неполярных доменов. В этом случае можно предположить о формировании биконтинуальной морфологии, полярная фаза которой представляет собой трехмерную сетку ионных каналов.

На рис. 3 показаны зависимости положения первого пика на парциальных структурных факторах всех трех компонентов ИЖ и коллективного структурного фактора $S(q)$ при двух различных длинах катионного хвоста $N_S = 4$ и 16 от температуры T. Коллективный $S(q)$ определяется как

$$S(q) = \Sigma_{\alpha\beta}(x_\alpha x_\beta)^{1/2} S_{\alpha\beta}(q),$$

где $x_\alpha = \rho_\alpha \Sigma_\alpha \rho_\alpha$, а $S_{\alpha\beta}(q)$ – парциальный структурный фактор. Скачкообразное уменьшение волнового числа связано с появлением нового малоуглового пика, характеризующего масштаб промежуточного упорядочения в ИЖ. Зависимости $q_1(T)$ отражают существенные различия в изменении упорядочения компонентов ИЖ при понижении температуры для случаев коротких и длинных катионных хвостов. Главное отличие состоит в том, что для $N_S = 4$ малоугловой пик на структурном

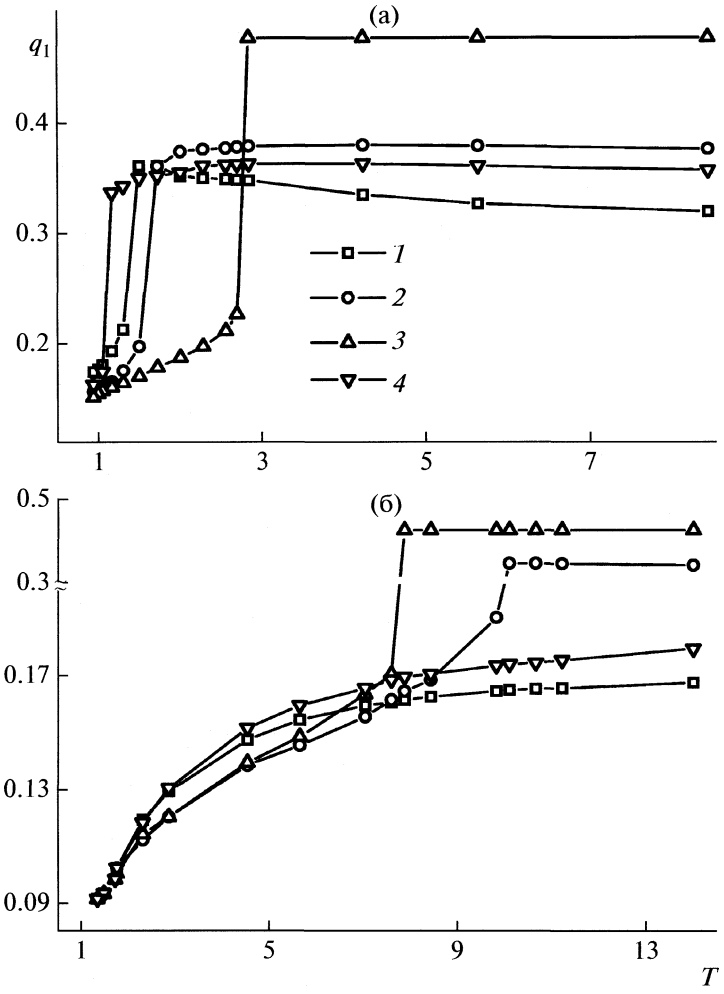


Рис. 3. Зависимости волнового числа q_1, соответствующего положению первого пика на парциальных структурных факторах катионных хвостов (*1*), заряженных мономеров катиона (*2*), анионов (*3*) и на коллективном структурном факторе (*4*) при длине катионного хвоста $N_S = 4$ (а) и 16 (б) от температуры T.

факторе каждого компонента появляется при конкретной, относительно низкой температуре T именно как новый пик, указывая на начало формирования нового промежуточного типа упорядочения. При этом на коллективном факторе $S(q)$ малоугловой пик появляется только при температурах, близких к комнатным. При $N_S = 16$ формирование промежуточного типа упорядочения начинается при значительно более высоких температурах. Первый пик на коллективном структурном факторе и $S_S(q)$ даже при высоких T является малоугловым и с уменьшением температуры постепенно смещается в сторону меньших волновых чисел. При определенной величине T малоугловой пик появляется и на структурных факторах полярных компонентов.

Заметим, что для ИЖ с длинными катионными хвостами ($N_S = 16$) не удается получить численного решения интегральных уравнений при температурах, близких к комнатным. В имидазолиевых ИЖ с катионными хвостами длиной в 16 атомов углерода при комнатных температурах формируется жидкокристаллическая фаза [1, 6, 23], которая является анизотропной структурой, в то время как теория интегральных уравнений применима только к изотропному распределению компонентов.

Рассмотренный диапазон температур включает достаточно высокие T, которые редко представляют практический интерес. Однако с учетом того, что приведенная температура зависит также от диэлектрической проницаемости среды, допустима следующая интерпретация результатов. Если ИЖ содержит примеси, то $\varepsilon > 1$, причем даже незначительное количество равномерно распределенной примеси изменяет проницаемость среды, а плотность системы при этом меняется незначительно. Поскольку увеличение ε приводит к росту приведенной температуры, то область комнатных температур и температур органических

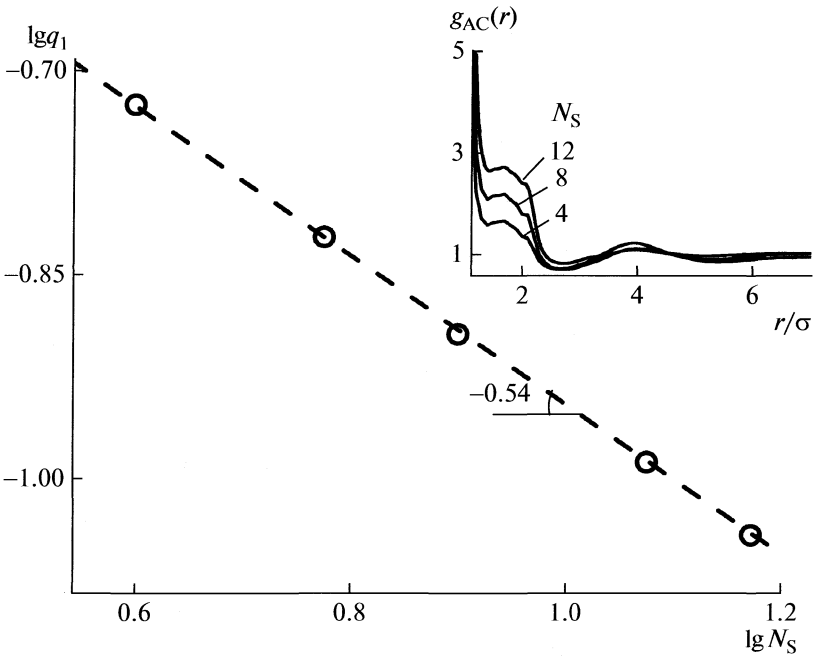


Рис. 4. Волновое число q_1, определяющее положение малоуглового пика на структурном факторе $S_S(q)$ в зависимости от длины катионного хвоста N_S. Зависимость построена в билогарифмических координатах; $T = 1.11$. На вставке показаны перекрестные парные корреляционные функции для полярных компонентов $g_{AC}(r)$ при трех различных значениях N_S.

реакций сдвигается в сторону значительно бóльших T.

Зависимость волнового числа q_1, определяющего положение малоуглового пика на структурном факторе $S_S(q)$ от длины катионного хвоста показана на рис. 4. При температуре $T = 1.11$, для которой построена зависимость, ИЖ с любой длиной N_S имеет промежуточное упорядочение с характерным масштабом, определяемым волновым числом q_1. Зависимость $q_1(N_S)$ является степенной с показателем степени −0.54, близким к показателю −1/2, характерному для гауссовых цепей. Отклонение от показателя 1/2 связано с изменением плотности неполярного компонента с ростом длины катионного хвоста. При $N_S > 4$ зависимости $q_1(N_S)$, рассчитанные на основе коллективного структурного фактора и всех парциальных $S(q)$ совпадают.

Итак, с увеличением длины катионного хвоста увеличивается характерный масштаб промежуточного упорядочения. Возникает вопрос, меняется ли при этом характер ближнего упорядочения анионов и заряженных катионных групп с учетом того, что плотность полярного компонента уменьшается с ростом N_S? Из-за ограничения объема статьи, мы приводим только перекрестные корреляционные функции для полярных компонентов $g_{AC}(r)$ при трех различных значениях N_S (см. вставку на рис. 4). Как видно, ближние расстояния между анионами и головными группами катионов при изменении длины катионного хвоста практически не изменяются. Этот факт также отражают функции $g_A(r)$ и $g_C(r)$, не приведенные на рисунке. Следовательно, распределение полярных компонентов в виде трехмерной сетки сохраняется при любой длине катионного хвоста.

Таким образом, изучение структурообразования в ионных жидкостях при различных температурах и длинах катионных хвостов с использованием метода RISM показало, что для ИЖ характерно упорядочение на нанометровых масштабах. При понижении температуры характерный масштаб промежуточного упорядочения увеличивается. В ИЖ формируются полярные и неполярные домены, при этом распределение полярных доменов имеет форму трехмерной сетки, не разрушающейся с ростом длины катионной цепи. Совпадение характерных масштабов упорядочения жидкой и кристаллической фаз ИЖ указывает на следующую аналогию в структуре этих фаз: анионные слои в кристаллической фазе ИЖ, между которыми располагаются катионные хвосты, в жидкой фазе ИЖ являются неупорядоченными. С увеличением длины катионной цепи формирование наноструктурной организации начинается при более высокой температуре. Характерный масштаб промежуточного упорядочения зависит от длины катионного хвоста по степенному закону с показателем степени 0.54.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00030-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasserscheid P., Welton T.* Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. 364 p.
2. *Winterton N.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 4281.
3. *Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47. № 6. С. 40.
4. *Welton T.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 8. С. 2071.
5. *Kubisa P.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 3.
6. *Zhou Y.* // Current Nanoscience. 2005. V. 1. P. 35.
7. *Urahata S.M., Rebeiro M.C.C.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 1855.
8. *Wang Y., Voth G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 18601.
9. *Canongia Lopes J.N.A., Padua A.A.H.* // Ibid. 2006. V. 110. P. 3330.
10. *Bhargava B.L., Devane R., Klein M.L., Balasubramanian S.* // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 1395.
11. *Triolo A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 4641.
12. *Triolo A., Mandanici A., Russina O. et al.* // Ibid. 2006. V. 110. P. 21357
13. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 1. P. 676.
14. *Dymitrowska M., Belloni L.* // Ibid. 1998. V. 109. № 11. P. 4659.
15. *Hofmann T., Winkler R.G., Reineker P.* // Ibid. 2001. V. 114. № 22. P. 10181.
16. *Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Yoshikawa K.* // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 5. P. 339.
17. *Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 6959.
18. *Bruzzone S., Malvaldi M., Chiappe C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 5576
19. *Wang Y., Izvekov S., Yan T., Voth G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 8. P. 3564.
20. *Jiang W., Wang Y., Yan T., Voth G.A.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 4. P. 1132.
21. *Curro J.G., Shweizer K.S.* // J. Chem. Phys. 1987. Т. 87. С. 1842.
22. *Laria D., Wu D., Chandler D.* // Ibid. 1991. Т. 95. С. 4444.
23. *Gordon C.M., Holbrey J.D., Kennedy A.R., Seddon K.R.* // J. Mater. Chem. 1998. Т. 8. С. 2627.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1104–1110

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.726

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ИЗ ВОДЫ НАНОКОМПОЗИТОМ СЕРЕБРО–СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИК КУ-23 РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ ФОРМЫ

© 2010 г. Е. С. Киприянова*, Т. А. Кравченко*, Д. В. Конев*, А. И. Калиничев, В. Х. Хелль*****

* *Воронежский государственный университет*

** *Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

*** *Институт технической химии, Карлсруэ, Германия*

E-mail: krav@chem.vsu.ru, kalin_phyche@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2009 г.

Обнаружена существенная зависимость скорости восстановительной сорбции молекулярного кислорода от ионной формы (H^+-, Ag^+-, Na^+-формы) нанокомпозита дисперсное серебро–сульфокатионообменник КУ-23. Установлено, что эта зависимость обусловлена влиянием состава среды в порах ионообменной матрицы, выступающих в роли нанореакторов, на скорость химической реакции между наночастицами серебра и растворенным молекулярным кислородом.

Среди современных научных направлений получили распространение исследования, связанные с наноразмерным состоянием вещества [1]. Интерес к таким системам объясняется специфичностью их свойств. Одна из особенностей наносостояния – избыток поверхностной энергии. С другой стороны, высокая активность высокодисперсных систем приводит к их неустойчивости и определяет необходимость поиска путей стабилизации. В качестве стабилизатора могут выступать, например, сверхнизкие температуры [2, 3], двойные электрические или адсорбционные слои [1, 2]. Часто наночастицы стабилизируют путем введения в различные полимерные носители [1]. Получаемые таким образом нанокомпозиты обладают тем преимуществом, что матрица-носитель представляет собой не только стабилизатор, но и реакционную среду, варьированием параметров которой можно оптимизировать эффективность использования избыточной энергии наночастиц. Изложенное выше в полной мере относится к исследуемым в настоящей работе металлсодержащим электроноионообменникам (ЭИ). Благодаря сочетанию окислительно-восстановительных и ионообменных свойств ЭИ находят применение в качестве редокс-сорбентов кислорода при водоподготовке [4], при этом наночастицы металла являются восстановительными центрами, редокс-активность которых в порах ионообменной матрицы связана с природой и состоянием ионогенных групп.

Обескислороживание растворов традиционно проводят с помощью редокс-сорбентов на основе меди и висмута. Кинетика процесса поглощения кислорода при этом носит преимущественно диффузионный характер. Интерес к серебросодержащим ЭИ связан с перспективой исследования кинетической стадии с участием наноструктурного металла, что возможно благодаря его меньшей химической активности. Кроме того, внедрение дисперсного серебра в водоочистные фильтры благоприятно также с точки зрения его бактерицидных свойств [5, 6]. Учитывая значительную роль кинетической стадии в редокс-сорбции кислорода серебросодержащим ЭИ [7], также следует ожидать зависимость параметров процесса от характеристик ионообменной матрицы, определяющей свойства внутрипоровой среды, в которой происходит окислительно-восстановительная реакция.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение влияния типа противоиона на скорость редокс-сорбции кислорода серебросодержащим ЭИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной основы для получения серебросодержащего ЭИ использовали фракцию сульфокатионообменника КУ-23 в форме сферических зерен со средним радиусом 0.50 мм. Процесс химического осаждения серебра в полимерную основу осуществляли согласно методике, предложенной в [7]. Микроскопические исследования полученных образцов показали, что частицы серебра внутри ионообменной матрицы имеют глобулярную форму и их средний радиус составляет 130 нм. Рентгенографические исследования позволяют заключить, что найденные глобулы

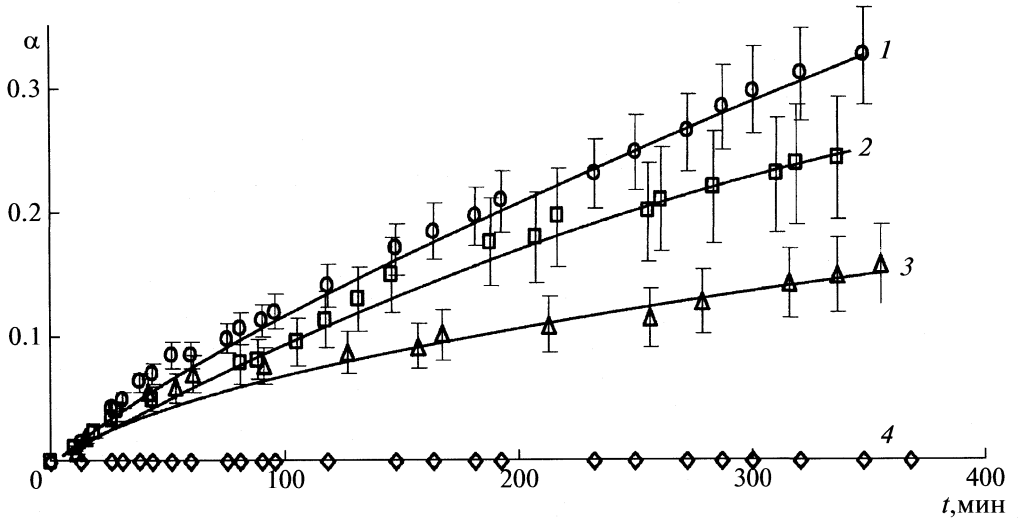


Рис. 1. Кинетические кривые редокс-сорбции кислорода из воды зернистым нанокомпозитом $Ag^0 \cdot$ КУ-23 в различных ионных формах: *1* – H^+, *2* – смешанная Na^+/H^+, *3* – Na^+, *4* – Ag^+. Емкость $\varepsilon_{Ag^0} = 0.99$ ммоль/см^3, $\varepsilon_{H^+} = 1.1$ ммоль/см^3, $V_{H_2O} = 0.33$ л, $V_{Ag^0 \cdot КУ\text{-}23} = 1$ мл, концентрация кислорода в воде $c_0 = 1.26$ моль/м^3, скорость перемешивания $u = 213$ об/мин; $T = 22.5$°C. Для смешанной Na^+/H^+-формы $\varepsilon_{H^+} = 0.28 \pm 0.02$ ммоль/см^3, $\varepsilon_{Na^+} = 0.8 \pm 0.02$ ммоль/см^3. Значения параметров ε_{Ag^0}, V_{H_2O}, $V_{Ag^0 \cdot КУ\text{-}23}$, c_0, u, T одинаковы для всех проведенных в работе экспериментов и расчетов.

представляют собой агломераты, состоящие из более мелких структур радиусом 3–5 нм.

Измерение скорости поглощения кислорода с течением времени осуществляли с помощью газометрического метода, предложенного в [8]. Радиус зерен ЭИ R_0 в различных ионных формах измеряли с помощью микрометра. На основе известного значения порозности ω для водородной формы [7] и полученных значений радиусов рассчитывали долю порового объема для серебряной и натриевой форм ЭИ.

Содержание растворимых продуктов определяли следующим образом: 1 мл ЭИ сразу после окисления обрабатывали 200 мл обескислороженного 1 М раствора нитрата калия в динамических условиях до отрицательной реакции раствора на выходе из колонки на хлорид-анионы, полученный раствор титровали NH_4CNS по методике [9]. Свободный от растворимых продуктов окисления ЭИ обрабатывали 200 мл обескислороженной 5%-ной азотной кислотой для растворения твердофазных продуктов. Концентрацию раствора определяли аналогично. Чтобы растворить оставшееся неокисленное серебро, ЭИ помещали в нагретую на водяной бане 10%-ную азотную кислоту, содержание серебра в полученном растворе находили титриметрически.

Для проведения электрохимического эксперимента использовали трехэлектродную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами. Рабочую камеру заполняли растворами 0.1 М H_2SO_4 + 0.002 М $AgNO_3$ для эксперимента с пастовым электродом и 0.1 М H_2SO_4 + 0.0005 М $AgNO_3$ при работе с зерном ЭИ. Растворы деаэрировали аргоном в течение 30 минут. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали соответственно графитовый и хлоридсеребряный электроды. Конструкция рабочего и пастового электродов соответствует [10]. Поляризацию рабочего электрода осуществляли при помощи потенциостата IPC-compact с компьютерным управлением.

В работе применяли реактивы марки “ч.д.а. и х.ч.”, растворы готовили на дистиллированной воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные кинетические кривые восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды образцами серебросодержащего ЭИ в различных ионных формах представлены на рис. 1. Полученный результат свидетельствует о существенном влиянии природы противоиона ионообменной матрицы на общую скорость процесса: образец в Ag^+-форме оказался неспособ-

Таблица 1. Коэффициент диффузии кислорода $\bar{D}$ в процессе его восстановительной сорбции нанокомпозитом серебро–сульфокатионнобменник КУ-23 в различных ионных формах

Форма	R_0, мм	ω	$\bar{D} \times 10^{10}$, м^2/с
Ag^+	0.47	0.23	5.6
Na^+	0.49	0.29	5.5
H^+	0.50	0.36 [7]	5.5 [7]

Примечание. Расчет проведен при следующих значениях параметров: константа скорости окислительно-восстановительной реакции между кислородом и частицами серебра в зерне $k = 2.48 \times 10^{-8}$ м$^{2.5}$ с$^{-1}$ моль$^{-0.5}$, радиус агломератов серебра $r_0 = 1 \times 10^{-9}$ м, порядок по ионам водорода $n = 0.5$. Коэффициент молекулярной диффузии O_2 в порах зерна, рассчитанный из кинетической кривой редокс-сорбции нанокомпозитом Ag^0 · КУ-23 в H^+-форме [7], $\bar{D} = (5.5 \pm 0.2) \times$ $\times 10^{-10}$ м^2/с; R_0 – радиус зерна, ω – доля свободного порового объема в зерне.

ным к поглощению кислорода, для Na^+ и смешанной Na^+/H^+-формы скорость процесса уже существенна, а для H^+-формы она наибольшая. Поскольку в данном эксперименте единственным различием между образцами является природа противоиона, то обнаруженный эффект может быть связан с влиянием изменения pH порового раствора и объема зерна в течение процесса (факторы, зависящие от исходной ионной формы ЭИ) на какую-либо из стадий взаимодействия ультрадисперсного серебра с кислородом.

В работе [11] было показано, что решающим фактором, определяющим роль ионной формы матрицы при сорбции молекулярного кислорода медьсодержащими ЭИ, является ее набухаемость, причем этот параметр оказывает более сильное влияние, чем pH реакционной среды. Рассматриваемый процесс включает диффузионный перенос и окислительно-восстановительную реакцию внутри зерна. В связи с этим необходимо учитывать, что степень набухания влияет и на диффузионные характеристики зерна, такие как длина диффузионного пути и проницаемость пор, и на кинетической стадии. Последнее возможно в том случае, когда ионогенные группы или противоионы матрицы участвуют в химической реакции, влияющей на скорость процесса в целом, тогда играет роль также изменение их концентрации при растяжении или сжатии полимерной основы.

Для оценки влияния этого фактора на диффузионные параметры исследуемого нами нанокомпозита был проведен модельный расчет значений коэффициентов внутренней диффузии кислорода при варьировании радиуса зерна и соответствующего изменения объемной доли пор с помощью математической модели редокс-сорбции [12], учитывающей диффузионную и химическую стадии процесса. Чтобы исключить воздействие набухаемости на химическую стадию и рассмотреть только диффузионные параметры, для вычислений использовали расчетную кинетическую кривую процесса, протекающего в чисто диффузионном режиме, что достигается за счет уменьшения размера частиц серебра до 1 нм [7]. В этом случае зависимость общей скорости сорбции от величины коэффициента диффузии максимальна. Однако полученные значения коэффициентов внутренней диффузии кислорода $\bar{D}$ при различных радиусах зерна R_0 и доле свободного порового объема в зерне ω оказались в пределах погрешности (табл. 1), что свидетельствует о незначимом влиянии степени набухания на скорость диффузионно контролируемого процесса. Оценку влияния изучаемого фактора можно провести также с помощью модели для прямой кинетической задачи [13] путем расчета кинетических кривых при постоянном коэффициенте диффузии $\bar{D}$ и различных размере R_0 и порозности ω зерна ЭИ. Из рис. 2 видно, что выбранное значение коэффициента диффузии [7] одинаково подходит для описания процесса восстановительной сорбции кислорода при варьировании радиуса зерна и доли свободного порового объема в указанных пределах.

Таким образом, рассматривать набухаемость как определяющий фактор в случае внутридиффузионной кинетики при объяснении кинетики восстановительной сорбции кислорода серебросодержащими ЭИ в разных ионных формах не представляется возможным. Следовательно, наблюдаемые изменения в скорости редокс-сорбции кислорода ЭИ в различных ионных формах связаны не с диффузионной, а с кинетической стадией.

Исследования скорости реакции восстановления кислорода на дисперсном и компактном серебре позволили зафиксировать смену механизма процесса, что выражается в росте порядка реакции по ионам водорода от нуля для компактного металла до 0.5 для дисперсного [7]. Для изучаемой системы нанокомпозит серебро–ионообменник также следует предположить ненулевой порядок по ионам водорода. Схему процесса можно представить в виде:

$$4[RSO_3^-H^+] \cdot Ag^0 + O_2 \longrightarrow 4RSO_3^-Ag^+ + 2H_2O. \quad (1)$$

Экспериментальная кривая окисления образцов ЭИ в смешанной Na^+/H^+-форме лежит между кривыми для H^+- и Na^+-формах (рис. 1), что указывает не зависимость скорости реакции от pH реакционной среды. Рассмотрим влияние степени

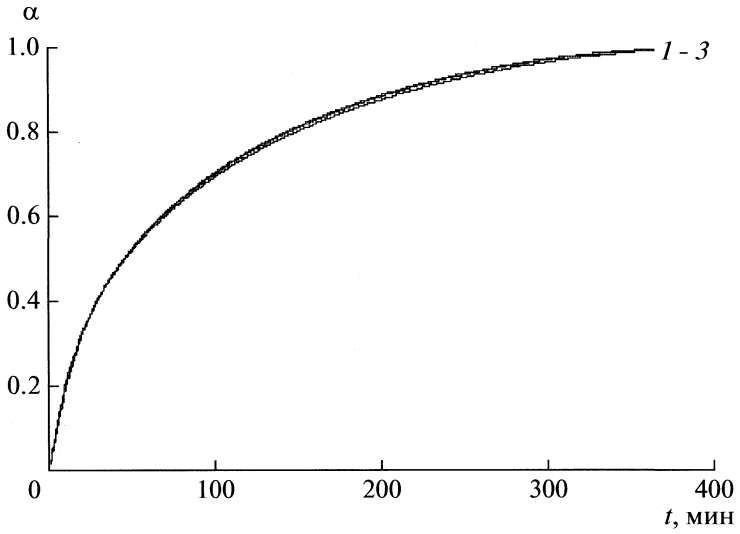


Рис. 2. Расчетные кинетические кривые редокс-сорбции кислорода из воды зернами Ag^0 · КУ-23 различных радиусов R_0 и порозности ω: *1* – Ag^+-форма, $R_0 = 0.47$ мм, ω = 0.23; *2* – Na^+-форма, $R_0 = 0.49$ мм, ω = 0.29; *3* – H^+-форма, $R_0 =$ = 0.5 мм, ω = 0.36; $\varepsilon_{H^+} = 1.1$ ммоль/см^3, при заданном малом радиусе частиц металла $r_0 = 1 \times 10^{-9}$ м, порядок реакции по ионам водорода $n = 0.5$, порядок реакции по кислороду $m = 1$, коэффициент внутренней диффузии кислорода $\bar{D} =$ $= 5.3 \times 10^{-10}$ м^2 с$^{-1}$, константа скорости окислительно-восстановительной реакции между кислородом и частицами серебра в зерне $k = 2.48 \times 10^{-10}$ м$^{2.5}$ с$^{-1}$ моль$^{-0.5}$.

набухания матрицы на скорость восстановительной сорбции кислорода с учетом ее зависимости от pH среды. Рисунок 3 иллюстрирует изменение хода кинетической кривой редокс-сорбции при варьировании размера и порозности зерна с учетом порядка реакции по водороду, равного 0.5, и параметрах процесса, соответствующих окислению серебросодержащего композита в водородной форме. Различный ход рассчитанных по модели [13] кривых свидетельствует, что для pH-зависимого процесса пренебречь влиянием степени набухания в указанных пределах уже не удается.

Особенностью окисления натриевой формы является экспериментально обнаруженное отсутствие нерастворимых продуктов (оксида и гидроксида серебра), процесс можно представить следующим образом:

$$4[RSO_3^-Na^+] \cdot Ag^0 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4RSO_3^-Ag^+ + 4NaOH. \qquad (2)$$

Причина такого эффекта – сильное сродство катионов серебра к сульфогруппам матрицы, мерой которого может быть смещение потенциала пика на катодной вольтамперной кривой в отрицательную сторону при электровосстановлении серебра из связанного состояния в зерне ионообменника по сравнению со свободными катионами в растворе [14]. Величина этого смещения для рассматриваемой системы превышает 0.15 В (рис. 4). Отсутствие нерастворимых продуктов связано также с высоким перенапряжением оксидообразования, превышающим 0.1 В [15].

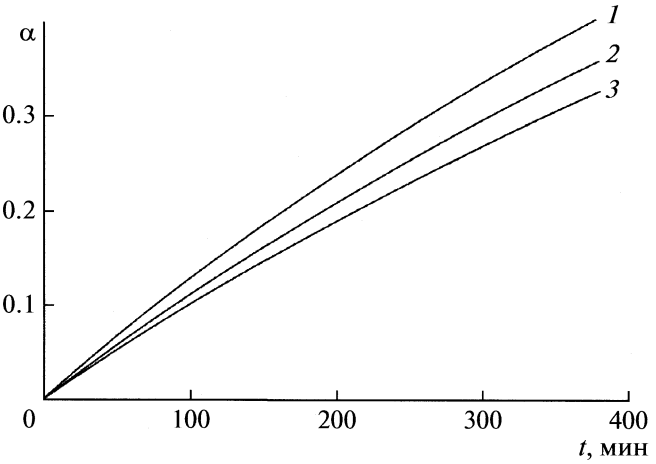


Рис. 3. Расчетные кинетические кривые редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды зернами Ag^0 · · КУ-23 различных радиусов R_0 и порозности ω: *1* – Ag^+-форма, $R_0 = 0.47$ мм, ω = 0.23; *2* – Na^+-форма, $R_0 = 0.49$ мм, ω = 0.29; *3* – H^+-форма, $R_0 = 0.5$ мм, ω = = 0.36, экспериментальное значение $r_0 = 1.3 \times 10^{-7}$ м, $n = 0.5$, $m = 1$, $\bar{D} = 5.3 \times 10^{-10}$ м^2 с$^{-1}$, $k = 2.48 \times$ $\times 10^{-10}$ м$^{2.5}$ с$^{-1}$ моль$^{-0.5}$.

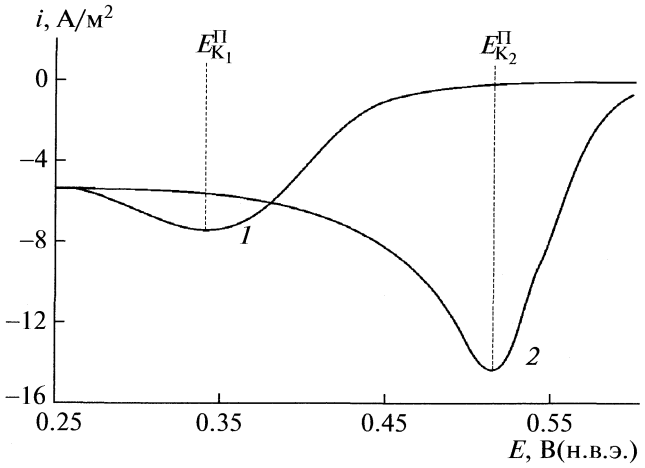


Рис. 4. Катодные вольтамперные кривые осаждения ионов серебра: *1* – из ионообменника КУ-23 15/100 в растворе 0.1 М H_2SO_4 + 0.0005 М $AgNO_3$, *2* – из раствора 0.1 М H_2SO_4 + 0.002 М $AgNO_3$ на графитовый электрод; скорость развертки потенциала $v = 0.1$ В/с.

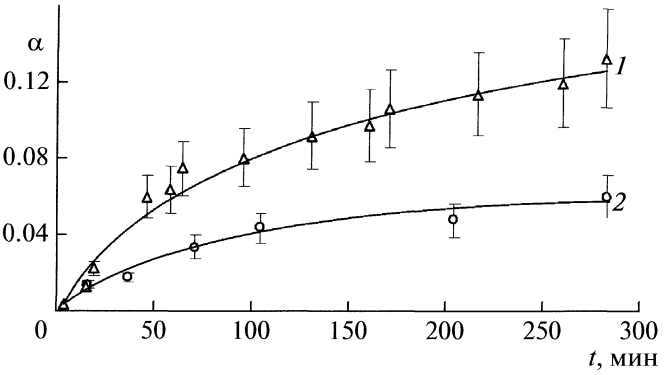


Рис. 5. Кинетические кривые редокс-сорбции кислорода нанокомпозитом $Ag^0 \cdot$ КУ-23 в Na^+-форме, полученным при использовании: *1* – Na_2SO_4 марки "х.ч.", *2* – Na_2SO_4 марки "ч.д.а."; ε_{Ag^0} = = 0.99 ммоль/см^3.

Другая особенность натриевой формы – дисбаланс количества поглощенного кислорода и окисленного серебра (табл. 2). Для смешанной Na^+/H^+-формы указанного несоответствия не существует. Эффект, возможно, связан со щелочной реакцией среды, в частности, с некоторым понижением устойчивости матрицы к воздействию кислорода с ростом pH внутрипорового раствора [16].

Необходимо отметить также резкую зависимость результатов измерения скорости сорбции от чистоты реактивов, используемых при синтезе ЭИ. Скорость поглощения кислорода образцом в Na^+-форме, полученным с помощью сульфата натрия марки "х.ч.", значительно превышает скорость процесса для аналогичного образца, синтезированного при использовании данной соли марки "ч.д.а." (рис. 5). Кривые окисления смешанной Na^+/H^+-формы ЭИ для реактива более низкой квалификации характеризуются плохой воспроизводимостью и неровным ходом. Таким образом, существует резкая зависимость скорости восстановления кислорода на частицах серебра от состояния внутрипоровой среды. Это обстоятельство свидетельствует об определяющей роли кинетической стадии в общем процессе редокс-сорбции.

Рассмотрим реакцию восстановления кислорода серебряной формой ЭИ. Общую схему можно представить как сумму двух полуреакций:

$$4[RSO_3^-Ag^+] \cdot Ag^0 \longrightarrow 4RSO_3^-Ag^+ + 4Ag^+ + 4e^-, \quad (3)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-, \quad (4)$$

$$4[RSO_3^-Ag^+] \cdot Ag^0 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow \longrightarrow 4[RSO_3^-Ag^+] + 4AgOH\downarrow. \quad (5)$$

Реакция восстановления кислорода, протекающая в нейтральном поровом растворе, служит источником ионов OH^-. Согласно [9], гидрооксид серебра распадается с образованием оксида:

$$2AgOH \longrightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O. \quad (6)$$

Таким образом, особенностью окисления серебряной формы ЭИ является обязательное образование твердофазных продуктов, так как ионоген-

Таблица 2. Материальный баланс продуктов и исходных веществ (ε, мг-экв/см^3) в процессе редокс-сорбции кислорода из воды нанокомпозитом $Ag^0 \cdot$ КУ-23 в различных ионных формах

Емкость	H^+	Na^+/H^+	Na^+	Ag^+
По Ag^0	0.99 ± 0.04	0.99 ± 0.04	0.99 ± 0.04	0.99 ± 0.04
По O_2	0.34 ± 0.05	0.25 ± 0.03	0.15 ± 0.05	0
По противоионам Ag^+	0.33 ± 0.05	0.23 ± 0.03	0.06 ± 0.01	0
По Ag_2O	0	0	0	0

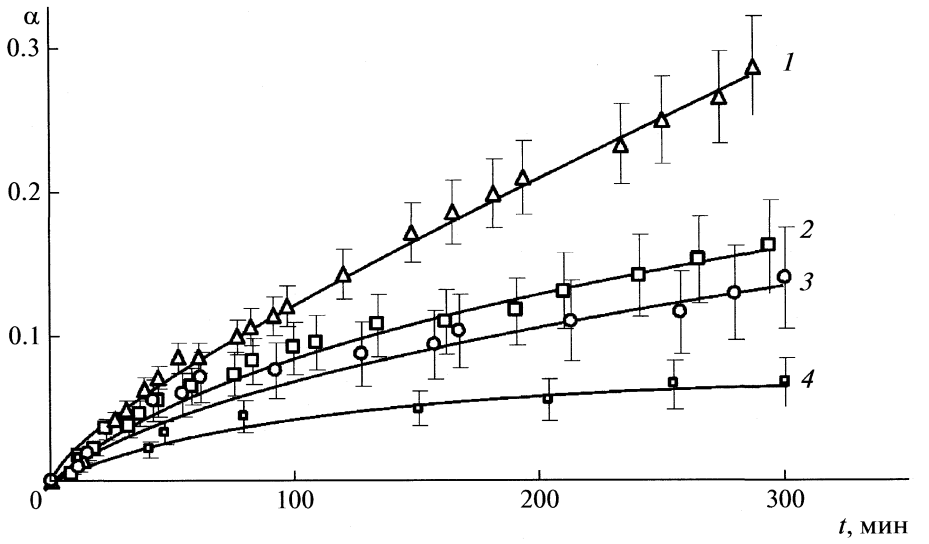


Рис. 6. Кинетические кривые редокс-сорбции кислорода нанокомпозитом $Ag^0 \cdot$ КУ-23: *1* – H^+-форма; *2* – H^+-форма после перекристаллизации; *3* – Na^+-форма; *4* – Na^+-форма после перекристаллизации.

ные группы матрицы уже заняты катионами серебра, и ионный обмен протекать не может. Для оценки термодинамических параметров процесса воспользуемся уравнением:

$$2Ag^0 + 2OH^- \longrightarrow Ag_2O + H_2O + 2e^-. \qquad (7)$$

Равновесный потенциал реакции (7) при pH 7 равен 0.76 В, потенциал реакции (4) составляет 0.81 В [17], тогда напряжение E процесса (5) определяется как $E = 0.81–0.76 = 0.05$ В.

Оценка термодинамических параметров показывает, что протекание процесса вероятно, однако значительное перенапряжение может приостановить процесс, и эффект для серебряной формы ЭИ может быть связан с высоким перенапряжением оксидообразования. Необходимо иметь ввиду, что значение окислительно-восстановительного потенциала для дисперсного серебра ниже, чем для компактного [18].

Другой причиной замедления скорости процесса для серебряной формы может быть перекристаллизация [18, 19], протекающая по механизму:

$$Ag^0_{\text{мелкие кристалы}} \xrightarrow{-e^-} Ag^+ \xrightarrow{+e^-} Ag^0_{\text{крупные кристалы}}$$

Для проверки влияния перекристаллизации испытывались образцы в натриевой и водородной формах, предварительно выдержанные в течение суток в растворе нитрата серебра с 10-кратным избытком по катионам серебра (в соответствии с методикой синтеза ЭИ в серебряной форме). Как видно из рис. 6, перекристаллизация действительно влияет на скорость процесса и может замедлять поглощение кислорода по мере перехода ЭИ из водородной в серебряную форму, однако она не приводит к полному прекращению процесса. Следовательно, перекристаллизация не может вызывать указанный эффект для серебряной формы композита.

Таким образом, обнаруженные различия в скорости поглощения кислорода серебросодержащим ЭИ с различной ионной формой матрицы связаны с резкой чувствительностью кинетической стадии к составу внутрипорового раствора и состоянию дисперсных частиц серебра. Это обстоятельство объясняется значительным вкладом окислительно-восстановительной реакции в общую кинетику сорбции. При этом диффузионная проницаемость практически не изменяется.

Работа выполнена при финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00184), а также Немецким научно-исследовательским сообществом DFG RFBR (грант 436 RUS 113/989/9-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д.* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. 46. № 5. С. 64.
2. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 286 с.
3. *Сергеев Г.Б* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. 46. № 5. С. 22.
4. *Кожевников А.В.* Электроноионообменники. Л.: Химия, 1972. 128 с.
5. *Meixue Chen, Lizhu Yan, Hong He, et al.* // J. Inorgan. Biochem. 2007. V. 101. I. 5. P. 817.

6. *Егоров Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332.
7. *Пешков С.В., Кравченко Т.А., Конев Д.В. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 2. С. 221.
8. *Кравченко Т.А., Николаев Н.И.* Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
9. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
10. *Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 538.
11. *Самофалова М.М., Кожевников А.В.* // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 11. С. 2554.
12. *Конев Д.В., Фертиков В.В., Кравченко Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 80. № 8. С. 1533.
13. *Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 5. С. 712.
14. *Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В. и др.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 6. С. 725.
15. *Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379.
16. *Давыдова Г.Н., Знаменский Ю.П.* // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 2220.
17. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1965. Т. 3. 1008 с.
18. *Пешков С.В., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1493.
19. *Серебрякова Н.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И.* // Коллоид. журнал. 2005. Т. 67. № 1. С. 87.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1111–1116

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.726

ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В АНИОНООБМЕННЫХ МАТРИЦАХ В ОТНОШЕНИИ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

© 2010 г. Е. С. Киприянова*, Т. А. Кравченко*, Д. В. Конев*, А. И. Калиничев, В. Х. Хелль*****

**Воронежский государственный университет*
***Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.М. Фрумкина, Москва*
****Институт технической химии, Карлсруэ, Германия*
E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 12.05.2009 г.

Синтезированы новые серебросодержащие нанокомпозиты на основе сильно- и слабоосновных анионообменных смол с различной дисперсностью металла. Исследована их химическая активность в отношении растворенного в воде кислорода. Показано, что наночастицы серебра в образцах на базе сильноосновных анионообменников, а также слабоосновных в солевой NO_3^- -форме не способны к окислению кислородом, для слабоосновных матриц в свободной аминоформе процесс протекает в незначительной степени. Устойчивость к кислороду объяснена заторможенностью процессов образования оксидов серебра. Нанокомпозиты на основе сильноосновных анионообменных смол рекомендованы для исследования их каталитической активности.

Металлсодержащие электроноионообменники (ЭИ) относятся к классу нанокомпозитов металл–полимер и представляют собой ионообменную матрицу с диспергированным металлом на поверхности и в нанопорах. Благодаря высокой химической активности наноструктурного металла (Cu, Bi) по отношению к растворенному в воде кислороду металлсодержащие ЭИ нашли применение в процессах водоподготовки [1]. Преимущество ионообменных смол как матриц заключается в их селективных сорбционных свойствах, обусловливающих активное воздействие матрицы на процессы с участием частиц металла, а значит, позволяющих управлять ими. Исследования кинетики сорбции кислорода серебросодержащими ЭИ на катионообменной основе в различных ионных формах [2] позволили заключить, что они более чувствительны к состоянию внутрипоровой среды, регулируемой ионообменной основой, чем медьсодержащие ЭИ. С этой точки зрения представляет интерес изучение закономерностей окисления наночастиц серебра, осажденных в полимерные матрицы иной природы – анионообменные смолы. Подобные исследования были проведены в отношении слабоосновной анионообменной матрицы Duolite A-2 [3], синтезированный композит оказался способным к поглощению кислорода, однако авторы зафиксировали дисбаланс количества сорбированного кислорода и окисленного серебра, объяснение которому не было предложено. В настоящее время в связи с развитием представлений о повышенной химической активности наноструктурного металла возник интерес к серебросодержащим композитам на различных ионообменных матрицах.

Цель настоящей работы – синтез серебросодержащих ЭИ на основе сильно- и слабоосновных анионообменных матрицах и исследование закономерностей окисления наночастиц серебра растворенным в воде молекулярным кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной основы для получения серебросодержащих ЭИ использовали слабо- и сильноосновные анионообменники, а также для сравнения сульфокатионообенник КУ-23 (табл. 1), предварительно прошедшие процедуру кондиционирования.

Синтез серебросодержащего ЭИ на основе КУ-23 осуществляли в соответствии с [4]. Методика синтеза медьсодержащих ЭИ на основе слабоосновных анионообменников включает традиционные этапы работы с катионообменными основами: насыщение смолы катионами металла, отмывка дистиллированной водой от необменнопоглощенной соли и восстановление; особенность заключается в том, что осаждение металла происходит за счет комплексообразования катионов меди с неподеленной электронной парой атома азота. Применение аналогичной методики для синтеза ЭИ на основе серебра возможно благодаря его способности образовывать прочные ком-

Таблица 1. Характеристики ионообменных матриц, использованных для синтеза ЭИ

Ионит	Пористость	Основность	Функциональные группы	Полимерная матрица
Fuji PEI CS-07	макропористый	слабоосновный	$R\text{-}NH_2$, R-NHR', R-NR'R"	хитозан
Duolite A 365	макропористый	слабоосновный	$R\text{-}NH_2$, R-NHR', R-NR'R"	стиролдивинилбензол
АВ-17-10 Пг	макропористый	сильноосновный	$RN^+(CH_3)_3$	стиролдивинилбензол
АВ-17-8	гелевый	сильноосновный	$RN^+(CH_3)_3$	стиролдивинилбензол
КУ-23	макропористый	сильнокислотный	$R\text{-}SO_3^-H^+$	стиролдивинилбензол

Обозначения: R – полимерная основа, R' и R" – алкильные заместители.

плексы с лигандами, содержащими аминогруппу или ее замещенные производные ($\lg K_{AgNH_3^+} = 3.32$; $\lg K_{Ag(NH_3)_2^+} = 7.22$ [5]).

При работе со слабоосновными анионообменными основами применяемый в качестве восстановителя дитионит натрия вызвал разложение матрицы Doulite A-365 до аммиака. Кроме того, в образцах, синтезированных с его использованием, методом энергодисперсионного анализа была обнаружена сера. В дальнейшем восстановление осуществляли с помощью щелочного раствора гидразина по методике, используемой для катионообменной матрицы КУ-23 [4], включающей предварительное осаждение серебра в виде хлорида.

Для синтеза серебросодержащих ЭИ на основе сильноосновных анионообменников, последние в Cl^--форме помещали в раствор нитрата серебра и, предварительно отмыв дистиллированной водой от необменно-поглощенной соли, восстанавливали щелочным раствором гидразина. Составы и концентрации растворов насыщения и восстановления соответствуют [4]. Применение такой методики к слабоосновным анионообменникам благодаря их бифункциональности позволяет в рамках одной посадки получить удвоенную емкость по металлу:

$$[R\text{-}NH_3]^+Cl^- + 2AgNO_3 \longrightarrow [R\text{-}NH_2 \cdot Ag^+]NO_3^- + AgCl\downarrow + HNO_3, \quad (1)$$

$$[R\text{-}NH_2 \cdot Ag^+]NO_3^- + AgCl \xrightarrow{\text{восстановитель}} R\text{-}NH_2 \cdot 2Ag^0. \quad (2)$$

Поскольку синтезированные таким способом образцы по емкости и дисперсности соответствуют другим рассматриваемым ЭИ, именно эти материалы использовались для изучения кинетики сорбции кислорода.

Таблица 2. Характеристики синтезированных ЭИ

Ионит	ε	r_0
Fuji CS-07	0.83 ± 0.04	50
Doulite A 365	0.90 ± 0.04	71
АВ-17-10 Пг	0.74 ± 0.07	77
АВ-17-8	1.10 ± 0.04	57
КУ-23 [4]	0.99 ± 0.04	130 (3–5)

Обозначения: ε – содержание серебра, мг-экв/мл насыпного слоя; r_0 – средний радиус частиц серебра по данным микроскопии, нм. В скобках – данные рентгеноструктурного анализа [4].

Средний размер частиц серебра определяли путем наблюдения срезов зерен при помощи электронного микроскопа SEM Jeol 840 с увеличением 10000× (рис. 1). Рентгенографические исследования позволяют заключить, что найденные микроскопически глобулы представляют собой агломераты, состоящие из более мелких структур [4].

Для изучения кинетики процесса редокс-сорбции кислорода, синтезированные образцы отмывали от избытка восстановителя обескислороженной дистиллированной водой и переводились в необходимую ионную форму. ЭИ на основе АВ-17-10 Пг исследовали в формах NO_3^-, Cl^-, F^- и OH^-, АВ-17-8 – в формах NO_3^-, F^- и OH^-, ЭИ на основе слабоосновных анионообменников – в свободном состоянии и NO_3^--форме. Измерение скорости поглощения кислорода с течением времени осуществляли с помощью газометрического метода, описанного в [6]. Для анализа продуктов редокс-сорбции окисленные зерна промывали обескислороженной азотной кислотой 1 : 20 в динамических условиях до отрицательной реакции раствора на выходе из колонки на катионы серебра, полученный раствор титровали NH_4CNS по методике [5]. Отмытый от продуктов окисления

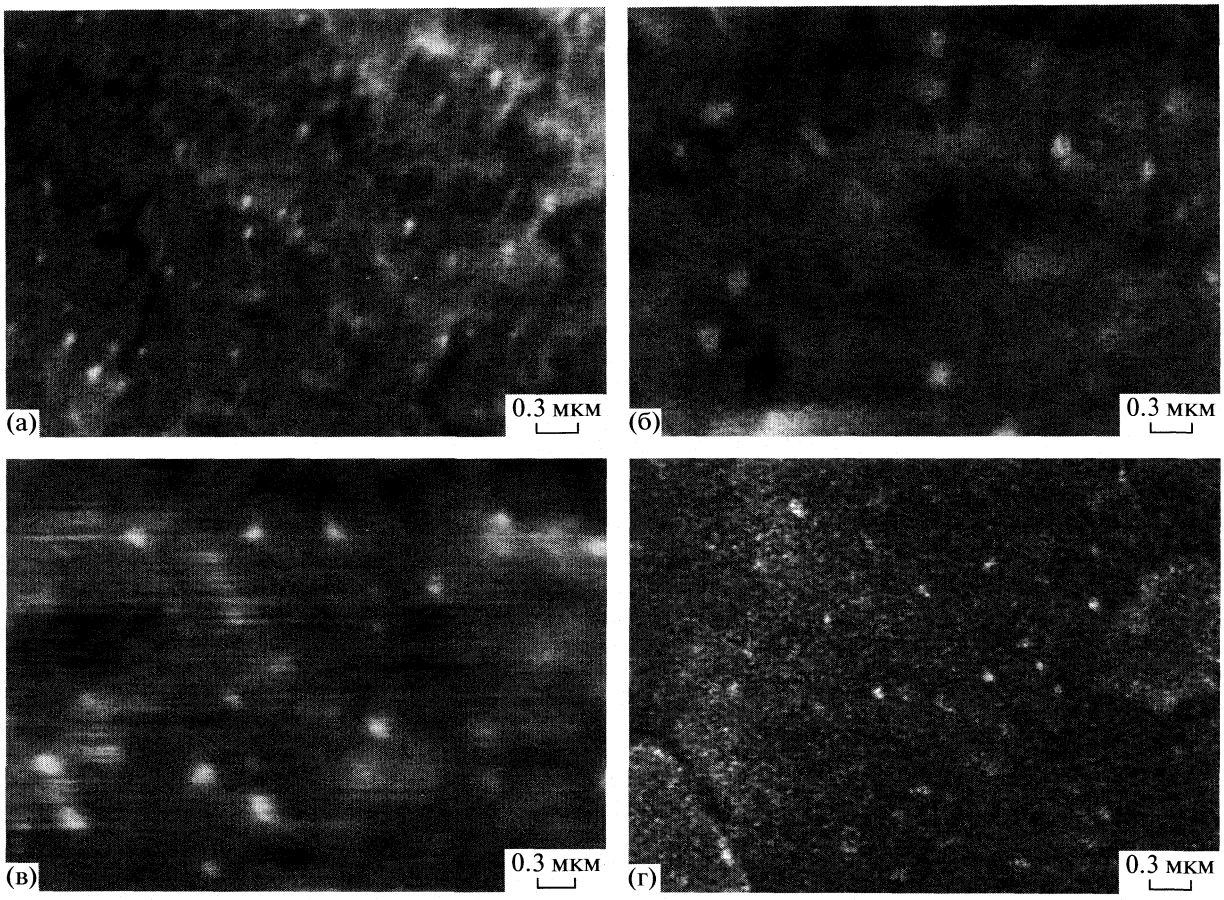


Рис. 1. Микрофотографии срезов зерен серебросодержащих ЭИ на основе Fuji CS-07 (а), Doulite A365 (б), АВ-17-10 Пг (в), АВ-17-8 (г).

ЭИ анализировали на содержание Ag^0 для определения общей емкости по методике [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики синтезированных ЭИ и микрофотографии срезов зерен представлены соответственно в табл. 2 и на рис. 1. Изучение скорости поглощения растворенного в воде кислорода восстановительной сорбции кислорода серебросодержащими электроноионообменниками выявило ее зависимость от основности анионообменных матриц, использованных для синтеза сорбента, а также от состояния ионогенных групп в них. Частицы серебра в образцах на базе сильноосновных анионообменников для всех исследованных ионных форм, а также на базе слабоосновных анионитов в солевой NO_3^--форме, оказались не способными к окислению кислородом. В то же время скорость процесса для слабоосновных матриц в свободной аминоформе заметная (рис. 2). В связи с тем, что исследованные слабоосновные анионообменные материалы, свободные от наполнителя, неусточивы к действию кислорода, степень окисления серебра в образцах определяли также из анализа продуктов окисления (табл. 3).

Учитывая хорошую растворимость в воде нитрата и фторида серебра [5], схемы реакции восстановления кислорода ЭИ сильноосновными анионообменниками в формах NO_3^-, F^- и OH^- можно представить следующим образом:

$$4[RN^+(CH_3)_3NO_3^-]\cdot Ag^0 + O_2 \longrightarrow [RN^+(CH_3)_3NO_3^-]\cdot 2Ag_2O, \quad (3)$$

$$4[RN^+(CH_3)_3F^-]\cdot Ag^0 + O_2 \longrightarrow [RN^+(CH_3)_3F^-]\cdot 2Ag_2O, \quad (4)$$

$$4[RN^+(CH_3)_3OH^-]\cdot Ag^0 + O_2 \longrightarrow [RN^+(CH_3)_3OH^-]\cdot 2Ag_2O. \quad (5)$$

В соответствии со схемами процессов (3)–(5) для форм NO_3^-, F^- и OH^- оксид серебра – основной ожидаемый продукт окисления. Согласно [7], в

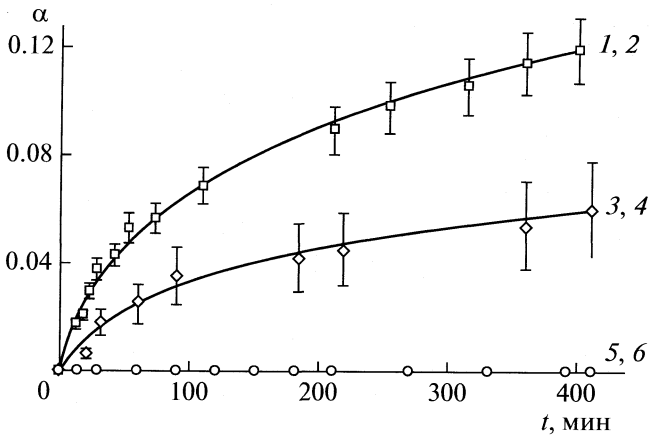


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода из воды серебросодержащими ЭИ на основе анионообменных матриц: *1* – Doulite A365, свободная аминоформа; *2* – Doulite A365, NO_3^- -форма; *3* – Fuji CS-07, свободная аминоформа; *4* – Fuji CS-07, NO_3^- -форма; *5* – АВ-17-10 Пг в форме NO_3^-, Cl^-, F^- и OH^-, *6* – АВ-17-8 – в форме NO_3^-, F^- и OH^-. Объем воды V_{H_2O} = 0.33 л, объем нанокомпозита V_{Ag^0R} = 1 мл, концентрация кислорода в воде c_0 = 1.26 моль/м^3, скорость перемешивания u = 213 об/мин, 22.5°C.

данных условиях возможно пассивирующее действие нитрат-аниона. В случае Cl^--формы вероятно также образование труднорастворимой соли хлорида серебра:

$$4[RN^+(CH_3)_3Cl^-] \cdot Ag^0 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow \longrightarrow 4[RN^+(CH_3)_3OH^-] \cdot AgCl. \quad (6)$$

Таким образом, причиной экспериментально определенной замедленной скорости сорбции кислорода серебросодержащими ЭИ на базе сильноосновных анионообменных матриц даже в присутствии анионов-активаторов может быть затрудненность процессов окисления образования твердофазных продуктов окисления серебра. Этот вывод согласуется с данными [2] по кинетике сорбции кислорода серебросодержащими ЭИ на основе КУ-23 в различных ионных формах: к окислению оказались способны лишь те образцы, которые допускают возможность образования растворимых продуктов в ходе процесса. Раздельный анализ продуктов окисления не выявил наличия оксида серебра. При этом аналогичные медьсодержащие композитные материалы на базе сильноосновных анионообменников оказались эффективными редокс-сорбентами кислорода во всех ионных формах [8], что можно объяснить существенной скоростью образования твердофазных продуктов окисления меди.

Количественный анализ продуктов окисления серебра, стабилизированного слабоосновными анионообменниками, позволяет заключить, что поглощение кислорода происходит в основном за счет разрушения ионообменной матрицы, а серебро окисляется в очень незначительной степени (табл. 3). Особенностью слабоосновных анионообменных матриц является их способность образовывать комплексы с катионами серебра, тогда процесс сорбции кислорода серебросодержащими ЭИ на их основе в свободной ионной форме может протекать по двум механизмам:

$$4[R\text{-}NH_2] \cdot Ag^0 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow \longrightarrow 4[R\text{-}NH_2 \cdot Ag^+OH^-], \quad (7)$$

$$4[R\text{-}NH_2] \cdot Ag^0 + O_2 \longrightarrow [R\text{-}NH_2]_4 \cdot 2Ag_2O. \quad (8)$$

Вероятно, предпочтительный механизм определяется конкурентным сродством аминогрупп матрицы и анионов гидроксида к катионам серебра [2]. В результате протекания реакции (7) происходит накопление OH^--анионов, что затрудняет дальнейший ход процесса в этом направлении. Малая концентрация ионогенных групп также не благоприятствует реакции (7).

Изучение механизма сорбции кислорода серебросодержащими ЭИ на основе катионообменника КУ-23 в различных ионных формах [2] показало, что процесс наиболее эффективен в случае водородной формы матрицы, которой соответствует минимальное значение pH реакционной среды. Таким образом, следовало ожидать возрастания скорости поглощения кислорода при переходе к солевой форме ЭИ на базе слабоосновных анионообменников в связи с подкислением среды в зоне реакции. Облегчению сорбции также способствует возрастание набухаемости матрицы в нитратной форме по сравнению со свободной аминоформой [9]. Схему процесса можно представить следующим образом:

$$4[R\text{-}NH_3^+NO_3^-] \cdot Ag^0 + O_2 \longrightarrow \longrightarrow 4[R\text{-}NH_2 \cdot Ag^+NO_3^-] + 2H_2O. \quad (9)$$

Подкисление среды происходит по реакции:

$$R\text{-}NH_3^+NO_3^- \longleftrightarrow R\text{-}NH_2 + H^+ + NO_3^-. \quad (10)$$

Экспериментально определенная скорость сорбции кислорода для ЭИ в нитратной форме приближается к нулю. Эффект понижения скорости может быть связан с пассивирующим действием нитат-аниона, а также азотной кислоты [10], которая используется для перевода образца в солевую форму и образуется в системе по реакции (10). Исследование процесса поглощения кисло-

рода КУ-23 в H^+-форме выявило снижение скорости при его протекании в среде азотной кислоты (рис. 3). Аналогичная ситуация наблюдается и для серной кислоты, однако в этом случае эффект пассивации может объясняться также образованием малорастворимого сульфата серебра.

Осложнять процесс окисления частиц металла в ЭИ на основе слабоосновных анионообменников может стабилизирующее действие аминогрупп, которые используются при ингибировании коррозии [11], а также восстановительные свойства матриц [12].

Анализ полученных данных совместно с [2] позволяет сделать вывод о существенном затруднении процессов оксидообразования в ходе сорбции кислорода ЭИ на основе серебра. Самопроизвольное окисление наночастиц серебра в нейтральной и слабощелочной среде происходит лишь в том случае, когда продуктами окисления будут выступать катионы Ag^+. Окисление пассивированных частиц затруднено в независимости от природы ожидаемых продуктов. Поскольку для металлсодержащих ЭИ на базе анионообменных материалов оксиды металла в исследуемом процессе – наиболее вероятный продукт, их не следует рекомендовать для производства сорбентов кислорода. С другой стороны, такая устойчивость может оказаться полезной для их применения в качестве катализаторов.

Таблица 3. Степень редокс-сорбции кислорода образцами ЭИ по данным титриметрического анализа продуктов окисления (время сорбции 400 мин)

Форма ЭИ	α	α_1
	Fuji CS-07	
NH_2	0.03	0.06
NO_3^-	0	0.06
	Doulite A 365	
NH_2	0.02	0.12
NO_3^-	0	0.12
	АВ-17-10 Пг	
NO_3^-	0	0
OH^-	0	0
F^-	–	0
Cl^-	0	0
	АВ-17-8	
NO_3^-	0	0
OH^-	0	0
F^-	–	0

Обозначения: α и α_1 – степени завершенности процесса по Ag и по O_2 соответственно.

Работа выполнена при финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00184), а также Немецким научно-исследовательским сообществом DFG RFBR (грант 436 RUS 113/989/9-1).

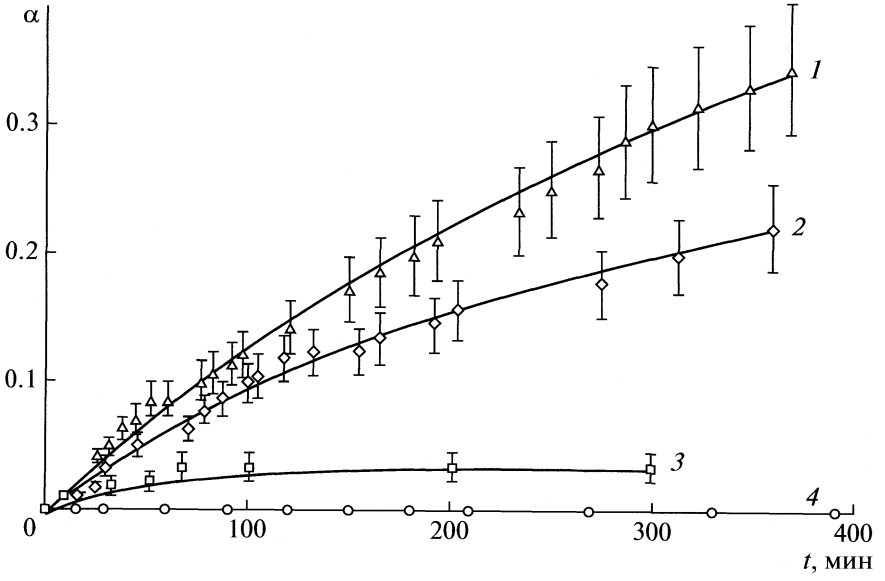


Рис. 3. Кинетические кривые редокс-сорбции кислорода из воды $Ag^0 \cdot$ КУ-23 в H^+-форме: *1* – в дистиллированной воде [2]; *2* – в азотной кислоте (1 : 40); *3* – в серной кислоте (1 : 100), *4* – в азотной кислоте (1 : 10) и в серной кислоте (1 : 40). Емкость $\varepsilon_{Ag^0} = 0.99$ ммоль/см^3, $V_{H_2O} = 0.33$ л, $V_{Ag^0 \cdot КУ\text{-}23} = 1$ мл, концентрация кислорода в воде $c_0 = 1.26$ моль/м^3, скорость перемешивания $u = 213$ об/мин; 22.5°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кожевников А.В.* Электроноионообменники. Л.: Химия, 1972. 128 с.
2. *Киприянова Е.С., Кравченко Т.А., Конев Д.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1104.
3. *Mills C.A., Dickinson B.N.* // Industrial and Engineering Chem. 1949. V. 41. № 12. P. 2842.
4. *Пешков С.В., Кравченко Т.А., Конев Д.В. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 2. С. 221.
5. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
6. *Кравченко Т.А., Николаев Н.И.* Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
7. *Введенский А.В., Стекольников Ю.А., Тутукина Н.М. и др.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 12. С. 1646.
8. *Самофалова М.М., Кожевников А.В.* // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 11. С. 2554.
9. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
10. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
11. Коррозия и защита химической аппаратуры / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1982. 416 с.
12. *Кравченко Т.А., Зеленский Е.С., Крысанов В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1689.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1117–1120

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:532.77

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2010 г. Д. А. Иванов*,, С. В. Валуева**, Н. П. Новоселов***

**Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна*

*** Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

E-mail: denny_dev@yahoo.com

Поступила в редакцию 18.05.2009 г.

При фиксированном массовом соотношении селен:полимер в растворе $\nu = 0.1$ с использованием методов двойного лучепреломления в потоке, статического и динамического светорассеяния изучены селенсодержащие наноструктуры следующих жесткоцепных полимеров с близкими значениями молекулярной массы: полиэлектролита (катионной природы) поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата, полиэлектролита (анионной природы) карбоксиметилцеллюлозы и неиногенного полимера – оксиэтилцеллюлозы. Во всех случаях установлен факт формирования сферических сверхвысокомолекулярных селенсодержащих полимерных наноструктур. Наноструктуры с максимальной молекулярной массой и наибольшим количеством входящих в их состав макромолекул получены с использованием оксиэтилцеллюлозы. Показано, что при $\nu = 0.1$ среднеквадратичные радиусы инерции наноструктур практически не зависят от природы полимерной матрицы. Обнаружено, что во всех случаях термодинамическое состояние растворов наноструктур близко к идеальному. В области образования устойчивых дисперсий рассчитаны значения энергии взаимодействия Гиббса макромолекула – наночастица селена и показано, что при $\nu = 0.1$ они практически не зависят от природы полимерной матрицы. Сделан вывод, что близость значений среднеквадратичных радиусов инерции R_g^* наноструктур, энергии взаимодействия Гиббса, а также эквивалентность термодинамического состояния растворов наноструктур, полученных для всех полимерных матриц при $\nu = 0.1$, свидетельствуют о том, что это значение ν соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц селена; существенные же различия в молекулярной массе (при близких значениях R_g^*), средней плотности, а также в значениях структурно-конформационного параметра ρ^*, указывают на различную упаковку макромолекул в изученных наноструктурах.

В настоящее время можно отметить постоянно растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц и наносистем и изучению их свойств. Данной проблеме посвящено значительное число оригинальных статей и монографий (см., например, [1]). Наноразмерные частицы (НРЧ) в отсутствие стабилизаторов представляют собой типичные лиофобные коллоиды, характеризующиеся весьма низкой устойчивостью. Причем чисто зарядовой стабилизации НРЧ явно недостаточно, особенно в неполярных органических средах. Поэтому для повышения их устойчивости применяют самые разнообразные вещества, из которых наибольшее значение имеют высокомолекулярные соединения. В результате такой стабилизации, получившей название стерической, НРЧ будут окружены предохраняющим барьером, представляющим собой сплошной слой сольватированных полимерных цепей достаточных размеров, в результате чего коллоидная система становится неограниченно устойчивой до тех пор, пока защитный слой остается неповрежденным. В этом смысле такие стабилизированные частицы можно рассматривать как сложные: ядро их лиофобно, а наружный слой – лиофилен.

Очевидно, что в формировании полимерных наноструктур ключевую роль играют силы дальнодействия между наночастицами и макромолекулами, а также, между образующимися наноструктурами. Свойства наноструктур, не в последнюю очередь, зависят и от явлений на межфазных поверхностях наночастица–полимер, наночастица–растворитель и полимер–растворитель. Существует также обратная связь: морфология полимерных наносистем определяет характер процессов формирования наноструктур. Эти факторы в значительной мере обусловливают уникальные свойства полимерных нанокомпозитов и, в конечном счете, их применение.

Следует отметить, что практически не изучены полимерно-стабилизированные наночастицы неметаллов. Особый интерес в этом плане представляют наночастицы аморфного селена (нано-a-Se^0), которые обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и ис-

Структурно-конформационные параметры нанокомплексов ОЭЦ–Se^0, КМЦ–Se^0 и ПДМАЭМ–Se^0 при фиксированном массовом соотношении селен : полимер в растворе $\nu = 0.1$

Полимерная матрица	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	N^*	$A_2^* \times 10^4$, см^3 моль/г^2	R_g^*, нм	R_h^*, нм	ρ^*	p^*	$\Delta G^* \times 10^5$, Дж/м^2	Φ^*, г/см^3
ОЭЦ	150	480	3200	0	85	147	0.6	1.4	0.01	0.14
КМЦ	130	148	1140	0.3	87	100	0.9	–	0.01	0.04
ПДМАЭМ	170	90	530	0	70	70	1	1.4	0.02	0.05

ключительно широким профилем биологической активности [2].

Ранее (например, в работах [3–8]) было показано, что при восстановлении ионов селена в растворах полимеров (при варьировании структуры последних) протекают два процесса – образование наночастиц селена с узким унимодальным распределением по размерам и адсорбция на них макромолекул. В результате этого происходит самоорганизация полимерных молекул на поверхности наночастиц и формирование сферических наноструктур с высокой молекулярной массой, значительной плотностью и разнообразной морфологией.

В настоящей работе, с целью установления характера влияния природы полимерной матрицы на морфологические характеристики наноструктур при фиксированном массовом соотношении селен : полимер в растворе (ν) и близких значениях молекулярной массы полимеров, методами молекулярной оптики изучены селенсодержащие наноструктуры на основе следующих жесткоцепных полимеров: полиэлектролита (катионной природы) поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата (ПДМАЭМ), полиэлектролита (анионной природы) карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), и неионогенного полимера – оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили селенсодержащие наноструктуры, получаемые восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии полимерного стабилизатора: ПДМАЭМ с молекулярной массой M_w = = 170000, КМЦ с M_w = 130000 и ОЭЦ с M_w = = 150000. Все эти полимеры относятся к типичным жесткоцепным полимерам [9, 10].

Методом упругого (статического) рассеяния света в растворах в воде [11] определяли молекулярные массы (M_w^*) и среднеквадратичные радиусы инерции (R_g^*) наноструктур, а также по величинам второго вириального коэффициента A_2^* – их сродство к растворителю. По соотношению молекулярных масс молекул полимеров и образуемых ими наноструктур вычисляли количество N^* адсорбированных макромолекул на поверхности нано-а-Se^0. Значения M_w^*, N^*, R_g^* и A_2^* представлены в таблице. Для определения приведенной интенсивности рассеяния растворов R_θ использовали фотогониодиффузометр "Fica". Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла $\lambda = 546.1$ нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния θ = 30–150 град. Очистку растворов проводили через миллипору (Millex-HV) диаметром 0.45 мкм. Значения инкремента показателя преломления dn/dc получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23.

Обработку экспериментальных данных светорассеяния для растворов наноструктур осуществляли методом Зимма путем двойной экстраполяции (к $c = 0$ и $\theta = 0$) зависимости Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2) + kc$ (K – калибровочная константа, k – численная константа).

На основании данных по M_w^* и среднеквадратичным радиусам инерции R_g^* определяли величины средней плотности наноструктур по формуле

$$\Phi^* = 3M_w^*/(4\pi N_a R_{сф}^3), \quad (1)$$

где $R_{сф} = 1.29R_g^*$ [12]. Значения Φ^* приведены в таблице.

Методом квазиупругого (динамического) светорассеяния [13] определяли средние гидродинамические размеры наноструктур R_h^* (таблица). По соотношению экспериментальных величин R_g^* и R_h^* находили значение структурно-конформационного параметра ρ^* (таблица) [14–17].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий-неоновый (He-Ne) лазер Spectra-Physics с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, мощностью ~20 мВ). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Cor-FC с числом каналов 288 (изготовитель – ЗАО "Антекс", Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы

обработки данных динамического светорассеяния Dynals (фирма "Гелиос", Россия).

Методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) [18] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП Δn оценивали молекулярную дисперсность растворов образующихся наноструктур. При этом величину ДЛП (Δn) определяли в зависимости от градиента скорости вращения ротора (g) и концентрации раствора (c). Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.03 см. Во избежание изменений вязкости растворов и оптических искажений, вызываемых температурным градиентом, все исследования ДЛП проводили при термостатировании при 21°C. Для градуировки установки применяли фенилэтиловый спирт, который обладает значительным ДЛП ($\Delta n/g = 17 \times 10^{-12}$), а также – систему полистирол-бромоформ. Погрешность определения характеристической величины двойного лучепреломления $[n] = \lim\limits_{g \to 0,\, c \to 0} (\Delta n/gc\eta_0)$ не превышала 10% (η_0 – вязкость растворителя). Измерения проводили при $g < g_k$, где g_k – градиент скорости при котором наступает турбулентность потока.

Экспериментальная величина $[n]$ в общем случае, когда $dn/dc \neq 0$, складывается из трех эффектов: $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$, где $[n]_e$ – собственная анизотропия, $[n]_{fs}$ – эффект микроформы, $[n]_f$ – эффект макроформы [18]. При этом величина полной сегментной анизотропии $[n]_{fs} + [n]_e$ определяется равновесной жесткостью полимерной цепи и структурой элементарного звена полимера, а величина $[n]_f$ связана с асимметрией формы частицы (p) соотношением

$$[n]_f = ((n_s^2 + 2)/3)^2 (M_w^*(dn/dc)^2 f(p))/(30\pi RTn_s) = \\ = \text{const} \times M_w^*(dn/dc)^2 f(p), \quad (2)$$

где n_s – показатель преломления растворителя, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $f(p)$ – табулированная функция отношения осей жесткого эллипсоида, аппроксимирующего частицу [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании результатов измерений статического светорассеяния можно сделать вывод о том, что во всех случаях имеет место эффект адсорбции значительного числа N^* макромолекул полимера на наночастицах аморфного селена с формированием сверхвысокомолекулярных наноструктур (таблица). Наноструктуры с наибольшей молекулярной массой M_w^* и наибольшим количеством входящих в их состав макромолекул N^*, получены с использованием в качестве полимерной матрицы ОЭЦ. При этом, среднеквадратичный радиус инерции наноструктур практически не зависел от типа полимерного стабилизатора ($R_g^* \approx 70$–87 нм (таблица)), а это, в частности, обусловливает значительные различия в средней плотности наноструктур, рассчитываемой по формуле (1) (таблица).

Метод статического светорассеяния также позволяет судить о термодинамическом состоянии растворов наноструктур по значению второго вириального коэффициента A_2^*. Во всех описываемых случаях $A_2^* \longrightarrow 0$ (таблица), что позволяет охарактеризовать термодинамическое состояние всех растворов как идеальное [11].

Представление о форме наноструктур можно получить, сопоставляя значения величин R_g^* и R_h^*. Как видно из таблицы, при сопоставимых значениях среднеквадратичного радиуса инерции R_g^*, для всех систем наблюдается значительное различие в значениях гидродинамического радиуса R_h^*. Соотношение $\rho^* = R_g^*/R_h^*$ для наноструктур, оказывается, в значительное мере определяется природой полимерной матрицы. Данный параметр, с одной стороны, позволяет оценить форму наноструктур, а с другой – качественно оценить их однородность, то есть распределение плотности. Если для КМЦ и ПДМАЭМ значение структурно-конформационного параметра близко к 1, что позволяет охарактеризовать форму наноструктур как сферическую, а распределение плотности – как равномерное, то в случает ОЭЦ его значение, равное 0.6, указывает на то, что большая часть массы сосредоточена в центре наноструктуры [17].

Непосредственную информацию о форме наноструктур можно получить, анализируя данные по ДЛП. Измерения с использованием данной методики проводились для наноструктур на основе ОЭЦ и ПДМАЭМ. В приближении $[n] \approx [n]_f$ расчет параметра асимметрии формы p^* показал, что конформация изученных наноструктур сильно отличается от гауссова клубка ($p^* = 2.5$ [9, 18]): $p^* = 1.4$ и приближается к сферичекой ($p^* = 1$). С учетом повышенной равновесной жесткости макромолекул ОЭЦ и ПДМАЭМ [9, 10], фактическая величина параметра p^* окажется еще ближе к 1. Таким образом, согласно данным по ДЛП, наноструктуры на основе этих полимеров имеют форму, близкую к сферической.

На основании соотношения [19]

$$\Delta G^* = kT \ln c_e/\pi D_{сф}^2, \quad (3)$$

которое применимо в области устойчивых дисперсий для сферических наноструктур произвольной морфологии, получены значения энергии Гиббса (ΔG^*) взаимодействия макромолекула – наночастица в расчете на единицу площади поверхности

частицы (таблица). В уравнении (3) c_e – равновесная концентрация полимера в мольных долях мономерных звеньев, $D_{сф} = 2R_{сф}$ ($R_{сф} = 1.29R_g^*$). Из таблицы видно, что, несмотря на существенные различия в химическом строении полимерных матриц, величина свободной энергии при $\nu = 0.1$, меняется относительно слабо. Это может косвенно свидетельствовать о том, что данное значение массового соотношения селен : полимер в растворе соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц селена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, во всех исследованных системах зафиксирован факт адсорбции значительного числа жесткоцепных макромолекул на наночастицах селена с формированием сверхвысокомолекулярных плотноупакованных наноструктур с формой, близкой к сферической.

Близость значений среднеквадратичных радиусов инерции R_g^* наноструктур, энергии взаимодействия Гиббса, а также эквивалентность термодинамического состояния растворов наноструктур, полученных для всех полимерных матриц при $\nu = 0.1$, может свидетельствовать о том, что значение $\nu = 0.1$ соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц селена. Существенные же различия в молекулярной массе (при близких значениях R_g^*), средней плотности, а также в значениях структурно-конформационного параметра ρ^*, указывают на различную упаковку макромолекул в изученных наноструктурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. *Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P.* // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
3. *Копейкин В.В., Валуева С.В., Куппер А.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 615.
4. *Копейкин В.В., Валуева С.В., Куппер А.И. и др.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 847.
5. *Копейкин В.В., Валуева С.В., Куппер А.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения А. 2003. Т. 45. № 6. С. 963.
6. *Калинина Н.А., Силинская И.Г., Куппер А.И. и др.* // Там же. 2004. Т. 46. № 8. С. 1394.
7. *Копейкин В.В., Валуева С.В., Куппер А.И. и др.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5. С. 814.
8. *Валуева С.В., Куппер А.И., Копейкин В.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения А. 2005. Т. 47. № 3. С. 438.
9. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. *Валуева С.В.* Дис. ... канд.-физ.-мат. наук. Конформационные свойства высокомолекулярных дифильных полианионов и поликатионов в водно-солевой и водно-ацетоновой средах. СПб., 1997.
11. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
12. *Pogodina N.V., Tsvetkov N.V.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
13. *Brown W.* Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application. Oxford: Clarondon Press, 1993.
14. *Meewes M., Ricka J., De Silva M. et al.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
15. *Nishio I., Shao Thang Sun, Swislow G., Tanaka T.* // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
16. *Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
17. *Burchard B.W.* Laser Light Scattering in Biochemistry / Ed. by S.E. Harding, D.B. Satelle, V.A. Bloomfild. Cambridge: Royal Soc. Chem, 1992.
18. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
19. *Литманович О.Е., Паписов М.М.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1121–1127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАКНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 532.517:66.067

УДАЛЕНИЕ НАНОАЭРОЗОЛЕЙ ПРИ БАРБОТАЖЕ СОЛЕВОГО РАСПЛАВА ФТОРИДОВ БЕРИЛЛИЯ И ЛИТИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКТОРНЫХ РАДИОИЗОТОПОВ

© 2010 г. А. В. Загнитько, Д. Ю. Чувилин

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва

E-mail: zagnitko@imp.kiae.ru

Поступила в редакцию 22.05.2009 г.

Исследованы параметры аэрозольных частиц, образующихся в процессе спонтанной термоконденсации паров и барботажа солевой смеси эвтектического состава 66LiF–34BeF_2 (мол. %) гелием в режиме вертикального пузырькового течения в ампульном устройстве для получения реакторных радиоизотопов медицинского назначения при температуре $T \approx 900$ K. Измерена скорость массового уноса и определен химический состав аэрозолей. Показано, что распределение аэрозольных частиц по размерам является бимодальным, а их массовая концентрация существенно превышает ПДК. Проанализированы характеристики регенерируемых многослойных нанофильтров из никеля для сверхвысокой фильтрации аэрозолей из жидкого солевого расплава.

Известно [1–3], что агрегатное состояние облученного в реакторе жидкосолевого ядерного топлива на основе фторидов лития, бериллия, урана (^{7}LiF, BeF_2, $^{235}UF_4$) открывает возможность селективного отбора целевых радиоизотопов медицинского назначения (^{99}Mo, ^{89}Sr и ^{133}Xe) из солевого расплава, не затрагивая как ^{235}U, так и основную группу осколочных элементов. В результате исключается характерный для твердотопливных систем радиохимический передел облученного урана, что обусловливает снижение расхода делящихся материалов и выхода высокоактивных отходов в технологии получения осколочных радиоизотопов.

Впервые реализация этой концепции была осуществлена в Ок-Риджской национальной лаборатории (ORNL, USA) при создании экспериментального жидкосолевого реактора (MSRE) мощностью до 7.3 МВт [4]. При этом было обнаружено явление "летучести" ряда осколочных элементов (молибдена, ниобия, теллура и других) из ядерного топлива на основе расплавов фторидов солей металлов.

Для разработки технологии получения ^{99}Mo, ^{89}Sr и ^{133}Xe, основанной на эффекте их выхода из топлива в газовую фазу, разработана ампульная установка "РАМУС" с жидкосолевым фторидным топливом [1–3]. Установка размещена в бериллиевом отражателе реактора "ИР-8" РНЦ "Курчатовский институт" с потоком нейтронов $\approx 10^{13}$ (см^2 с)$^{-1}$. В качестве делящегося материала использован тетрафторид урана, растворенный в солевой смеси эвтектического состава 66LiF–33.9BeF_2–0.1$^{235}UF_4$ (мол. %) с хорошо изученными и приемлемыми нейтронно-физическими и теплофизическими свойствами [1–4].

Извлечение из жидкосолевого топлива радиоизотопов ^{99}Mo, ^{89}Sr и ^{133}Xe осуществляется путем его барботажа гелием. После прохождения газа-носителя по коммуникациям и фильтрам, в которых происходят распад и осаждение короткоживущих продуктов деления, целевые радиоизотопы улавливаются в устройствах осаждения, из которых впоследствии производится их извлечение. При этом данные относительно образования и уноса аэрозольных частиц в процессе барботажа жидкосолевого расплава инертными газами и спонтанной термоконденсации паров солевых компонентов практически отсутствуют [1–4].

Цель данной работы – исследование образования и уноса аэрозольных частиц в процессе барботажа жидкой солевой композиции 66LiF–34BeF_2 (мол. %) при ~900 K гелием в режиме вертикального пузырькового течения в ампульном устройстве для получения реакторных радиоизотопов медицинского назначения, а также анализ характеристик промышленных нанофильтров МКФ-U из никеля с многослойной мембранной структурой (класс очистки U17 согласно ГОСТ Р 51251–99 [5]) для сверхвысокой фильтрации аэрозолей из жидкого расплава [6–8].

Отметим, что для повышения эффективности выноса радиоизотопов из жидкосолевого топлива необходимо было обеспечить однородное заполнение расплава пузырьками гелия с площадью поверхности более 100 см^2 и объемным содержанием от 1 до 3% по отношению к объему жидко-

сти. Высота слоя пены над зеркалом солевого расплава H не должна превышать 15 мм, а конвективный унос солевых компонент в виде паров и аэрозолей составляет менее 0.5–1 мас. % от массы солевой композиции за 180 суток непрерывной эксплуатации ампулы при объемном расходе гелия $Q \sim 1$ см^3/с в нормальных условиях и эффективности улавливания аэрозолей $E > 99.99999\%$. Выбор расхода газа и его объемной доли в жидкосолевом топливе проводился на основе экспериментальных данных, полученных в рамках программы исследований на реакторе MSRE. Временные характеристики работы основных технологических элементов определены из расчетов по обоснованию безопасной эксплуатации установки РАМУС. Выполнение исследований осложнялось тем, что аэрозоли BeF_2 относятся к сверхтоксичным веществам с ПДК 1 мкг/м^3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Солевая композиция 66LiF–34BeF_2 была изготовлена из химически чистых фторидов бериллия с гексагональной решеткой типа α-кварца и лития [9–11]. Предварительно расплавы фторидов металлов подвергались очистке в режиме вакуумирования, а их солевая смесь очищалась в режиме непрерывной откачки при 1000 K. Приготовленная солевая композиция анализировалась методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (DTA-TGA). При этом измерялись температура плавления и скорость ее испарения в платиновом тигле, который обдувался потоком аргона или гелия особой чистоты со скоростью $u = 0.1$–0.5 см/с. Выбранные значения u соответствуют скорости течения Не в ампульном устройстве на ядерном реакторе. Измеренная величина температуры плавления смеси была равна 732–733 K, что согласуется с литературными данными [9–11]. Кроме того, химический состав солевой композиции анализировался методом ICP-AES (атомная спектрометрия с индуцированной связанной плазмой). Суммарная концентрация примесей металлов не превышала 0.05 мас. %.

Принципиальная схема стенда для анализа аэрозолей из расплава 66LiF–34BeF_2 приведена на рис. 1. Длина цилиндрической вертикальной ампулы *1* из никеля (НП2) составляла 730 мм, внешний и внутренний диаметр были равны 42 и 36 мм. Масса и высота столба солевого расплава составляли 900 г и 450 мм при $T = 900$ K. Метод измерения высоты подъема жидкости и пены над зеркалом барботируемого ионного расплава включал регистрацию ее контакта с введенным в заземленную ампулу изолированным, перемещающимся электроконтактным зондом из никеля (Э.З., рис. 1) и последующее определение потенциометром R ионного сопротивления пены в зависимости от высоты слоя H с одновременным контролем ее температуры термопарой хромель-алюмель (Т.С.).

Стабилизированный расход гелия (99.995 об. %, марка А) варьировался от 0.5 до 1.5 см^3/с в нормальных условиях ($T = 298$ K). Соответственно при $T \approx 900$ K его объемный расход через жидкий расплав составлял $Q(T) \approx 1.5$–4.5 см^3/с. Непрерывный контроль Q осуществлялся на входе и выходе гелия из стенда двумя регуляторами расхода газа РРГ-12-9М, которые позволяли поддерживать постоянную величину расхода при варьировании абсолютного давления гелия в диапазоне $(0.6–3) \times 10^5$ Па. В связи с высокой токсичностью фторида бериллия конвективно выносимые пары улавливались в адсорбционной ловушке на гранулах NaA и NaF, а аэрозольные частицы – с помощью фильтра МКФ-U.

Предварительно было установлено, что МКФ-U из никеля устойчив к облучению нейтронами (30 суток поток до 10^{14} (см^2 с)$^{-1}$), а также в течение более 50 ч к коррозионному воздействию при 900 K жидких расплавов и паров различных солевых композиций эвтектического состава (46.5LiF–11.5NaF–42KF; 15LiF–58NaF–27BeF_2; 66LiF–34BeF_2, мол. %) с добавками LaF_3, $^{235}UF_4$ и $^{237}NpF_4$ до 1 мол. %.

Для создания пузырькового течения газа [8] был изготовлен ряд форсунок цилиндрической формы *1* и *2* (см. рис. 1) из никеля, которые отличались диаметром ($D = 0.15$–4 мм), длиной ($L = 0.3$–1 мм) и количеством сквозных каналов-сопел ($n = 1$–6). Также в качестве барботажного элемента использовался цилиндрический фильтр из пористого никеля с диаметром пор 5–7 мкм и толщиной ~0.5 мм. Скорость коррозии каналов истечения газа в жидкий расплав контролировалась с помощью микроскопа и путем измерения их газодинамического сопротивления при постоянной величине расхода гелия.

Первоначально, характеристики форсунок *1* и *2* изучались с использованием термостатированных модельных жидкостей: этиловый спирт (C_2H_5OH), водный раствор этиленгликоля 26.2ЭГ–73.8H_2O (мол. %), дибутилфталат ($C_{16}O_4H_{22}$, ДБФ) и трансформаторное масло (тип МВТ; ТУ 38.401927–92, класс IIIА). Значения динамической μ и кинематической ν вязкостей, плотности ρ и поверхностного натяжения σ модельных жидкостей и расплава 66LiF–34BeF_2 при 900 K приведены в таблице.

Для визуального изучения пузырькового течения газов в модельных жидкостях была изготовлена из стекла ампула *II*, размеры которой были идентичны размерам ампулы *I*. Высота столба модельных жидкостей была равна 450 мм, а объемный рас-

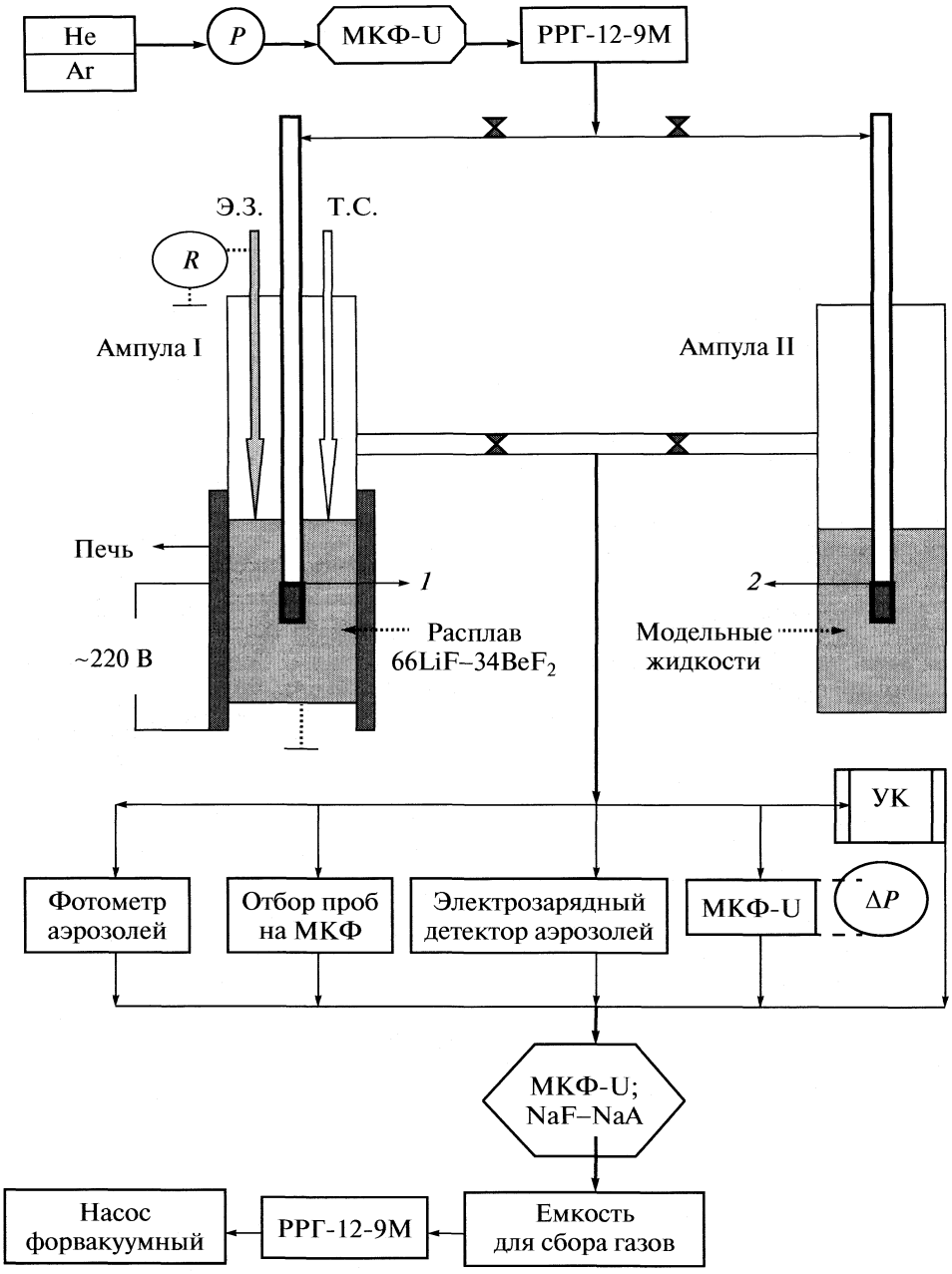


Рис. 1. Принципиальная схема стенда для анализа аэрозольных частиц: I – ампула с форсункой *1* для солевой смеси, II – ампула с форсункой *2* для модельных жидкостей, УК – кювета для ультрамикроскопического анализа аэрозольных частиц, NaA–NaF – цеолиты для улавливания паров, He и Ar – баллоны с газами особой чистоты, РРГ-12-9М – электрический регулятор стабилизированного расхода газа, *P* – мановакуумметр, ΔP – измеритель сопротивления МКФ-U, Т.С. – термомопара, Э.З. – электроконтактный зонд.

ход гелия и/или аргона составлял $Q = 0.5$–4.5 см^3/с при 298–300 K. Размер, концентрация и скорость всплытия пузырьков определялись оптическим методом. Их объемное содержание измерялось по величине подъема высоты столба жидкости вследствие ее вытеснения пузырьками газа.

Для анализа частиц использовалась нефелометрия аэрозольного потока фотометром "ФАН-А" с измерением величины дефекта поляризации частиц, их анализ в ультрамикроскопической кювете (УК), а также отбор проб аэрозолей на аналитические фильтры МКФ с последующим анализом осадка взвешиванием и методами ICP–AES и DTA–TGA. Оценка счетной концентрации частиц проводилась с помощью электрозарядного детектора аэрозолей путем их униполярной зарядки в коронном разряде газовыми ионами и последующего измерения тока переноса. При этом

Параметры смеси $66LiF–34BeF_2$ и модельных жидкостей

Жидкость	μ, мПа с	ν, мм^2/с	σ, мН/м	ρ, кг/м^3	T, K
$66LiF–34BeF_2$	8	4	18	2000	900
$26.2ЭГ–73.8H_2O$	4.64	4.3	≈65	1080	298
Масло ВМТ	4.2 ± 0.2	4.7 ± 0.2	≈40	895	298–300
ДБФ	19	18.1	35.6	1047	298
C_2H_5OH	1.078	1.38	22	780	298

средний размер высокодисперсных частиц ($d \le 0.2$ мкм) определялся по измеренной величине коэффициента их диффузии. В качестве диффузионной батареи использовался веерный модельный фильтр с однородной волокнистой структурой. Методики анализа аэрозолей и фильтров описаны в [12–14].

Для анализа эффекта скольжения газа в порах МКФ-U на величину их сопротивления абсолютное давление гелия варьировалась от 10^4 до 2×10^5 Па.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [8], что наиболее важным фактором, определяющим двухфазный режим течения, является способ ввода фаз в канал газожидкостного потока. Анализ течения гелия и аргона в модельных жидкостях показал, что концентрация и размер пузырьков существенно меняются (от 1 до 10^2 шт./см^3 и от 0.05 до 5 мм) с варьированием диаметра отверстия, длины и числа сквозных каналов-сопел, а также объемного расхода Ar и He, но не зависят заметным образом от глубины погружения барботажного элемента. По мере образования пузырьки всплывают и при постоянных условиях довольно близки по размерам. На поверхности жидкостей формируется волнистый слой пены с непрерывно флуктуирующим количеством и диаметром схлопывающихся пузырей. Его высота при интенсивном пенообразовании может достигать до 80 мм (в зависимости от расхода газа, типа форсунки и жидкости).

Этот эффект нежелателен, поскольку при получении реакторных радиоизотопов над поверхностью солевого расплава существует градиент температуры. Его наличие обусловлено тем, что поддержание температуры солевой смеси происходит за счет деления ^{235}U. В результате температура жидкого расплава составляет ~900 K, однако, по мере удаления от межфазной границы ее величина существенно уменьшается. Соответственно, возможно замерзание пены с возникновением нежелательного гарнисажного слоя на поверхности ампулы, а при интенсивном пенообразовании – возникновение газовой пробки из замерзших солевых компонентов.

На основе экспериментальных данных с модельными жидкостями были отобраны следующие типы форсунок: D = 0.3–0.5 мм, L = 0.3–0.5 мм и n = 3 (через 120° по окружности цилиндрической поверхности). Испытания в расплаве $66LiF–34BeF_2$ при ~900 K подтвердили их коррозионную стойкость. Размер пузырьков в модельных жидкостях варьируется от 2 до 5 мм, а величина их среднего диаметра составляет ~3–4 мм при расходе гелия 2.5–3.5 см^3/с, соответствующего расходу He через солевой расплав при $T \approx 900$ K. Измеренные значения скорости всплытия пузырьков u_0 меньше расчетных по Стоксу (сила сопротивления $\approx 2\pi d_0 u_0 \mu$ [14, 15]). Это обусловлено нарушением ламинарного течения газовых пузырьков (число Рейнольдса $\mathrm{Re} = u_0 d_0/\nu \gg 1$). Например, в этиловом спирте для пузырьков диаметром d_0 = 3–3.5 мм величина Re > 250, и характерное время их всплытия составляет $t_0 \approx$ 4–5 с (для масла МВТ и раствора $26.2ЭГ–73.8H_2O$ величина $t_0 \approx$ 6–7 с). При этом многие пузырьки всплывают по спирали, что, по-видимому, связано с флуктуирующим изменением формы их поверхности (как правило, наблюдался сплющенный эллипс) [15]. В зависимости от типа жидкости объемное содержание газа варьируется от 1.5 до 2.5%, счетная концентрация пузырьков и площадь их поверхности составляет 150–300 шт. и 100–150 см^2, а величина H = 10–30 мм при Q = = 2.5–3.5 см^3/с.

Отметим, что кинематическая вязкость этанола в ~3 раза меньше ν солевого расплава, а значения σ удовлетворительно согласуются (см. таблицу). В результате время всплытия пузырьков в солевой композиции будет больше, чем в спирте. Значения кинематической вязкости расплава, масла МВТ и раствора $26.2ЭГ–73.8H_2O$ удовлетворительно согласуются, поэтому времена всплы-

тия пузырьков в этих жидкостях не должны существенно отличаться.

Известно [16], что при $T \approx 900$ K и атмосферном давлении гелия величина его объемной растворимости в жидком расплаве $66LiF–34BeF_2$ составляет ~0.2% и значительно превосходит растворимость аргона. Осуществление пузырькового течения гелия с расходом $Q(T) = 3–4.5$ см^3/с при 900 K позволяет увеличить объемное содержание в солевой композиции до 1.5–2%. Однако измеренное объемное содержание пузырьков уменьшается в 2–3 раза при $Q(T) = 1–1.5$ см^3/с. Этот результат согласуется с данными для модельных жидкостей.

В процессе барботажа солевой композиции гелием при $T = 800–900$ K наблюдались, как и для модельных жидкостей, пенообразование на поверхности жидкого расплава и два режима уноса аэрозольных частиц. Первый (начальный) режим формируется с момента подачи газа в жидкий расплав, характеризуется подъемом уровня жидкости на 6–8 мм и образованием пены, толщина, электрическое сопротивление и температура которой меняются со временем, а также интенсивной генерацией субмикронных аэрозолей с варьированием размера частиц. Первоначально их массовая концентрация $M(K)$ возрастает до ≈1–2 г/м^3 и соответственно скорость уноса солевых компонентов из расплава в виде аэрозолей $M(У) \approx$ ≈ 1–2 мкг/с. Далее $M(K)$ и $M(У)$ флуктуирует с уменьшением их значений. Для второго (асимптотического [8]) режима наблюдается относительное постоянство температуры, электрического сопротивления и высоты слоя пены. При этом в зависимости от расхода газа толщина слоя пены составляет $H < 15–18$ мм.

Параметры пены неоднородны по толщине. В частности, ее электрическое сопротивление на высоте слоя (2–3) и (7–8) мм от уровня жидкости составляет (0.3–0.6) и (10–30) Ом соответственно, а на границе раздела фаз пена–газ стохастически варьируется в широком диапазоне от десятков кОм до 200 МОм. Сопротивление жидкого расплава практически не зависит от времени и составляет 0.1–0.15 Ом. Массовая концентрация и диаметр субмикронных аэрозольных частиц также флуктуируют со временем. Однако их унос существенно меньше по сравнению с величиной $M(У)$ в начальный момент барботирования. Диапазон изменения массовой концентрации и скорости уноса аэрозольных частиц периодически варьирует от 20 до 100 мг/м^3 и от 0.02 до 0.1 мкг/с, что существенно превышает ПДК для фторидов бериллия и лития.

Варьирование глубины погружения форсунок в расплав (от 100 до 400 мм) приводит к некоторому возрастанию (на 15–30%) массовой концентрации и скорости уноса аэрозольных частиц из ампульного устройства. Характерное время установления асимптотического режима уноса аэрозолей составляет ~30–40 мин. Отметим, что унос субмикронных частиц из ампулы обусловлен конвективным потоком гелия, поскольку число Пекле $Pe = D(A)u/d(p) \gg 1$, где $D(A)$ – внутренний диаметр цилиндрической ампулы I, а $d(p) = 10^{-4}–10^{-6}$ см^2/с – коэффициент диффузии субмикронных частиц [14].

Распределение солевых аэрозолей по размерам ($d \approx 0.01–4$ мкм) является бимодальным. Первая мода (высокодисперсный аэрозоль, $d \leq 0.2$ мкм) обусловлена спонтанной термоконденсацией паров солевых компонентов при их охлаждении от 900 до 300 K. Средний диаметр частиц варьируется от 0.04 до 0.1 мкм. Анализ данных, полученных методом ICP–AES, показал, что отобранные на МКФ-U высокодисперсные аэрозольные частицы в процессе обдува зеркала расплава (без его барботажа) состоят в основном из фторида бериллия (≈90–95 мас. %). Это связано с тем, что давление паров BeF_2 превышает более чем в 50 раз давление паров LiF при $T = 900$ K. Вторая мода субмикронного аэрозоля обусловлена схлопыванием пузырей на граничной поверхности пена–газ и соответствующим диспергированием жидкости. Диаметр выносимых из ампулы субмикронных частиц $d < 4$ мкм, а их средний размер варьирует от 0.3 до 0.8 мкм. Аэрозоль заряжен биполярно вследствие флуктуаций плотности ионов в солевом расплаве [14]. Например, распределение зарядов для частиц с $d \approx 1$ мкм варьирует от ±1 до ±15e, где $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл–заряд электрона.

Анализ проб аэрозольных частиц в процессе барботажа солевой смеси методом ICP–AES показал, что их химический состав (≈$52.5LiF–47.5BeF_2$, мас. %) практически совпадает с составом солевой смеси ($51.7LiF–48.3BeF_2$, мас. %). Это означает, что унос солевых компонентов в виде аэрозолей при барботаже расплава определяется скоростью диспергирования жидкости при схлопывании пузырьков на поверхности раздела двух фаз, а вклад высокодисперсных частиц, образующихся за счет термоконденсации паров, можно не учитывать.

Необходимо отметить, что, по-видимому, варьирование среднего размера и скорости уноса аэрозольных частиц (по массе и счетной концентрации) обусловлено тем, что поверхность пены находится в непрерывном волновом движении, имеют место существенные флуктуации количества и размеров схлопывающихся на поверхности пузырей, т.е. ее слой и поверхность характеризуется существенными неоднородностями структуры по высоте h и соответственно флуктуациями

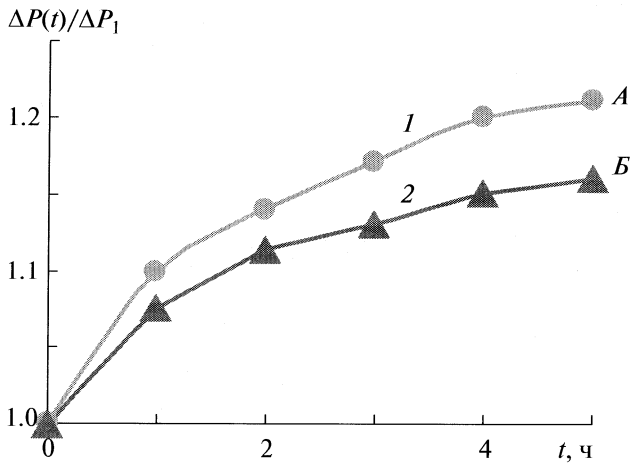


Рис. 2. Измеренные при $T = 298$ K значения $\Delta P(t)$ от времени накопления t фильтрата твердых аэрозольных частиц при барботаже солевого расплава: ΔP_1 – начальное сопротивление МКФ-U с площадью лобовой фильтрующей поверхности 1 см^2, кривая *2* – после регенерации фильтра в точке *А* на кривой *1*, точка *Б* – следующая регенерация.

выброса массы жидкости в виде паров и аэрозолей при схлопывании пузырьков.

Данные о скорости уноса аэрозолей от времени барботажа расплава гелием с $Q = 1$ см^3/с согласуются с результатами измерения сопротивления $\Delta P(t)$ фильтров МКФ-U (изготовлен по ТУ еК7.062.715–05 [17]) от времени их забивки t твердыми частицами соли (см. рис. 2). Как видно из рис. 2, с момента начала барботирования и последующего периода установления асимптотического режима уноса аэрозолей сопротивление заметно возрастает, а далее скорость изменения $\Delta P(t)$ существенно уменьшается. После пяти часов забивки МКФ-U регенерировался обратным импульсом давления чистого гелия. В частности, кривая *2* измерена после его регенерации в точке *А* (см. кривую *1*), а точка *Б* на кривой *2* соответствует следующей регенерации фильтра. В результате величина сопротивления уменьшается практически до начального сопротивления фильтра, т.е. $\Delta P(t) \longrightarrow P_1 = 160$ Па. Как и следовало ожидать, эффективность очистки возрастала при накоплении осадка твердых солевых частиц на поверхности МКФ-U за счет эффекта "автофильтрации" [14].

В технологии получения реакторных радиоизотопов МКФ-U используются как при повышенном, так и при пониженном давлении газа. Известно [6, 7], что при малых числах Рейнольдса и Кнудсена в нормальных условиях, а также при повышенных давлении и температуре сопротивление МКФ определяется величиной динамической вязкости газа, линейно зависит от скорости его течения и может быть рассчитано по уравнению Дарси [7, 18].

При пониженном давлении гелия P исследовалось изменение сопротивления ΔP_1 фильтроматериала МКФ-U (изготовлен по ТУ еК7.062.715-05 [18]) от P при постоянной скорости течения $u_1 = 1$ см/с. Диаметр пор МКФ-U составляет $D_1 \approx 1$ мкм, а средняя длина свободного пробега атомов гелия $\lambda = 0.185$ мкм при нормальных условиях. Показано, что с достаточной для практики точностью величина ΔP_1 линейно зависит от $1/P$ и уменьшается в 4 раза при изменении абсолютного давления гелия от 10^5 до 10^4 Па (соответственно число Кнудсена $\mathrm{Kn} = \lambda/D_1 \approx 0.18–1.8$). Отметим, что динамическая вязкость Не практически не зависит от варьирования давления в диапазоне от 10^4 до 10^5 Па. Следовательно, изменение ΔP_1 обусловлено скольжением атомов гелия в каналах пор многослойной мембранной структуры фильтроматериала. Этот результат согласуется с закономерностями течения газов через пористые среды [18].

Из анализа полученных результатов следует, что за 180 суток непрерывного облучения ампульного устройства в канале реактора ИР-8 конвективный унос солевых компонент из расплава $66LiF–33.9BeF_2–0.1UF_4$ в виде паров и аэрозолей составит менее 0.2% (<2 г) от массы фторидов металлов при его барботировании гелием в режиме вертикального пузырькового течения с объемным содержанием пузырьков от 1.5 до 2% при $T \approx 900$ K и $Q = 1–1.5$ см^3/с. Для эксплуатации ампулы на реакторе разработана регенерируемая система фильтрации на основе МКФ-U из никеля с эффективностью $E > 99.99999\%$ от аэрозольных частиц размером более 0.01 мкм и с массовой нагрузкой до 15 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Загрядский В.А., Чувилин Д.Ю.* // Бюл. изобрет. 1998. № 2. С. 377. Патент РФ. № 2102807
2. *Загрядский В.А., Чувилин Д.Ю.* // Препринт ИАЭ-6020/4. М. 1997.
3. *Zagryadskiy V.A., Chuvilin D.Y.* // Proc. of the Third European Workshop on Chemistry, Energy and the Environment CEE3. Portugal. 1997. Spec. Pub. No 217. The Royal Society of Chemistry. 1998. ISBN 0-85404-703-4. P. 381.
4. *Блинкин В.Л., Новиков В.М.* Жидкосолевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 112 с.
5. ГОСТ Р 51251-99. Фильтры очистки воздуха.
6. *Prusakov V.N., Zagnitko A.V., Nikylin E.A.* // J. Aerosol Sci. 1993. V. 24. Suppl. 1. P. S285.

7. *Загнитько А.В., Вяхирев Г.И., Пушко Г.И.* // Теор. основы химической технологии. 2002. Т. 36. № 4. С. 353.
8. *Уоллис Г.* Одномерные двухфазные течения. М.: Мир, 1972. 440 с.
9. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий справочник химика. Л.: Химия, 1978.
10. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем, Справочник. Ч. 1. М.: Металлургия, 1977. С. 116
11. *Галкин Н.П.* Основные свойства неорганических фторидов. М.: Атомиздат, 1976.
12. *Загнитько А.В., Ковтун В.В.* // Электронная промсть. 1991. № 4. С. 59.
13. *Загнитько А.В., Кирш А.А., Стечкина И.Б.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3058.
14. *Райст П.* Аэрозоли. Введение в теорию. М.: Мир, 1987. 280 с.
15. *Гегузин Я.Е.* Пузыри. М.: Наука, 1985. 176 с.
16. *Ивановский Л.Е., Некрасов В.Н.* Газы и ионные расплавы. М.: Наука, 1979. 182 с.
17. Металлокерамические фильтры для тонкой очистки газов. Каталог. Новоуральск: Уральский электрохимический комбинат, 2000.
18. *Шейдергер А.Д.* Физика течения жидкости через пористые среды. М.: Мир, 1960. 319 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1128–1134

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26:62-278:532.546:539.217

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛИТЫ ПИРОУГЛЕРОДА, ИХ СУПЕРПОЗИЦИЯ И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ИЗ ГРАФЕНОВ В ПОРАХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2010 г. А. П. Солдатов*, Д. Е. Виткина, Е. И. Школьников**, А. Н. Левченко***, О. П. Паренаго***

**Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*
***Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва*
****ООО "НПО Керамикфильтр", Москва*
E-mail: Soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26.05.2009 г.

Исследовано суперпозиционное нанесение наноразмерных кристаллитов пироуглерода (НКП, суперпозиция НКП – это n последовательно сформированных пироуглеродных нанокристаллитов, каждый из которых состоит из m монослоев), получаемых при пиролизе метана, на поровую поверхность ультрафильтрационных мембран "TRUMEM" с $D_{пор} = 50$ и 90 нм. Обнаружен новый эффект неспаренного слоя. Суть его заключается в том, что при n-кратной суперпозиции НКП, состоящей из четного числа монослоев (суммарно по всей суперпозиции, т. е. $m_1 + m_2 + ... + m_n$ – четное), дальнейшее нанесение нанокристаллитов пироуглерода протекает в соответствии с определенной ранее кинетикой топохимической реакции дегидрирования метана. Однако, если суперпозиция НКП сформирована из нечетного числа монослоев, то константа скорости реакции уменьшается более, чем на порядок. Сравнительным исследованием адсорбционной способности к водороду двух углеродных структур: суперпозиции НКП и ориентированных углеродных нанотрубок из графенов (ОУНТГ) показано, что ОУНТГ могут адсорбировать до ~14% (по отношению к их массе) водорода, тогда как НКП этим свойством не обладают. Впервые получены результаты, показывающие, что водород, адсорбированный в ОУНТГ, оказывает влияние на транспортные свойства мембран, уменьшая их производительность по жидкостям в 4–26 раз.

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению наноразмерных объектов различного химического состава, среди которых особое место занимают исследования углеродных наноструктур (нанокристаллиты, нанотрубки, нановолокна, графены и т.д.) [1–3], обладающих уникальными поверхностно-адсорбционными и электронно-эмиссионными свойствами [4–7]. Вместе с тем значительный теоретический и практический интерес представляет синтез и систематическое изучение свойств не только индивидуальных, но и новых гибридных углеродных структур.

В настоящей работе получена суперпозиция НКП, представляющая собой n последовательно сформированных пироуглеродных нанокристаллитов, каждый из которых состоит из m монослоев. При ее формировании после нанесения каждого m-слоевого кристаллита образец охлаждали до температуры заведомо более низкой, чем та, которая необходима для реакции дегидрирования метана, проводили кратковременную выдержку и затем вновь нагревали до реакционной температуры. Такая структура, имеющая дополнительные границы раздела, является гибридом НКП.

Ранее нами сообщалось о синтезе ориентированных углеродных нанотрубок из графенов (ОУНТГ), получаемых нанесением углеродных слоев на поверхность пор мембран оксидного типа путем пиролиза метана [8]. Эта углеродная структура является гибридом графенов и нанотрубок. В настоящей работе получена другая гибридная структура – суперпозиция наноразмерных кристаллитов пироуглерода (НКП), которая образуется путем последовательного формирования n-го числа углеродных нанокристаллитов на поровой поверхности тех же мембран. Такая структура, имеющая дополнительные границы раздела, является гибридом НКП. Очевидно, что синтез и сравнительное изучение таких наноструктур, имеющих как общие, так и отличные химические и структурные характеристики, представляет большой интерес как перспективное направление их исследования.

Цель работы – исследование закономерностей суперпозиционного нанесения НКП на поровую поверхность неорганических мембран, проведение сравнительного анализа поверхностно-адсорбционных свойств различных углеродных структур (НКП, их суперпозиции и ОУНТГ), а также изучение влияния адсорбированного водорода на транспортные свойства мембран.

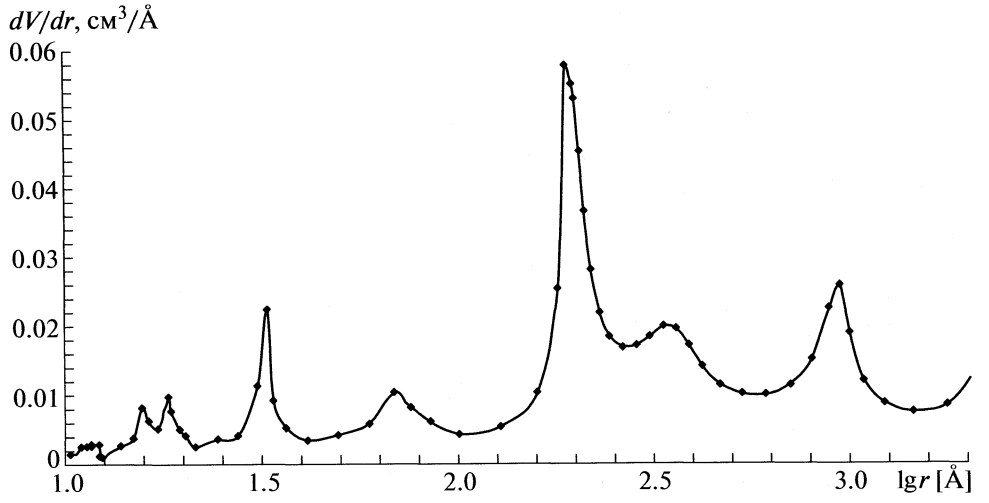


Рис. 1. Дифференциальная порограмма исходной мембраны "TRUMEM" с селективным слоем из TiO_2 + MgO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ультрафильтрационные композиционные мембраны "TRUMEM" (TiO_2 + Cr_2O_3 и TiO_2 + MgO на пористой стали), толщина селективного слоя которых составляла ~20 мкм. Исследование их пористой структуры проводили методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [9]. Нанесение НКП и ОУНТГ проводили при 800°С на высокотемпературной установке с кварцевым реактором [10].

Электронно-микроскопическое исследование мембран осуществляли в полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе марки JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектрометрии JED-2300F фирмы JEOL (Япония), которая позволяла проводить качественный и количественный анализ состава твердотельных структур с использованием метода энерго-дисперсионной спектрометрии.

Формирование ОУНТГ и определение количества адсорбированного ими водорода проводили аналогично [8]. Течение через мембраны изучали на установке с избыточным давлением, описание которой, как и методика исследования их электро-поверхностных свойств, приведены в [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена дифференциальная порограмма исходной мембраны, селективный слой которой составляют TiO_2 и MgO (анализ пористой структуры мембраны с оксидами Ti и Cr, с D = 50 нм, приведен в [10]). В качестве адсорбата использовался циклогексан. По результатам эксперимента получены дифференциальное и кумулятивное (в статье не приводится) распределения пор по размерам без учета толщины адсорбционной пленки на поверхности пор.

Основной пик приходится на диапазон $\lg r$ = = 2.1–2.67 (r = 130–457 Å). Он расщепляется на два пика, что, возможно, связано с наличием подслоя. Пик, соответствующий подслою, приходится на диапазон $\lg r$ = 2.1–2.41 (r = 130–257 Å). Эти поры не являются транспортными. Основному слою соответствуют поры $\lg r$ = 2.45–2.67 (r = 282–470 Å). Радиус транспортных пор, определяющих поток через мембрану, равен 470 Å. Также присутствуют пики в нижней области мезопор r = 33, 68 Å. Измеренный объем пор – 0.032 $см^3/г$, объем микропор 0.0014 $см^3/г$. Поры в области r = 930 Å ($\lg r$ = 2.97) – это поры подложки. Оценка площади поверхности пор дает значение 1.9 $м^2$.

Исследование пористой структуры имеет существенное значение. Во-первых, получено значение диаметра транспортных пор, составляющее ~90 нм, что позволяет оценить соотношение λ/D = 52 (расчет λ по [12] для p = 4.7–4.9 кПа, при котором проводили суперпозиционное нанесение НКП и синтез ОУНТГ). Величина этого соотношения позволяет заключить, что диффузия молекул метана в порах этих мембран протекает в кнудсеновском режиме и осаждение НКП, как и образование ОУНТГ будет проходить на всю глубину селективного слоя.

Во-вторых, знание площади поверхности пор необходимо для вычисления количества углерода, нужного для образования монослойного покрытия или формирования НКП на поровой поверхности. Расчет проводится по формуле, разработанной одним из авторов, и показавшей хорошую сходимость с экспериментом [13].

В табл. 1 приведен выборочный массив данных по суперпозиционному нанесению НКП и его влиянию на электрофизические свойства поверх-

Таблица 1. Суперпозиционное нанесение НКП на мембраны "TRUMEM" с $D = 50$ нм (образцы 1–7) и 90 нм (образцы 8–11). Изменение электрофизических свойств поровой поверхности (ξ, σ) и проницаемости (Q, мл/(с см^2 см)), $T_{нанес} = 800$°C; $p_{нанес} = 4.7$–4.9 кПа

Образец	$-\xi \times 10^3$, В	$-\sigma \times 10^4$, Кл/см^2	$Q \times 10^5$, Hg(этанол)	$Q \times 10^5$, (додекан)	$Q \times 10^5$, (H_2O)	n, ед.	m, ед.	τ, мин
I_{50}	20.0	47.5	2.9	2.9	4.4	–	–	–
1	3.2	5.6	5.5	3.7	4.4	1	1.4	3
2	3.5	5.1	3.2	8.0	–	2	1.4 + 3.4	3 + 32
3	4.0	6.3	2.5	2.2	–	3	1.4 + 3.4 + 0.21	3 + 32 + 32
4	4.2	6.0	2.5	2.2	–	3	1.4 + 3.4 + 0.14	3 + 32 + 32
5	3.5	6.1	–	–	–	3	1.2 + 1.5 + 0.3	3 + 32 + 32
6	3.0	6.5	–	–	–	4	1.2 + 1.5 + 0.3 + 2.3	3 + 32 + 32 + 32
7	2.8	6.4	3.8	6.4	6.3	4	1.5 + 2.5 + 2.2 + 2.4	3 + 32 + 32 + 32
I_{90}	27.4	66.5	9.2	6.5	14.2	–	–	–
8	2.5	5.4	6.6	10.1	–	4	1.6 + 3.5 + 1.2 + 1.8	3 + 32 + 32 + 32
9	3.3	5.6	11.5	15.8	–	1	2.8	35
10	3.0	5.1	11.0	15.5	–	2	2.8 + 1.2	35 + 35
11	2.7	4.9	11.1	19.7	–	3	2.8 + 1.2 + 2.8	35 + 35 + 35

Обозначения: I_{50} и I_{90} – образцы исходных мембран с $D_{пор} = 50$ и 90 нм соответственно, n – число суперпозиций в сформированных НКП, m– число углеродных монослоев в каждой суперпозиции, τ – время нанесения каждой суперпозиции.

ности и проницаемость мембран. В табл. 1 приводится количество суперпозиционных нанесений (n) на поровую поверхность мембран, между которыми, как отмечалось выше, образец охлаждали до прекращения реакции дегидрирования метана. Также указано число монослоев (m) в каждой суперпозиции, рассчитанное по [13], и время ее осаждения. Анализ результатов, приведенных в табл. 1, демонстрирует новый эффект, связанный с четностью и нечетностью суммарного числа монослоев при суперпозиционном нанесении НКП. Проследим эти изменения на примере образцов 1–5.

На образец 1 за 3 мин нанесено ~1.5 слоев НКП. При втором осаждении (образец 2) наносится еще 3.5 монослоя, т.е. двухкратная суперпозиция суммарно включает 5 монослоев. После этого скорость осаждения резко падает, и за следующие 32 мин на мембрану наносится лишь ~0.2 монослоя (образец 3).

В [10] нами подробно исследована кинетика реакции топохимического дегидрирования метана на мембранах с селективным слоем аналогичного химического состава. Кинетическая оценка результатов суперпозиционного нанесения показывает, что для образцов 1 и 2 оно протекает в полном соответствии с [10], тогда как константа скорости последующего осаждения (образцы 3–5) более, чем на порядок ниже. Иными словами, если $m_1 + ... + m_n$ – четная величина, нанесение НКП протекает в соответствии с кинетикой разложения метана, а при нечетном значении числа слоев скорость осаждения резко снижается.

Таким образом, кинетические закономерности, описывающие реакцию дегидрирования метана при непрерывном осаждении НКП, не выполняются при суперпозиционном нанесении. Действительно, у образца 7 в двух первых суперпозициях суммарно 4 монослоя и следующее суперпозиционное осаждение происходит в соответствии с кинетикой реакции (2.2 и 2.4 монослоя, табл. 1).

Та же закономерность прослеживается и для мембран с $D = 90$ нм, селективный слой которых состоит из $TiO_2 + MgO$. Так, у образца 9, на который в первой суперпозиции нанесено ~3 монослоя, нанесение во второй (образец 10) уменьшается до ~1, а в третьей опять увеличивается до ~3-х монослоев (обр. 11). Аналогичным образом происходит изменение количества наносимого углерода в зависимости от суммарного числа ранее осажденных монослоев во всех суперпозициях: при их нечетном количестве наблюдаем снижение осаждения (константа скорости уменьшается более, чем на порядок), а при их четном числе дальнейшее нанесение протекает в кинетическом режиме.

Следует отметить образцы 6 и 8 с четырехкратной суперпозицией, у которых после двух суперпозиций нанесено нечетное количество монослев, ~3 у шестого и ~5 у восьмого. На образец 6 в первой суперпозиции нанесено 1.2 монослоя, а

на образец 8–1.6, т. е. осаждение на первый ближе к монослоевому (нечетное), и поэтому при второй суперпозиции на его поверхность наносится лишь 1.5 монослоя. В то же время на образец 8, у которого нанесение ближе к двухслоевому (четное), наносится 3.5 монослоя (табл. 1). После двухкратной суперпозиции оба образца имеют нечетное число монослоев: 6-й имеет ~3 (точно – 2.7), а 8 – ~5 (точно 5.1). В связи с этим, третья суперпозиция у обоих образцов протекает с весьма малым нанесением: 0.3 монослоя у первого и 1.2 у второго соответственно.

Приведенные результаты убедительно показывают, что при суперпозиционном нанесении НКП, вероятно, существует определенный эффект не спаренного слоя. По-видимому, при осаждении суперпозиции из четного числа монослоев происходит их спаривание, сопровождающееся определенным стабилизационным перераспределением электронной плотности, образованием трехмерной структуры и т.д. Поэтому суперпозиция с четным числом монослоев проявляет свойства близкие к наноразмерным кристаллитам пироуглерода. При формировании суперпозиции с нечетным количеством монослоев мы получаем структуру с двухмерным верхним слоем, взаимодействие которого с низлежащими спаренными слоями достаточно ограничено. В этом слое возможна существенно большая мобильность электронного облака и другие эффекты, присущие двухмерным структурам. Вероятно, их проявление и приводит к впервые обнаруженному нами эффекту суперпозиционного нанесения НКП.

Косвенным подтверждением предложенной трактовки могут быть результаты электронной микроскопии образцов с суперпозиционным нанесением НКП и с наноразмерными кристаллитами. Под последним подразумевается обычный процесс непрерывного осаждения пироуглеродных нанокристаллитов. Известно [14, 15], что при электронной микроскопии образцов с диэлектрическими свойствами и зарядом поверхности (исходная мембрана), при высоких степенях разрешения, происходит уменьшение коэффициента вторичной эмиссии электронов и поверхность начинает заряжаться. Эта зарядка приводит к тому, что изображение искажается, становится расплывчатым и нечетким.

На рис. 2 приведены фотографии исходной мембраны (верхняя) и с нанесением пироуглеродных нанокристаллитов (нижняя) при 10^5-кратном увеличении. Видно, что в результате отмеченного эффекта изображение исходной мембраны сильно расплывется, становится нечетким. При нанесении пироуглеродных нанокристаллитов поверхность становится проводящей, а ее заряд снижается ~ на порядок (табл. 1), поэтому ее изображение сохраняет четкость и контрастность (рис. 2).

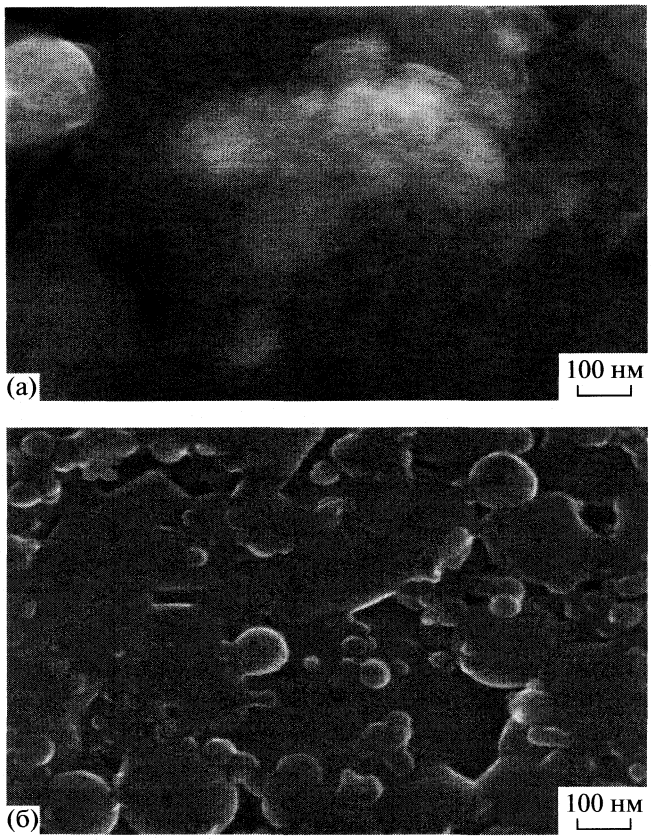


Рис. 2. Фотографии поверхности исходной (а) и с нанесением пироуглеродных кристаллитов (б) мембран при 10^5-кратном увеличении.

На рис. 3 приведена фотография образца 2, имеющего нечетное *m* при двухкратной суперпозиции. При этом образования на ней трехкратной суперпозиции практически не происходит (образцы 3, 4 в табл. 1). Хорошо видно, что при 10^5-кратном увеличении изображение этого образца начинает терять контрастность и слегка размывается. Очевидно, что свойства его поверхности существенно отличаются от поверхностных свойств НКП, причем эти различия связаны с перераспределением электронной плотности, эффектами поверхностного заряда и т.п., которые следует оценивать квантово-механическими методами.

Изменения таких характеристик мембран, как электрофизические свойства их поровой поверхности и проницаемость для различных жидкостей, приведенные в табл. 1, дают определенную информацию, но не достаточно отражают механизм исследуемых процессов. Следует отметить значительное (~ на порядок) уменьшение поверхностной плотности заряда и ξ-потенциала при нанесении на поровую поверхность даже монослоя НКП, причем, как для мембран с селективным слоем из $TiO_2 + Cr_2O_3$, так и из оксида титана с оксидом магния (табл. 1). Помимо этого, на-

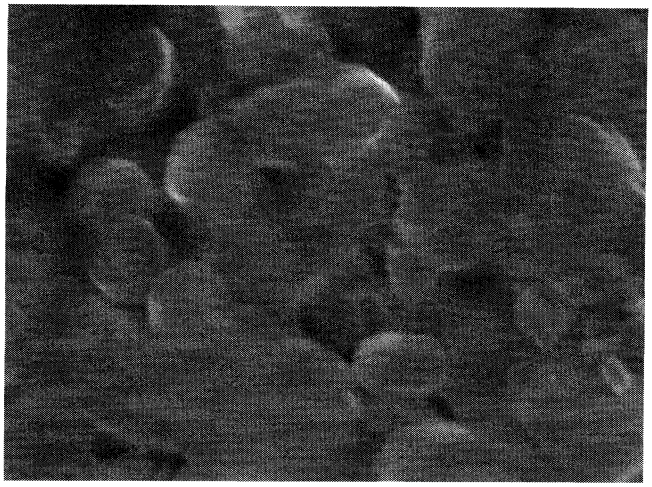


Рис. 3. Фотографии поверхности мембраны с нанесением двухкратной суперпозиции и нечетным m при 10^5-кратном увеличении.

блюдается существенное увеличение проницаемости неполярного (додекан) флюида для образцов 2 и 11 с не спаренным верхним слоем (табл. 1).

Таким образом, показано, что НКП и их суперпозиция имеют существенно различные поверхностно-адсорбционные свойства. В связи с этим, логичным продолжением является сравнительное исследование этих углеродных структур и ОУНТГ, сформированных на поверхности пор.

В [8] показано, что ОУНТГ обладают способностью аккумулировать и сохранять до 14 мас. % (по отношению к их массе) водорода. Проведены сравнительные эксперименты по насыщению водородом образцов мембран с НКП, с суперпозицией НКП и ОУНТГ, приведенные в табл. 2. В табл. 2 дан тип синтезированной углеродной структуры: одностенные и многостенные ОУНТГ (м-ст. ОУНТГ, n-ст. ОУНТГ), чередование монослоев и нанокристаллитов в суперпозиции (м-сл + кр + ...).

Полученные результаты показывают, что НКП (образец 15) и их суперпозиция (образцы 3–6, 9–11) не способны адсорбировать водород, причем даже в том случае, когда последнее нанесение в суперпозиции является монослоевым, т.е. однослойная ОУНТГ, сформированная на нанокристаллите (образцы 4, 10).

Таблица 2. Адсорбция водорода в НКП, суперпозиции НКП и ОУНТГ (p = 11.0–12.5 МПа)

Образец	m_C, мг	Тип нанесения	m_{H_2}, мг	A, %	A_{25}, %	A_{60}, %	$A_{уд}$, мг/м-сл.
1	2.0	м-сл. ОУНТГ	0.28	14.0	2.9	2.0	0.237
2	2.2	м-сл. ОУНТГ	0.26	11.8	11.0	10.5	0.107
3	7.9	м-сл. + кр.; 1.2 + 3.5	–	–			
4	9.8	м-сл. + кр. + м-сл. 1.2 + 3.5 + 1.2	–	–			
5	12.7	м-сл. + кр. + м-сл. + кр. 1.2 + 3.5 + 1.2 + 1.8	–	–			
6	10.9	кр. + м-сл. + кр. 2.8 + 1.2 + 2.8	–	–			
7	2.4	м-сл. ОУНТГ	0.13	5.4	5.4		0.119
8	6.2	2-сл. ОУНТГ; 1.1 + 1.7	0.12	1.9	1.9		0.043
9	6.8	м-сл. + кр. 1.4 + 3.4	–	–			
10	7.0	м-сл. + кр. + м-сл. 1.4 + 3.4 + 0.14	–	–			
11	8.6	м-сл. + м-сл. + м-сл. + кр. 1.2 + 1.5 + 0.3 + 2.3	–	–			
12	1.4	м-сл. ОУНТГ	0.07	5.0			
13	18.6	9-сл. ОУНТГ	0.94	5.4	5.4	5.1	0.104
14	19.6	8-сл. ОУНТГ	0.45	2.3	2.3	2.3	0.056
15	18.6	кр.	–	–			

Примечание. При получении образцов 1–8 использовали исходные мембраны с $D_{пор}$ = 90 нм, а для образцов 9–15 – 50 нм; m_C и m_{H_2} – масса углерода, нанесенного на поверхность пор и масса адсорбированного им водорода, соответственно, A, A_{25} и A_{60} – количество адсорбированного водорода (% от массы нанесенного углерода) сразу после насыщения, через 25 и 60 суток соответственно, $A_{уд}$ – удельная адсорбция водорода в расчете на одностенную трубку.

Таблица 3. Влияние адсорбции водорода в ОУНТГ на электрофизические характеристики поровой поверхности и производительность мембран

Образец	$-\xi \times 10^3$, В	$-\sigma \times 10^4$, Кл/см^2	A, %	$Q \times 10^5$ мл/(с см^2 смHg) (H_2O)	$Q \times 10^5$ (этанол)	$Q \times 10^5$ (додекан)
I_{50}	20.0	47.5	–	4.4	2.9	2.9
1	2.6	6.1	–	7.9	6.8	5.3
I_{90}	27.4	66.5	–	14.2	9.2	6.5
2	2.2	5.1	–	18.5	13.6	9.2
3	8.3	17.2	0.7	2.2	2.4	2.8
4	8.1	18.9	1.9	1.7	2.1	2.3
5	7.0	16.1	3.6	0.59	0.76	0.43
6	7.3	17.0	5.1	1.1	2.0	2.1

Обозначения: A – количество адсорбированного водорода (% от массы нанесенного углерода) на момент измерения производительности, 3–5 образцы с H_2, адсорбированным в монослойных ОУНТГ, 6 – образец с H_2, адсорбированным в двухслойной ОУНТГ, 1, 2 – образцы с монослойными ОУНТГ, но без адсорбированного H_2.

В табл. 2 приведена удельная адсорбция водорода в расчете на одностенную трубку. Образец 1 имеет наибольшую величину этого показателя, но сохранность в нем водорода весьма низка: уже через 25 суток она снижается с 14.0 до 2.9%. Наибольшее абсолютное количество водорода, 0.94 мг, адсорбировано девятистенной ОУНТГ (образец 13), что составляет ~10.5 мл (при нормальных условиях) или 4.84×10^{-4} моля. Эти результаты позволяют сделать вывод о возможности создания автономных (от источников H_2) наноразмерных реакторов гидрирования с аккумулированным запасом водорода.

Весьма интересным является впервые обнаруженный эффект водородного изменения производительности (ВИП) мембран, в порах которых синтезированы ОУНТГ и в них аккумулирован водород. В табл. 3 и на рис. 4 приведены результаты исследования, показывающие существенное уменьшение проницаемости мембран. При формировании в порах мембран с $D = 50$ и 90 нм однослойных ОУНТГ (без H_2) их производительность увеличивается (табл. 3 , образцы 1 и 2). После адсорбции водорода в количестве от 0.7 до 5.1% производительность уменьшается по всем флюидам в 4–26 раз.

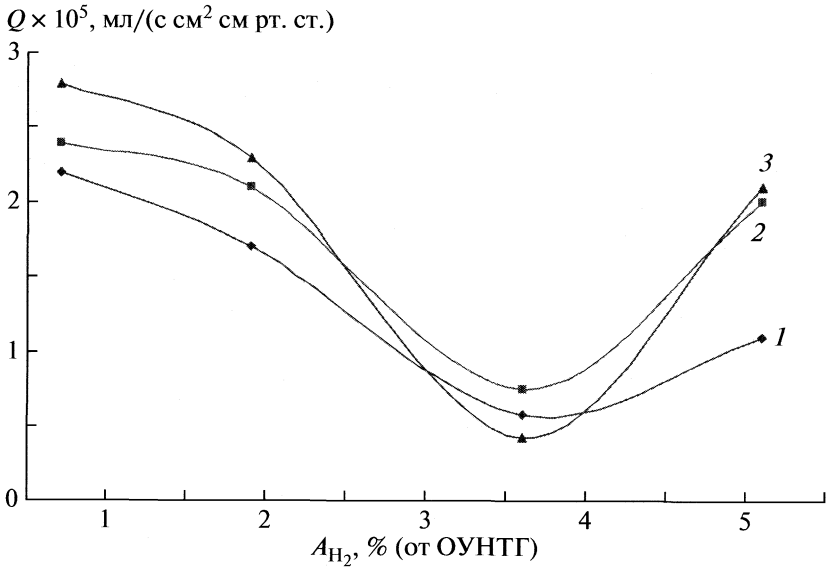


Рис. 4. Изменение производительности мембран с $D = 90$ нм в зависимости от количества водорода, адсорбированного в ОУНТГ, сформированных на поверхности их пор: *1* – вода, *2* – этанол, *3* – додекан.

В порах образца 6 сформированы двухслойные ОУНТГ, на поверхности которых, учитывая, отмеченное в [8], равномерное распределение H_2 по трубкам, находится ~ по 5.1% H_2. Приведенная на рис. 4 зависимость изменения проницаемости от количества адсорбированного водорода имеет минимум, соответствующий содержанию H_2 3.6%. Возможно двоякое объяснение этого факта: или при данной величине поглощенного водорода эффект ВИП максимален, или, что более вероятно, в двухслойных ОУНТГ, возможно, протекают обменно-стабилизационные взаимодействия между молекулами H_2 из разных трубок (некоторая аналогия с эффектом не спаренного слоя, см. выше), что ослабляет влияние водорода на проницаемость. Показательным является то, что производительность мембран с адсорбированным H_2, имеющих $D_{пор} = 90$ нм, становится сопоставимой, а в некоторых случаях почти на порядок меньшей, чем у мембран с $D_{пор} = 50$ нм (табл. 3).

Весьма интересно влияние адсорбции H_2 на электрофизические характеристики поровой поверхности. Из табл. 3 видно, что после формирования ОУНТГ ξ-потенциал и заряд их поверхности уменьшаются ~ на порядок, по сравнению с исходной мембраной. Однако, после насыщения ОУНТГ водородом происходит увеличение ~ в 3–4 раза как ξ-потенциала, так и заряда их поверхности. Это косвенно подтверждает, что адсорбированный в двухмерной углеродной структуре водород весьма активен и вступает в обменные или координационные взаимодействия. Важно то, что эффект ВИП проявляется как при течении через мембрану жидкостей, молекулы которых обладают весьма большим дипольным моментом, который для воды и спирта равен μ = 6.1 и 5.7 Кл м соответственно, так с нулевым значением этого параметра – додекан. Из этого следует, что природа ВИП связана не с кулоновским взаимодействием или образованием водородных связей, а имеет более сложный характер. Заметим, что данные по образцу 3 (табл. 3) это среднее по трем параллельным измерениям.

Таким образом, в настоящей работе, на примере пироуглеродных структур, впервые исследовано и экспериментально показано влияние поверхностей раздела у наноразмерных объектов на их свойства. Действительно, при переходе от НКП к их суперпозиции мы получаем структуру с *n*-кратным увеличением поверхностей раздела, и появляется эффект не спаренного слоя. Однако такие структуры не обладают водород-адсорбционной способностью. При дальнейшем *n*-кратном возрастании поверхностей раздела получаем двухмерные ОУНТГ, которые способны аккумулировать и сохранять водород. Если мы введем для этих структур критерий $S_{ПВ}/V$, характеризующий отношение поверхности наноструктуры к ее объему, то очевидно, что для исследованных объектов он возрастает и стремится к ∞ для двухмерных ОУНТГ. Вероятно, численное значение этого критерия может служить фактором наноразмерности, определяющим появление у объекта новых специфических свойств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-33110).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sun X., Li R., Stansfield B. et al.* // Carbon. 2007. V. 45. № 4. P. 732.
2. *Harris P.J.* // Ibid. 2007. V. 45. №. 2. P. 229.
3. *Gao L., Zhou X., Ding Y.* // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 434. № 4–6. P. 297.
4. *Zuttel A., Sudan P., Mauron P. et al.* // Appl. Phys. A. 2004. V. 78. № 7. P. 941.
5. *Hagen A., Moos G., Talalaev V. et al.* // Appl. Phys. A. 2004. V. 78. № 7. P. 1137.
6. *Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H.* // Science. 2004. V. 306. P. 1358.
7. *Wang W.H., Hong T.H., Kuo C.T.* // Carbon. 2007. V. 45. № 1. P. 97.
8. *Солдатов А.П., Паренаго О.П.* // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 3. С. 364.
9. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* // Пат. РФ, № 2141642, 1999.
10. *Солдатов А.П., Березкин В.В., Гонтарь И.В. и др.* // Журн. физ. химии, 2008. Т. 82. № 6. С. 1124.
11. *Березкин В.В., Волков В.И., Киселева О.А. и др.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. С. 129.
12. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
13. *Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1659.
14. *Шиммель Г.* Методика электронной микроскопии. М.: Наука, 1972.
15. *Морис Ф.* Микроанализ и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1985.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1135–1140

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.022.58

ОСОБЕННОСТИ ЯВЛЕНИЙ МАССО- И ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ МОЛИБДЕНА СО СТРУКТУРОЙ ФУЛЛЕРЕНА

© 2010 г. А. А. Остроушко, М. О. Тонкушина, Н. А. Мартынова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького (Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики), Екатеринбург

E-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2009 г.

Проведено изучение сорбционной способности по отношению к органическим веществам и азоту полиоксометаллатов со структурой букибола (фуллерена) $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(H_3CCOO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot 30H_3CCOONH_4 \cdot 250H_2O$ и $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(ClCH_2COO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot 250H_2O \cdot 15ClCH_2COONa$. В частности, отмечено, что молекулы спиртов имеют, по крайней мере, два типа связи с сорбентом, часть из них удаляется на воздухе, а оставшиеся удерживаются более прочно. Высказаны предположения об участии в процессе адсорбции как внешней, так и внутренней сферы букиболов, существенном вкладе в изучаемый процесс химического взаимодействия сорбата и сорбента. Установлено, что сорбция существенным образом зависит от природы стабилизирующих лигандов букиболов. Измерены параметры электропереноса анионов букиболов в водных растворах: определена электрическая подвижность, число переноса, коэффициент диффузии.

Различные нанокластерные полиоксометаллаты молибдена [1–3], например, со структурой типа букибола (фуллерена) представляют собой перспективные соединения для создания новых "интеллектуальных" систем: управляемых сорбентов и катализаторов, средств доставки в заданное место биологически активных веществ, сенсоров и т.п. В этом плане, как мы уже сообщали ранее [4, 5], представляют интерес и каркасные продукты термообработки полиоксометаллатов, сохраняющие мотив структуры букиболов. Полиоксометаллаты в виде букибола имеют в своих нанокластерах "окна" и внутренние полости, куда могут входить гостевые молекулы. С другой стороны букиболы в растворах представляют собой заряженные частицы (полианионы), которые должны переноситься под действием электрического поля. Указанные свойства присущи, в частности, букибольным полиоксометаллатам Mo132: $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(H_3CCOO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot 30H_3CCOONH_4 \cdot 250H_2O$ и сходными с ними по строению и свойствам хлоросодержащим соединениям Mo132Cl: $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(ClCH_2COO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot 250H_2O \cdot 15ClCH_2COONa$.

Учитывая способность полиоксометаллатов образовывать комплексы с крупными молекулами за счет взаимодействия во внешней сфере букиболов, полианионы могут рассматриваться как средства капсулирования и адресной доставки веществ, включая лекарственные, или в качестве ядер-носителей таких веществ. Примеры комплексов с диметилдиоктадециламмонием, поливиниловым спиртом и поливинилпирролидоном описаны в работах [6, 7]. На возможность закрывать и открывать окна в букиболах, используя ионы, содержащие щелочной металл или алюминий, указывают авторы работ [8, 9].

Для дальнейшего развития представлений о нанокластерных полиоксометаллатах и изучения их возможного практического использования целесообразна оценка сорбционной способности букиболов по отношению к веществам разных классов и рассмотрение ее особенностей для соединений данного типа. То же относится и к вопросам электромиграции полианионов, параметры электропереноса букиболов исследованы пока недостаточно. Изучению вышеназванных вопросов мы посвятили настоящую работу. При этом следует учесть, что ранее проводилось изучение процессов электропереноса, определения коэффициентов диффузии для ионов гептамолибдата в водных средах [10]. Указанные ионы являются родственными Mo132, так как выступают в качестве предшественника букиболов при синтезе, имеют по сравнению с ними меньший размер. Таким образом, полученные результаты при сравнении этих двух систем могут быть более достоверными.

Параметры сорбционных процессов с участием букиболов

Сорбент	M, г/моль	$t_{кип}$, °C	I		II		III	
			c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2
Этанол	46.08	78.4	12	5.5	25	9.5	12	9.5
Изопропанол	60.11	82.0	9	5	17	8		
трет-Бутанол	74.14	82.5	8.5	3.5	11	8.5		
н-Бутанол	74.14	117.4	7.5	4.5	10	8	3	2
Циклогексанол	100.18	161.1	7	5	10	8		
CCl_4	153.83	76.7	8.5	3.5				
н-Гексан	86.18	68.7	5	2.5				

Обозначения: c_1 – максимальное количество адсорбированного вещества (мас. %), c_2 – количество вещества, оставшегося после десорбции на открытом воздухе, $t_{кип}$ – температура кипения, M – молекулярная масса; I – Mo132 термообработанный, II – Mo132Cl термообработанный, III – Mo132 исходный.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиоксометаллата Mo132 и Mo132Cl проводили по методикам [2, 3], для этого использовали гептамолибдат аммония тетрагидрат $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, уксусную кислоту ледяную CH_3COOH, – соответственно квалификации "х.ч."; хлорид аммония NH_4Cl и монохлоруксусную кислоту $ClCH_2COOH$ квалификации "ос.ч."; гидразин сернокислый $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и гидроксид натрия NaOH квалификации "ч.д.а". Для получения каркасных продуктов термообработку Mo132 осуществляли при 130°C в течение 2 ч.

Исследование сорбционных процессов проводили путем поглощения изучаемыми образцами паров органических соединений в сорбционной камере при температуре ~20°C и внешнем атмосферном давлении. При этом использовали аналитические весы типа ACCULAB ALC (Sartorius Group). В процессе изучения процессов сорбции пробы Mo132 извлекали из рабочей камеры в закрытых стеклянных бюксах. Исследования образцов по низкотемпературной сорбции азота с тепловой десорбцией осуществляли с использованием прибора TriStarII3020. Для изучения процессов электромиграции в водные растворы погружали платиновые электроды и прикладывали к ним разность потенциалов от стабилизированного источника постоянного тока Б5-44А. Измерение скорости перемещения границы окрашенного слоя, содержащего Mo132, проводили при помощи микрокатетометра МИР-1. Измерения электропроводности растворов Mo132 проводили на переменном токе с частотой 1 кГц, используя ячейку с платиновыми электродами, откалиброванную по стандартным растворам хлорида калия и универсальный вольтметр (измеритель) В7-38.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения сорбционных явлений с участием полиоксометаллатов Mo132 и Mo132Cl в качестве полярных соединений использовали спирты различного строения и молекулярной массы, а для образцов Mo132 – также неполярные вещества: *н*-гексан и четыреххлористый углерод. Сорбцию паров проводили порошковыми образцами каркасных продуктов термообработки исходного кристаллического Mo132, а также в ряде случаев исходными порошками Mo132 и Mo132Cl. Эксперимент продолжали до насыщения образцов сорбируемым веществом по массе (рис. 1), затем сорбент помещали на открытом воздухе и наблюдали за его массой вплоть до полной стабилизации. Время установления сорбционного равновесия составляло обычно от 3 до 15 суток. В завершение образцы выдерживали при температуре 50°C также до неизменной массы. Полученные результаты приведены в таблице.

В результате осуществления экспериментов установлено, что изученные букиболы и каркасные продукты их термообработки Mo132 обладают способностью сорбировать органические вещества из паровой фазы. Сорбция является частично обратимой при температуре ~20°C, при 50°C происходит полная десорбция поглощенных веществ. Образцы после этого способны к поглощению новых порций органических соединений. Отметим важный для обсуждения результатов факт: размеры молекул сорбатов принципиально позволяли им проходить через "окна" (6–8 Å) внутрь букиболов и обратно.

Рассмотрим сначала более подробно результаты изучения сорбционных процессов для образцов, подвергнутых предварительной термообработке, в ходе которой из букиболов удалялась вода [11]. Общее количество сорбируемых продуктами термообработки Mo132 веществ составляло 5–12%

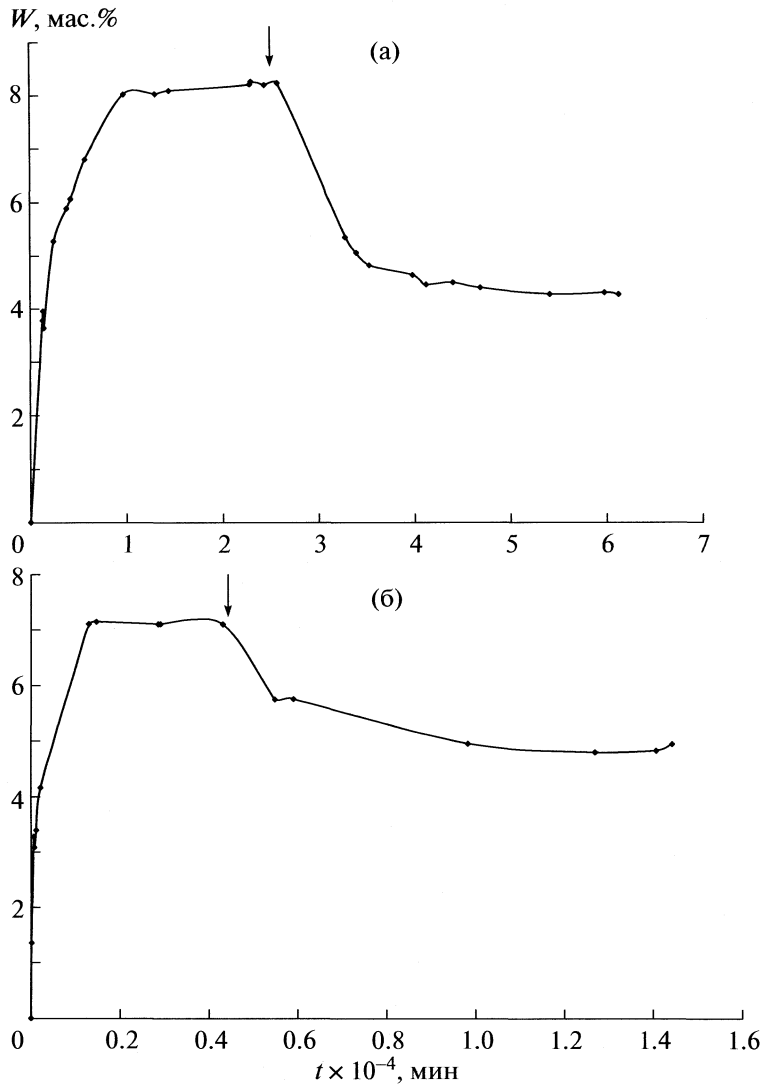


Рис. 1. Типичные временные зависимости адсорбции букиболами насыщенных паров и десорбции на открытом воздухе: а – *н*-бутанол, б – циклогексанол; *W* – содержание сорбата, *t* – время. Стрелкой обозначен момент извлечения пробы из сорбционной камеры.

от массы полиоксометаллата. Более высокий процент поглощения органического вещества закономерно соответствовал меньшей молекулярной массе сорбата, обладающего как более низкой температурой кипения (соответственно – более высоким давлением насыщенных паров при температуре ~20°), так и меньшей посадочной площадкой молекул [12]. Отметим, в частности, что молекула третбутанола более компактна, чем *н*-бутанола, а температура кипения ниже, и количество удерживаемого третбутанола соответственно больше.

После десорбции на воздухе при температуре ~20°C образцы удерживали от 3.5 до 5.5% спиртов, что, кстати, близко к исходному массовому содержанию внутрисферной воды в букиболах, рассчитанному из формулы соединения (~4.5%). Таким образом, первоначально сорбированные молекулы спирта имели, по крайней мере, два различных состояния с точки зрения связи с сорбентом. Можно полагать, что в процессе первоначального поглощения спиртовых паров участвовала как внешняя, так и внутренняя поверхность букиболов. Нельзя исключить, что оставшийся после выдержки на воздухе сорбат занимал внутрисферные позиции и удерживался более прочно. Удаление эндоэдральных молекул спирта требовало нагрева и протекало количественно при 50°C. Возможность существования экзо- и эндоэдральных молекул, или хотя бы разных типов связи молекул в букиболах, подтверждается наличием расщепления линий, относящихся к спиртам в ЯМР-спектрах [11]. Количество сорбируемых неполярных веществ имело близкие к спир-

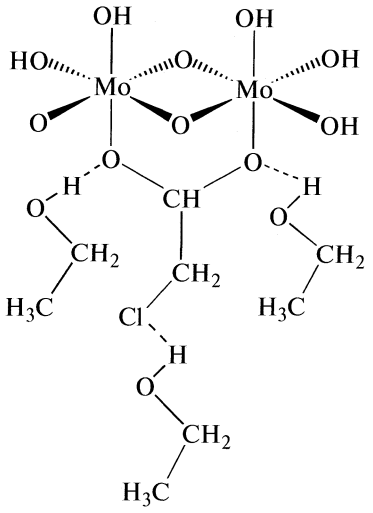


Рис. 2. Схематическое изображение процессов сорбции молекул спирта на внутренней поверхности букибола. На схеме представлен фрагмент каркаса букибола, мостиковая группа монохлорацетатного лиганда и молекулы этанола с соответствующими водородными связями.

там величины (таблица). Букиболы сорбировали меньшее количество более крупных молекул гексана и удерживали большее количество компактных молекул четыреххлористого углерода.

Образцы Mo132Cl, несмотря на относительно более низкое содержание исходной воды, обладали повышенной способностью к удерживанию спиртов, как в среде их насыщенных паров, так и при десорбции на открытом воздухе. Данный факт может быть объяснен, если предположить, что спирты сорбируются букиболами по механизму хемосорбции, изменение состава изучаемых соединений приводит и к изменению природы и количества сорбционных центров. Введение хлора в лиганды полиоксометаллатов может приводить к образованию в них еще одного полярного центра сорбции (рис. 2). Если наше предположение справедливо, то сорбционная способность исследуемых полиоксометаллатов во многом определяется наличием и природой стабилизирующих букиболы лигандов (ацетатный и монохлорацетатный). В дальнейшем целесообразно изучение сорбции органических веществ разной природы на букиболах Mo132Cl. Дополнительным фактором, повышающим сорбционные свойства Mo132Cl после термообработки, может служить его меньшая термическая стабильность по сравнению с Mo132, что также дает возможность возникновения новых сорбционных центров при частичной деструкции букиболов.

Подтверждением идеи о существенной роли хемосорбции в удерживании букиболами молекул органических соединений в определенной мере являются результаты изучения сорбционной способности по отношению к молекулам азота. В насыщенных парах азота при температуре его кипения продукты термообработки букиболов сорбировали 8.4% азота относительно массы сорбента. Учитывая небольшую посадочную площадку указанных молекул [12] и давление паров равное атмосферному, их сорбция могла бы быть более значительной по сравнению со спиртами. Указанные факты могут служить объяснением невысокого эффективного значения удельной поверхности образца Mo132, полученного по сорбции азота: порядка 2 $м^2/г$.

Полученное по сорбции азота распределение пор по размерам в термообработанном образце Mo132 является сложным (по крайней мере, – бимодальным). Имеется четко выраженный максимум, соответствующий эффективному диаметру пор порядка 2.3 нм (рис. 3), что близко к размерам внутренних полостей в букиболах. Это доказывает доступность внутренней сферы полииксометаллатов для азота, а также сохранение мотива структуры букиболов после термообработки образцов. Основной максимум на кривой распределения довольно широкий (от 5 до 60 нм), пик его проявляется в области размеров пор 23.5 нм. Локальные максимумы также наблюдаются на значениях диаметров 5.8 и 8.8. нм. С чем сравнимы размеры таких полостей в кристаллах? Вспомним о способности букиболов к агрегации между собой в достаточно концентрированных растворах [5, 13, 14].

Агрегаты, являющиеся предшественниками кристаллов, могут достигать размеров ~20 нм, а в особенности в присутствии комплексообразователей – 30–60 нм. Если такие агрегаты недостаточно плотно упаковываются в кристаллах полиоксометаллатов типа фуллеритов, образуя при этом дефекты, то размер подобных дефектов должен быть соизмерим с размером самих агрегатов. Кстати, именно этим и может объясняться невысокое качество возникающих обычно при синтезе полиоксометаллатов букибольных кристаллов [2, 3], препятствующее, в частности, получению качественных рентгеновских дифрактограмм. С другой стороны данный фактор облегчает внедрение в кристаллы полиоксометаллатов гостевых молекул, включая, макромолекулярные цепи водорастворимых неионогенных полимеров [5, 15, 16], например, поливинилового спирта.

Результаты изучения процессов сорбции паров этилового спирта образцами Mo132, не подвергавшимися предварительной термообработке, показали, что указанные процессы реализуются и в данном случае. Образец полиоксометаллата вопреки ожиданиям сорбировал практически такое же количество спирта, как и образец с удаленной водой, а удерживал после десорбции даже большее количество этанола. Можно предположить возможность частичного обмена молекул воды на молекулы спирта, имеющие большее термодина-

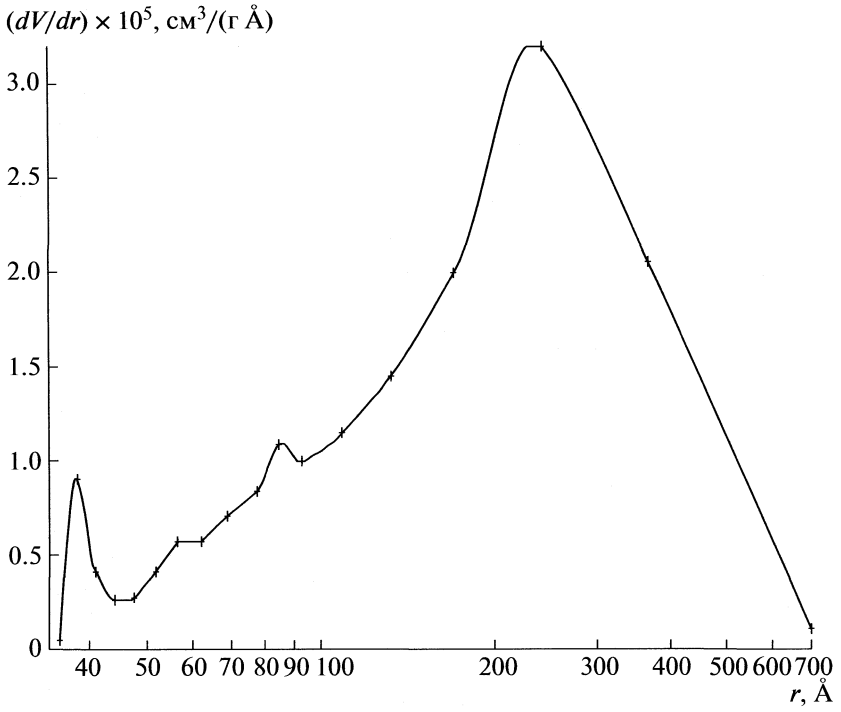


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам в образце Mo132 после термообработки при 130°C; V – объем пор, r – эффективный диаметр пор.

мическое средство к стабилизирующим ацетатным лигандам букиболов, а также возможность образования своего рода водноспиртового раствора, капсулированного в букиболе. Количество сорбированного бутанола было ощутимо меньше: всего 3% от массы сорбента. При этом интересно заметить, что разница между количеством бутанола, поглощенного прогретыми образцами, и количеством бутанола, удерживаемого ими на открытом воздухе, также составляет 3%.

Возможно, что по отношению к бутанолу, обладающему при температуре ~20°C существенно более низким давлением насыщенных паров, сорбционную активность проявляет преимущественно внешняя сфера букиболов. Данный факт может означать проявление селективности при реализации сорбционных процессов с участием букиболов. Весьма интересна в дальнейшем проверка возможности реализации селективной сорбции по отношению к разным веществам, включая такие, молекулы которых геометрически не способны проникнуть во внутреннюю полость букиболов.

При изучении электромиграции букиболов в водных растворах (концентрация от 7×10^{-5} до 4×10^{-4} моль/л), приложив к ним электрическое поле, наблюдали образование границы окрашенного в коричневый цвет раствора, содержащего Mo132 и бесцветной части раствора. Там букиболы практически отсутствовали. Граница закономерно перемещалась в сторону анода. Это позволило использовать для оценки чисел переноса метод движущейся границы. Условия эксперимента подбирали таким образом, чтобы скорость перемещения границы была наиболее близкой к стационарной, а процессы выделения газов на электродах не происходили. Образовавшийся неокрашенный слой играл роль индикаторного электролита. Концентрация букиболов устанавливалась в окрашенной части приблизительно постоянной за счет того, что в прианодной области происходило электроокисление Mo132 с деструкцией букиболов.

Процесс электроокисления можно наблюдать визуально по возникновению локальной неокрашенной зоны примыкающей к электроду. Оценено число переноса букиболов при комнатной температуре в водных растворах с их исходной концентрацией 4×10^{-4} моль/л. Полученное значение составило 0.15 ± 0.02, что закономерно для таких крупных образований, как букиболы, обладающих с другой стороны достаточно большим зарядом (42–). Их коэффициент диффузии может быть спрогнозирован как относительно небольшая величина, но при этом переносимая доля заряда вполне ощутима.

Изменяя прикладываемую разность потенциалов, определили электрическую подвижность букиболов (u), ее значения приведены ниже (c – кон-

центрация растворов, число переноса – 0.15, коэффициент диффузии – 1.8×10^{-7} см^2/с):

$c \times 10^4$, моль/л	4.0	1.4	0.72
$u \times 10^8$, м^2/(В с)	2.055	2.595	3.107

Для меньших по размеру молибденсодержащих ионов (гептамолибдат $Mo_7O_{24}^{6-}$) электрическая подвижность имела в принципе сравнимые значения 6.06×10^{-8} и 3.51×10^{-8} м^2/(В с) [10] при концентрации водных растворов 2.25×10^{-4} и 3×10^{-3} моль/л соответственно. Такое соотношение подвижности ионов Mo132 и гептамолибдата, учитывая разницу в размерах, достаточно закономерно.

Измерив удельную электропроводность раствора 4×10^{-4} моль/л Mo132 (0.3 См/м), и используя полученное значение числа переноса, по уравнению Нернста–Эйнштейна мы оценили и коэффициент диффузии букиболов при температуре ~20°C в водном растворе. Расчет молярной проводимости для ионов Mo132 дал величину 0.75 См/м^2 моль. Коэффициент диффузии действительно был относительно невысок и составил величину 1.8×10^{-7} см^2/с. Для сравнения ионы гептамолибдата [10] имели значения коэффициента диффузии 4.18×10^{-7} и 2.42×10^{-7} см^2/с при концентрации растворов 2.25×10^{-4} моль/л и $3 \times \times 10^{-3}$ моль/л. Полученные в работе данные позволяют сделать вывод о принципиальной возможности удерживания органических веществ букиболами, а с другой стороны показывают, что транспорт ионов букиболов под действием электрического поля достаточно эффективен. Перспективным является продолжение исследований сорбционных процессов с варьированием природы сорбата и модифицированием состава букиболов, изучение их кинетики, а также явлений электропереноса с участием полиоксометаллов.

Авторы благодарят Л.В. Адамову, Е.Ю. Каракулову за помощь в проведении сорбционных исследований, К.В. Гржегоржевского – за содействие в измерении электрофизических характеристик образцов.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00362), а также Федерального агентства по образованию и Федерального агентства по науке и инновациям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Müller A.* // Scince. 2003. V. 300. P. 749.
2. *Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. B. 37. № 24. S. 3360.
3. *Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 927.
4. *Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 204.
5. *Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др.* // Третья Всерос. конф. по наноматериалам НАНО 2009. Екатеринбург 20–24 апреля 2009 г. Екатеринбург: Уральское изд-во, 2009. С. 585.
6. *Kurth D.G., Lehmann P., Volkmer D. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. (The Royal Society of Chemistry). 2000. № 21. P. 3989.
7. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Тонкушина М.О.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 4. С. 666.
8. *Haupt E.T.K., Wontorra C., Rehder D. et al.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 8808.
9. *Merca A., Bögge H., Schmidtmann M. et al.* // Chem. Commun. (The Royal Society of Chemistry). 2008. № 8. P. 948.
10. *Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А.* Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 6. С. 923.
11. *Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др.* // Там же. 2009. Т. 54. № 2. С. 204.
12. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
13. *Liu T.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 2. P. 312.
14. *Liu T.* // J. Cluster Science. 2003. V. 14. P. 215.
15. *Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сенников М.Ю. и др.* // Докл. X Междунар. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (ФХП-10). 10–12 октября 2007 года. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. Т. II. С. 139.
16. *Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П.* Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Сб. статей / Под ред. Г.Е. Дунаевского, В.В. Козика, В.И. Сыркина, М.А. Гавриленко. Томск: Томск. гос. ун-т, 2008. Т. 2. С. 86.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1141–1145

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 535.346.61+544.72.023+549.514.6

ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГЕННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2010 г. Е. А. Соснов, К. Л. Васильева, А. А. Малков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)
E-mail: sosnov@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 20.04.2009 г.

Методами электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) исследовано координационное состояние атомов титана на поверхности двухфазного пирогенного диоксида титана марки P25 (Degussa). Рассмотрены различные методы обработки сложного спектра ЭСДО и предложены два варианта, позволяющие получать и качественные, и количественные характеристики титанкислородных полиэдров. Установлено, что на поверхности P25 одновременно присутствуют координационные структуры, характерные для анатаза и рутила, соотношение между которыми (54 : 46) существенно отличается от данных РФА.

При исследовании каталитических систем на основе диоксида титана (в том числе и при фотокатализе) в качестве образца сравнения обычно используют непористый пирогенный диоксид титана марки P25 производства фирмы Degussa [1–5], который представляет собой смесь анатаза и рутила и, согласно паспортным данным, нормируется только по геометрическим размерам ($S_{уд}$ = 50 ± 15 м^2/г, средний размер частиц 30 нм) и степени химической чистоты ($TiO_2 \geq 99.5$ мас. %) [6]. Соотношение анатаза и рутила в составе P25 не является нормируемой характеристикой. В то же время соотношение анатаза и рутила по данным рентгенофазового анализа (РФА) в работах разных авторов может колебаться от 60 : 40 до 90 : 10 соответственно [2–5]. Поскольку P25 по своим каталитическим характеристикам намного превосходит механические смеси анатаза с рутилом [5], то становится очевидным, что его повышенная каталитическая активность обусловлена межфазными контактами поверхностных кристаллитов различных модификаций TiO_2. При этом соотношение последних должно оказывать существенное влияние на проявляемую каталитическую активность.

Вместе с тем известно, что частицы пирогенного материала, в силу особенностей их получения, являются неоднородными по своему сечению, как по фазовому составу, так и по размерам формирующих его кристаллитов [7, 8]. В таком случае, для характеризации материала, особенно используемого в качестве катализатора, необходимо оценивать не брутто-состав кристаллических фаз, а их соотношение на поверхности, в частности, в случае P25, – соотношение между анатазом и рутилом.

Одним из доступных методов определения фазового состояния поверхностных титаноксидных структур может являться электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) твердофазных объектов благодаря индивидуальности проявления полосы спектра с переносом заряда для анатазной и рутильной модификаций диоксида титана [9, 10]. Учитывая глубину проникновения в твердофазные объекты излучения в электронных спектрах, метод позволяет проводить идентификацию фазового состава поверхностного слоя толщиной ~5 нм [11]. Однако обработка электронных спектров с переносом заряда, наблюдаемых в случае различных полиморфных форм диоксида титана, обычно ограничивается определением только одной кристаллической модификации, тогда как на поверхности активных материалов возможно одновременное присутствие нескольких типов различных координационных структур [12].

В данной работе на примере пирогенного диоксида титана марки P25 рассмотрены возможные способы обработки сложных спектров диффузного отражения для объектов, имеющих на поверхности одновременно несколько координационных состояний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован образец диоксида титана марки P25 (Degussa), содержащий, согласно данным РФА, 80% анатаза и 20% рутила и характеризующийся удельной поверхностью 49.6 м^2/г и средним размером частиц 30.5 нм.

Электронные спектры диффузного отражения образца диоксида титана P25 получали на спектрофотометре Specord M40, снабженном интегрирующей сферой, относительно оптического эталона MgO в диапазоне 40000–15000 см$^{-1}$ (250–700 нм).

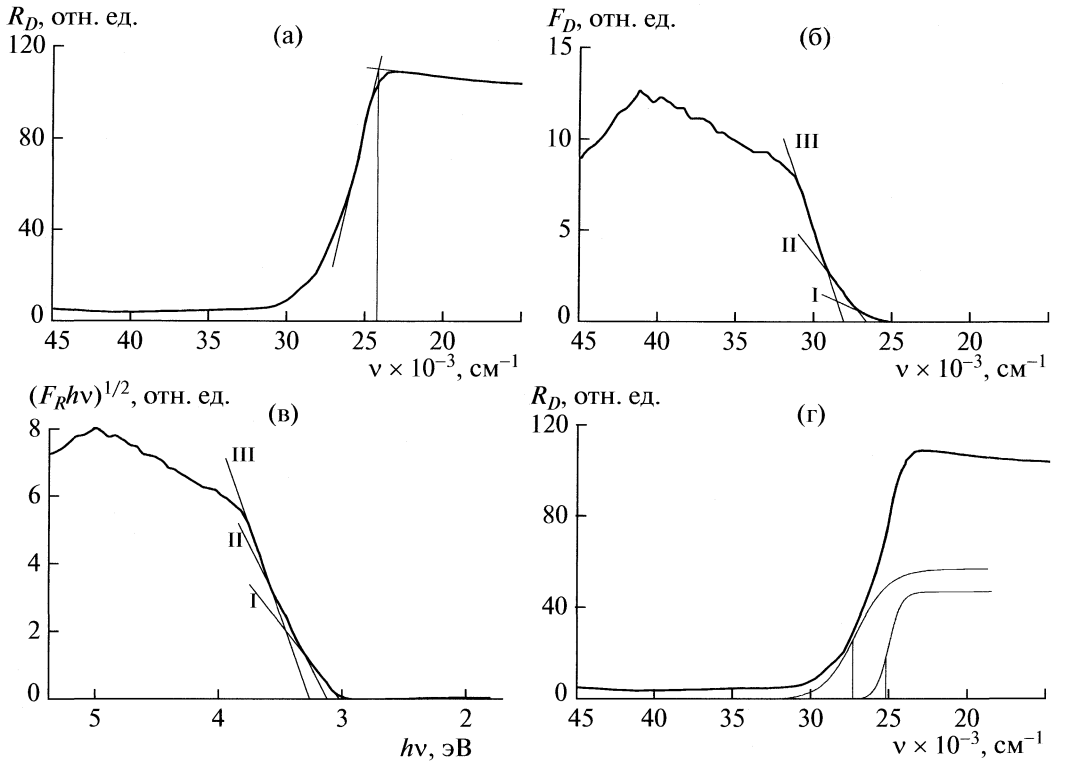


Рис. 1. Виды обработки спектра ЭСДО образца P25: определение края полосы поглощения методом касательных (а), представление в координатах Гуревича–Кубелки–Мунка (б), представление в координатах $(F_R h\nu)^{1/2} - h\nu$ (в), разделение спектра на составляющие, описываемые распределением Ферми–Дирака (г).

Одновременно с фиксацией спектра диффузного отражения осуществляли его аппаратное дифференцирование. РФА осуществляли на дифрактометре ДНР "Дифрей" на CuK_α-излучении (λ = 0.15418 нм). Удельную поверхность определяли по низкотемпературной адсорбции азота на сорбтометре Sorbi N.4.1.

Одним из часто используемых способов оценки координационного состояния атомов на поверхности из спектров ЭСДО является определение длинноволнового края полосы фундаментального поглощения методом касательных [13, 14]. Полученные результаты сравнивают со значениями оптической ширины запрещенной зоны для кристаллических модификаций материала и качественно оценивают структуру поверхности исследуемого образца [10, 15]. Несмотря на кажущуюся простоту и надежность метода, его применение не позволяет получать достоверные данные о строении поверхности материала по двум причинам.

Во-первых, положение края полосы поглощения, определенного методом касательных, в значительной степени зависит от выбора участка кривой, используемого для линейной аппроксимации. Так, в случае аппроксимации спектральной кривой P25 (рис. 1 а) на участке от 25500 до 24500 см$^{-1}$ (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 = 0.991$), определяемый этим методом край полосы поглощения составляет 24250 см$^{-1}$ (412.4 нм). Линеаризация же спектра на участке от 26000 до 24500 см$^{-1}$ ($R^2 = 0.994$) смещает положение края полосы поглощения в длинноволновую область до 24190 см$^{-1}$ (413.4 нм).

Во-вторых, в случае наличия на поверхности нескольких структур с различным строением первой координационной сферы, что, по-видимому, имеет место в случае P25, метод касательных обычно позволяет определить край полосы поглощения только для одного вида структур, чаще всего – для обладающих наименьшей оптической шириной запрещенной зоны [16]. В нашем случае, исходя из того, что край полосы поглощения находится при 24190 см$^{-1}$ (413.4 нм), определяемая оптическая ширина запрещенной зоны составляет 3.00 эВ, что характерно для рутильной модификации TiO_2 [10], тогда как согласно данным РФА образец P25 является двухфазным, причем содержание анатаза достигает 80%. Таким образом, используя метод касательных, идентифицировать различные координационные состояния атомов титана на поверхности образца P25, а тем более определить их количественные соотношения между собой практически не представляется возможным.

Другим способом оценки поверхностных структур является представление спектра диффузного отражения в координатах Гуревича–Кубелки–Мунка (ГКМ):

$$F_R = \frac{(1-R_D)^2}{2R_D} = \frac{\alpha}{S} \approx c, \qquad (1)$$

где R_D – диффузное отражение, α и S – эффективное поглощение и коэффициент рассеяния соответственно.

Представление спектров диффузного отражения в координатах ГКМ (рис. 1 б) также имеет существенные недостатки. Так, возникающая в результате перестройки спектра в координатах ГКМ непропорциональность размеров линеаризуемых областей не позволяет определять количественные соотношения поверхностных структур с разной координацией [16]. Кроме того, положение аппроксимирующей прямой, как и в предыдущем случае, зависит от выбора области экспериментальных данных. В частности, форма спектра в представлении ГКМ позволяет выделить на кривой несколько областей, линеаризуемых с достоверностью аппроксимации $R^2 > 0.99$ (рис. 1 б, участки I, II, III), причем выбор участков для аппроксимации может быть достаточно произвольным. В то же время, если обработку спектров ЭСДО в координатах ГКМ проводить по методике [17], где для аппроксимации используется нисходящий участок (III) спектра в интервале 30–70% от максимального значения F_R, то в этом случае определяются характеристики только одной из координационных структур (в нашем случае – с шириной запрещенной зоны (E_g) 3.48 эВ), что можно отнести к координационному состоянию титана в анатазной модификации.

Для определения ширины запрещенной зоны полупроводниковых материалов возможно использование представления оптических спектров в координатах [18]:

$$(\alpha h\nu)^m \propto (h\nu - E_g), \qquad (2)$$

где α – коэффициент абсорбции излучения образцом, $см^{-1}$; $h\nu$ – энергия кванта, эВ; E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника, эВ; m – коэффициент, зависящий от вида электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Для разрешенных (суммарный момент спинов электронов системы не изменяется) прямых переходов $m = 2$, а для непрямых – $m = 1/2$. Учитывая, что представление ГКМ пропорционально коэффициенту абсорбции, авторы [17, 19, 20] предлагают вместо α в выражении (2) использовать представление спектра в координатах ГКМ – $(F_R h\nu)^m$, где $m = 1/2$, поскольку для TiO_2 ширина запрещенной зоны определяется непрямыми переходами электронов. В то же время этот способ представления спектральных данных имеет те же недостатки, что и представление спектров в координатах ГКМ.

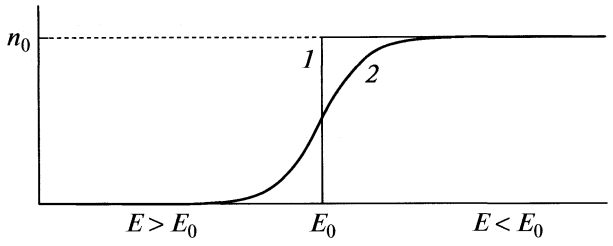


Рис. 2. Кривая распределения Ферми–Дирака при $T = 0$ (*1*) и $T > 0$ (*2*).

В первую очередь следует подчеркнуть, что на спектре ЭСДО, представленном в координатах $(F_R h\nu)^{1/2} - h\nu$ (рис. 1 в), как и в случае спектров в координатах ГКМ (рис. 1 б), можно произвольно выделить несколько участков для линейной аппроксимации с коэффициентом достоверности $R^2 > 0.995$ (рис. 1 в, участки I–III). Таким образом, использование и этой методики также не позволяет адекватно описывать структуру и определять количественное соотношение анатаз/рутил на поверхности исследуемого образца P25.

В работе [16] предложен метод обработки интегральных спектров ЭСДО, позволяющий разделить спектр на отдельные составляющие, характеризующие структуры с различным координационным окружением атома титана. Метод основан на том, что длинноволновый край фундаментальной полосы поглощения в спектрах ЭСДО можно рассматривать как вероятность нахождения электрона с энергией E_i вблизи точки квантового перехода (E_0), описываемую распределением Ферми–Дирака для частиц с полуцелым спином [21] (рис. 2)

$$n_i = \frac{n_0}{1 + \exp((E_i - E_0)/kT)}, \qquad (3)$$

где n_i – вероятность перехода; n_0 – количество подвижных носителей; k – постоянная Больцмана; T – температура, K. При этом в случае $T = 0$ K в точке $E_i = E_0$ наблюдается скачкообразный квантовый переход (рис. 2, кривая *1*), а при $T > 0$ K за счет имеющейся у электрона тепловой энергии протекает размытие квантового перехода, который приобретает форму S-образной кривой (рис. 2, кривая *2*).

В случае наличия на поверхности твердого тела нескольких (j) типов координационных структур, край полосы поглощения можно представить в виде суперпозиции квантовых переходов, каждый из которых описывается выражением [16]:

$$I_{ji} = \frac{I_{0j}}{1 + \exp((E_i - E_{0j})/\beta_j)}, \qquad (4)$$

Таблица 1. Результаты обработки сложного спектра ЭСДО образца P25 по способам I и II

Параметр	Полоса 1	Полоса 2
	I	
λ, нм	396	366
E_0, эВ	3.13	3.39
I_0, отн. ед.	48.0	58.1
β, эВ	0.050	0.129
	II	
λ, нм	396	371
E_0, эВ	3.13	3.34
A, отн. ед.	5.54	6.17
w, эВ	0.186	0.514

Обозначения: I – разделение спектра на составляющие по уравнению (4), II – разделение кривой аппаратного дифференцирования на гауссовские компоненты.

где I_{0j} – интенсивность перехода для j-того типа поверхностных структур, I_{ij} – вклад j-того типа структур в i-той точке спектра, E_{0j} – энергия квантового перехода для j-того типа поверхностных структур, β_j – коэффициент, характеризующий размытие полосы перехода.

Для получения количественных данных, характеризующих координационное состояние титана на поверхности P25, из спектра ЭСДО (рис. 1 г) выделена область длинноволнового края полосы поглощения (от минимального до максимального значений R_D) и методом градиентного спуска проведено разделение спектральных областей на составляющие, результаты которого представлены в табл. 1.

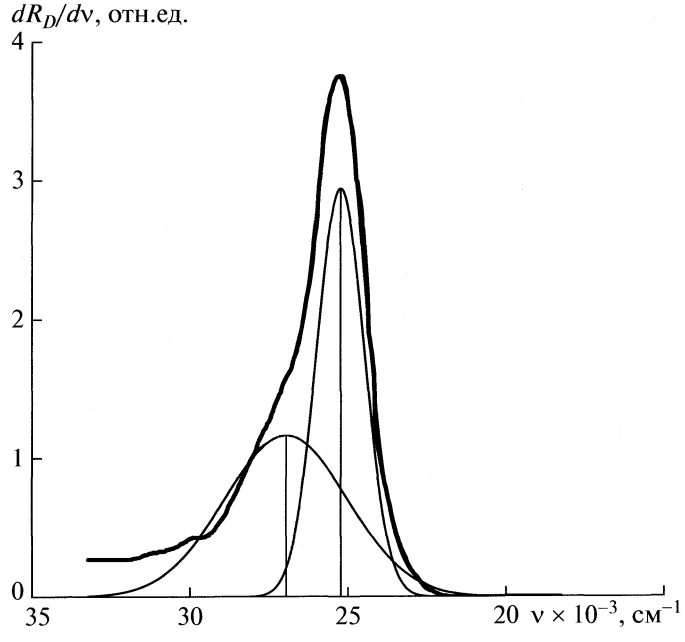


Рис. 3. Обработка результатов аппаратного дифференцирования спектра ЭСДО образца P25.

В последние годы для фиксации точного положения пиков на спектральных кривых стали использовать графики первых производных спектральных функций [3, 4]. Однако на дифференциальных кривых также возможно перекрывание областей, относящихся к различным координационным структурам (рис. 3), что требует дополнительной математической обработки для разделения пиков. С этой целью методом нелинейной регрессии проведено разложение кривой аппаратного дифференцирования спектра P25 на гауссовские компоненты

$$\left(\frac{dI}{d\nu}\right)_i = \sum_j \frac{A_j}{w_j(\pi/2)^{1/2}} \exp\left(-2\left(\frac{E_i - E_{0j}}{w_j}\right)^2\right), \qquad (5)$$

результаты которого приведены в табл. 1.

Анализируя представленные в табл. 1 результаты математического разделения спектров, необходимо отметить хорошее соответствие значений E_0 для поверхностных структур с координацией анатаза (3.3–3.4 эВ) и рутила (3.0–3.1 эВ) для обоих использованных методов обработки спектральных данных. Определение количества поверхностных структур с различным координационным окружением непосредственно из результатов обработки спектра возможно только при разделении спектральной кривой на компоненты, описываемые выражением (4). При этом следует учитывать, что отражательная способность образца (и величины I_0 соответственно) зависит от используемого при получении спектра оптического эталона. Поэтому для количественной характеризации состава поверхности следует использовать относительные величины ($I_j = I_{0j}/\sum_i I_{0i}$). Для определения количественных характеристик из данных аппаратного дифференцирования спектров необходимо вычисление площадей, ограниченных гауссовскими кривыми.

Сопоставляя результаты обработки спектра ЭСДО образца P25 по различным методикам (табл. 2) следует отметить, что результаты, полученные графическими методами (определение края полосы поглощения, линеаризация участков спектра в представлении ГКМ или $(F_R h\nu)^{1/2}$), не позволяют адекватно описать не только количественный, но и качественный состав поверхностных структур. В то же время разделение спектра на составляющие, описываемые распределением Ферми–Дирака, и разделение кривой аппаратного дифференцирования на компоненты, описываемые распределением Гаусса, позволяют опре-

Таблица 2. Оптические ширины запрещенной зоны и содержание анатаза и рутила (x_A и x_P) в поверхностном слое образца пирогенного диоксида титана марки P25 по различным методикам обработки спектра ЭСДО

Метод	Анатаз		Рутил	
	x_A, %	E_0, эВ	x_P, %	E_0, эВ
III	–	–	–	3.00
ГКМ	–	3.48	–	–
$(F_R h\nu)^{1/2}$	–	3.29	–	–
I	54.8*	3.39	45.2*	3.13
II	53.3**	3.34	46.7**	3.13

* Определено по интенсивности (I, %) перехода.
** Определено по площади, ограниченной гауссовской кривой. Обозначения см. табл. 1, III – край полосы поглощения по методу касательных.

делить не только строение координационных полиэдров, но и соотношение анатаз/рутил на поверхности материала. При этом расхождение между данными, полученными этими методами, невелико и находится в пределах погрешности эксперимента (1–2%).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00803).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serpone N., Salinaro A.* // Pure & Appl. Chem. 1999. V. 71. № 2. P. 303.
2. *Contescu C., Popa V.T., Schwarz J.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 180. № 1. P. 149.
3. *Janus M., Morawski A.W.* // Appl. Catal. B. 2007. V. 75. № 1–2. P. 118.
4. *Chiarello G.L., Selli E., Forni L.* // Ibid. 2008. V. 84. № 1–2. P. 332.
5. *Ambrus Z., Mogyorósi K., Szalai Á. et al.* // Appl. Catal. A. 2008. V. 340. № 2. P. 153.
6. www.aerosil.com.
7. *Чуйко А.А., Пилянкевич Е.А., Гетте А.В.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 152.
8. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Chibowski E. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 188. № 1. P. 39.
9. *Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 328 с.
10. *Пак В.Н., Вентов Н.Г.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2535.
11. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
12. *Gao X., Bare S.R., Fierro J.L.G. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 29. P. 5653.
13. *Пак В.Н.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С.1266.
14. Практикум по химии твердых веществ / Под ред. С.И. Кольцова, В.Г. Корсакова, В.М. Смирнова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 224 с.
15. *Kanna M., Wongnawa S.* // Mater. Chem. & Phys. 2008. V. 110. № 1. P. 166.
16. *Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 746.
17. *Gao X., Bare S.R., Weckhuysen B.M., Wachs I.E.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 52. P. 10842.
18. *Pankove J.I.* Optical Processes in Semiconductors. N.Y.: Dover Publications, 1971. 422 p.
19. *Olthof B., Khodakov A., Bell A.T., Iglesia E.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 7. P. 1516.
20. *Augugliaro V., Kisch H., Loddo V. et al.* // Appl. Catal. A. 2008. V. 349. № 1–2. P. 189.
21. *Яворский Б.М., Детлаф А.А., Лебедев А.К.* Справочник по физике, 8-е изд. М.: Оникс, Мир и образование, 2006. 1056 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1146–1151

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5+536.42+539.217

СТРУКТУРА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОСАДКА ВОДОПОДГОТОВКИ

© 2010 г. Л. Ю. Новосёлова, Е. Е. Сироткина

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск
E-mail: novoselova@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 08.05.2009 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии установлены структурно-фазовые состояния оксидов и оксигидроксидов железа, средние размеры нанокристаллитов и величины микроискажений кристаллических решеток последних в образцах наноструктурированных сорбентов на основе термически активированного осадка обезжелезивания подземных вод. Определены некоторые магнитные характеристики образцов названных сорбентов.

Наноструктурированные материалы на настоящий момент представляют огромный интерес для исследователей всего мира. Научный интерес к ним связан, прежде всего, с ожиданием, так называемых, "размерных эффектов" в свойствах наночастиц и нанокристаллитов. Прикладной – обусловлен возможностью, как значительной модификации, так и принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в наноструктурированное состояние, а также новыми возможностями, которые открывают нанотехнологии в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера [1–12].

Российская академия наук в рамках Программы развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года осуществляет, в том числе и проведение фундаментальных исследований нанообъектов и наносистем, направленных на получение новых знаний об их свойствах и поведении. К приоритетным направлениям работ при этом относится, в том числе, и физико-химия наноматериалов (ННМ): изучение механизмов формирования наночастиц, физико-химических принципов разработки ННМ с заданными характеристиками, физико-химических свойств ННМ (в том числе и природного происхождения), сорбционной способности веществ при переходе к наноструктурным состояниям и др.

С другой стороны, исследования структуры сорбентов крайне важны для определения областей их эффективного применения, направленного регулирования свойств и др. С привлечением современных инструментальных методов изучают вторичную (в том числе и пористую), электронную и кристаллическую структуры сорбентов. В последнем случае устанавливают их фазовый состав, отклонения реальной кристаллической структуры фаз от идеальной (величины дефектов и искажений кристаллической решетки) и т.д.

В ИХН СО РАН в течение длительного времени проводятся исследования по разработке новых сорбентов для извлечения нефтяных и сопутствующих загрязнителей из воды, изучаются их структура и свойства [13–22]. Предложено использовать в качестве сорбента нефти, нефтепродуктов и других загрязнителей материал осадка обезжелезивания природных подземных вод, и в [23] приведены данные по изучению структуры и свойств последнего, полученные с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота, а также термического и рентгенофазового анализов. Вид дифракционных кривых, полученных с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, свидетельствует о наноструктурированном состоянии образцов сорбентов на основе термически активированного осадка очистки воды от железа (ООВЖ) [23]. Последнее вызвало повышенный интерес и послужило основой для дальнейших исследований, результаты которых будут представлены в настоящей работе.

Цель работы – исследование влияния термической активации ООВЖ на его кристаллическую структуру и магнитные свойства. Здесь термообработанный осадок будет рассматриваться как наноструктурированный сорбент, основными активными фазами которого являются оксидные и оксигидроксидные фазы железа (ОЖ и ОГЖ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования в работе выбран осадок обезжелезивания артезианской воды водозабора Томского Академгородка. Осадок подвергали термической активации путем прокаливания на воздухе в интервале температур 25–1000°С,

Таблица 1. Фазовый состав и некоторые параметры структуры ОЖ и ОГЖ исследованных образцов

Образец	МТ	ГМ	АК	ЛК	ГТ	ΣОЖ	ΣОГЖ
			Содержание, об. %				
1	14.8	5.3	37.8	26.3	15.8	20.1	79.9
2	13.1	6.5	32.6	32.6	15.2	19.6	80.4
3	4.6	8.0	13.2	45.0	29.2	12.6	87.4
4	35.0	10.6	20.8	20.8	12.8	45.6	54.4
5	20.0	24.0	6.0	20.0	30.0	44.0	56.0
6	21.5	52.5	–	–	26.0	74.0	26.0
			L, нм				
1	9.0	10.4	10.0	10.0	10.0	–	–
2	9.0	10.4	10.0	10.0	10.0	–	–
3	12.6	10.4	10.0	11.5	12.2	–	–
4	9.8	9.0	10.4	15.7	12.4	–	–
5	38.0	11.0	50.0	67.5	11.3	–	–
6	42.0	60.0	–	–	35.0	–	–
			$(\Delta d/d_0) \times 10^3$				
1	8.3	9.8	9.0	9.0	10.0	–	–
2	8.3	9.8	9.0	9.0	10.0	–	–
3	4.4	8.0	8.8	6.8	4.7	–	–
4	8.0	7.9	8.8	2.2	4.7	–	–
5	4.3	8.3	0.8	0.7	7.5	–	–
6	1.0	1.1	–	–	1.3	–	–

а именно: при 25 (исходный образец), 250 (образец 1), 400 (образец 2), 650 (образец 3), 750 (образец 4), 850 (образец 5) и 1000°С (образец 6).

Исследования фазового состава и параметров структуры проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение, $2\theta = 5$–$65°$, шаг 0.04°, 40 кВ, 30 мА, время экспозиции 2 с) с использованием геометрии Брегга–Брентано и применением фокусирующего пирографического монохроматора на вторичном пучке. Для количественного анализа фазового состава использовали программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Размеры областей когерентного рассеяния (средние размеры кристаллитов L) и величины микроискажений кристаллической решетки (внутренних упругих микронапряжений) $\Delta d/d_0$ определяли на основе анализа физического уширения дифракционных линий. Результаты приведены в табл. 1.

Присутствие в материале осадка кристаллитов оксидных и оксигидроксидных фаз железа, а также размеры последних подтверждали с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Philips CM 30) (рис. 1).

Магнитные свойства образцов ООВЖ исследовали с помощью импульсного магнитометра [24–26]; результаты – на рис. 2 и в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеновская дифрактометрия образцов

Одной из задач данной работы является получение более детальной информации о структуре оксидных и оксигидроксидных фаз железа образцов ООВЖ. Эта информация получена в том числе и с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000, позволяющего в стандартном режиме работы осуществлять автоматизированную обработку данных, а именно: поиск заданных пиков, удале-

Таблица 2. Магнитные свойства образцов

Образец	$G_{H\to 0}$, Гс см^3/г	$\chi \times 10^5$
1	0.38	1.0
2	0.12	4.5
3	0.16	6.0
4	0.31	8.5
5	0.56	14.4
6	0.52	6.3

Обозначения: $G_{H\to 0}$ – удельная намагниченность, χ – магнитная восприимчивость.

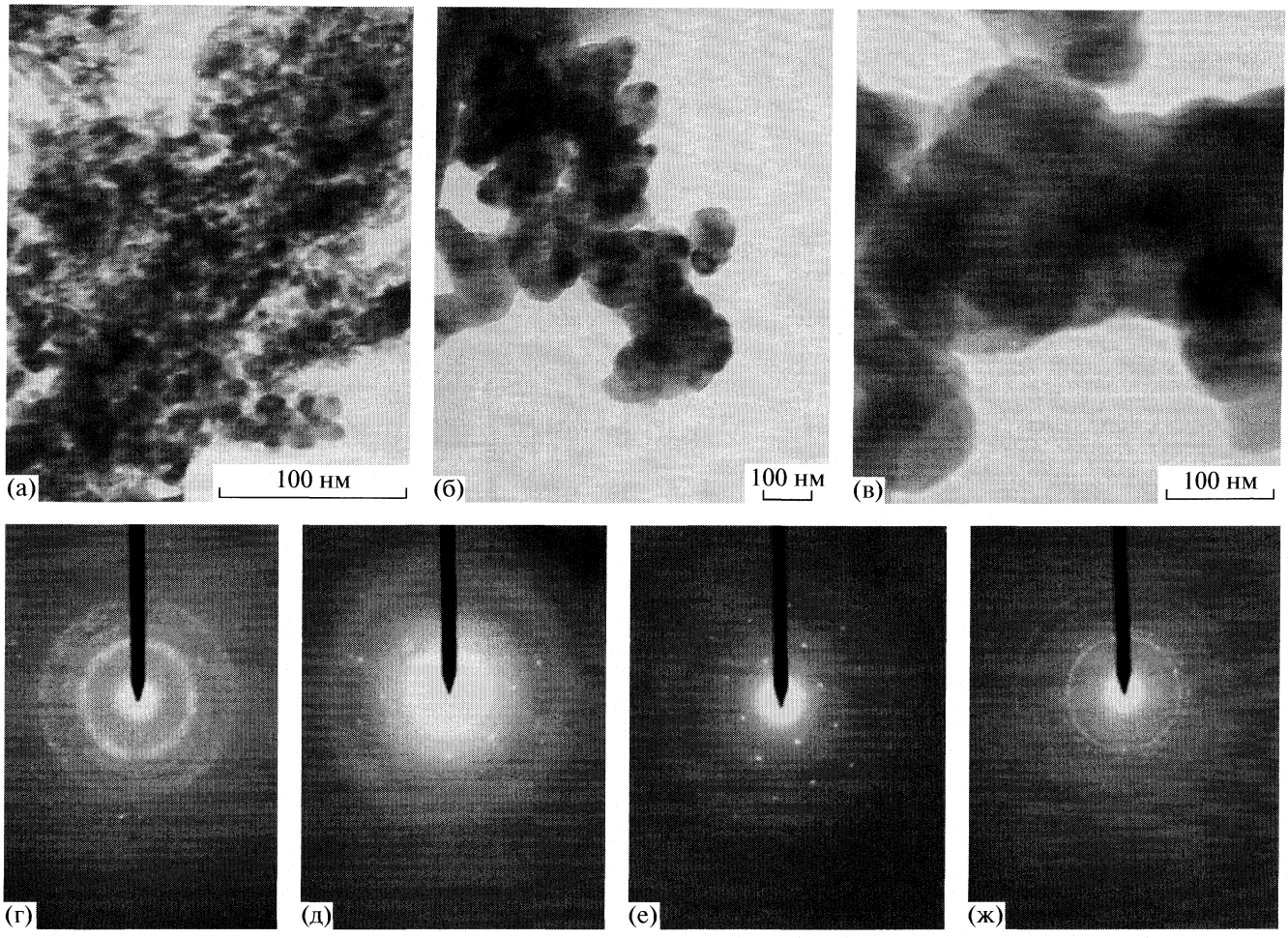


Рис. 1. Изображения железосодержащих наночастиц, полученные методом ПЭМ для образцов 2 (а) и 6 (б, в) и картины дифракции электронов (г–ж).

ние фона, разделение $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$-пиков, расчет интенсивностей и параметра d и др. Идентифицированы фазы со структурой: гетита (ГТ, α-FeO(OH)), акаганеита (АК, β-FeOOH), лепидокрокита (ЛК, γ-FeO(OH)), гематита (ГМ, α-Fe_2O_3) и магнетита (МТ, Fe_3O_4); определены средние размеры кристаллитов L (частиц) названных фаз и величины внутренних упругих микронапряжений $\Delta d/d_0$.

Необходимо отметить две особенности состава ООВЖ, наблюдавшиеся при анализе дифрактограмм его образцов, подвергнутых термической активации. Первая заключается в присутствии рентгеноаморфной фазы, количество которой в образцах 1, 2, 3, 4, 5 и 6 составляло 90, 90, 80, 60, 50 и 10 об. % соответственно. Исходный образец осадка ($T_{акт}$ = 25°C) оказался полностью рентгеноаморфным, поэтому данные дифрактометрии для него не приводятся.

Второй особенностью является тот факт, что на дифрактограммах ряда образцов ООВЖ наблюдались яркие рефлексы, характерные для дифракционной картины кварца; в некоторых образцах осадка содержание кварца достигало 17–30 об. %. Этот факт уже отмечался нами в предыдущей работе [23], где было сделано предположение о том, что кварц относится, по всей вероятности, к частичкам зерен загрузки фильтров для обезжелезивания подземной воды и попадает в материал осадка при промывке этих фильтров. Другой интерпретации наблюдаемого явления авторы на настоящий момент предложить не готовы.

Стоит отметить, что в литературе имеются сведения о том, что природные воды Западно-Сибирского региона перенасыщены кремнием, присутствующим в этих водах, в первую очередь, в виде силикатов и кремнезема. Последний сорбируется оксигидроксидными фазами железа, сосаждаясь совместно с ними [27, 28]. Однако на дифрактограммах образцов ООВЖ наблюдались дифракционные картины именно кварца, рефлексов же характерных для кремнезема обнаружено не было.

В табл. 1 приведены данные по содержанию в образцах осадка ОЖ и ОГЖ (здесь их суммарное количество принято нами за 100%, без учета присутствия рентгеноаморфной фазы и кварца), а также вышеназванные параметры их структуры.

Фазовый состав. Видно, что содержание лепидокрокита в первых трех образцах ООВЖ – растет (от 26.3 до 45.0%), а в образцах 4 и 5 – падает (~ до 20.0%); количество акаганеита от образца 1 к образцу 5 снижается практически монотонно (исключение – образец 4) от 37.8 до 6.0%; в образце 6 эти две фазы не обнаружены.

Содержание гетита в образцах 1–6 колеблется в диапазоне 12.8–30.0%, а магнетита – в целом, растет (хотя и довольно неравномерно) от 13.1–14.8% (в первых двух образцах) до 20.0–35.0% (в последних трех). Количество гематита с увеличением температуры активации ООВЖ растет устойчиво и монотонно: при переходе от образца 1 к образцу 6 его содержание возрастает в 10 раз (от 5.3 до 52.5%).

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие предположения: при термической активации ООВЖ оксигидроксидные фазы железа постепенно расходуются на образование оксидных фаз. Если в первых двух образцах ООВЖ суммарное количество оксигидроксидов (ΣОГЖ) приблизительно в 4 раза превышало суммарное количество оксидов (ΣОЖ), то в шестом образце ΣОГЖ (представленных гетитом) была почти в 3 раза меньше ΣОЖ. При этом опережающими темпами увеличивалось количество ГМ: в интервале температур активации 250–1000°С его содержание возрастало ~ в 10 раз, в то время как содержание МТ увеличивалось ~ в 1.5–2.5 раза.

Факт присутствия ГТ в образцах ООВЖ, подвергнутых высокотемпературной активации, также как и колебания его содержания в образцах можно объяснить, по-видимому, опираясь на закономерности, описанные, в том числе и в [29], согласно которым гетит более устойчив, чем гематит. И, несмотря на то, что гематит в природе осаждается первым, впоследствии происходит его перекристаллизация; и в полезных ископаемых гематит не может образовываться в отсутствие ядер гетита. Из вышесказанного следует, что, по-видимому, в материале осадка при термоактивации протекают процессы перекристаллизации и растворения входящих в его состав ГТ и ГМ.

Средние размеры кристаллитов. Из данных табл. 1 видно, что роста средних размеров кристаллитов (частиц) ГТ и ГМ для первых пяти образцов ООВЖ ($T_{акт}$ = 250–850°С) практически не наблюдается: размер частиц (РЧ) варьирует в интервале 9.0–12.4 нм. При переходе же к образцу 6 ($T_{акт}$ = 1000°С) происходит резкий рост РЧ этих фаз: до 35.0 нм для ГТ и 60.0 нм для ГМ.

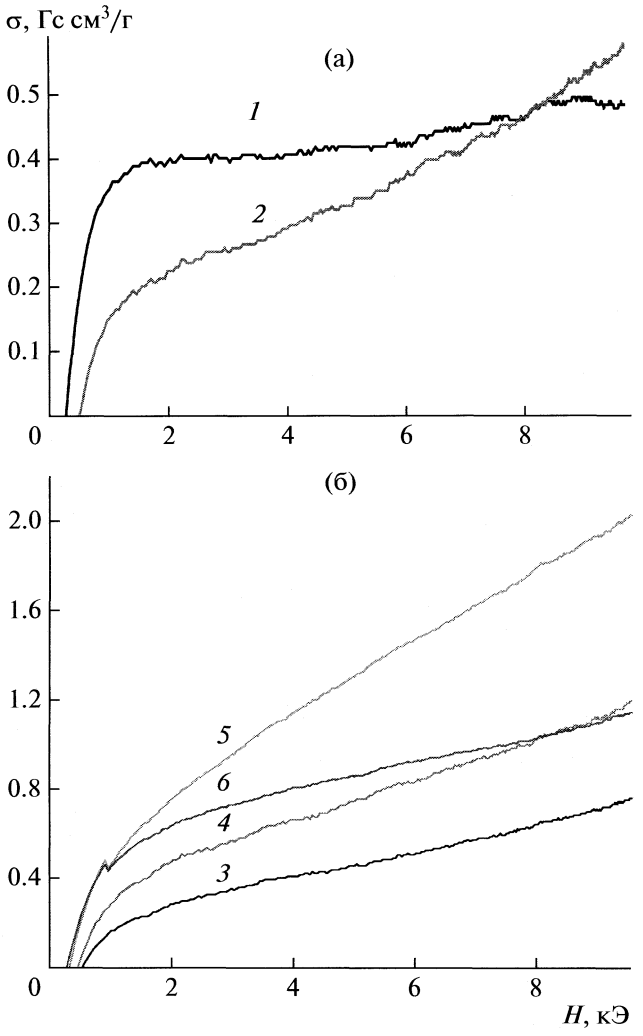


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов 1, 2 (а), 3–6 (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Скорость роста размеров частиц АК, ЛК и МТ для образцов 1–4 также весьма незначительна: от 9.0–10.0 до 12.6–15.7 нм; а при переходе к образцу 5 РЧ этих фаз увеличивается скачкообразно: ~ в 4–7 раз. В шестом же образце, как уже было отмечено выше, АК и ЛК не обнаружены.

На основании вышеизложенного можно сделать предположение о морфологии ООВЖ и ее изменении в процессе термической активации. По-видимому, материал осадка обезжелезивания подземных вод может быть представлен в виде аморфной матрицы с распределенными внутри кластерами оксидных и оксигидроксидных фаз железа. В исходном образце эти кластеры малы и изолированы друг от друга, а расстояния между ними – велики. Термическое воздействие на ООВЖ приводит к развитию процессов кристаллизации, сопровождающихся структурированием материала с образованием железосодержащих на-

нокристаллитов. В интервале температур до 850°С материал матрицы стабилизирует названные железосодержащие фазы, препятствуя интенсивному росту их частиц. Термическая активация при 850–1000°С приводит к тому, что частицы ОГЖ и ОЖ начинают заметно увеличиваться в размерах; расстояния между ними, так называемые "прослойки", постепенно сокращаются. Описанный процесс, по-видимому, подобен переходу от 0D- к 3D-наноматериалам [30].

Возможно, активация образцов осадка при еще более высоких температурах и/или давлениях может приводить к образованию поликристаллического материала, весь объем которого заполнен зернами нанометрового размера. По данным литературы, в таких материалах свободная поверхность зерен практически отсутствует (так как последние плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела – интерфейсы), и имеются только границы раздела частиц.

Микроискажения кристаллической решетки. Уширение дифракционных максимумов на дифрактограммах вызывается не только ограниченностью размеров кристаллитов, но и смещением атомов из узлов кристаллической решетки (КР) (микроискажениями КР). При хаотическом распределении дислокаций смещение атома определяется суперпозицией смещений от каждой дислокации, поэтому феноменологически результат действия дислокационных полей рассматривают как локальное изменение межплоскостного расстояния. Микродеформацией решетки $\Delta d_m/d_0$ характеризуют усредненное по кристаллу максимальное значение однородной деформации микрообъемов (Δd_m – усредненное по всему объему максимальное изменение расстояния между плоскостями (h, k, l), d_0 – межплоскостное расстояние в идеальном кристалле). Величины микродеформаций, усредненные, как по объему кристалла, так и по значению, представляют как $\Delta d/d_0$ (Δd – среднее по величине изменение межплоскостного расстояния в объеме кристалла).

На основе анализа физического уширения дифракционных линий в данной работе были определены микроискажения КР (величины внутренних упругих микронапряжений) $\Delta d/d_0$ кристаллитов ОЖ и ОГЖ. Из данных табл. 1 четко видна корреляция между размерами частиц названных фаз железа и величинами искажений их КР. При этом увеличение размеров кристаллитов от 9–10 до ~60–70 нм приводило к уменьшению искажений почти на порядок (от $(8.3–10.0) \times 10^{-3}$ до $(0.7–1.3) \times 10^{-3}$).

Просвечивающая электронная микроскопия образцов

С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в работе подтверждали природу и размеры частиц ОЖ и ОГЖ в материале осадка, а также изменение РЧ в процессе термической активации последнего. Для чего получали изображения с разных мест конгломератов (скоплений) частиц, а также соответствующие картины микродифракций электронов, которые анализировали с использованием методик, приведенных в [31, 32].

Полученные микродифракционные картины, которые, как известно, позволяют выяснять атомно-кристаллические структуры и по ним идентифицировать фазы, подтвердили присутствие в исследуемых образцах осадка фаз железа со структурой гематита, магнетита и др. (см. табл. 1). Также было подтверждено, что размеры частиц названных фаз зависят от температуры активации образцов ООВЖ: так, среднестатистические размеры железосодержащих наночастиц образца 2 составляли ~10 нм, в то время как образец 6 содержал преимущественно более крупные наночастицы, которые имели среднестатистические размеры около 40–60 нм (рис. 1).

Из вышесказанного следует, что выбором температуры активации ООВЖ можно направленно регулировать размеры железосодержащих нанокристаллитов в нем.

Исследование магнитных свойств

В процессе термической активации исследуемого осадка изменялась не только его кристаллическая структура, но и магнитные свойства. На рис. 2 приведены кривые намагничивания образцов сорбентов на основе ООВЖ, из которых видно, что термическое воздействие приводило к образованию материалов с намагниченностью $\sigma \sim$ ~ 2.0 Гс см^3/г (в магнитном поле ~9.8 кЭ).

Важно отметить, что исходный образец осадка ($T_{акт} = 25$°С) при проведении магнитных измерений демонстрировал поведение, характерное для парамагнитных материалов, в отличие от остальных образцов, которые обнаруживали, в том числе, и свойства ферримагнетиков. Последнее может служить определенным подтверждением предположения, сделанного нами в предыдущей работе [23], согласно которому, термическая активация ООВЖ может приводить к образованию в нем твердых растворов, и в первую очередь – магнетита Fe_3O_4.

На основе исследования магнитных свойств рассчитаны величины удельной намагниченности $G_{H\to 0}$ и магнитной восприимчивости χ образцов сорбентов (табл. 2).

Видно, что с ростом температуры активации магнитная восприимчивость χ образцов сорбентов на основе ООВЖ практически монотонно (за исключением образца 6) растет. Удельная намагниченность $G_{H\to 0}$ также увеличивается, однако образец 1 демонстрирует несколько аномальное поведение: его величина $G_{H\to 0}$ выше, чем у образцов 2, 3 и 4. Исходя из вышесказанного, можно сделать предположение о проявлении, так называемого, "размерного эффекта" на примере образца 1.

Таким образом, показано, что на основе осадков обезжелезивания природных подземных вод возможно получение наноструктурированных сорбентов. Выбор температуры активации ООВЖ позволяет направленно регулировать, как размеры железосодержащих наночастиц в сорбентах, так и магнитные свойства последних.

Авторы благодарят Е.П. Найдена (ТГУ) за проведение рентгенографических исследований и магнитных измерений, И.Ю. Литовченко (ТГУ) за исследования методом ПЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. М.: Физматлит, 2007. 414 с.
2. Нанотехнологиии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения – 2008 год / Сборник. Под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2008. 432 с.
3. *Ващенко С.В., Бокшиц Ю.В., Ступак А.П., Шевченко Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 528.
4. *Мелихов И.В., Тетерин Ю.А., Рудин В.Н. и др.* // Там же. 2009. Т. 83. № 1. С. 106.
5. *Изаак Т.И., Бабкина О.В., Лямина Г.В., Светличный В.А.* // Там же. 2008. Т. 82. № 12. С. 2341.
6. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 1. С. 83.
7. *Симонова И.А., Аристов Ю.И.* // Там же. 2005. Т. 79. № 8. С. 1477.
8. *Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И., Плачев Ю.А.* // Коллоидн. журн. 2009. Т. 71. № 2. С. 164.
9. *Иванов В.К., Полежаева О.С., Копица Г.П. и др.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 3. С. 324.
10. *Xiangcun Li, Gaohong He, Gongkui Xiao et al.* // J. Colloid and Interface Science. 2009. V. 333. № 2. P. 465.
11. *Morgan A.B., Wolf J.D., Guliants E.A. et al.* // Thermochimica Acta. 2009. V. 488. № 1–2. P. 1.
12. *Zhang F., Jin Q., Chan S.-W.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 4319.
13. *Глазкова Е.А., Глазков О.В., Иванов В.Г. и др.* // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 5. С. 397.
14. *Новосёлова Л.Ю., Сироткина Е.Е.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. № 3. С. 213.
15. *Новосёлова Л.Ю., Сироткина Е.Е.* // Химия твердого топлива. 2008. Т. 42. № 4. С. 64.
16. *Сироткина Е.Е., Новосёлова Л.Ю.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 3. С. 359.
17. *Novoselova L.Yu., Bordunov V.V.* // International Polymer Science and Technology. 2003. V. 30. № 6. P. T/31.
18. *Novoselova L.Yu.* // Ibid. 2008. V. 35. № 6. P. T/37.
19. *Новосёлова Л.Ю., Сироткина Е.Е., Сергеева Е.В.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 3. С. 378.
20. *Новосёлова Л.Ю., Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И., Русских И.В.* // Химия твердого топлива. 2008. Т. 42. № 3. С. 58.
21. *Сироткина Е.Е., Иванов В.Г., Глазкова Е.А. и др.* // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 2. С. 151.
22. *Сироткина Е.Е., Иванов В.Г., Глазков О.В. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5. № 4. С. 429.
23. *Новосёлова Л.Ю., Сироткина Е.Е.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2330.
24. *Креслин В.Ю., Найден Е.П.* // ПТЭ. 2002. № 1. С. 63.
25. *Найден Е.П., Итин В.И., Терехова О.Н., Креслин В.Ю.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 1–2. С. 205.
26. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. В 2-х т.: пер. с нем. Т. 1. М.: Мир, 1976. 353 с.
27. Гипергенные окислы железа в геологических процессах/Отв. ред. Н.В. Петровская. М.: Наука, 1975. 207 с.
28. *Покровский Д.С., Дутова Е.М., Рогов Г.М., Вологдина И.В.* // Изв. вузов. Строительство. 2002. № 4. С. 92.
29. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы. Равновесия. М.: Мир, 1968. 369 с.
30. *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474.
31. *Утевский Л.М.* Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 583 с.
32. *Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1152–1157

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.127.4+541.034.1+544.6.018.4

МЕЖФАЗНЫЙ ОБМЕН И ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ КОБАЛЬТИТАХ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ

© 2010 г. М. В. Ананьев, Э. Х. Курумчин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: wedney@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.03.2009 г.

По керамической технологии синтезированы оксиды $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.2$ и 0.4). Методом изотопного обмена исследованы кинетика обмена и диффузия кислорода в этих оксидах в температурном интервале 600–900°C при давлении кислорода 10 Торр. Получены температурные зависимости скорости межфазного обмена, коэффициентов диффузии кислорода в объеме фаз и в "приповерхностной" области, рассчитаны значения эффективных энергий активации процессов обмена и диффузии кислорода. Показано, что концентрация ионов железа не оказывает существенного влияния на скорость обмена и диффузию кислорода в исследованных оксидах; соотношение скорости объмена и диффузии кислорода отражается на точности определения этих величин.

Исследование кинетики обмена и диффузии кислорода в твердых оксидах со смешанной проводимостью, какими являются сложные оксиды $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, актуально, так как скорости этих процессов определяют основные параметры синтеза таких материалов, а также работы высокотемпературных электрохимических устройств, в которых они могут использоваться в качестве основы электродов (топливные элементы, электролизеры, сенсоры и др.).

Ранее нами [1, 2] методом изотопного обмена с анализом изотопного состава газовой фазы исследована кинетика обмена и диффузия кислорода в оксиде $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ при 790–880°C и давлении кислорода 10 Торр. Определены значения скорости межфазного обмена, коэффициенты диффузии, а также скорости трех типов обмена кислорода, рассчитаны эффективные энергии активации процессов обмена и диффузии кислорода. Показано, что обмен кислорода осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции-десорбции.

В настоящей работе исследовали влияние на межфазный обмен и диффузию кислорода в оксидах $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ замещения катионов кобальта ионами железа. Фазовые равновесия $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ описаны в [3]. Допирование железом, как показано в [4, 5], увеличивает химическую стабильность этих оксидов в восстановительных атмосферах, что важно с точки зрения их практического применения. Выбор оксидов $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$) связан также с тем, что в [6, 7] подробно изучена кислородная нестехиометрия этих оксидов в широком диапазоне температур и давлений кислорода, которую в дальнейшем мы хотели бы использовать при интерпретации результатов настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и аттестация исследуемых материалов. Образцы $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$) синтезировали по керамической технологии. В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 (ЛаО-Д), $SrCO_3$ ("ос.ч"), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ("х.ч.") и Fe_2O_3 ("х.ч."). Навески исходных материалов с учетом потерь при прокаливании и высушивании загружали в барабан шаровой мельницы. После серии помолов образцы ступенчато отжигали на воздухе при 700°C, а затем при 1000°C в течение 2 ч. Намол стальных шаров составил не более 0.1% от общей массы навески. Полученный порошок прессовали в форме прямоугольного параллелепипеда, в качестве связующего вещества использовали 1%-ный раствор поливинилового спирта в воде. Окончательное спекание проводили при 1200°C в течение 10 ч на воздухе. Относительная плотность полученной керамики составила ~93%.

Шлифовку брусков проводили на стальном шлифовальном круге с добавлением дистиллированной воды. Полировку плотно-спеченной керамики проводили с использованием алмазной пасты АСМ 7/5 НВМС ГОСТ 25593-83 и АСМ 1/0 НОМ, ГОСТ 16377-71. Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V в CuK_α-излучении.

Метод изотопного обмена. Изучение кинетики обмена кислорода проводили методом изотопного обмена молекулярного кислорода с анализом изотопного состава газовой фазы в статической

циркуляционной установке. Установка состоит из газового контура, включающего кварцевый реактор с образцом, циркуляционный насос и аналитическую часть. По газовому контуру циркулирует кислород. Для эксперимента использовали кислород, обогащенный изотопом ^{18}O, 86.3 ат. %. В процессе эксперимента изменяются концентрации молекул $^{16}O_2$, $^{16}O^{18}O$ и $^{18}O_2$. Контур соединен с квадрупольным масс-спектрометром с ионизацией электронным ударом Agilent 5973N, с помощью которого анализируется состав газовой фазы в течение эксперимента.

Модель 1 (Клира и Кучеры)

Подробное описание модели изложено в работе [8]. Диффузия изотопа в твердом теле, находящемся в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия с газовой фазой без учета изотопных эффектов, подчиняется второму уравнению Фика. В модели Клира и Кучеры принимается, что количество адсорбированных атомов кислорода пренебрежимо мало по сравнению с количеством атомов или ионов кислорода поверхности оксида, и обменивающиеся атомы эквивалентны. В этом случае кинетика изотопного обмена между газовой фазой и поверхностью оксида подчиняется уравнению:

$$-N\partial\alpha/\partial\tau = HS(\alpha - \alpha_S), \qquad (1)$$

где H – скорость межфазного обмена, показывающая количество атомов кислорода, обменивающихся на единице поверхности в единицу времени (ат см$^{-2}$ с$^{-1}$); N – количество атомов кислорода в газовой фазе (число атомов); α_S и N_S – доля метки и количество атомов кислорода на поверхности оксида, соответственно; S – площадь поверхности, см^2.

Решение уравнения Фика с учетом соответствующих начальных и граничных условий, полученное Клиром и Кучерой, дает выражение, описывающее изменение доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе от времени, которое используется для обработки экспериментальных данных.

В оригинальной программе, реализованной в среде Borland Delphi 7.0 для расчета скорости межфазного обмена (H, ат см$^{-2}$ с$^{-1}$) и коэффициента диффузии кислорода (D, см^2 с$^{-1}$), которые выступают в роли варьируемых параметров, сравниваются рассчитанные и экспериментальные величины доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе от времени. В качестве функции сравнения используется сумма квадратов отклонений

$$\sigma = \sum_{i=1}^{M} (\alpha_i^{exp} - \alpha_i^{cal})^2, \qquad (2)$$

где α_i^{exp} и α_i^{cal} – соответственно экспериментальное и рассчитанное значения доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе в i-й точке; M – число точек.

Модель 2: двухслойная кинетика обмена

Авторами [9] разработана модель двухслойной кинетики обмена в предположении, что коэффициент диффузии изотопов вблизи поверхности, в так называемой "приповерхностной" области, отличается от объемного. Объяснение физической природы "приповерхностной" области в каждом случае является отдельной задачей, требующей привлечения дополнительных экспериментальных данных. В данной модели рассматривается образец в форме пластины, помещенной в замкнутый контур с газом. Согласно модели, вблизи поверхности оксида выделяется "приповерхностный" слой, в котором коэффициент диффузии кислорода D_l отличается от объемного D_V. Рассматривается ситуация, когда количество молекул кислорода в газовой фазе, число атомов кислорода в "приповерхностной" области и в объеме оксида постоянны. Записываются граничные и начальные условия, а также два уравнения Фика: для "приповерхностной" области и для объема образца. Решение полученной системы уравнений, найденное в [9], дает аналитическое выражение для доли изотопа кислорода ^{18}O от времени, которое используется для расчета в настоящей работе.

Для поиска скорости обмена и коэффициентов диффузии использовали алгоритмы минимизации функции суммы квадратов отклонений (2). Количество атомов кислорода в "приповерхностной" области рассчитывали методом дихотомии при постоянных значениях скорости межфазного обмена и коэффициентов диффузии. Критерием расчета служила функция суммы квадратов отклонений. Для исследованного массива экспериментальных данных количество атомов кислорода в "приповерхностной" области составило $(6.37 \pm 0.20) \times 10^{18}$. Физическую природу "приповерхностной" области в данной работе мы не обсуждаем. Для этого требуются дополнительные исследования.

Случайную ошибку определения варьируемых параметров оценивали с помощью процедуры построения изолинии ошибки. Константу изолинии ошибки рассчитывали из эксперимента, в ходе которого изотопный состав газовой фазы оставался постоянным. Величина константы составила 2×10^{-3}.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам рентгенофазового анализа оксиды $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF-4682) и

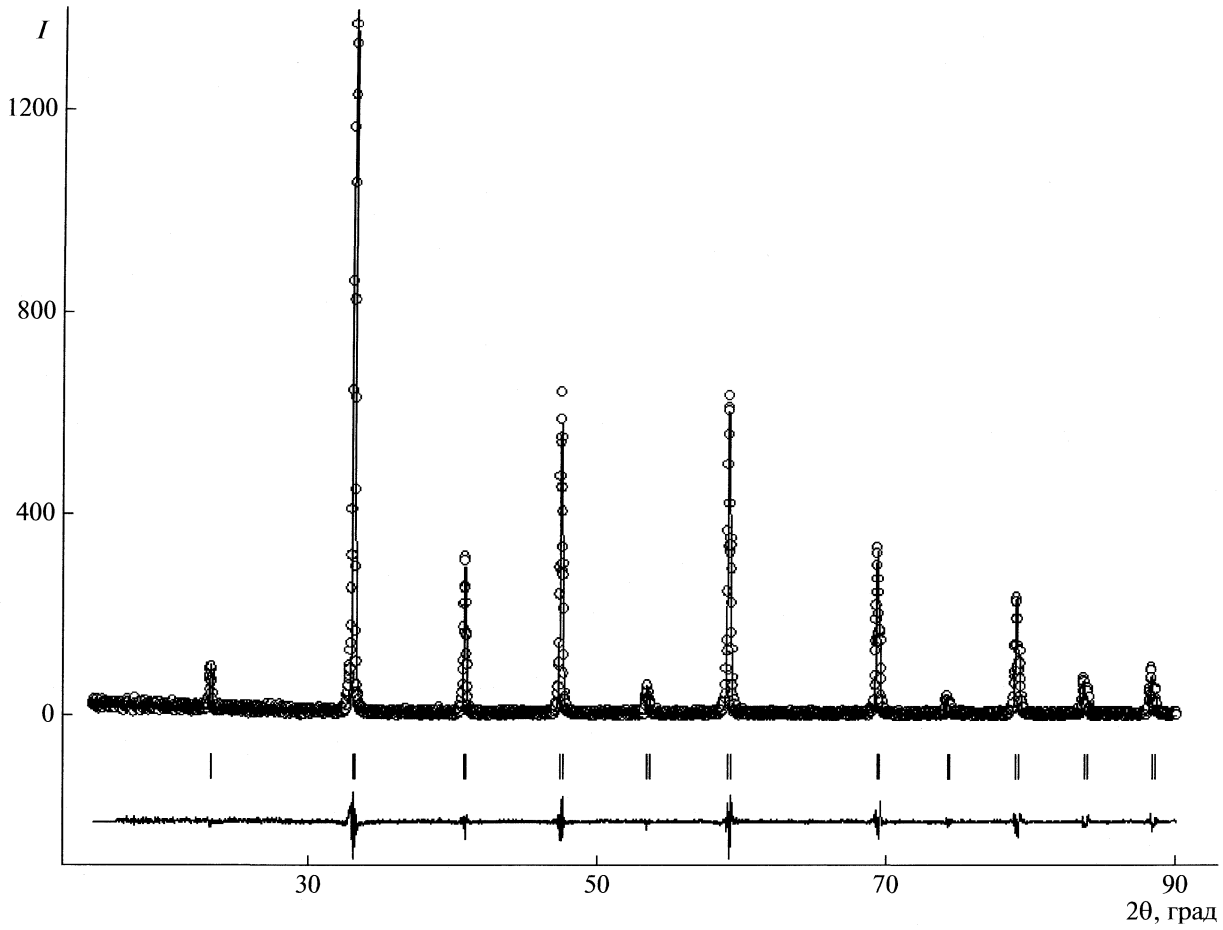


Рис. 1. Результаты обработки рентгенограммы оксида $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ по методу Ритвелда: кружки – экспериментальные точки; верхняя линия – теоретический профиль; нижняя линия – разница между экспериментальными точками и рассчитанным профилем; штрихами обозначены рефлексы.

$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ (LSCF-4664) являются однофазными и имеют кубическую структуру (пр. гр. Pm3m) с параметрами элементарной ячейки 3.835 и 3.841 Å соответственно. Расчет проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе Fullprof 2006. Рентгенограмма LSCF-4682 приведена на рис. 1. Параметр элементарной ячейки для LSCF-4664 больше, чем для LSCF-4682. Это, вероятно, связано с тем, что радиус иона Fe^{3+} (0.55 Å) несколько больше радиуса иона кобальта Co^{3+} (0.545 Å) [10]. Кристаллографическая плотность уменьшается от 6.313 г/см^3 для LSCF-4682 до 6.265 г/см^3 для LSCF-4664, что соответствует замещению более легкими атомами железа позиций кобальта.

Методом изотопного обмена исследовали кинетику обмена и диффузию кислорода в системах LSCF-4682 и LSCF-4664 в интервале температур 600–900°C при давлении кислорода 10 Торр. Геометрическая площадь поверхности исследуемых образцов составила 0.59 ± 0.10 см^2 для LSCF-4682 и 0.75 ± 0.10 см^2 для LSCF-4664.

На рис. 2 представлена зависимость доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе от времени для LSCF-4664 при 700°C и давлении кислорода 10 Торр. На рис. 2 также приведены результаты обработки экспериментальных данных по двум моделям: Клира и Кучеры (модель 1) и двухслойной кинетики обмена (модель 2). Внизу на рис. 2. представлены отклонения рассчитанных значений доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе от экспериментальных. Видно, что для модели (2) отклонения колеблются вблизи нуля, тогда как для модели Клира и Кучеры (1) отклонения возрастают на участке кинетической кривой при больших временах, когда доминирующий вклад в процесс обмена вносит диффузия изотопа в объем оксида. Расчеты показывают, что величина суммы квадратов отклонений для модели (2) меньше по сравнению с моделью (1), т.е. модель двухслойной кинетики обмена лучше описывает экспериментальные данные, чем модель Клира и Кучеры. Однако модель Клира и Кучеры также можно использовать для обработки эксперимен-

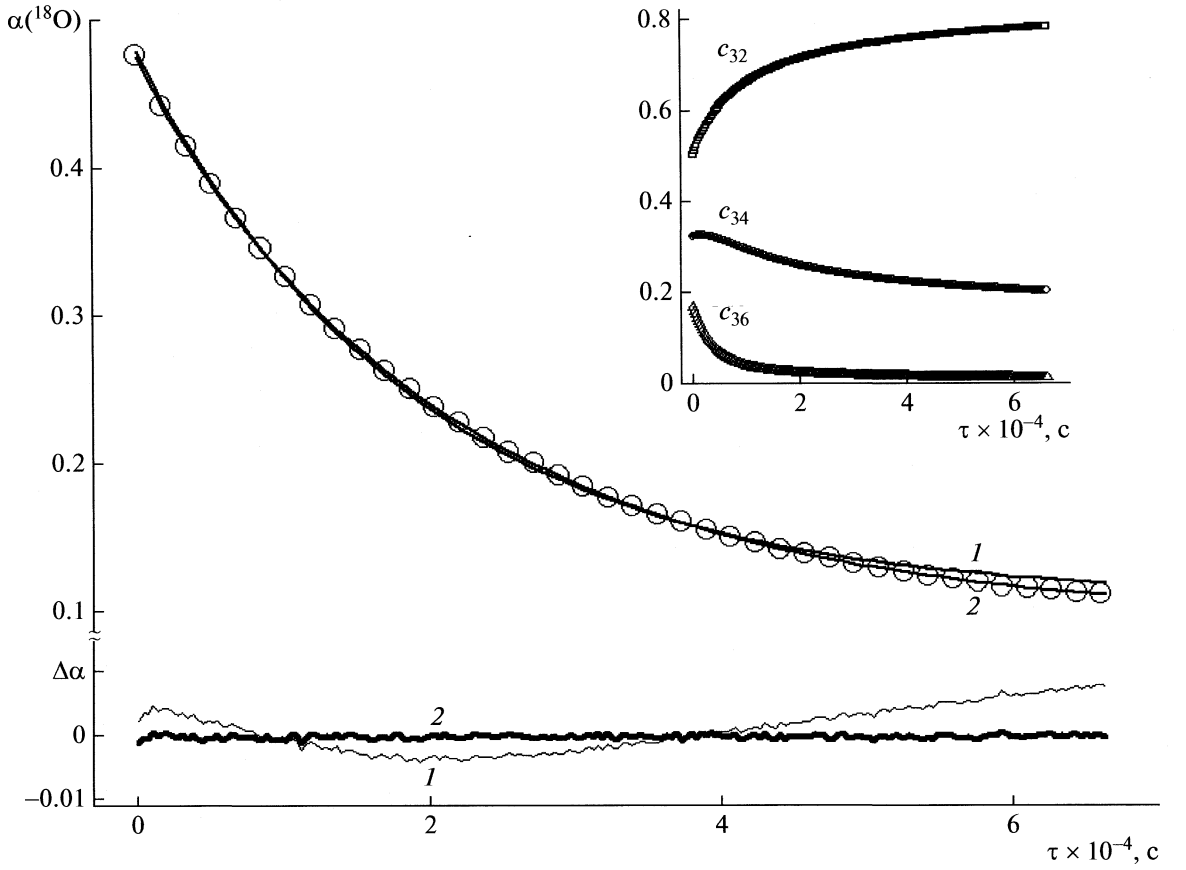


Рис. 2. Зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O, $\alpha(^{18}O)$, от времени для $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, температура 700°C, давление кислорода 10 Торр. Кружки – экспериментальные точки; *1* и *2* соответствуют моделям 1 и 2 (см. пояснения в тексте) и относятся к рассчитанным значениям доли метки. Внизу: зависимости от времени разности между рассчитанными и экспериментальными значениями доли метки $\Delta\alpha$ для модели 1 и 2. Справа – зависимости концентрации частиц с массовыми числами 32, 34 и 36 от времени для того же образца и тех же условий.

тальных данных, но только на начальном участке кинетической зависимости. В этом случае наблюдаются отклонения рассчитанных значений доли метки от экспериментальных, близкие к нулю, подобно получившимся для модели двухслойной кинетики обмена при обработке всего участка кинетической кривой. Различия в значениях скорости межфазного обмена и коэффициентов диффузии кислорода в объеме, рассчитанных по обеим моделям, незначительны и не превышают ошибку определения.

Для оценки точности определения варьируемых параметров использовали процедуру построения изолинии ошибки. Подобную процедуру использовали в [11] для оценки точности определения константы обмена и диффузии аниона для модификации метода изотопного обмена, когда экспериментальные данные представлены в виде распределения метки в поперечном сечении образца. На рис. 3 представлены изолинии ошибки в приведенных координатах $\lg H - \lg H^0 = f(\lg D_V - \lg D_V^0)$, где H^0 и D_V^0 – значения скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода в объеме оксида в точке минимума функции суммы квадратов отклонения, для LSCF-4664 при температурах 600, 700, 800 и 900°C и давлении кислорода 10 Торр. Видно, что точность определения как скорости обмена, так и коэффициента диффузии уменьшается с ростом температуры. Особенно ярко это выражено для коэффициента диффузии кислорода: для 600°C точности расчета H и D_V примерно одинаковы, тогда как при 900°C точность определения скорости межфазного обмена заметно выше, чем для коэффициента диффузии в объеме. Это, вероятнее всего, связано с тем, что при высоких температурах диффузия кислорода в объем оксида протекает быстро, и лимитирующей стадией обмена является процесс адсорбции–десорбции кислорода на поверхности оксида [12]. Поэтому практически весь участок кинетической кривой (зависимости доли метки в газовой фазе от времени) соответствует стадии обмена, и математически рассчитать коэффици-

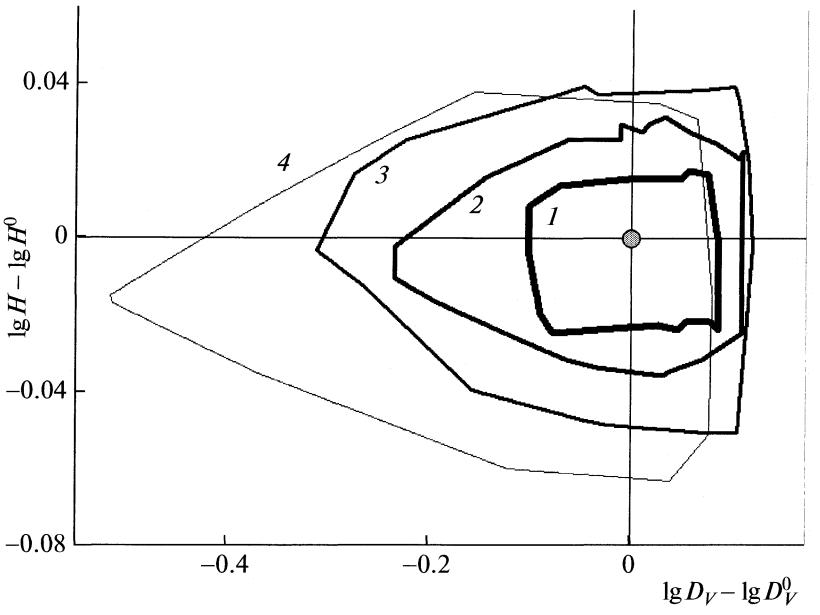


Рис. 3. Изолинии ошибки в приведенных координатах (см. пояснение в тексте) для $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ при различных температурах: *1* – 600, *2* – 700, *3* – 800, *4* – 900°C. Давление кислорода 10 Торр.

ент диффузии удается с меньшей точностью, так как форма кинетической кривой обусловливается в основном скоростью протекания реакции обмена, а не процессом диффузии кислорода.

На рис. 4 приведены зависимости от температуры скорости межфазного обмена и коэффициентов диффузии кислорода в объеме и в "приповерхностной" области в координатах Аррениуса, рассчитанные в рамках модели двухслойной кинетики обмена для LSCF-4682 и LSCF-4664. Как видно из рис. 4, концентрация ионов железа не оказывает существенного влияния на скорость обмена и диффузию кислорода в изучаемых системах. По наклонам приведенных зависимостей рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса обмена и диффузии кислорода в объеме оксида и в "приповерхностной" области (таблица). Полученные для LSCF-4682 и LSCF-4664 значения скорости межфазного обмена выше, чем для $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ [2] (рис. 4). Подобное различие может быть связано с тем, что для $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ характерен меньший дефицит по кислороду по сравнению с LSCF-4682 и LSCF-4664, так как в изученных в данной работе оксидах содержание акцепторной примеси стронция выше [13], тогда как введение железа существенного влияния на кислородную нестехиометрию не оказывает [6, 7]. Так например, величина кислородной нестехиометрии δ для $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$, LSCF-4682 и LSCF-4664 при 700°C и давлении кислорода 10Торр составляет 0.05, 0.20 и 0.19 соответственно. Вследствие этого содержание вакансий кислорода на поверхности для $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0.2, 0.4) может быть выше по сравнению с $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$. Килнер [14], анализируя данные по дефициту кислорода в оксидах $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, предполагает, что величина кислородной нестехиометрии оказывает существенное влияние на значения скорости обмена. Применительно к нашим результатам это означает, что скорость обмена выше для оксидов с большим содержанием стронция.

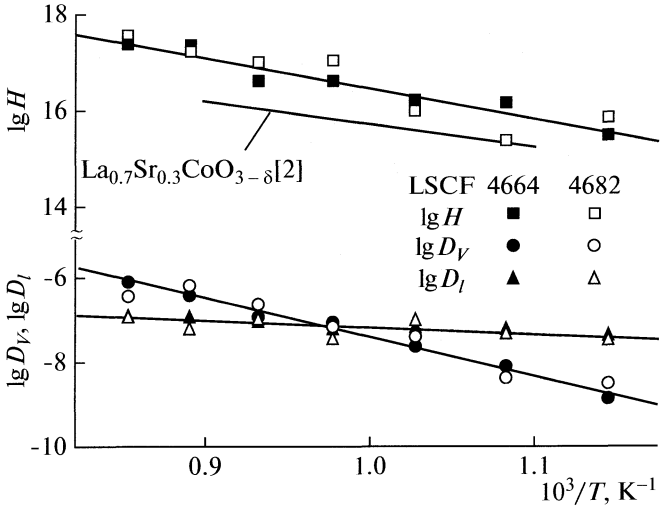


Рис. 4. Зависимости скорости межфазного обмена H, коэффициентов диффузии кислорода в объеме D_V и "приповерхностной" области D_l от температуры для $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, x = 0.2 и 0.4. Давление кислорода 10 Торр.

Энергии активации обмена и диффузии кислорода в сложных оксидах $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ по нашим и литературным данным

x	y	Атмосфера	T, °C	E_1, эВ	E_2, эВ	Источник
0.6	0.2	10 Торр O_2	600–900	1.84 ± 0.09 (0.31 ± 0.05)	1.22 ± 0.15	
0.6	0.4	10 Торр O_2	600–900	1.66 ± 0.09 (0.25 ± 0.15)	1.42 ± 0.28	
0.6	0.8	160 Торр O_2	750–950	0.97	1.95	[4]
0.2	0.0	–	750–1150	2.22	1.27	[5]
0.3	0.0	10 Торр O_2	633–804	0.80	0.85	[7]
0.0	0.0	воздух	950–1050	1.81	–	[13]

Обозначения: E_1 – эффективная энергия активации диффузии кислорода в объеме, в скобках – в "приповерхностном" слое; E_2 – энергия активации обмена.

На рис. 5 проведено сопоставление значений кислород-ионной проводимости по литературным данным [2, 15, 16] со значениями, рассчитанными по соотношению Нернста–Эйнштейна из коэффициентов диффузии кислорода в объеме D_V, полученных в данной работе для оксидов $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$).

$$\sigma = D_V n z^2 e^2 / k_B T, \qquad (3)$$

где σ – кислород-ионная проводимость, $Ом^{-1}\ м^{-1}$; n – концентрация атомов кислорода в оксиде, ат. $м^{-3}$; e – заряд электрона; k_B – константа Больцмана; T – температура. Видно, что значения кислород-ионной проводимости довольно неплохо согласуются между собой для близких составов оксидов.

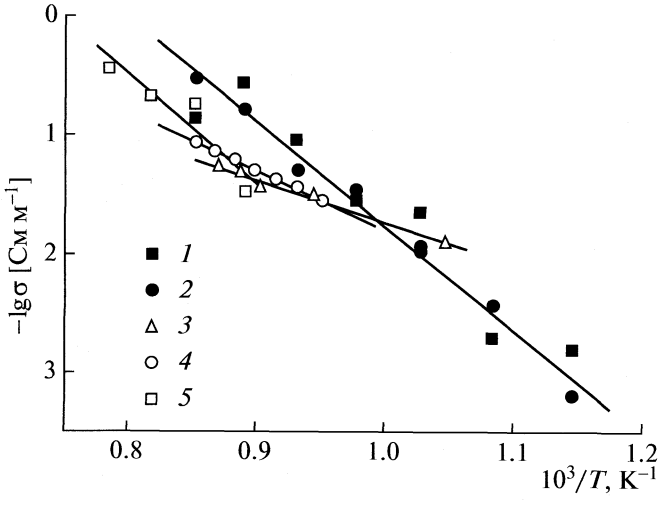


Рис. 5. Зависимости удельной кислород-ионной проводимости от температуры в координатах Аррениуса: *1* и *2* – $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, $x = 0.2$ и 0.4 соответственно; *3* – $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ [2], *4* – $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ [15], *5* – $LaCoO_{3-\delta}$ [16]; *1* и *2* – данные настоящей работы, рассчитанные из значений коэффициента диффузии кислорода в объеме.

Авторы выражают благодарность С.В. Плаксину за проведение дифрактометрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ezin A.N., Kurumchin E.Kh., Murygin I.V. et al.* // Solid State Ionics. 1998. V. 112. P. 117.
2. *Вдовин Г.К., Кузин Б.Л., Курумчин Э.Х.* // Поверхность. 1991. Т. 10. С. 30.
3. *Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А., Ананьев М.В.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. С.296.
4. *Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U. et al.* // Solid State Ionics. 1995. T. 76. C. 259.
5. *Stevenson J.W., Armstrong T.R., Carneim R.D. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1996. T. 143. C. 2722
6. *Burcher E., Sitte W., Caraman G.B. et al.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 3109.
7. *Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V et al.* // Progress in Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 175.
8. *Klier K., Kucera E.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1966. V. 27. P. 1087.
9. *Ezin A.N., Tsidilkovski V.I., Kurumchin E. Kh.* // Solid State Ionics. 1996. V. 84. P. 105.
10. *Shannon R.D.* // Acta Crystallography. 1976. V. A32. P. 751.
11. *Nanba M., Oishi Y., Ando K.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 752. P. 913.
12. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
13. *Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S. et al.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 80. P. 102.
14. *Kilner J.A., De Souza R.A., Fullarton I.C.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 703.
15. *Chen C., Bouwmeester H.J.M., Zhang Z. et al.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 2797.
16. *Figueiredo F.M., Marques F.M.B., Frade J.R.* // Solid State Ionics. 1998. V. 111. P. 273.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1158–1162

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:542.924

СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМ-ЖЕЛАТИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2010 г. О. Н. Ставинская, И. В. Лагута

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко, Киев
E-mail: okstavinskaya@yahoo.com

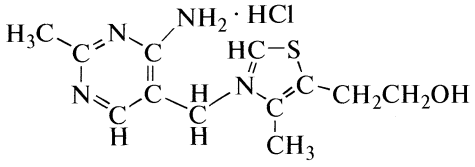
Поступила в редакцию 18.05.2009 г.

Получены кремнезем-желатиновые композиты с различным соотношением кремнезема и желатина. Изучено влияние высокодисперсного кремнезема на набухание композитов в воде и на десорбцию инкорпорированных в материал витаминов пиридоксина и тиамина. Показано, что добавление к желатину кремнезема позволяет увеличить время растворения материалов в водной среде и замедлить десорбцию витаминов.

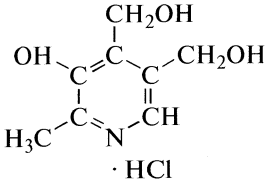
Как известно, желатин широко используется в фармацевтической промышленности при получении лекарственных форм пролонгированного действия [1–3]; активное вещество в таких формах может быть заключено внутри водорастворимых желатиновых капсул [1, 2] или инкорпорировано в сам биополимерный материал [3]. В тех случаях, когда требуется увеличить время растворения желатиновых капсул [1, 2] или пластинок [3] и замедлить десорбцию лекарственного вещества, в полимер дополнительно вводят "физические" или "химические" сшивающие агенты, образующие водородные или ковалентные связи с молекулами желатина и уменьшающие набухание желатиновых материалов в водной среде [2–6]. В качестве потенциально интересного сшивающего агента в последнее время рассматривают [7–9] кремнезем, $\equiv SiO^-$ и $\equiv SiOH$-группы которого могут участвовать в электростатических взаимодействиях с положительно заряженными участками молекул желатина и в образовании водородных связей с карбоксильными или аминогруппами полимера. В работах [7–9] описаны кремнезем-желатиновые композиты, полученные золь–гель-методом с использованием золя желатина и раствора силиката натрия. Частицы кремнезема в таких системах образуются из силикат-анионов одновременно с формированием сетки геля. Уменьшения набухания у полученных композитов по сравнению с образцами из чистого желатина не наблюдали [8]. В настоящей работе рассматриваются свойства кремнезем-желатиновых композитов на основе желатина и пирогенного кремнезема и возможность использования таких материалов для пролонгированного высвобождения биологически активных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

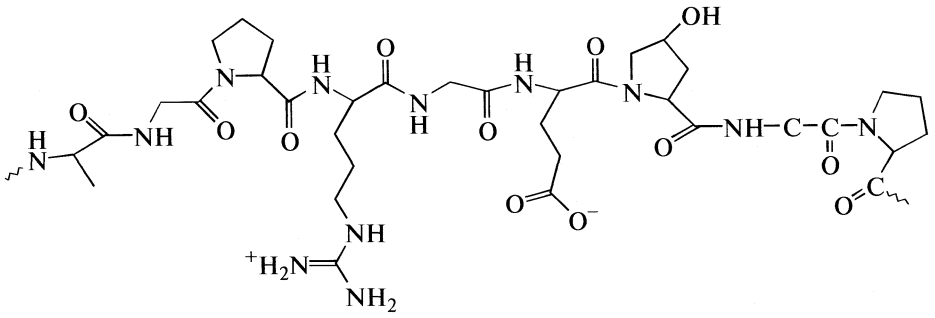
Для получения кремнезем-желатиновых композитов использовали высокодисперсный кремнезем марки А-300 с удельной поверхностью 200 $м^2/г$ и желатин фирмы Fluka; в качестве биологически активных веществ были выбраны тиамин (витамин B_1) и пиридоксин (витамин B_6). Структурные формулы витаминов и фрагмента молекулы желатина приведены ниже:



(тиамин)



(пиридоксин)



(структурная единица желатина [7])

Готовили растворы витаминов с концентрацией 1 мМ и навески желатина и кремнезема, отвечающие их различным концентрациям в объеме 10 мл. В стаканчик с кремнеземом добавляли 5 мл дистиллированной воды или раствора витамина и перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин. В стаканчик с желатином наливали 5 мл воды, затем стаканчик ставили на водяную баню и перемешивали содержимое в течение 20 мин, до растворения желатина. Сразу после растворения желатина к раствору добавляли суспензию кремнезема в воде/растворе витамина или 5 мл воды/раствора витамина (контроль) и перемешивали еще в течение 5 мин. Конечное содержание желатина в растворе и в кремнезем-желатиновых суспензиях составляло 50 мг/мл. Значения pH раствора и суспензий изменялись в пределах 4.5–5.5.

Исследование изменения вязкости суспензий в процессе гелеобразования проводили в динамическом режиме на вискозиметре Rheotest 2.1, измерения осуществляли в режиме установившегося течения [10] при скорости сдвига 1312 $с^{-1}$. Кремнезем-желатиновые композиты готовили в виде тонких пленок, для этого 2 мл раствора желатина или кремнезем-желатиновой суспензии выливали тонким слоем в чашки Петри диаметром 4 см и высушивали в течение нескольких суток при комнатной температуре. При изучении набухания пленок в водной среде пленки взвешивали, опускали в воду, затем через определенные промежутки времени извлекали их из раствора и определяли прирост массы путем взвешивания. Десорбцию желатина, тиамина и пиридоксина из желатиновых и кремнезем-желатиновых пленок измеряли по изменению поглощения в УФ-спектрах растворов при длинах волн 220, 262 и 324 нм соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены данные об изменении вязкости раствора желатина и кремнезем-желатиновых суспензий в процессе гелеобразования. Видно, что сразу после охлаждения раствора и суспензий начинается быстрое увеличение их вязкости, связанное с объединением молекул желатина в кластеры и агрегаты и формированием пространственной сетки геля [11]. В каждый момент времени наибольшие значения вязкости регистрируются для раствора желатина (рис. 1, кривая *1*); вязкость суспензий тем меньше, чем больше содержание в них кремнезема (рис. 1, кривые *2*–*4*). Как известно, вязкость растворов полимеров зависит от количества вещества в растворе и от размеров полимерных клубков [12]. Поскольку общее количество желатина в исследованных образцах одинаково, можно заключить, что в присутствии кремнезема уменьшаются средние размеры агрегатов желатина. Принимая во внимание то, что кремнезем обладает значительной адсорбционной способностью по отношению к желатину (~300 мг/г, [13]), полученный результат можно объяснить концентрированием желатина у поверхности адсорбента и формированием вблизи

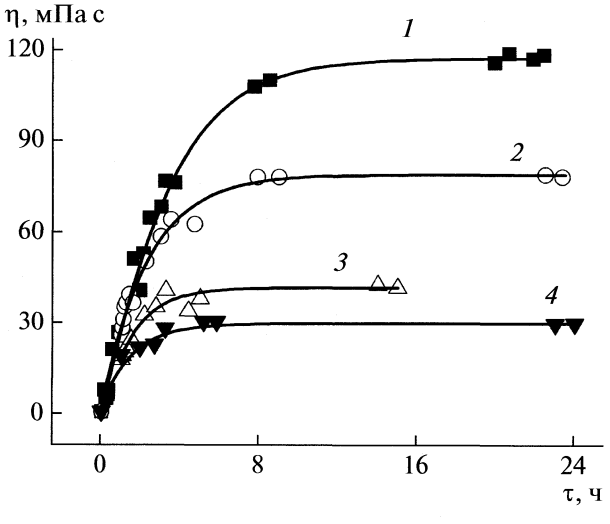


Рис. 1. Изменение вязкости раствора желатина (*1*) и кремнезем-желатиновых суспензий (*2*–*4*) в процессе гелеобразования. Концентрация желатина в растворе и суспензиях 50 мг/мл, концентрация кремнезема в суспензиях 10 (*2*), 40 (*3*) и 80 мг/мл (*4*).

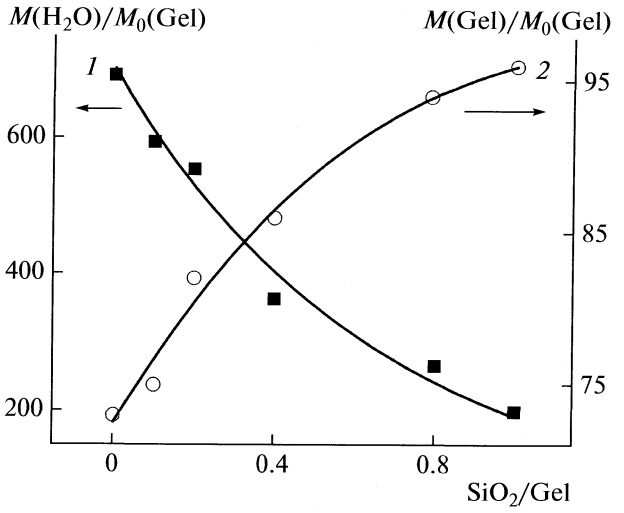


Рис. 2. Количество поглощенной воды, $M(H_2O)/M_0(Gel)$ (*1*) и остаточное количество желатина, $M(Gel)/M_0(Gel)$ (*2*) в кремнезем-желатиновых пленках после выдерживания в воде в течение 24 ч; SiO_2/Gel – массовое соотношение кремнезема и желатина в пленках, отн. ед.; $M(H_2O)/M_0(Gel)$, $M(Gel)/M_0(Gel)$ – отношение масс воды и желатина в пленках к массе желатина в сухих образцах, %.

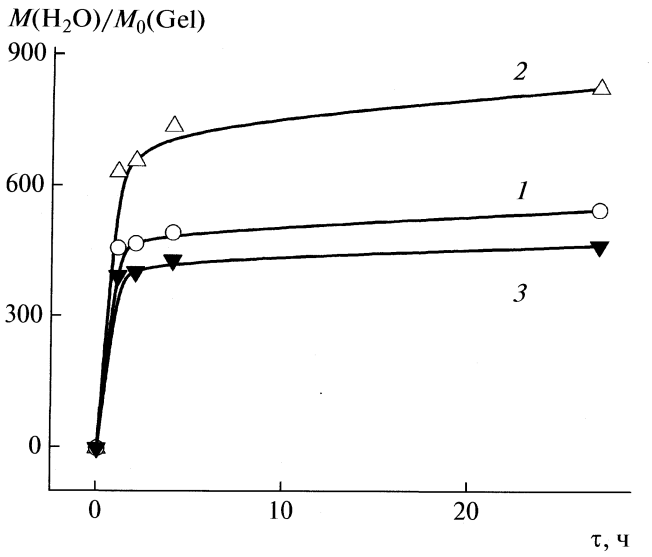


Рис. 3. Набухание кремнезем-желатиновых пленок ($SiO_2/Gel = 0.2$) в воде; *1* – пленка без витаминов, *2* – пленка, содержащая тиамин, *3* – пленка, содержащая пиридоксин.

частиц кремнезема областей с более плотной упаковкой полимера. По всей видимости, кремнезем, в отличие от обычных сшивающих агентов, не только образует дополнительные связи с молекулами желатина [7, 8], но и вызывает перераспределение желатина в объеме суспензии, влияя таким образом на свойства геля.

Изменение в присутствии кремнезема структуры желатинового геля приводит и к изменению свойств полученных из него кремнезем-желатиновых композитов. На рис. 2 представлены данные о набухании желатиновой и кремнезем-желатиновых пленок после выдерживания их в воде в течение суток и о десорбции желатина из пленок в раствор. Как видно, при увеличении содержания кремнезема в пленке SiO_2/Gel до 0.4–1.0 количество поглощаемой пленками воды уменьшается в 2–3 раза (рис. 2, кривая *1*). Количество оставшегося в пленке желатина при увеличении соотношения SiO_2/Gel, наоборот, увеличивается (рис. 2, кривая *2*). Как известно, проникновение воды внутрь желатинового материала и диффузия молекул желатина в раствор – две стороны одного процесса растворения материала при его контакте с водой [14]. Замедление растворения кремнезем-желатиновых пленок может быть связано с изменением структуры материала – образованием дополнительных связей между составляющими композита и/или более плотной упаковкой полимера в композите.

На рис. 3 представлены данные о набухании кремнезем-желатиновых пленок, содержащих биоактивное вещество. Мы использовали витамины тиамин и пиридоксин, отличающиеся по способности адсорбироваться на поверхности кремнезема. Как было показано ранее [15, 16], молекулы тиамина в диапазоне pH 4.5–5.5 присутствуют в растворе в виде одно- или многозарядных катионов и хорошо адсорбируются на кремнеземе за счет электростатических взаимодействий с $\equiv SiO^-$-группами поверхности кремнезема (константа адсорбционного равновесия $K_p \sim 5000$ л/моль, константа распределения Генри [17] $K_Г \sim 250$ мл/г). При добавлении тиамина в кремнезем-желатиновую суспензию получали пленки, отличающиеся значительно более сильным набуханием по сравнению с пленкой, не содержащей витамин (рис. 3, кривые *1*, *2*). Пиридоксин в используемом диапазоне pH имеет преимущественно форму нейтральной молекулы или цвиттер-иона и на кремнеземе практически не адсорбируется ($K_p < 500$ л/моль, $K_Г < 5$ мл/г, [16, 18]). Введение в суспензию этого витамина не приводило к увеличению набухания композитов по сравнению с контрольным образцом (рис. 3, кривые *1*, *3*).

Можно предположить, что различия в набухании витаминсодержащих пленок связаны с тем, что тиамин, в отличие от пиридоксина, препятствует взаимодействию желатина с кремнеземом и адсорбции полимера. Как отмечалось выше, адсорбция желатина на кремнеземе может осуществляться, в частности, за счет электростатических взаимодействий между диссоциированными сила-

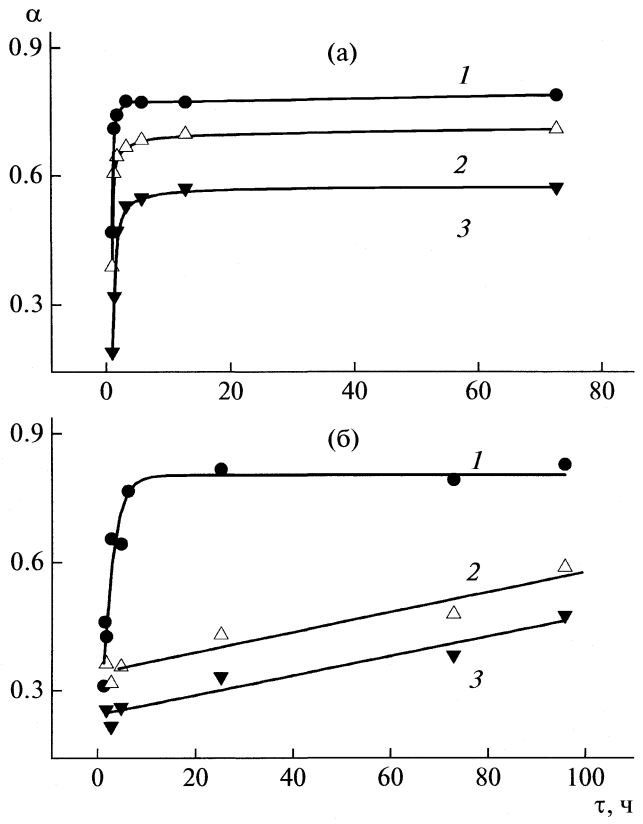


Рис. 4. Десорбция витаминов тиамина (а) и пиридоксина (б) из желатиновой (*1*) и кремнезем-желатиновых пленок с соотношением SiO_2/Gel = 0.2 (*2*) и 0.8 (*3*); α – доля десорбированного вещества, отн. ед.

нольными группами кремнезема и положительно заряженными группами желатина [7, 8]. В роли последних могут выступать, например, гистидиновые группировки аминокислотных остатков аргинина, характеризующиеся значением pK = 12.5 [19]. Присутствие в среде положительно заряженных молекул тиамина (как в нашем случае) или ионов Na^+ (при получении кремнезем-желатиновых композитов золь–гель-способом, [8]) может, очевидно, уменьшать взаимодействие желатина с кремнеземом за счет конкурентной адсорбции катионов на $\equiv SiO^-$-группах адсорбента. Влияние тиамина на адсорбцию желатина было зарегистрировано и экспериментально: количество желатина, поглощаемое кремнеземом из 1%-ного раствора полимера, уменьшалось на ~30% при добавлении в систему 0.01 мас. % тиамина [13].

Данные о набухании пленок различного состава коррелируют со скоростью высвобождения введенных в эти пленки витаминов. Действительно, как можно видеть из рис. 4, и тиамин, и пиридоксин медленнее десорбируются из кремнезем-желатиновых пленок. Количество витамина, перешедшего в раствор за определенный период времени, уменьшается при увеличении количества кремнезема в материале (кривые *2*, *3* на рис. 4а, б). Время высвобождения витаминов, как и набухание пленок, в значительной степени зависит от природы биоактивного вещества: десорбция тиамина из кремнезем-желатиновых пленок в основном завершается через несколько часов (рис. 4а), тогда как высвобождение в раствор пиридоксина наблюдали в течение нескольких суток (рис. 4б). Исходя из полученных данных, можно предположить, что значительное замедление десорбции из кремнезем-желатиновых композитов может быть достигнуто и в случае других биоактивных веществ, не оказывающих существенного влияния на взаимодействие кремнезема с желатином и адсорбцию желатина на кремнеземе.

Таким образом, полученные данные показывают, что кремнезем-желатиновые композиты отличаются от желатиновых материалов меньшим набуханием в водной среде и более медленной десорбцией инкорпорированных в композит витаминов. На свойства кремнезем-желатиновых композитов оказывают влияние взаимодействие желатина и кремнезема, адсорбция желатина на кремнеземе, присутствие и природа биоактивного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ciper M., Bodmeier R.* // European J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2006. V. 62. P. 178.
2. *Buice R.G., Gold T.B., Lodder R.A., Digenis G.A.* // Pharmaceutical Res. 1995. V. 12. № 1. P. 161.
3. *Cetin E.O., Buduneli N., Atlthan E., Kirilmaz L.* // J. Clin. Periodontal. 2005. V. 32. P. 773.
4. *Sharma J., Bohidar H.B.* // Colloid Polym. Sci. 2000. V. 278. P. 15.
5. *Fujitsu M., Hattori M., Tamura T.* // Ibid. 1997. V. 274. P. 67.
6. *Чурсин В.И.* // Текстильная химия. 1998. Т. 13. № 1. С. 11.
7. *Smitha S., Mukundan P., Krishna P., Warrier K.G.K.* // Materials Chem. and Phys. 2007. V. 103. P. 318.
8. *Coradin T., Bah S., Livage J.* // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2004. V. 35. P. 53.
9. *Smitha S., Shajesh P., Mukundan P. et al.* // Ibid. 2007. V. 55. P. 38.
10. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия,1979. 304 с.
11. *Гафуров И.Р., Скирда В.Д., Маклаков А.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31. № 2. С. 269.

12. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.

13. *Бажура И.Б., Лагута И.В., Казакова О.А. и др.* // Химия, физика и технология поверхности. 2008. Вып. 14. С. 478.

14. *Пасынский А.Г.* Коллоидная химия: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 1959. 258 с.

15. *Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Шевченко Н.М. и др.* // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 12. С. 1277.

16. *Ставинская О.Н., Лагута И.В., Кузема П.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1482.

17. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Химия, 1989. С. 129–136.

18. *Laguta I., Stavinskaya O., Kuzema P., Kazakova O.* // Polish J. Chem. 2008. V. 82. P. 85.

19. *Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др.* Основы биохимии: в 3-х т. Т. 1. Пер. с англ. под ред. Ю.А. Овчинникова. М.: Мир, 1981. 534 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1163–1167

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.96:539.216.2

АДСОРБЦИЯ ЦИТОХРОМОВ НА МОДИФИЦИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ЗОЛОТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

© 2010 г. Г. К. Жавнерко*, И. В. Парибок*, В. Е. Агабеков*, Ю. А. Змачинская*, С. А. Усачев**

Национальная академия наук Беларуси

** Институт химии новых материалов Минск*

*** Институт биоорганической химии, Минск*

E-mail: zhavn@ichnm.basnet.by, E-mail: usanov@iboch.bas-net.by

Поступила в редакцию 25.05.2009 г.

Исследованы процессы адсорбции цитохромов b_5 и *c* на поверхности золотых электродов, в том числе модифицированной цистеином. С помощью методов кварцевого микровзвешивания с параллельным измерением энергии диссипации (QCM-D), микроконтактной печати и атомно-силовой микроскопии показано, что особенности структуры и морфологии двухкомпонентных пленок цитохромов b_5 и *c* обусловлены как природой самих белков, так и влиянием модифицирующего "подслоя". Установлено, что наибольшее изменение массы пленки и энергии диссипации наблюдается при адсорбции цитохрома b_5 на пленке цитохрома *c*, осажденного на "подслой" цистеина. С помощью атомно-силовой микроскопии установлено, что сильное взаимодействие между молекулами цитохромов *c* и b_5 на модифицированной цистеином поверхности золота может быть связано с образованием соответствующего белкового комплекса.

В настоящее время создание многофункциональных сенсоров для экспресс-анализа белков в клинической и судебной медицине, а также мониторинга загрязнений окружающей среды является весьма актуальным [1]. Основными этапами конструирования высокоэффективных биосенсоров и "энзим-редокс"-реакционных систем являются иммобилизация и строгая ориентация электрон-транспортных белков на поверхности детектора. Оптимизация ориентации иммобилизованных белков важна как для реализации процесса переноса электрона, так и для обеспечения доступа белка-партнера к реакционному центру иммобилизованного белка. Миниатюризация аналитических биосенсорных устройств, основывающихся на микрочипах, обусловила необходимость локальной химической модификации малых участков поверхности. При создании на твердой поверхности на микроуровне заданного распределения белков может быть использован метод микроконтактной печати (μCP) [2].

Микроконтактная печать представляет собой метод механической модификации поверхности с субмикронным разрешением [2]. Ранее [3, 4] μCP-печать использовалась при разработке биосенсоров для локальной модификации поверхности серебра и золота монослоями алкилтиолов и их производных с последующей адсорбцией различных биомолекул на заданных участках поверхности. Метод μCP используется также для переноса на поверхность белков и пептидов [5, 6], а также для фиксации клеток на поверхности (например, капиллярных эндотелиальных клеток человека на золото) [7, 8].

Цель настоящей работы – исследование особенностей адсорбции цитохромов *c* и b_5 на поверхности золотого электрода, в том числе модифицированной цистеином. Выбор указанных белков в качестве объектов исследований обусловлен их широким распространением в живой природе [9]. Так, цитохром b_5 играет важную роль в процессах межбелкового, латерального и межмембранного переноса электронов, в том числе в восстановлении цитохрома *c* [10]. Цитохром b_5 связан с мембранами эндоплазматического ретикулума С-концевым гидрофобным фрагментом (МВ-b_5), который может быть использован как универсальный, латерально-подвижный мембранный якорь, для ассоциации с мембраной различных рекомбинантных белков [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рекомбинантные белки (цитохромы *c* и b_5) получены с помощью гетерологической экспрессии в клетках *E. coli*, после чего выделены и очищены до гомогенного состояния методом металл-аффинной хроматографии. Степень чистоты белков оценивали с помощью SDS-электрофореза, а также спектрофотометрически. Цистеин (Aldrich, 96%) использовали без предварительной очистки.

Золотую поверхность QCM-резонатора подвергали ультрафиолет-озоновой обработке (UVO-Cleaner, Jelight Co., USA) в течение 5 мин.

Изменение количества цитохромов при их адсорбции на немодифицированной и модифицированной цистеином поверхности золота

Состав пленки (нижний/верхний слой)	Масса пленки, нг			
	Cyt *c*	Cyt b_5	Cyt *c*/Cyt b_5	Cyt b_5/Cyt *c*
Au	102	356	162	55
Au/Cys	112	495	312	22

Активированную поверхность использовали в QCM-измерениях непосредственно после очистки, либо модифицировали, выдерживая в растворе цистеина (1 мг/мл) или одного из исследуемых белков, а затем в PBS-буфере в течение 15 мин при температуре ~20°C, чтобы подготовить поверхность для адсорбции второго белка. На конечной стадии поверхность резонатора промывали тем же буфером для удаления избытка адсорбированного материала.

Микроструктурированные белковые пленки на поверхности кремния формировали методом μCP. Для получения полидиметилсилоксановых (ПДМС) штампов форполимер и катализатор марки Sylgard 184 (Dow Corning) смешивали в массовом соотношении 10 : 1, деаэрировали с помощью водоструйного насоса в течение 15–20 мин, после чего наносили тонким слоем (~1 мм) на поверхность "мастера", в качестве последнего использовали калибровочную решетку TGZ3 для атомно-силовой микроскопии (высота "ступенек" 540 ± 2 нм, шаг 3 мкм). Затем проводили термополимеризацию при температуре 323 K ± 5 K в течение 30 мин и после охлаждения до температуры ~20°C штамп отделяли от "мастера". Для удаления с поверхности штампа непрореагировавшего катализатора и форполимера, его выдерживали не менее 1 ч в этаноле и высушивали в токе азота. Далее обрабатывали раствором белка и приводили в соприкосновение с поверхностью субстрата на 40–60 с с целью локализовать перенос адсорбированной белковой пленки с одной поверхности на другую в местах контакта штампа и образца.

Кинетику адсорбции белка регистрировали методом кварцевого микровзвешивания [12] с параллельным измерением основной частоты колебаний, первых трех овертонов и энергии диссипации (QCM-D) на приборе Q-Sense (AB, Gothenburg, Швеция). Использовали кварцевые кристаллы с золотыми электродами (QCM-резонаторы) с собственной частотой 5 МГц, работающие в жидкостной ячейке со стабилизацией температуры с точностью 0.1 K. Буферные растворы дегазировали перед экспериментом, чтобы предотвратить образование микропузырьков воздуха и стабилизировать процесс адсорбции в измерительной ячейке. Каждое QCM-D-измерение начинали с регистрации частот колебаний кварцевого резонатора в буферном растворе для получения базовой линии, после чего в жидкостную ячейку вводили раствор белка и процесс его адсорбции проводили до достижения насыщения. Синхронные измерения частоты и значений энергии диссипации осуществляли с использованием программного обеспечения прибора Q-Sense для овертона, соответствующего частоте 15 МГц.

Особенности рельефа и морфологии сформированных покрытий изучали с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIa (Veeco, США) в контактном режиме при силе воздействия иглы микроскопа, не превышающей 3 нН [13], используя иглы из Si_3N_4 (нитрид кремния) с константой жесткости 0.32 Н/м.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных QCM-D-анализа, кинетика адсорбции исследуемых цитохромов, а также структура образующихся белковых пленок, различаются и имеют свои особенности, обусловленные как природой самих белков, так и влиянием модифицирующего подслоя. Так, цитохром *c* быстро (90% за 5 мин) адсорбируется на поверхности золота, а незначительное изменение энергии диссипации (рис. 1а, кривая *1*) свидетельствует об образовании плотных пленок белка. В то же время, адсорбция цитохрома b_5 на поверхности золота протекает значительно медленнее (90% за 15 мин), а существенное изменение энергии диссипации (рис. 1б, кривая *1*) отражает факт образования вязко-упругой рыхлой пленки. Сопоставляя адсорбцию цитохрома *c* и b_5 на немодифицированной поверхности золота и на "подслое" цистеина, можно также отметить влияние "подслоя" на кинетику процесса в случае цитохрома b_5. Белок адсорбируется быстрее и в большем количестве на модифицированной поверхности (таблица). Напротив, модификация поверхности золота бифункциональным тиолом практически не сказывается (таблица) на кинетике адсорбции и количестве адсорбированного цитохрома *c*.

С помощью АСМ-анализа микроструктурированных белковых пленок, сформированных на твердой поверхности методом μCP, установлено, что толщина пленок цитохромов *c* и b_5 практически одинакова и составляет 4.0 ± 0.2 нм.

Изучено влияние модифицирующего "подслоя" на кинетику процесса последовательной адсорбции двух различных белков. В случае предварительной модификации поверхности золота цистеином наблюдалась незначительная адсорбция цитохрома *c* на пленке цитохрома b_5 (адсорбировалось всего 22 нг), в то время как на немодифицированной золотой поверхности кварцевого резонатора изменение массы оказалось, пример-

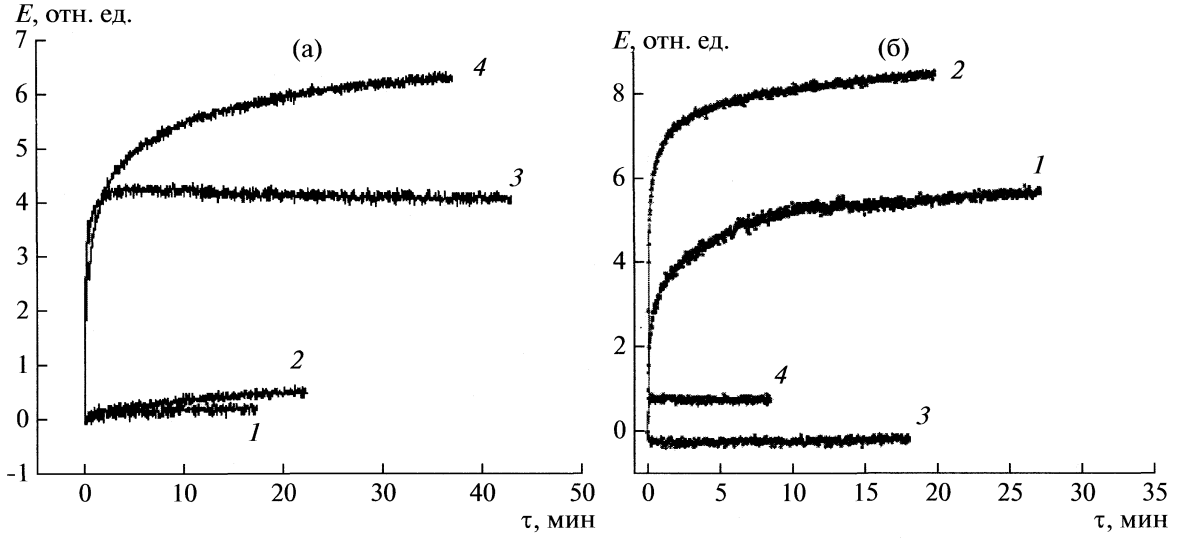


Рис. 1. Сопоставление энергии диссипации (E) в процессе адсорбции на кварцевом резонаторе: а – цитохрома *c* на золото (*1*), цитохрома *c* на "подслой" цистеина (*2*), цитохрома b_5 на слой цитохрома *c* (*3*), цитохрома b_5 на слой цитохрома *c* на "подслое" цистеина (*4*); б – цитохрома b_5 на золото (*1*), цитохрома b_5 на "подслой" цистеина (*2*), цитохрома *c* на слой цитохрома b_5 (*3*), цитохрома *c* на слой цитохрома b_5 на "подслое" цистеина (*4*).

но, в 2.5 раза больше (таблица, система Cyt b_5/Cyt *c*). Обратная ситуация наблюдалась при адсорбции цитохрома b_5 на слой цитохрома *c* – прирост массы в этом случае был приблизительно в 1.9 раз меньше (таблица, система Cyt *c*/Cyt b_5). Нужно отметить, что на пленке цитохрома *c*, осажденного на немодифицированную поверхность золота, ~90% цитохрома b_5 адсорбируется за 5 мин, в то время как при наличии цистеинового "подслоя" процесс адсорбции существенно растянут во времени.

Пленка цитохрома b_5 на слое цитохрома *c* более рыхлая, по сравнению с пленкой цитохрома *c* на слое цитохрома b_5, что иллюстрирует характер изменения энергии диссипации (рис. 1а и б, кривые *3* и *4*). При этом наибольшее изменение ее наблюдается именно при адсорбции цитохрома b_5 на пленке цитохрома *c*, осажденного на "подслой" цистеина. Данная система обладает максимальной активностью, по-видимому, вследствие влияния модифицирующего "подслоя" на ориентацию цитохрома *c* на поверхности.

Изменение энергии диссипации при адсорбции цитохрома b_5 на "подслой" цистеина (рис. 1б, кривая *2*) сопоставимо с ее изменением в случае адсорбции этого белка на пленку цитохрома *c* на "подслое" цистеина (рис. 1а, кривая *4*). Однако следует отметить, что влияние цистеинового "подслоя" оказалось более выраженным именно в случае адсорбции цитохрома b_5 на пленку цитохрома *c* (рис. 2, кривая *3* и *4*), по сравнению с непосредственной адсорбцией цитохрома b_5 на поверхность золота (рис. 2, кривая *1* и *2*). Это, по-видимому, связано с сохранением активности нижележащего слоя цитохрома *c* на поверхности, модифицированной цистеином.

Поведение цитохрома b_5 на пленке цитохрома *c*, осажденного на "подслой" цистеина, было исследовано с использованием АСМ на поверхности, локально активированной микроконтактной печатью. Вначале на поверхности золота, модифицированной цистеином, с помощью μСР была сформирована микроструктурированная пленка цитохрома *c*, а затем из раствора на эту поверхность адсорбирован цитохром b_5. С помощью АСМ установлено (рис. 3), что подвижность молекул цитохрома b_5 на разных участках поверхности золота различна. Так, в процессе сканирования в контактном режиме поверхности пленки размером 5 × 5 мкм часть ее была повреждена и удалена иглой атомно-силового микроскопа. При этом цитохром b_5 прочно удерживался на цистеиновом "подслое", в то время как на полосках цитохрома *c* происходило разрушение пленки до подложки. Следовательно, взаимодействие между молекулами цитохромов *c* и b_5 более сильное, чем взаимодействие цитохрома *c* с модифицированной цистеином поверхностью золота. Не исключено, что цитохром *c* находится на поверхности в активной форме и образует комплекс с цитохромом b_5.

Установлено влияние модифицирующего "подслоя" на ориентацию и активность цитохрома *c* на поверхности. В частности, с помощью данных кварцевого микровзвешивания (QCM-D) показано, что наибольшее изменение массы пленки и энергии диссипации наблюдались при адсорб-

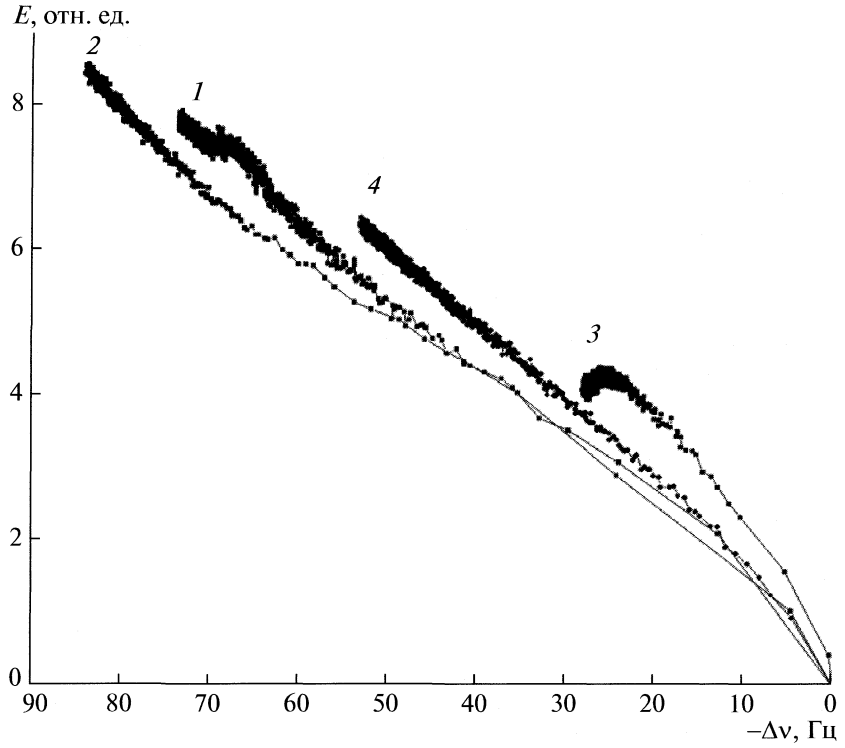


Рис. 2. Изменение энергии диссипации в зависимости от изменения частоты колебаний кварцевого резонатора при адсорбции: цитохрома b_5 на золото (*1*), цитохрома b_5 на "подслой" цистеина (*2*), цитохрома b_5 на слой цитохрома *c* (*3*), цитохрома b_5 на слой цитохрома *c* на "подслое" цистеина (*4*).

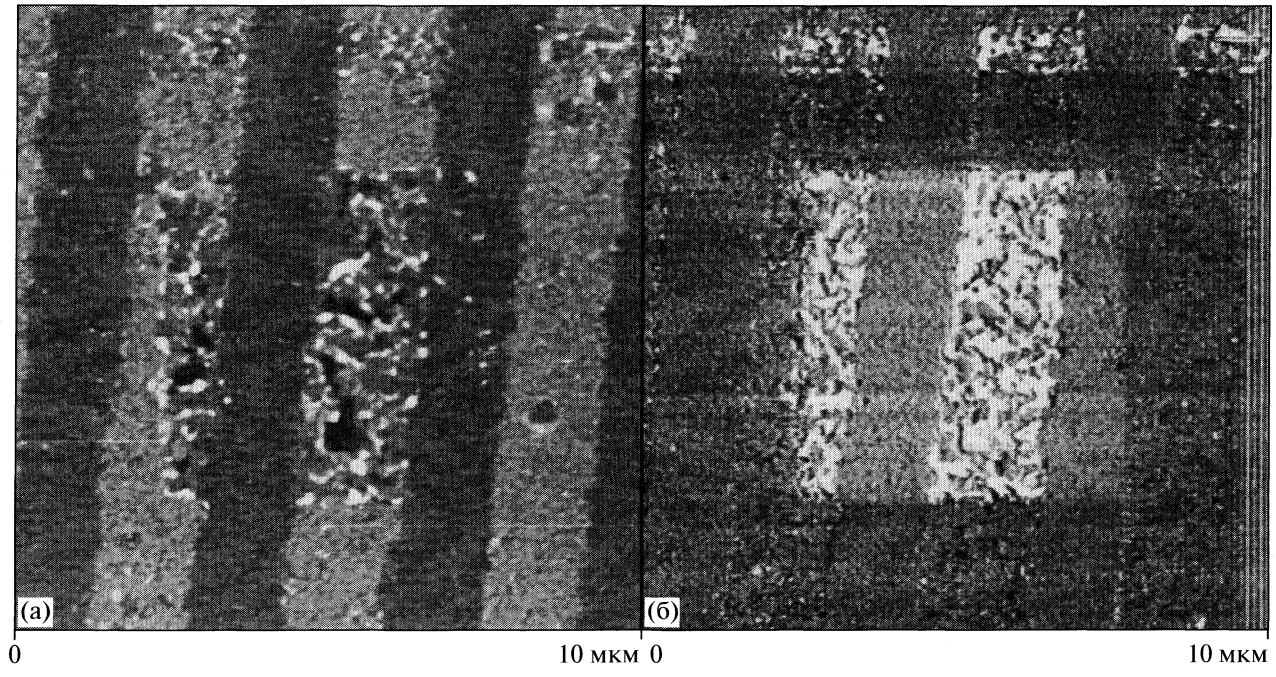


Рис. 3. АСМ-изображение топографии (а) и трения (б) участка поверхности после микроконтактной печати цитохрома *c* и последующей адсорбции цитохрома b_5.

ции цитохрома b_5 на пленке цитохрома *c*, осажденного на "подслой" цистеина, что обусловлено образованием активного слоя цитохрома *c*. С помощью метода АСМ на образцах пленок, локально модифицированных исследованными цитохромами, доказано, что взаимодействие между молекулами цитохромов *c* и b_5 более сильное, чем взаимодействие цитохрома *c* с модифицированной цистеином поверхностью золота, что может быть обусловлено образованием соответствующего белкового комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cheng J., Fortina P., Surrey S. et al.* // Molecular Diagnosis, 1996, V. 1. №. 3. P. 183.
2. *Xia Y., Whitesides G.M.* // Angew Chem Int. Ed. Engl., 1998. V. 37. № 5. P. 550.
3. *Chen Ch.S., Mrksich M., Huang S. et al.* // Biotechnol. Prog., 1998, V. 14. № 3. P. 356.
4. *Lee K., Pan F., Carroll G.T. et al.* // Langmuir. 2004. V. 20. №. 5. P. 1812.
5. *James C.D., Davis R.C., Kam L. et al.* // Ibid. 1998. V. 14. № 4. P. 741.
6. *Bernard A., Renault J.P., Michel B. et al.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 14. P. 1067.
7. *Singhvi R., Kumar A., Lopez G.P. et al.* // Science. 1994. V. 264. P. 696.
8. *Chen C.S., Mrksich M., Huang S. et al.* // Ibid. 1997. V. 276. P. 1425.
9. *Spatz L., Strittmatter P.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1971. V. 68. № 5. P. 1042.
10. *Durham B., Fairris J.L., McLean M. et al.* // J. Bioenerg. Biomembr. 1995. V. 27. № 3. P. 331.
11. *George S.K., Xu Y.H., Benson L.A. et al.* // BBA. 1991. V. 1066. P. 131.
12. *Hook F., Kasemo B.* // Analytical Chemistry. 2001. V. 73. № 24. P. 5796.
13. *Жавнерко Г.К., Парибок И.В., Агабеков В.Е.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 950.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1168–1173

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.182.642

ВЛИЯНИЕ КРИООБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ ЧАСТИЦ ГИДРОЗОЛЯ ЗОЛОТА

© 2010 г. Е. А. Кононова, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва
E-mail: imikhalenko@mail.ru, kononova_ea@list.ru

Поступила в редакцию 03.06.2009 г.

Установлено, что после низкотемпературных обработок (НТО) при 217–77 K гидрозоля Au с размером частиц 10–11 нм наблюдается сдвиг плазмонного спектра поглощения в длинноволновую область, который возрастает с понижением температуры и увеличением длительности НТО. Показано, что уменьшение эффективной концентрации электронов проводимости (N_e) после НТО сопровождается изменением коэффициента затухания плазморезонансных колебаний (γ) и объемной доли частиц Au (N_V). Температурные зависимости γ и N_V, как и для золя серебра, обусловлены туннельным механизмом образования криодефектов с участием двумерно подвижных положительно заряженных аква-комплексов $X^+(H_2O)_n$. Выявлена особенность золя Au – наличие максимума на зависимостях γ и N_V от длительности НТО и линейная корреляция $\gamma - N_e$.

Научный интерес к наноразмерным системам определяется уникальностью их физико-химических свойств. Использование наночастиц золота открывает широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов, препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и технике [1–5]. Состояние и активность наночастиц металлов чувствительны к низким и сверхнизким температурам. В процессе низкотемпературной соконденсации в условиях кинетического контроля возможно образование метастабильных пористых кристаллов, в которые могут включаться другие вещества определенного размера и формы [6]. Осуществление химических реакций в подобных системах открывает новые возможности для управления реакционной способностью.

Низкотемпературная обработка (НТО) стабильных гидрозолей металлов приводит к изменению размера и дефектности частиц [7, 8]. Так, в случае серебра установлено, что после НТО при 77 K уменьшается объемная доля Ag-частиц с максимумом поглощения $\lambda_{max} = 416$ нм и появляется поглощение при $\lambda_{max} \sim 550$ нм вследствие их агрегации [7]. Как показано в работах [8, 9], эффект криоагрегации Ag частиц при температурах 77–230 K связан с ростом числа поверхностных дефектов, что отражает увеличение коэффициента затухания колебаний электронной плазмы наночастиц. Температурные зависимости коэффициента объяснены с учетом вклада туннельного механизма при взаимодействии малоатомных подвижных аква-комплексов $X^{\pm}(H_2O)_n$ (n = 1–100, $X^{\pm} = H^+, OH^-, O^-$) с поверхностью серебряных частиц, существование которых при низких температурах показано в работах [10–12]. Представлялось целесообразным продолжить эти исследования с гидрозолем золота и определить влияние длительности и температуры криообработки на его спектральные характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрозоль золота с концентрацией 0.002 мас. % получали по используемой для синтеза гидрозоля серебра методике [7, 8], которая обеспечивает образование металлических дисперсий высокой стабильности. Реакцию восстановления золота проводили в водном 0.025 М растворе $HAuCl_4$ при pH 9.0 в присутствии танина (0.1% $C_{76}H_{52}O_{46}$) и буфера 0.05 М $Na_2B_4O_7$. Спектры золей регистрировали на спектрофотометре СФ-103 при 25°C до и после криообработок, точность определения оптической плотности $D \pm 0.002$.

Методика криообработки золя золота была аналогична условиям замораживания золя серебра [8]: температуры – 77, 138, 195 и 217 K (точность поддержания ±5K), длительность составляла от 30 до 240 секунд с последующим размораживанием за 1–3 мин до 298 K. Предварительно было установлено, что НТО не влияет на состояние танина, который несет функцию восстановителя и стабилизатора.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, LE912ABOMEGA, Карл Цейс, Германия), частицы исходного стабильного золя золота имели в основном сферическую форму с наиболее вероятным диаметром ~11 нм, (распределение частиц по размерам показано на рис. 1) и кристаллическую структуру, которая со-

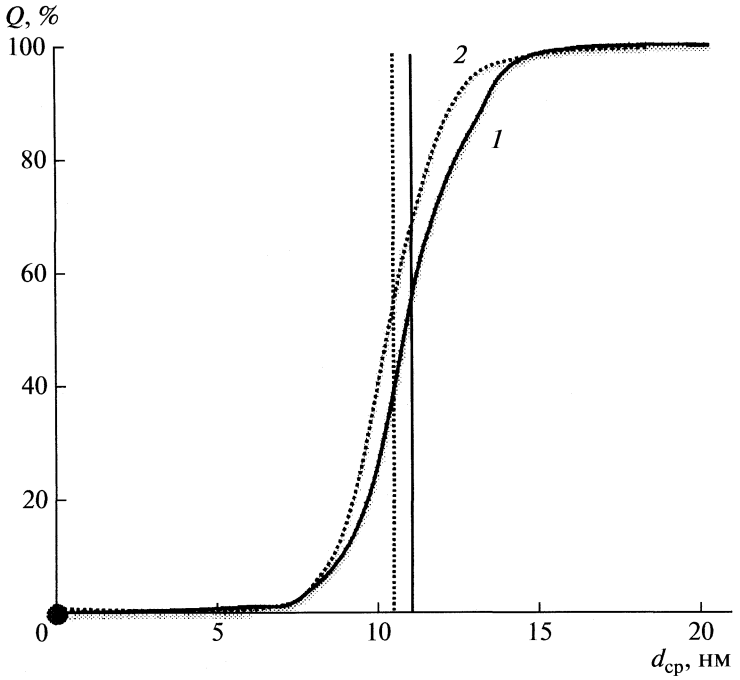


Рис. 1. Интегральные кривые распределения частиц золота по размерам до (*1*) и после криообработки при 77 K (*2*) по выборке 1500 частиц.

ответствует массивному золоту. Точечно-кольцевая микродифракция частиц Au совпадает со стандартом, значения постоянной ГЦК-решетки $a = 0.41$ нм (массивное Au имеет $a = 0.408$ нм [13]). После криообработки размер сферических частиц не изменяется, однако доля сферических изолированных частиц уменьшается (табл. 1) за счет увеличения в 3 раза числа эллипсоидальных частиц и появления сгруппированных частиц. Кроме того, часть сферических частиц приобретает огранку.

Анализ спектров поглощения золя золота, как и спектров серебра, проводили на основании теории Ми и теории плазморезонансного поглощения [14–16] по методике расчетов, предложенной в работе [17]. Эффективная концентрация электронов проводимости (N_e) обратно пропорциональна длине волны в максимуме поглощения λ_{max}

$$\lambda_{max}^2 = \frac{(2\pi c)^2 m_e(\varepsilon_0 + 2m_0^2)}{4\pi N_e e^2}, \qquad (1)$$

где ε_0 – не зависящая от λ диэлектрическая проницаемость Au, m_0 – показатель преломления дисперсионной среды, m_e – эффективная масса электрона, c – скорость света, e – заряд электрона. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ в длинноволновой области спектра может быть представлена линейной регрессией

$$\frac{l}{2.3D} = \frac{\theta_2}{\theta_1} + \frac{1}{\theta_1}\left(\frac{\lambda_{max}^2}{\lambda} - \lambda\right)^2. \qquad (2)$$

Величины θ_1 и θ_2 включают объемную долю металлических частиц N_V и коэффициент затухания плазменных колебаний γ, из которых рассчитываются эти параметры [17]. Параметр γ состоит из суммы коэффициентов рассеяния электронов проводимости на электронах γ_{ee}, фононах γ_{ef} и дефектах кристаллической решетки γ_{ed} металла

$$\gamma = \gamma_{ee} + \gamma_{ef} + \gamma_{ed} = \tilde{\gamma}_0 + n_d \sigma_s v_F. \qquad (3)$$

В выражении (3) $\tilde{\gamma}_0 = \gamma_{ee} + \gamma_{ef}$ – константа при заданной температуре, а рассеяние электронов на дефектах прямопропорционально числу дефектов n_d в приповерхностном слое металлической частицы, сечению рассеяния электронов на де-

Таблица 1. Влияние криообработки золя золота (0.002 мас. %) при 77 K (экспозиция, 30 с) на содержание частиц Au

Золь Au	$D_{н.в.} \pm 0.5$, нм	1	2	3	4
До	10.8	96	4	–	–
После НТО	10.4	84	12	3.8	0.2

Обозначения: 1 – сферические, изолированные, 2 – эллипсоидальные частицы, 3 и 4 – ансамбли из двух и трех сферических частиц соответственно.

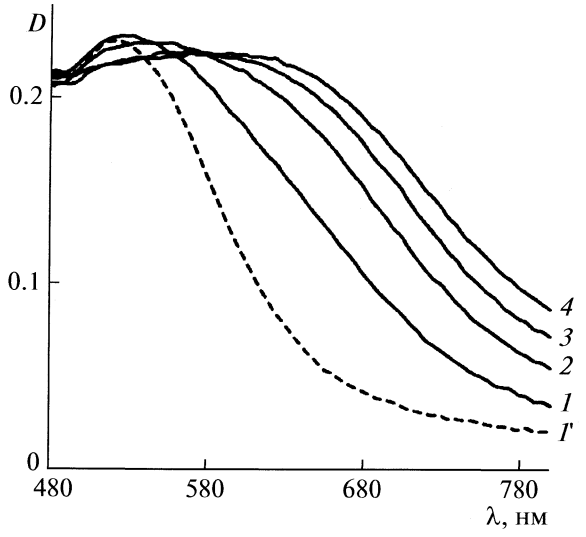


Рис. 2. Спектры поглощения гидрозоля золота до (*1'*) и после криообработок при 77 K в течение 30 (*1*), 60 (*2*), 90 (*3*) и 120 с (*4*).

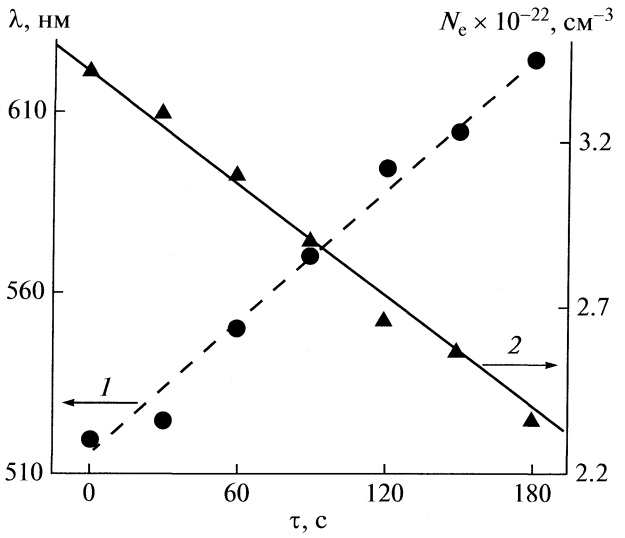


Рис. 3. Зависимости длины волны максимума спектра (*1*) и концентрации электронов проводимости (*2*) от длительности криообработки при 77 K.

фекте σ_s и скорости электронов на уровне Ферми v_F

$$\gamma_{ed} = n_d \sigma_s v_F. \quad (4)$$

Таким образом, изменение γ при постоянной температуре обусловлено изменением дефектности поверхности наночастиц $n_d\sigma_s$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 в качестве примера показаны спектры поглощения гидрозоля золота до и после криообработок при 77 K с различной длительностью (τ). Видно, что оптическая плотность в максимуме поглощение D_m изменяется мало, а положение максимума смещается в длинноволновую область. С увеличением длительности НТО значение λ_{max} линейно возрастает, а N_e линейно уменьшается (рис. 3). Антибатность λ_{max} и N_e следует из формулы (1): в координатах λ^2_{max} от $1/N_e$ получается прямая линия с $R = 0.996$. Наибольшее смещение максимума $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max} - \lambda^0_{max}$ (где λ_{max} – после НТО, исходное значение λ^0_{max} = = 520 нм) составляет 105 нм, а относительное уменьшение N_e не превышает 35%. Аналогичный "красный" сдвиг плазмонного спектра и, следовательно, уменьшение N_e с увеличением длительности криообработки золя Au наблюдается и для других температур.

Сдвиг максимума поглощения (уменьшение эффективной концентрации электронов проводимости N_e) можно объяснить с учетом данных ПЭМ появлением "вытянутых" и деформированных частиц, а также агрегатов, что сопровождаются изменением дефектности их поверхности вследствие локализации электронов в приповерхностном слое частиц. Этот результат согласуется с данными работ [18, 19], в которых показано, что с изменением формы частиц от сферической к треугольной или эллипсоидальной, а также при образовании наностержней и цепочек максимум спектра смещается в длинноволновую область. С понижением температуры НТО таких частиц образуется больше, а наклон прямых N_e–τ (скорость

Таблица 2. Влияние температуры криообработки (τ = 60 с) гидрозоля Au на длину волны и оптическую плотность в максимуме поглощения и параметры N_V, N_e и γ

Параметр	298 K	217 K	195 K	138 K	77 K
λ_{max}, нм	520	525	535	555	560
D_m	0.220	0.228	0.204	0.210	0.230
$N_e \times 10^{-22}$, см$^{-3}$	3.42	3.42	3.29	3.11	3.06
$N_V \times 10^7$	5.64	7.36	10.2	10.5	12.2
$\gamma \times 10^{-15}$, с$^{-1}$	1.15	1.48	2.27	2.103	2.27

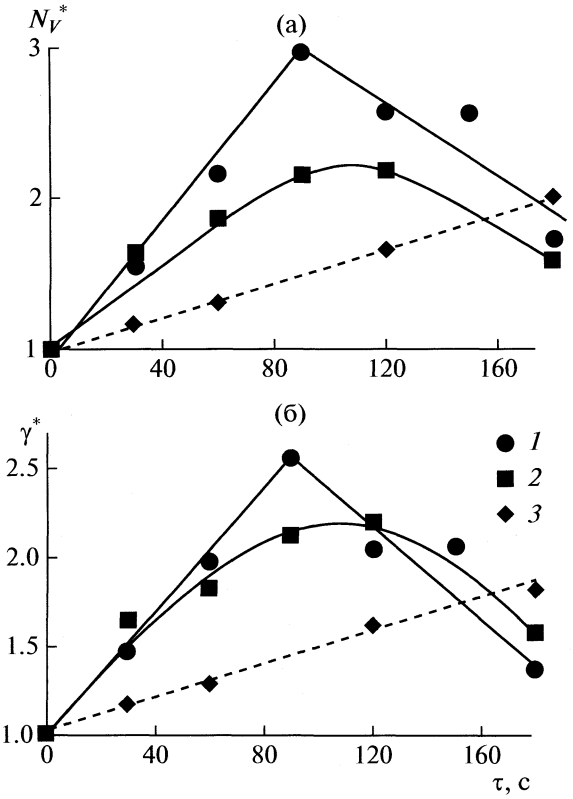


Рис. 4. Зависимости относительного изменения объемной доли частиц золота N_V (а) и коэффициента затухания плазморезонансных колебаний γ (б) от длительности криообработки при различных температурах: *1* – 77, *2* – 142, *3* – 217 K.

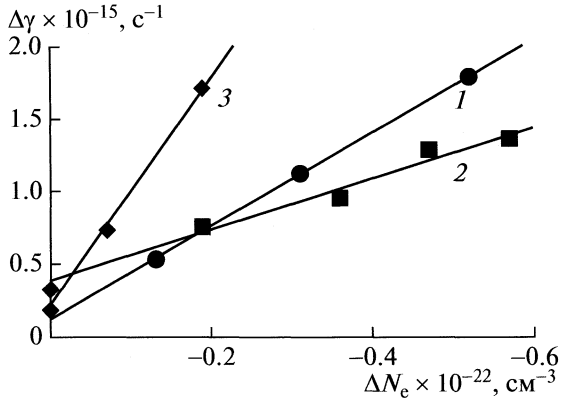


Рис. 5. Корреляция γ и N_e при 77 (*1*), 142 (*2*) и 217 K (*3*).

изменения электронной плотности $\Delta N_e/\Delta\tau$) – увеличивается.

Из данных табл. 2 видно, что с понижением температуры "замораживания" золя $\Delta\lambda_{max}$ увеличивается, N_e уменьшается, а оптическая плотность в максимуме D_m остается практически постоянной. Существенное влияние НТО оказывает на объемную долю частиц N_V (степень дисперсности) и коэффициент γ (степень дефектности).

Криообработка приводит к двухкратному росту γ и N_V. Рост γ указывает на увеличение дефектности поверхности золотых частиц, а рост N_V связан с увеличением эффективного объема, приходящегося на одну частицу в малых ансамблях (флоккулах). Спектральные изменения после криообработки коллоидного золота отличаются от изменений коллоидного серебра с максимумом поглощения плазмонного спектра $\lambda_{max} \sim 410$ нм, для которого увеличение дефектности наночастиц приводило к уменьшению N_V вследствие агрегации частиц [7, 8].

На рис. 4 показаны зависимости относительных величин параметров $N_V^* = (N_V - N_V^0)/N_V^0$ и $\gamma^* = (\gamma - \gamma_0)/\gamma_0$ от длительности криообработки. Значения параметров до обработки составляют $N_V^0 = 5.64 \times 10^{-7}$ и $\gamma_0 = 1.15 \times 10^{15}$ c^{-1}. Полученные в одинаковых условиях результаты криокинетики гидрозолей Au и Ag [7, 8] отличаются: у Ag зависимости N_V^*–τ и γ*–τ имеют индукционный период и антибатный ход – значения γ возрастают, а N_V уменьшаются. Особенностью зависимостей N_V^*–τ и γ*–τ в случае Au является наличие максимума (исключение для температуры криообработки 217 K) и их однонаправленный характер. Наличие максимума N_V^* и γ* можно объяснить тем, что при экспозициях меньше 90 с криообработка дает "эффект укрупнения" частиц за счет объединения сферических частиц в малые ансамбли, чему способствует рост дефектности поверхности частиц. При длительных экспозициях (τ > 90 с), из ансамблей-флокул (групп частиц, разделенных прослойкой) формируются агрегаты контактирующих друг с другом частиц. Контакты образуются на наиболее дефектных участках поверхности, в результате общая дефектность частиц в этом случае уменьшается.

Рисунок 5 демонстрирует наличие линейной корреляции между изменениями поверхностной дефектности $\Delta\gamma = \gamma - \gamma^0$ и эффективной концентрации электронов проводимости частиц золота $\Delta N_e = N_e - N_e^0$, которая вытекает из формулы [20]

$$\Delta\gamma = v_F(\sigma - \sigma^0)(N_e - N_e^0), \qquad (5)$$

где γ^0, σ^0 и N_e^0 значения параметров до НТО, γ, σ и N_e после НТО. Поскольку, $\Delta\gamma > 0$, а $\Delta N_e = N_e - N_e^0 < 0$, то $\sigma^0 - \sigma^0 < 0$, что означает уменьшение суммарного сечения рассеяния поверхностных дефектов после НТО, по-видимому, вследствие изменения состава в аквакомплексах, взаимодействующих с частицами золота. При уменьшении температуры

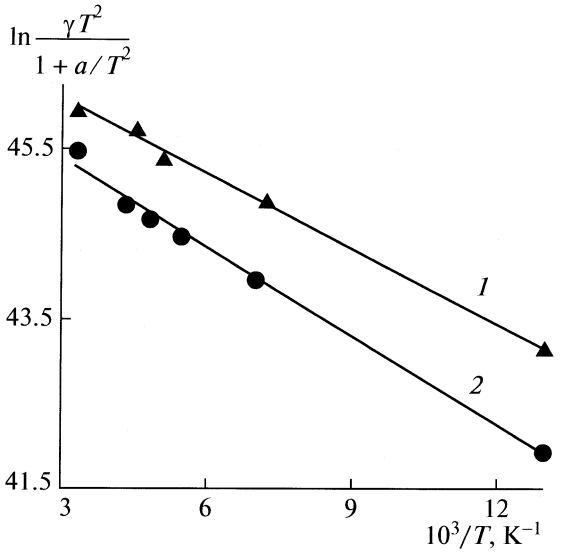


Рис. 6. Температурные зависимости γ в линейных координатах уравнения (6) для золота (*1*) и серебра (*2*).

НТО наклон прямых $\Delta\gamma-\Delta N_e$ уменьшается, т.е. сечение рассеяния электронов (σ) на заряженных дефектах возрастает, что можно объяснить увеличением количества молекул воды в аквакомплексах $X^+(H_2O)_n$ (рост *n*). Из температурного ряда зависимостей рис. 5 выпадает температура 77 K.

Рассмотрим влияние температуры НТО гидрозоля на дефектность поверхности частиц золота. Как и в случае гидрозоля серебра, зависимости $\gamma-T$, $\ln\gamma-T^{-1}$ не были линейными (выпадала температура 77 K). В работе [8] при анализе дефектообразования был рассмотрен эффект туннелирования – зависимости роста числа дефектов (параметра γ и скорости дефектообразования W_γ) от температуры криообработки. Эта зависимость хорошо описывались уравнением

$$W_\gamma \approx \gamma = \left(1+\frac{a}{T^2}\right)\frac{C}{T^2}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \qquad (6)$$

в котором учтена температурная зависимость предэкспоненциального множителя, обусловленная туннельным механизмом образования дефектов [21].

В случае золя золота температурные зависимости γ также хорошо описываются уравнением (6). Как видно из рис. 6, аррениуссовские зависимости независимо от длительности криообработки спрямляются в линейных координатах уравнения (6) с регрессионным коэффициентом 0.996–0.997. Те же результаты получены и для температурных зависимостей N_V. Соотношение предэкспоненциальных множителей $A = (1+a/T^2)C/T^2$, рассчитанных по отрезкам, отсекаемым по оси ординат, составляет $A_{Au}/A_{Ag} = 1.8$ и близко к отношению концентраций золота и серебра в золях Au/Ag = 2.

Экспериментальные значения энергия активации образования "криодефектов" для серебра и золота близки и составляют ~10 кДж/моль, что свидетельствует об одинаковом механизме дефектообразования и криоагрегации частиц.

Концентрация комплексов на поверхности, обладающих двумерной подвижностью, их координация с поверхностными атомами Au и Ag зависит от температуры НТО. Кластеры $X^+(H_2O)_n$ инициируют образование дефектов и последующую флокуляцию (агломерацию) частиц. С учетом отрицательного значения ΔN_e такими комплексами являются $X^+(H_2O)_n$, которые вытесняют с поверхности группы OH^- и более прочно удерживаются на ней.

Таким образом, изучение кинетики криообработки гидрозоля Au показало уменьшение эффективной концентрации свободных электронов и увеличение дефектности частиц, из которых в зависимости от длительности образуются малые ансамбли (флокулы) или агрегаты. После низкотемпературных обработок в интервале 77–217 K с различной длительностью размер сферических частиц золота не изменяется, но происходит "криоагрегация" частиц. При малых экспозициях образуется флокулированное золото, а при высоких – агрегированное золото. Низкая энергия активации криоагрегации частиц обусловлена туннельным механизмом образования "криодефектов" из положительно заряженных поверхностных комплексов $X^+(H_2O)_n$–Au (или Ag), например $H^+(H_2O)_n$ и $Au^{+\delta}(H_2O)_n$ ($n = 1-100$), сечение рассеяния электронов на этих дефектах увеличивается с понижением температуры криообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Repp J., Meyer G., Olsson F.E., Persson M.* // Sci. 2004. V. 305 P. 493.
2. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* // Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С. 672.
3. *Yamamoto Y., Miura T., Teranishi T. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 116801.
4. *Ершов Б.Г.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 45. № 3.С. 20.
5. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.*//Росс. нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 121.
6. *Сергеев Г.Б.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 5. С. 312.
7. *Азиз И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.*// Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 2. С. 280.
8. *Кононова Е.А., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 774
9. *Mikhalenko I.I., Kononova E.A., Yagodovskii V.D.* // III Intern. Conf. on Colloidal Chem, and Physicochemical Mechanics, Moscow 23–28 June. 2008. P. 21.

10. *Зацепина Г.Н.* // Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во. МГУ. 1978. С. 82.
11. *Уэллс А.* // Структурная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1987. С. 383.
12. *Schindler T., Berg Ch., Schatteberg G.N., Bondybey V.E.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 33. P. 2434; 1996. V. 104, № 11. P. 3998.
13. *Эмсли Дж.* //Элементы/Пер. с англ. М.: Мир, 1993. С. 66.
14. *Шифрин К.С.* //Рассеяние света в мутной среде. М.; Л.: ГИТТЛ, 1951, 288 с.
15. *Соколов А.В.* //Оптические свойства металлов. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1961. С. 464.
16. *Петров Ю.И.* // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 27. № 4. С. 220.
17. *Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295.
18. *Mock J.J., Barbic M., Smith D.R. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 15. P. 6755.
19. *Link S., El-Sayed M.A.* // J. Phys. Chem. B 1999. V. 103. P. 4212.
20. *Степанов В.М.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 2. С. 494.
21. *Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И.* // Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. С. 342.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1174–1180

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.653.1:621.793

ОБ ОРГАНИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ АНОДНЫХ СЛОЕВ НА АЛЮМИНИИ

© 2010 г. И. В. Лукиянчук, В. С. Руднев, П. М. Недозоров

Российская академия наук, Институт химии, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 04.05.2009 г.

Изучен элементный состав характерных образований на поверхности анодных пленок, содержащих соединения переходных металлов (Ni, Cu, Co, Mn, W) и сформированных на сплаве алюминия в водных электролитах в условиях действия электрических искровых и дуговых разрядов (плазменно-электролитическое или плазменно-электрохимическое оксидирование). Установлено, что основные образования, имеющиеся на поверхности, – это оплавленные структуры, поры, прикрытые сверху "крышками" каверны, дисперсные частички (микрогранулы); переходные металлы электролита концентрируются преимущественно в кавернах, порах и микрогранулах. Показано, что состав микрогранул отличен от состава каверн, пор и оплавленных образований; основными элементами, образующими микрогранулы, являются никель и углерод. Установлен различный характер встраивания кобальта и марганца в состав поверхностных образований: кобальт замещает никель в составе микрогранул, марганец встраивается в состав оплавленных образований поверхности, замещая алюминий.

В последние годы внимание исследователей привлекают многокомпонентные неорганические покрытия сложного состава, преимущественно оксидные, формируемые в электролитах на вентильных металлах и сплавах плазменно-электрохимическим или плазменно-электролитическим (ПЭО) методом [1–7]. Интерес к методу связан с возможностью получения действием электрических разрядов в электролитах комнатной температуры керамико-подобных оксидных слоев различного строения и состава, а интерес к формируемым поверхностным структурам вызван расширяющимся кругом областей и перспектив их применения. Среди них покрытия, содержащие соединения со структурой перовскита, перспективные, например, для применения в гидроакустике [5], слои с гидроксиапатитом на титане как биосовместимые имплантанты [6], каталитически активные композиции металл/пленка с оксидами переходных металлов [3], защитно-декоративные пленки с оксидами циркония, кремния [1, 2, 8], алмазоподобные структуры или слои с нанонитями на поверхности, формируемые при катодной поляризации в органических электролитах [9, 10].

Как известно, свойства материалов зависят не только от их химического состава, но и от строения. Ранее уже отмечали неоднородное распределение элементов по поверхности пленок сложного химичечского состава, формируемых методом ПЭО. Например, в электролитах на основе гексаметафосфата натрия и солей переходных металлов формируются пленки, для которых характерно чередование областей, обогащенных компонентами электролита и обедненными элементами подложки, и наоборот [11]. В силикатных электролитах-суспензиях с наночастицами ZrO_2 на магнии получены слои, на поверхности которых чередуются области, обогащенные MgO, с участками, содержащими преимущественно $SiO_2 + ZrO_2$ [1].

Ранее были изучены Ni-, Cu-содержащие ПЭО-покрытия на алюминии, перспективные для применения в катализе [12, 13]. Основными составляющими поверхности таких покрытий наряду с порами, оплавленными образованиями вокруг пор (поднятия, впадины, "долины") являются дисперсные частички (микрогранулы) на поверхности. Наряду с оксидами никеля и меди хорошими каталитическими свойствами в реакциях окисления–восстановления обладают оксиды кобальта и марганца [14], причем каталитическая активность будет определяться и строением поверхности катализатора.

Цель настоящей работы – изучить влияние замены никеля кобальтом и марганцем в электролите и, следовательно, в формируемых плазменно-электрохимических покрытиях, на состав характерных поверхностных образований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения покрытий использовали плоские образцы сплава алюминия АМг5 размерами

$2.2 \times 2.2 \times 0.1$ см. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $H_3PO_4 : H_2SO_4 : HNO_3 = 4 : 2 : 1$ (по объему) при 110–120°C. Полированные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при 70°C на воздухе.

Для приготовления электролитов использовали реактивы: $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, марки "х.ч.", $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ марки "ч.д.а.", $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ марки "ч." и дистиллированную воду. Базовый электролит содержал 0.066 M Na_3PO_4 + 0.034 M $Na_2B_4O_7$ + 0.006 M Na_2WO_4 + + 0.08 M $Ni(CH_3COO)_2$ + 0.025 M $Cu(CH_3COO)_2$ (PBWNiCu [12]). В этом электролите ацетат никеля полностью (на 100%) или частично (10 и 50 мол. %) заменяли ацетатами кобальта или марганца. Соответствующие электролиты в тексте обозначены как PBWCoCu, PBWMnCu, PBWNiCu-10% Co, PBWNiCu-10%Mn, PBWNi-50% Co, PBWNiCu-50% Mn. Концентрация ацетата никеля в Co- или Mn-содержащих электролитах составляла 0.072 и 0.04 моль/л. Все электролиты готовили сливанием водных растворов: к бесцветному фосфатно-боратно-вольфраматному раствору приливали окрашенный раствор, содержащий соли переходных металлов в заданном соотношении. В результате выпадал осадок нерастворимых соединений переходных металлов, в том числе и гидроксидов, что важно для получения многофазных оксидных структур на поверхности обрабатываемых металлов в ходе ПЭО [15].

Анодные пленки формировали в течение 10 мин при эффективной плотности тока $i = 0.1$ А/см^2 в PBWNiCu, PBWNiCu-10%Mn и всех кобальтсодержащих электролитах и в течение 5 мин при $i = 0.2$ А/см^2 в PBWNiCu-50%Mn и PBWMnCu-электролитах. Источник тока – управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н, работающий в однополярном режиме.

Данные об элементном составе и морфологии поверхности получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Выполняли анализ элементного состава поверхности в "локальных" точках (диаметр зондирующего луча 1.5 мкм, глубина проникновения луча вглубь поверхности – 1.5–2 мкм). Предварительно на покрытия напыляли золото для предотвращения зарядки поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены типичные ЭСМ-изображения поверхности покрытий, формируемых в электролитах на основе PBWNiCu. Среди поверхностных образований можно выделить окруженные валиками поры, "холмы" или возвышенности и микрогранулы. При сравнении амплитудного и фазового представлений обращает на себя внимание тот факт, что образования размером до 10 мкм, которые выглядят черными, геометрически неправильными (в большинстве случаев) на фазовых снимках, почти не видны на амплитудных, т.е. это некие полости (каверны), прикрытые сверху "тонкой крышкой".

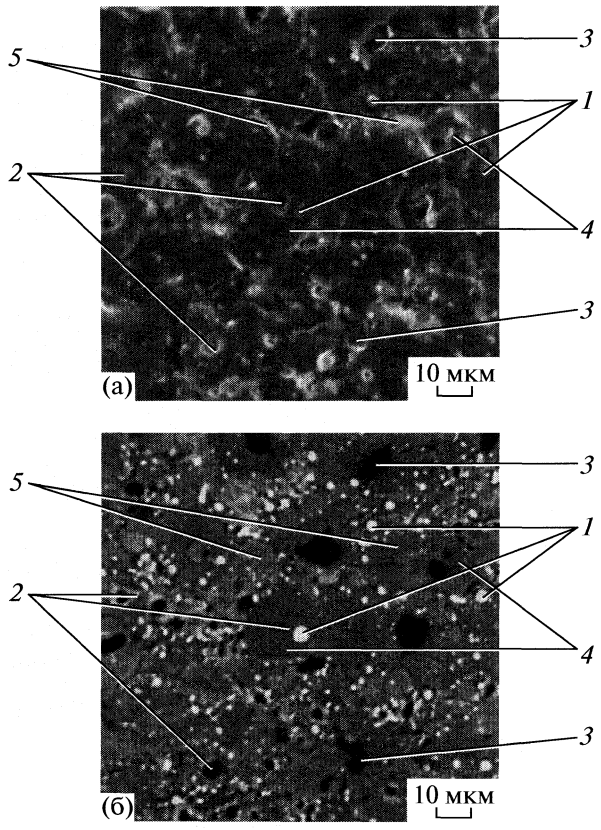


Рис. 1. ЭСМ-изображения (а – амплитудное, б – фазовое представление) поверхности покрытий, сформированных в PBWNiCu-10% Mn-электролите; *1* – микрогранулы, *2* – поры, *3* – каверны, *4* – валики вокруг пор, *5* – поднятия между оплавленными образованиями.

О том, что это именно полости, а не участки конденсированной фазы, свидетельствуют результаты элементного определения при направлении зондирующего луча внутрь черного участка. Средняя определяемая суммарная концентрация элементов в таких образованиях составляет ~19–24 мас %. Аналогичную величину получили и для пор, т.е. образований, видимых на амплитудных снимках как поры, но по своей природе, по-видимому, близким к кавернам (табл. 1). Общее низкое содержание элементов в кавернах связано с тем, что зондирующий луч, отражаясь от стенок, дна каверн и пор, крышек, заметно рассеивается. Все это искажает полезный сигнал, делает измерения неопределенными. Тем не менее, уже из этих данных можно заключить, что

Таблица 1. Элементный состав пор и каверн, мас. %

Элемент	PBWNiCu	δ(Co), %			δ(Mn), %		
		10	50	100	10	50	100
C	–	0.6	0.2	0.3	0.4	0.4	0.9
O	3.4	2.0	1.1	2.4	2.4	1.1	1.1
Na	–	–	–	–	–	–	
Mg	0.2	–	–	–	0.1	–	
Al	4.3	1.2	1.0	3.7	3.0	1.1	0.4
P	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
W	2.3	3.0	3.5	3.6	1.4	2.9	2.9
Co	–	1.6	8.7	9.2		–	
Mn	–	–	–	–	1.2	8.0	11.6
Ni	9.4	10.9	6.2	–	5.5	6.2	–
Cu	2.7	3.2	2.6	1.1	0.9	2.7	2.3
Σ	22.5	21.7	23.5	20.4	15.0	22.5	19.3

поверхность пор и каверн обогащена элементами электролита. Содержание алюминия, металла основы, по данным табл. 1, составляет от ~1 до 19% от общего содержания элементов. Таким образом, на стенках и дне пор содержание никеля, марганца и кобальта заметно повышено.

С учетом незначительного количества определяемого кислорода вполне вероятно нахождение элементов электролита на стенках, дне, крышках пор и каверн в восстановленном состоянии. Восстановление может быть результатом взаимодействия оксидов переходных элементов, например, с водородом, выделяющимся на аноде при термолизе воды под действием электрических разрядов [16]. Отметим, что присутствие Cu^{+} наряду с Cu^{2+} в изучаемых покрытиях ранее было подтверждено методом рентгеноэлектронной спектроскопии [12]. Отметим также, что ранее концентрирование никеля в устье пор для катализаторов $NiO/Al_2O_3/Al$, полученных методом ПЭО в никельсодержащих электролитах, отмечали также авторы [3]. По их данным, концентрация никеля уменьшалась от 7 мас.% в устье пор до 2 мас. % в первых 3 мкм толщины слоя, затем оставалась постоянной вдоль длины поры и падала до нуля на дне слоя.

Наличие объемных каверн, в том числе прикрытых "крышками", похоже весьма распространенное явление для покрытий сложного состава, формируемых методом ПЭО. При этом каверны могут располагаться как в приповерхностной части покрытий, так и во внутренней части слоя. Так, каверны обоих типов наблюдали при получении методом ПЭО покрытий на алюминии и магнии в электролитах-суспензиях с наночастицами ZrO_2 [1, 17, 18]. На стенках каверн концентрировались введенные в электролит частички ZrO_2. Аналогично внутренние каверны наблюдаются на срезах покрытий, синтезированных в электролите 0.13 M $Ca(H_2PO_4)_2$ + 1% Se [19].

Механизм образования объемных каверн на сегодняшний день не ясен. Возможно, это следы относительно мощных дуговых электрических разрядов, по каким-то причинам реализованных именно в данных местах. Тогда не совсем ясны механизм их закрытия "крышками", наличие каверн в сердцевине покрытий, неправильная их геометрическая форма. Возможно, это – полости, наполненные газом, например, кислородом или продуктами термолиза и электролиза паров электролита, нарастающее давление которых, в том числе вследствие окисления границ каверн в итоге прорывает "крышку", создает в ней отверстие. Такой механизм образования вулканоподобных структур с внутренней полостью и сквозным каналом-порой обсуждали авторы [20]. Наличие на поверхности объемных каверн, закрытых крышками, дает основание предполагать, что при их вскрытии механическим воздействием каталитическая активность подобных систем может возрасти вследствие общего роста активной поверхности.

Таблица 2. Элементный состав (ат. %) микрогранул (в числителе) и оплавленных образований поверхности (в знаменателе) в зависимости от степени замещения никеля кобальтом δ(Co) или марганцем δ(Mn) в электролите PBWNiCu

Элемент	PBWNiCu	δ(Co), %			δ(Mn), %		
		10	50	100	10	50	100
C	31.6 / 7.8	26.9 / 12.2	28.8 / 13.4	33.7 / 14.2	22.7 / 13.6	27.9 / 16.1	11.5 / 9.9
O	34.1 / 61.6	36.5 / 56.9	35.1 / 52.1	37.2 / 52.1	34.9 / 52.8	37.6 / 49.8	63.7 / 59.4
Na	0.8 / 0	1.2 / 0.6	1.8 / 0	–	0 / 0.1	–	–
Mg	0 / 1.3	0.2 / 0.9	0.2 / 1.2	0.6 / 1.1	0.1 / 1.4	0.4 / 1.3	0.9 / 1.0
Al	2.4 / 26.4	4.4 / 19.0	4.4 / 26.7	18.5 / 29.4	3.1 / 29.1	5.4 / 25.6	16.7 / 17.6
P	2.2 / 0.4	2.9 / 1.7	3.9 / 0.9	0.6 / 0	2.7 / 0.2	3.7 / 0.5	1.2 / 2.4
W	0.2 / 0.2	0.3 / 0.4	0.4 / 0.4	0.3 / 0.2	0.3 / 0.2	0.3 / 0.4	0.2 / 0.4
Co	–	1.6 / 0.9	9.6 / 3.3	8.1 / 2.9	–	–	–
Mn	–	–	–	–	0.3 / 0.7	1.8 / 4.1	5.4 / 8.6
Ni	24.5 / 2.1	22.3 / 6.6	12.2 / 1.7	–	30.8 / 1.8	17.3 / 1.9	–
Cu	4.2 / 0.2	3.7 / 0.8	3.6 / 0.3	1 / 0.1	5.1 / 0.1	5.6 / 0.3	0.4 / 0.7
Ni + Cu + Co(Mn)	28.7 / 2.3	27.6 / 8.3	25.4 / 5.3	9.1 / 3.0	36.2 / 2.6	24.7 / 6.3	5.8 / 9.3

Элементный состав оплавленных образований поверхности покрытий, сформированных в PBWNiCu-электролите, таких как валики вокруг пор, поднятия и долины, практически одинаков и в среднем составляет, ат. %: 7.8 C, 61.6 O, 1.4 Mg, 26.4 Al, 0.4 P, 2.1 Ni, 0.2 Cu, 0.1 W. Судя по составу, поверхность представляет собой оксид алюминия или AlO(OH) с небольшим содержанием элементов электролита, кроме того, присутствует достаточно большое количество углерода. Элементы электролита для покрытий, сформированных в электролите PBWNiCu, концентрируются преимущественно в микрогранулах. Состав микрогранул, ат. %: 31.6 C, 34.1 O, 0.8 Na, 2.4 Al, 2.2 P, 24.5 Ni, 4.2 Cu, 0.2 W, довольно близок к определенному для таких систем ранее [13]. В гранулах сконцентрированы элементы электролита (Ni, Cu, P) и углерод, мало алюминия, нет магния.

Частичная замена в электролите ацетата никеля ацетатом кобальта мало влияет на вид морфологических образований. В составе пор и каверн кобальтсодержащих покрытий (табл. 1) по-прежнему преобладают переходные металлы, входящие в состав электролита – Ni и/или Co, Cu, W. В составе микрогранул происходит замещение никеля кобальтом, причем суммарная концентрация никеля, кобальта и меди практически постоянна (табл. 2). Концентрация углерода в микро-

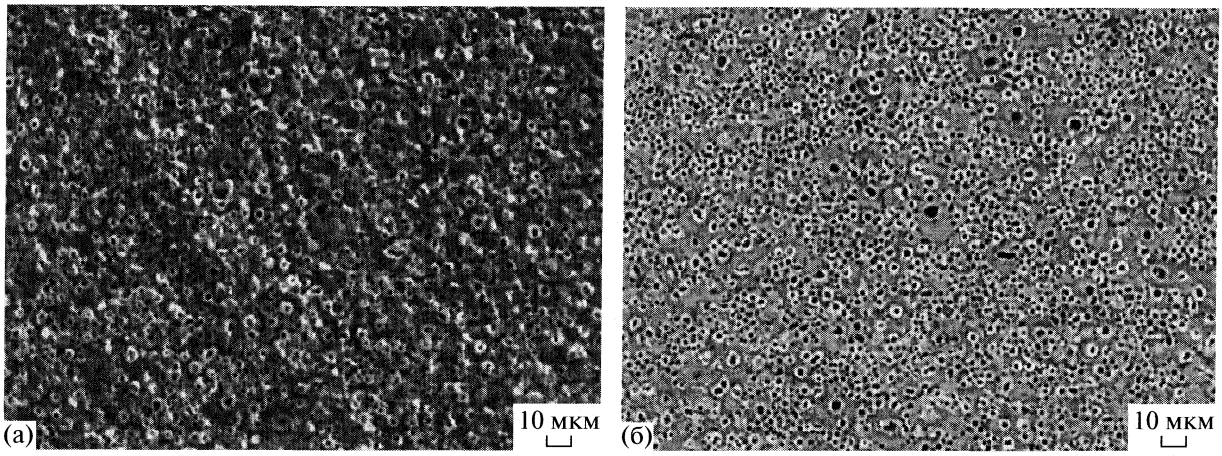


Рис. 2. ЭСМ-изображения (а – амплитудное, б – фазовое представление) поверхности покрытий, сформированных в PBWCoCu-электролите.

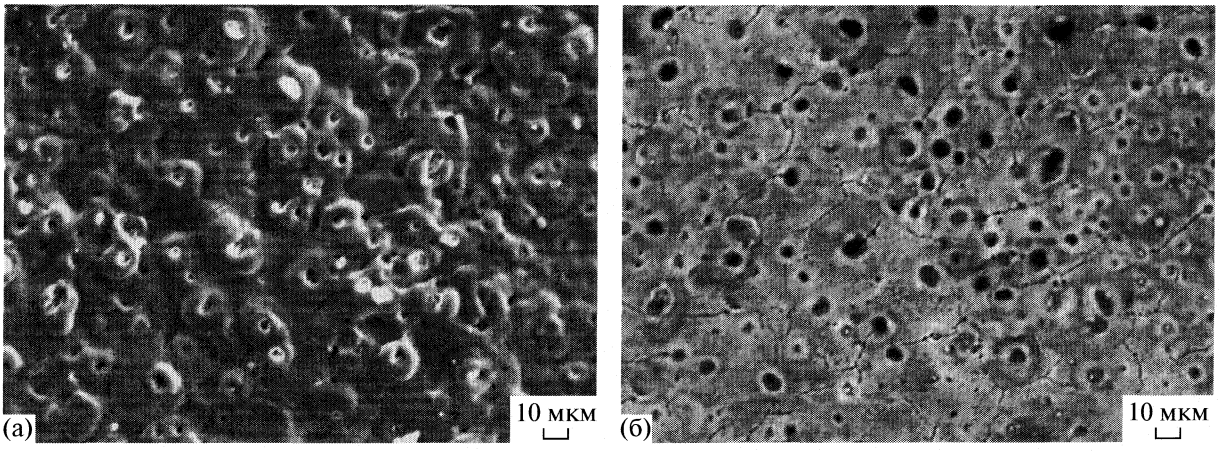


Рис. 3. ЭСМ-изображения (а – амплитудное, б – фазовое представление) поверхности покрытий, сформированных в PBWMnCu-электролите.

гранулах остается высокой. В составе оплавленных поверхностных образований (валиках вокруг пор, поднятиях и долинах) кобальт также замещает никель по мере увеличения концентрации кобальта и уменьшения содержания никеля в электролите, однако его количество остается невысоким. При полной замене никеля кобальтом резко уменьшается число микрогранул на поверхности, более выраженной становится структура открытых пор, уменьшается число каверн (закрытых пор). В составе микрогранул уменьшается концентрация переходных металлов (кобальта и меди), однако количество углерода в них остается высоким (рис. 2, табл. 2).

При частичной замене в электролите никеля марганцем морфология поверхности остается такой же, как и для покрытий, сформированных в PBWNiCu-электролите. В порах и кавернах наряду с никелем, медью и вольфрамом концентрируется марганец (табл. 1). В составе оплавленных поверхностных образований при постоянной концентрации никеля увеличивается концентрация марганца, одновременно, примерно на ту же величину уменьшается концентрация алюминия (табл. 2), т.е. в оплавленных поверхностных образованиях марганец замещает не никель, а алюминий. В микрогранулах концентрация марганца ниже, чем на поверхности, в них сосредоточены соединения никеля и меди. При полной замене никеля марганцем на поверхности резко сокращается число микрогранул, уменьшаются в них концентрации углерода и переходных металлов, увеличивается содержание алюминия (табл. 2). Меняется строение поверхности – увеличивается число закрытых пленками пор – каверн (рис. 3).

Таким образом, покрытия, сформированные методом ПЭО в электролитах на основе PBWNiCu с частичной заменой никеля кобальтом или марганцем, имеют сходную морфологию поверхности. На границе раздела между оплавленными образовани-

ями, окружающими поры, концентрируются дисперсные частицы – микрогранулы. В порах, кавернах и микрогранулах концентрируются соединения переходных металлов никеля, меди, кобальта, марганца, вольфрама.

Дисперсные частицы (микрогранулы), имеющиеся на поверхности ПЭО-покрытий, в случае истинных растворов могут образовываться под действием электрических разрядов в приэлектродной области [21] и осаждаться из объема электролита для электролитов-суспензий [2, 17]. В нашем случае возможна реализация обоих механизмов – в электролите уже имеются дисперсные частички – осадок нерастворимых солей и гидроксидов переходных металлов. В то же время нельзя исключать возможность образования осевших дисперсных частиц при совместной кристаллизации окисленного алюминия, попавшего в электролит при пробойных явлениях, и элементов электролита. Под действием электрофоретических сил дисперсные частицы концентрируются в дефектных местах поверхности и участвуют в образовании мультикомпонентного и мультифазного покрытия. Частицы дисперсной фазы могут образовывать микрогранулы на поверхности, а также могут запечатываться в кавернах [17]. По данным [2] частицы дисперсной фазы могут включаться в состав формируемого покрытия либо в неизменном виде, либо в виде соединений с другими элементами, входящими в электролит, а также встраиваться в решетку оксида алюминия.

Поскольку при полной замене в электролите никеля марганцем или кобальтом микрогранулы на поверхности ПЭО-покрытий практически исчезают, то можно сделать вывод, что основными элементами, образующими микрогранулы, являются никель и углерод. Наличие алифатического углерода на поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в PBWNiCu-электролите, было подтверждено данными рентгеноэлектронной спектроскопии в [12].

Известно, что никель катализирует образование углеродных нановолокон из углеводородов в области температур 400–600°C [22]. В исходном растворе электролита углеводороды отсутствуют. Однако, учитывая высокое анодное напряжение, разогрев и подкисление электролита в прианодном пространстве, нельзя исключить возможности образования углеводородов при анодном окислении ацетат-ионов, например, по реакции Кольбе:

$$2CH_3COO^- - 2e \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2.$$

Наряду с водородом, образующимся при термолизе воды, углеводороды могут участвовать в восстановлении никеля из его оксида. Выделяющийся углекислый газ в слабощелочной среде водного электролита может образовать карбонат-ионы, а на поверхности анода – карбонаты. Кобальт и никель как металлы подгруппы железа обладают сходными свойствами. Возможно, поэтому кобальт способен замещать никель в составе микрогранул. Для марганца в слабощелочной среде (pH ~ 8) наиболее характерна степень окисления +4. Радиус четырехзарядного катиона марганца ближе к радиусу трехзарядного катиона алюминия, чем радиусы двухзарядных катионов никеля и меди [23]. С близостью радиусов может быть связано замещение алюминия марганцем в составе оплавленных поверхностных образований.

Таким образом, частичная замена никеля кобальтом или марганцем в составе покрытий не приводит к существенному изменению их внешнего вида: во всех случаях на поверхности наблюдаются оплавленные вулканоподобные образования, поры, каверны (большие поры, прикрытые сверху крышками) и дисперсные частицы (микрогранулы), сосредоточенные на стыках оплавленных образований. Переходные металлы из электролита концентрируются в основном в порах, кавернах и микрогранулах. В то же время кобальт и марганец по-разному распределяются в поверхностных образованиях: если кобальт замещает никель в составе микрогранул, то марганец замещает алюминий в оплавленных образованиях. Полная замена никеля кобальтом или марганцем в составе покрытий приводит к существенному изменению морфологии поверхности. Поверхность кобальтсодержащих покрытий представляют собой пористую структуру с открытыми порами, поверхность марганецсодержащих покрытий – структуру с порами и кавернами, закрытыми крышкой-пленкой.

Работа частично поддержана грантом Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-98511) и грантами Президиума ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arrabal R., Matykina E., Viejo F. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 6937.
2. *Malyshev V.N., Zorin K.M.* / Ibid. 2007. V. 254. P. 1511.
3. *Patcas F., Krysmann W.* // Appl. Cat. A: General 2007. V. 316. P. 240.
4. *Руднев В.С.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283–292. (Rudnev V.S. // Protection of Metals. 2008. V. 44. N 3. P. 263.)
5. *Schlottig F., Dietrich D., Schreckenbach J.P., Marx G.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 358. P. 105.
6. *Schreckenbach J.P., Marx G., Schlottig F. et al.* // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1999. V. 10. P. 453.
7. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al.* // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73.
8. *Yoa Z., Jiang Y., Jiang Z. et al.* // J. Mater. Processing Technology. 2008. V. 205. P. 303.
9. *Paulmier T., Bell J. M., Fredericks P. M.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. N 5. P. 2926.

10. *Paulmier T., Bell J.M., Fredericks P.M.* // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. N 21. P. 8771.

11. *Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L.* // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 497. N 1–2. P. 150.

12. *Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С. и др.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 461.

13. *Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 75.

14. *Абрамова Т.М., Голодец Г.И., Вольфсон В.Я. и др.* Каталитические свойства веществ. Справочник. Т. IV / Под ред. Я.Б. Гороховатского. Киев: Наукова думка, 1977. 296 с.

15. Патент № 2241541 РФ, МКИ7 B01J 37/34 Способ получения оксидных катализаторов/*Руднев В.С., Васильева М.С., Яровая Т.П. и др.* /Заявл. 30.07.03. Опубл. 10.12.04. Б.И. № 34

16. *Рагалявичус Р., Юсис З.* // Chemija (Литва). 1992. № 2. С. 45.

17. *Matykina E., Arrabal R., Monfort F. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. N 5. P. 2830. Pt 2.

18. *Arrabal R., Matykina E., Skeldon P., Thompson G. E.* // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. N 5. P. 1532.

19. *Schreckenbach J.P., Graf H.L.* // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008. V. 19. N 1. P. 233.

20. *Li Y., Shimada H., Sakaizi M., Shigyo K. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. N 3. P. 866.

21. *Khokhtyakov Ye. V., Butyagin P.I., Mamaev A.I.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 3007.

22. *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Критические технологии. Мембраны. 2005. Т. 28. № 4. С. 75.

23. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия. 1967. 182 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1181–1186

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.372.3;538.958

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СВЯЗЫВАНИЯ НАНОМАРКЕРОВ СЕМЕЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕИНА С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ ЧЕЛОВЕКА ОТ pH

© 2010 г. И. М. Власова, А. М. Салецкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет
E-mail: vlasovairina1979@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2009 г.

Определены эффективные константы связывания наномаркеров семейства флуоресцеина (исходного соединения флуоресцеина и его галогенпроизводных – эозина и эритрозина) с сывороточным альбумином человека (САЧ) при различных значениях pH. Установлено, что введение галогенных групп в структурную формулу флуоресцеина меняет характер зависимости эффективной константы связывания наномаркера с САЧ от pH: для флуоресцеина свойственна нелинейная зависимость эффективной константы связывания его с белком, а для эозина и эритрозина характерна практически линейно убывающая с ростом pH зависимость эффективной константы связывания их с САЧ. Показано, что наличие более электроотрицательного атома в структурной формуле наномаркера приводит к уменьшению значений эффективных констант связывания наномаркера с САЧ.

Сывороточный альбумин (66.4 кДа, изоэлектрическая точка p*I* 4.7) представляет собой глобулярный белок плазмы крови человека. Уникальная способность молекулы сывороточного альбумина человека (САЧ) связывать обширный круг органических и неорганических лигандов определяет одну из основных функций этого белка – транспорт физиологических метаболитов. Основой взаимодействий молекулы САЧ с лигандами является структурная подвижность этой белковой молекулы, обеспеченная уникальной петлевой укладкой единственной полипептидной цепи белка.

Механизм связывания лигандов с молекулой САЧ определяется наличием на белке специфических участков – связывающих центров. Выделяют шесть главных связывающих центров САЧ [1]: I и II – для связывания малых органических молекул, III и IV – для длинноцепочечных жирных кислот, V – для лигандов со свободной SH-группой, VI – для связывания ионов металлов. Некоторые реакции связывания обеспечиваются электростатическими взаимодействия, другие – носят ковалентный характер, вызывая химические модификации боковых радикалов аминокислотных остатков.

Большую роль в изучении физико-химических свойств связывающих центров САЧ (в частности, непосредственно в плазме крови) играет метод флуоресцентных наномаркеров [2–6]. В настоящее время широко исследуются механизмы взаимодействия флуоресцентных наномаркеров с САЧ [7–9]. Для исследования САЧ непосредственно в плазме крови используют анионные при физиологическом значении pH наномаркеры, например, наномаркеры семейства флуоресцеина – исходное соединение флуоресцеин и его галогенпроизводные (бромпроизводное – эозин и иодпроизводное – эритрозин). Для практического использования наномаркеров семейства флуоресцеина в растворах САЧ представляет интерес определение при различных значениях pH констант связывания наномаркеров с макромолекулами белка по спектрам их флуоресценции, что и является целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были подготовлены следующие буферные растворы: 0.1 M CH_3COOH–KOH (pH 3.5–5.0) и 0.1 M KH_2PO_4 – 0.1 M NaOH (pH 6.0–8.0). На их основе были приготовлены растворы соответствующего наномаркера (3 мкМ флуоресцеина, 30 мкМ эозина, 30 мкМ эритрозина) с добавлением различных концентраций САЧ (0, 10, 20, 50, 100 и 150 мкМ) при различных значениях pH растворов (3.5–8.0). Исследования флуоресценции наномаркеров в растворах САЧ проводились с помощью спектрофлуориметра LS 55 (Perkin Elmer) при комнатной температуре. Флуоресценция наномаркеров в исследуемых растворах возбуждалась светом со следующими длинами волн: флуо-

ресцеин – $\lambda_{возб}^{фл} = 440$ нм; эозин – $\lambda_{возб}^{эоз} = 520$ нм; эритрозин – $\lambda_{возб}^{эрит} = 530$ нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количественно связывание наномаркеров в качестве низкомолекулярных лигандов с макромолекулами белка описывается в терминах химической кинетики. В качестве характеристик связывания флуоресцентных наномаркеров с макромолекулами белка рассматриваются два параметра – константа связывания наномаркера с белком (K) и число центров связывания на белке для данного наномаркера (N). Оба параметра определяются из спектров флуоресценции по теории Скэтчарда [10–13].

Как показано в [7], наномаркеры семейства флуоресцеина (флуоресцеин, эозин и эритрозин) связываются со связывающим центром I САЧ, поэтому в данном случае число центров связывания на белке для этих наномаркеров равно 1 ($N = 1$). Тогда для равновесного случая Q + F $\Leftrightarrow$ Q–F, описывающего макромолекулу белка Q с единственным местом связывания наномаркера F можно записать константу связывания наномаркера с белком следующим образом:

$$K = [Q–F]/[Q][F],$$

где [Q–F] – концентрация связавшегося с белком наномаркера F, [F] – концентрация не связавшегося с белком наномаркера F, [Q–F] + [Q] – общая концентрация белка Q, $[F_0] = [Q–F] + [F]$ – общая концентрация наномаркера F в растворе.

Теория Скэтчарда в применении к спектрам флуоресценции наномаркеров, тушащихся при связывании с белком, описывается уравнением Штерна–Фольмера (при числе центров связывания на белке $N = 1$) [11–13]. Если связанная с белком форма наномаркера не флуоресцирует, то доля оставшейся флуоресценции (F/F_0) определяется той частью от общего количества наномаркера, которая свободна и не связана с белком (f), т.е. $f = F/F_0$. Учитывая общую концентрацию наномаркера в растворе F_0, можно записать константу связывания наномаркера с белком в следующем виде:

$$K = \frac{[Q–F]}{[Q][F]} = \frac{[F_0]-[F]}{[F][Q]} = \frac{[F_0]}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} = \frac{1}{[Q]}\left(\frac{F_0}{F} - 1\right).$$

Таким образом, при тушении флуоресценции наномаркера в растворах добавлением различных концентраций тушителя – белка можно записать:

$$F_0/F = 1 + K[Q],$$

где F_0 – интенсивность флуоресценции наномаркера в отсутствие тушителя (белка), F – интенсивность флуоресценции наномаркера в присутствии тушителя (белка), [Q] – концентрация тушителя (белка), K – эффективная константа связывания наномаркера с белком (M^{-1}). График зависимости $F_0/F - 1$ от [Q] представляет собой прямую линию с наклоном K в случае одного механизма связывания наномаркера с белком, а при наличии нескольких механизмов связывания наномаркера с белком наблюдаются некоторые отклонения от линейности [11–13].

В данной работе рассматривается тушение флуоресценции наномаркеров семейства флуоресцеина, обусловленное их связыванием с молекулами САЧ. По полученным спектрам флуоресценции соответствующего наномаркера (флуоресцеина, эозина и эритрозина) в растворах с различными концентрациями САЧ при различных значениях pH построены зависимости $F_0/F - 1$ от [Q] (рис. 1–4).

На рис. 1 в качестве примера представлено тушение флуоресценции флуоресцеина добавлением различных концентраций САЧ при pH 6.0. Видно, что зависимость $F_0/F - 1$ от [Q] практически линейна, что указывает на один механизм связывания флуоресцеина с САЧ при pH 6.0. Как определено в [7], это – ковалентный механизм связывания флуоресцеина с центром I САЧ. Как следует из рис. 1, эффективная константа связывания флуоресцеина с САЧ при pH 6.0 равна 24790 M^{-1}.

На рис. 2 в качестве примера представлено тушение флуоресценции эритрозина добавлением различных концентраций САЧ при pH 3.5. Видно, что зависимость $F_0/F - 1$ от [Q] имеет отклонения от линейности, что указывает на два механизма связывания эритрозина с центром I САЧ при pH 3.5 – ковалентного и ионного. Как следует из рис. 2, эффективная константа связывания эритрозина с САЧ, усредненно учитывающая все механизмы связывания с белком, при pH 3.5 равна 24947 M^{-1}.

На рис. 3 в качестве примера представлено тушение флуоресценции эозина добавлением различных концентраций САЧ при pH 3.5. Видно, что зависимость $F_0/F - 1$ от [Q] имеет отклонения от линейности, что указывает на два механизма связывания эозина с центром I САЧ при pH 3.5 (ковалентный и ионный). Как следует из рис. 3, эффективная константа связывания эозина с

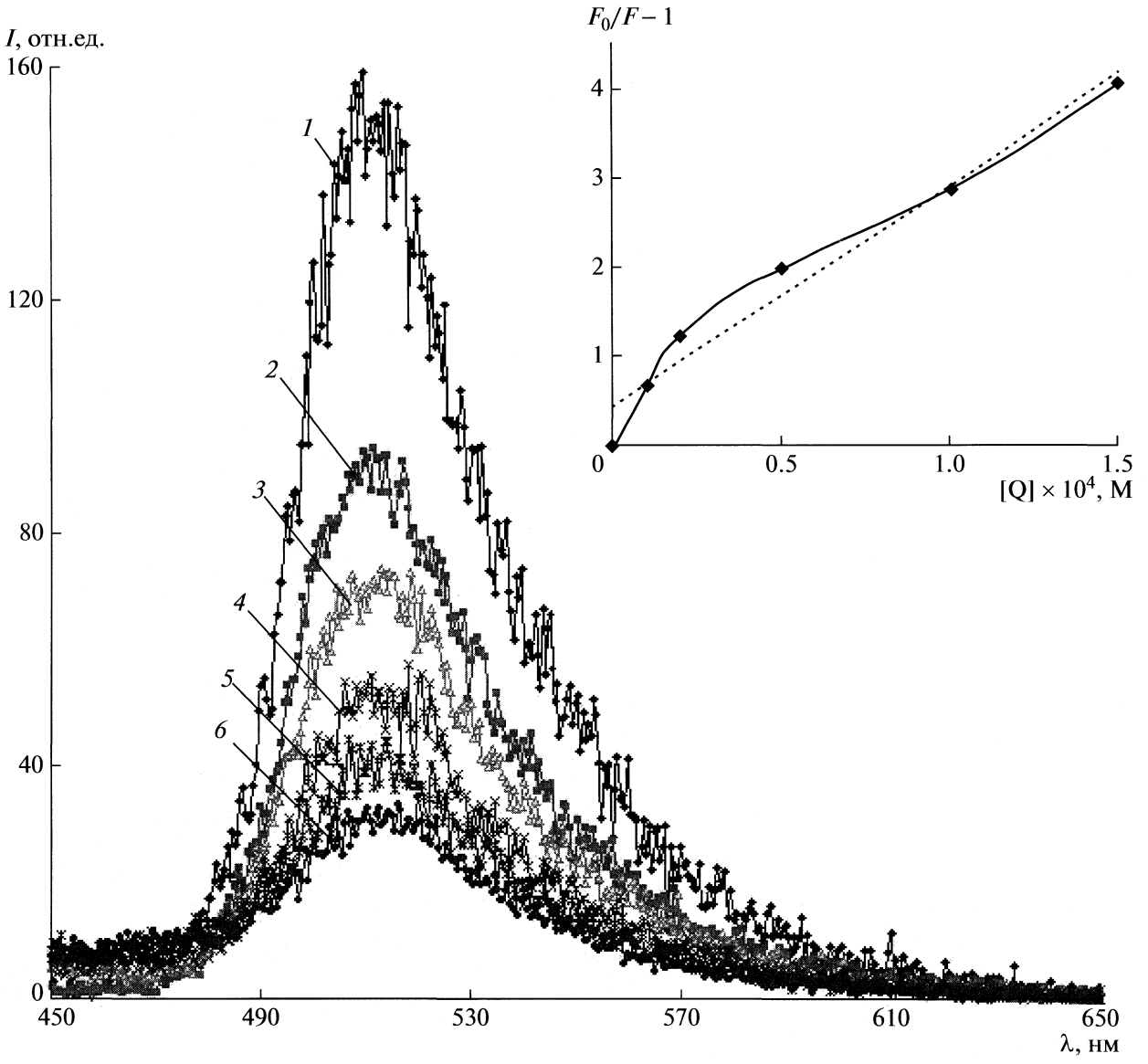


Рис. 1. Спектры флуоресценции ($\lambda^{фл}_{возб}$ = 440 нм) флуоресцеина (3 мкМ) в растворах (pH 6.0) с различными концентрациями САЧ: *1* – 0, *2* – 10, *3* – 20, *4* – 50, *5* – 100, *6* – 150 мкМ. Справа – тушение флуоресценции флуоресцеина добавлением САЧ, [Q] – концентрация САЧ.

САЧ, усредненно учитывающая все механизмы связывания с САЧ, при pH 3.5 равна 9575 M^{-1}.

Из полученных экспериментальных данных по различным значениям pH (например, для эозина на рис. 4, для двух других наномаркеров аналогично) показано, что для каждого наномаркера практически линейная зависимость $F_0/F-1$ от [Q] наблюдается при pH ≥ 6.0, что свидетельствует об одном ковалентном механизме связывания наномаркеров с САЧ. В то время как при pH < 6.0 наблюдаются отклонения от линейности зависимости $F_0/F-1$ от [Q], что указывает на наличие двух механизмов связывания (ковалентного и ионного) каждого наномаркера со связывающим центром I САЧ при низких значениях pH (<6.0): в области малых концентраций САЧ (до ~20 мкМ) преобладает ионный механизм взаимодействия наномаркеров с белком, а при больших концентрациях (≳20 мкМ) преобладает ковалентный механизм связывания наномаркеров с САЧ. Поэтому определенные в данной работе константы связывания представляют собой эффективные константы связывания наномаркера с САЧ при различных значениях pH, усредненно учитывающие все механизмы взаимодействия наномаркера с белком.

Для учета обоих механизмов (ковалентного и ионного) взаимодействия наномаркеров с САЧ и

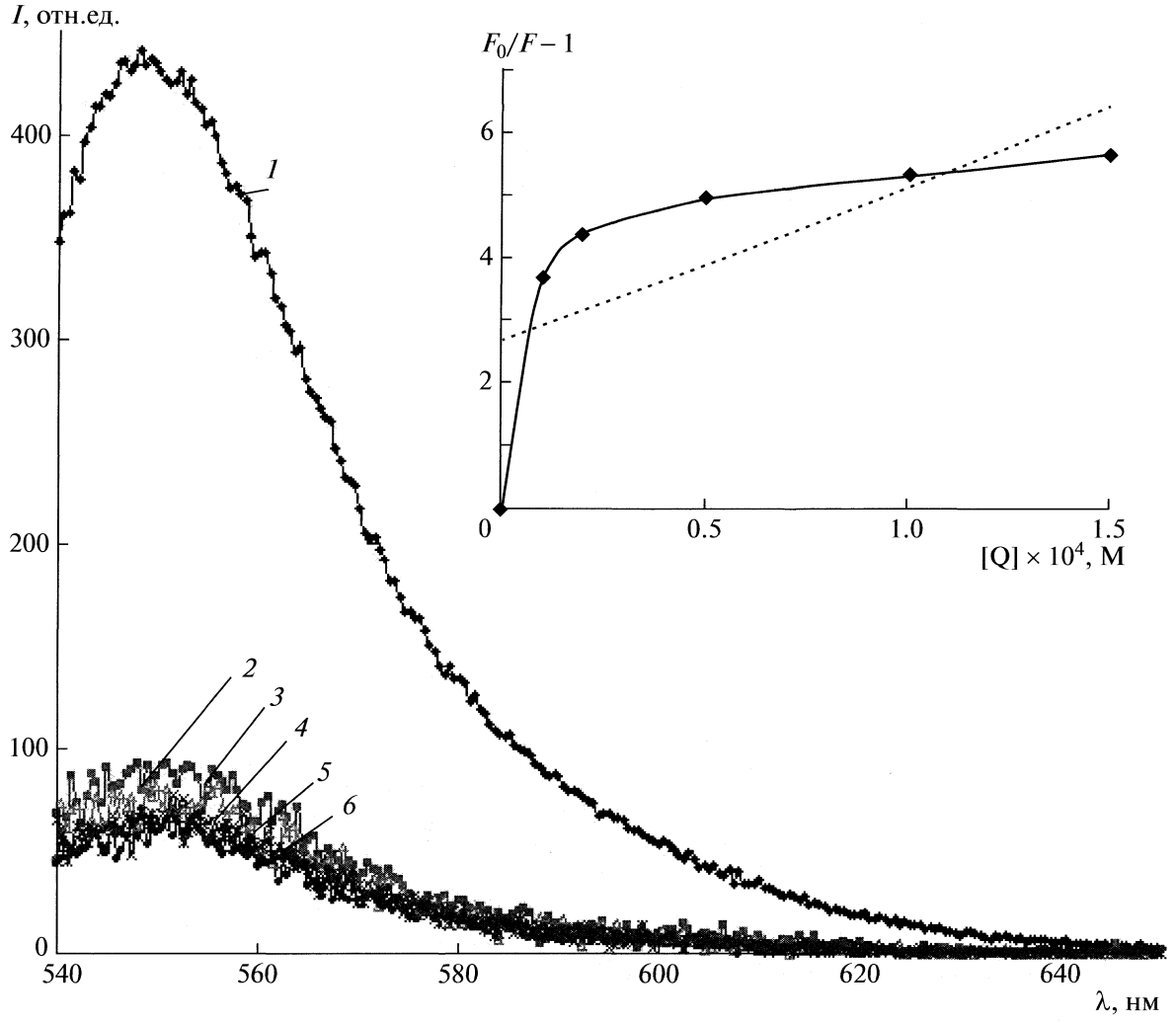


Рис. 2. Спектры флуоресценции ($\lambda_{возб}^{эрит}$ = 530 нм) эритрозина (30 мкМ) в растворах (pH 3.5) с различными концентрациями САЧ; *1–6* – см. рис. 1. Справа – тушение флуоресценции эритрозина добавлением САЧ.

сравнения наномаркеров между собой определены (по линейной аппроксимации) эффективные константы связывания наномаркеров с САЧ при различных значениях pH. На рис. 5 представлены зависимости эффективных констант связывания наномаркеров с САЧ от pH растворов.

Как видно, максимально эффективное связывание флуоресцеина с САЧ имеет место при pH 5.0–6.0, что объясняется взаимным соотношением зарядов белка и наномаркера. При значениях pH до 5.5 молекулы флуоресцеина находятся в слабо положительно заряженной форме. При значениях pH 5.5–6.8 молекулы флуоресцеина электрически нейтральны. Значение pK(OH) флуоресцеина равно 6.8. В области pH 6.8–8.0 молекулы флуоресцеина слабо отрицательно заряжены и находятся в форме моноанионов. Значение pK(COOH) флуоресцеина составляет 8.0. При pH > 8.0 молекулы флуоресцеина сильно отрицательно заряжены и находятся в форме дианионов. Наибольшее связывание флуоресцеина с белком происходит при pH 5.0–6.0, т.е. в той области, где молекулы флуоресцеина либо слабо положительно заряжены (при pH 5.0–5.5), либо электрически нейтральны (при pH 5.5–6.0), а САЧ слабо отрицательно заряжен (pI 4.7).

Как видно из рис. 5, максимально эффективное связывание эритрозина с САЧ имеет место при pH < 5.0, что объясняется взаимным соотношением зарядов белка и эритрозина. У эритрозина следующие значения pK ионизируемых групп: pK(OH) = 3.6 и pK(COOH) = 5.5. При pH < 3.6 молекулы эритрозина электрически нейтральны, в области pH 3.6–5.5 – слабо отрицательно заряжены (моноанионы), при pH > 5.5 – сильно отрицательно заряжены (дианионы). Наибольшее связывание эритрозина с белком происходит в области pH < 5.0, так как белок в целом положительно

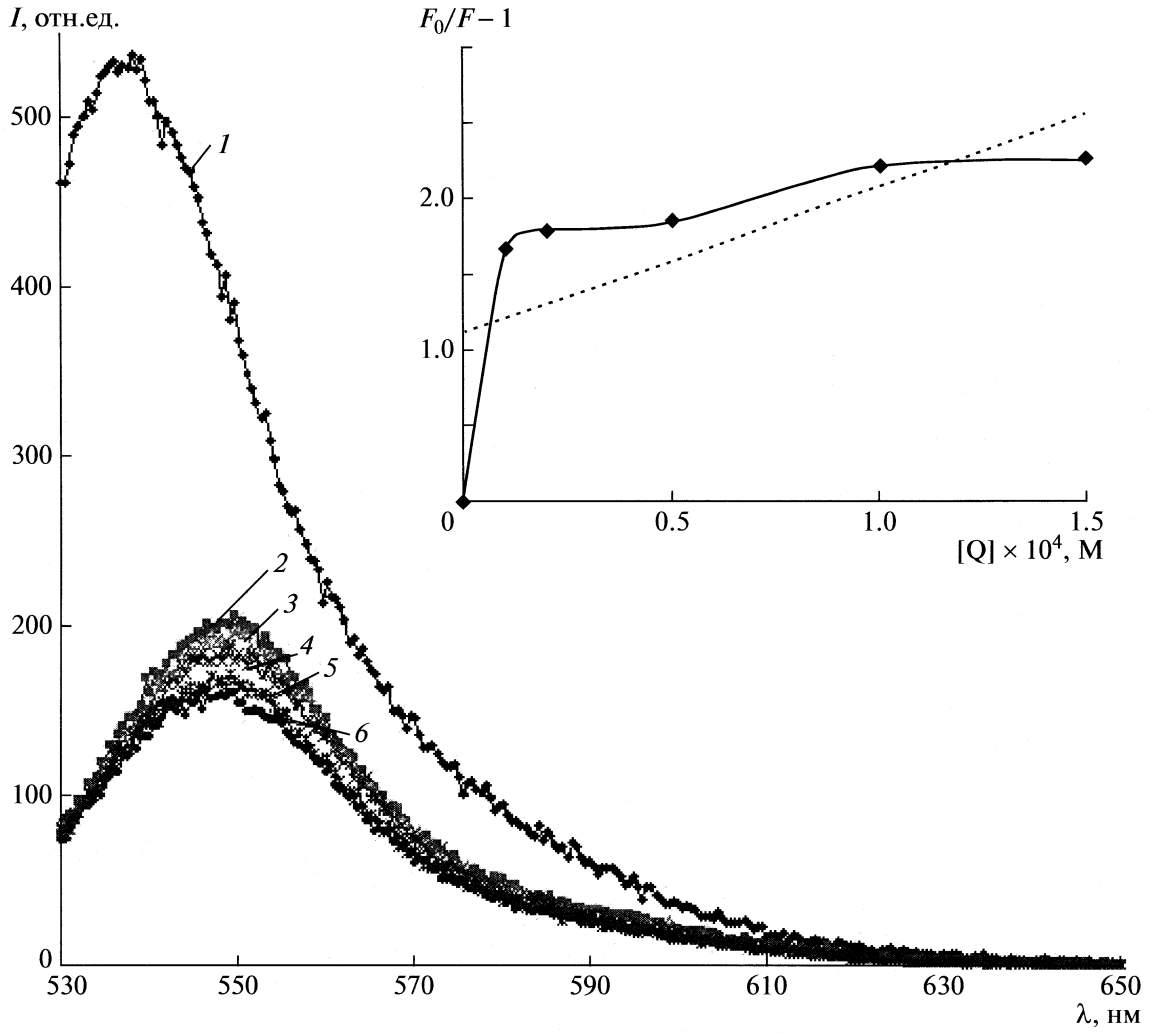


Рис. 3. Спектры флуоресценции ($\lambda^{эоз}_{возб}$ = 520 нм) эозина (30 мкМ) в растворах (pH 3.5) с различными концентрациями САЧ; *1–6* – см. рис. 1. Справа – тушение флуоресценции эозина добавлением САЧ.

заряжен, а эритрозин или находится в нейтральной форме (при pH < 3.6) или находится в слабо отрицательно заряженной форме моноаниона (при pH 3.6–5.0).

Максимально эффективное связывание эозина с САЧ имеет место при pH < 5.0 (рис. 5). При значениях pH < 3.0 молекулы эозина электрически нейтральны (значение pK(OH) ≃ 3.0), при 5.0 > pH > 3.0 – слабо отрицательно заряжены (моноанионы), (pK(COOH) ≃ 5.0), при pH > 5.0 – сильно отрицательно заряжены (дианион). Наибольшее связывание эозина с САЧ происходит в области pH < 5.0, так как белок в целом положительно заряжен, а эозин находится в отрицательно заряженной форме моноаниона (pH 3.0–5.0).

Из рис. 5 видно, что характер зависимости эффективной константы связывания наномаркера с САЧ различается для флуоресцеина и его галогенпроизводных (эозина и эритрозина). Для флуоресцеина характерна нелинейная зависимость эффективной константы связывания его с белком от pH с максимумом при pH ~6.0. Галогенпроизводные флуоресцеина характеризуются практически линейной зависимостью эффективной константы связывания их с САЧ от pH: при увеличении pH наблюдается уменьшение эффективной константы связывания наномаркера с САЧ.

Из сравнения величин эффективных констант связывания наномаркеров с САЧ между собой в среднем диапазоне pH (в области от pI САЧ 4.7 и до области физиологического значения pH 7.4) видно (рис. 5), что наибольшие значения имеют эффективные константы связывания САЧ с флуоресцеином, наименьшие – с эозином, а эффек-

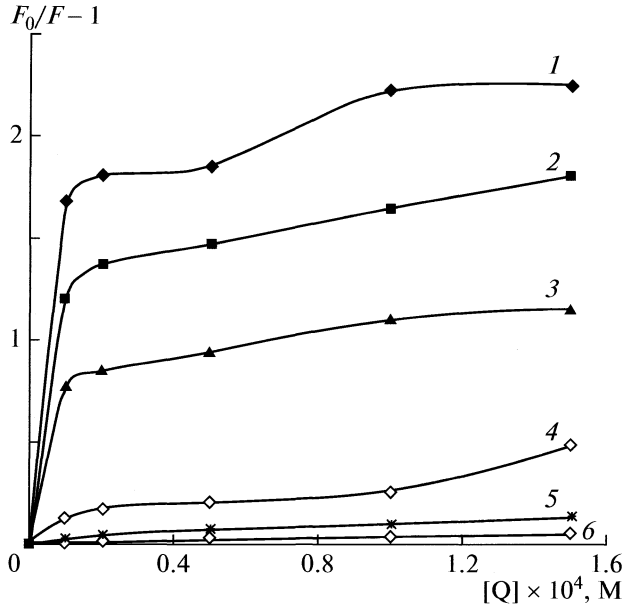


Рис. 4. Графики Штерна – Фольмера тушения флуоресценции эозина (30 мкМ) добавлением САЧ при различных значениях pH: *1* – 3.5, *2* – 4.0, *3* – 5.0, *4* – 6.0, *5* – 7.0, *6* – 8.0.

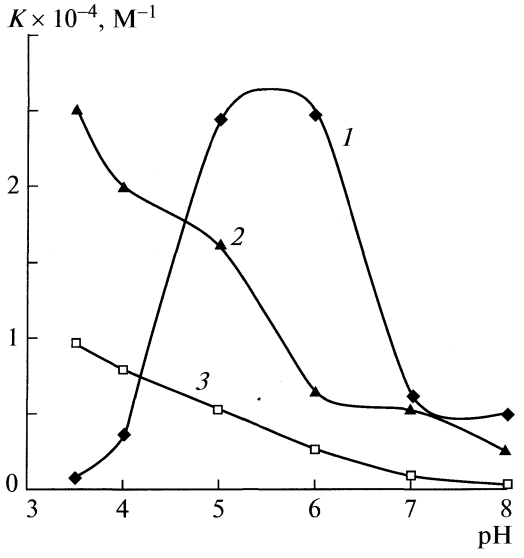


Рис. 5. Зависимости эффективной константы связывания наномаркеров с САЧ от pH растворов; *1* – флуоресцеин, *2* – эритрозин, *3* – эозин.

тивные константы связывания с эритрозином имеют промежуточное значение.

Обнаруженные отличия в эффективных константах связывания с САЧ трех наномаркеров определяются величиной электроотрицательности атомов боковых радикалов в их структурных формулах. Электроотрицательность увеличивается в следующем ряду: водород (у флуоресцеина) – иод (у эритрозина) – бром (у эозина). Электроотрицательность атомов боковых радикалов в структурных формулах этих наномаркеров оказывает влияние на pK их ионизируемых групп (COOH и OH). Наличие в молекуле наномаркера более электроотрицательного атома приводит к сильному уменьшению значений pK(COOH) и pK(OH) этих наномаркеров, что влияет на взаимодействие их с САЧ. Наличие более электроотрицательного атома в молекуле наномаркера приводит к уменьшению значений эффективных констант связывания наномаркера с САЧ, т.е. к ослаблению связывания наномаркера с САЧ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-02-00459а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грызунов Ю.А., Добрецов Г.Е.* Альбумин сыворотки крови в клинической медицине. М.: ИРИУС, 1994.
2. *Добрецов Г.Е.* Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука, 1989.
3. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: Изд-во МГУ, 1994.
4. *Pelet S., Gratzel M., Moser J.-E.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 3215.
5. *Birla L., Prieto B., Noguel T. et al.* // Rev. Roumaine de Chimie. 2007. V. 52. № 7. P. 639.
6. *Waheed A.A., Sridhar Rao K., Gupta P.D.* // Anal. Biochemistry. 2000. V. 287. P. 73.
7. *Vlasova I.M., Saletsky A.M.* // Laser Physics Letters. 2008. V. 5. № 11. P. 834.
8. *Бухарова Е.М., Власова И.М., Салецкий А.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2008. Т. 75. № 6. С. 782.
9. *Wang Y.-Q., Znang H.-M., Zhang G.-G. et al.* // J. Luminescence. 2007. V. 126. P. 211.
10. *Маршелл Э.* Биофизическая химия. М.: Мир, 1981.
11. *Шмидт В.* Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007.
12. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
13. *Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Д.* Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. М.: Техносфера, 2005.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1187–1191

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ГЕМОГЛОБИНА НА СИЛИКАТНЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 2010 г. Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, И. И. Иванова, Е. Е. Князева, Р. А. Овсянников

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: Atyaksheva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2009 г.

Проведено сравнительное исследование кинетики адсорбции гемоглобина на четырех силикатных адсорбентах, различающихся параметрами пористой структуры: промышленном силохроме и трех силикатах, полученных методом темплатного синтеза. Методом кинетического анализа показано наличие обратимой стадии процесса, предшествующей необратимому связыванию белка. Вычислены константы скорости обратимой стадии процесса и эффективные константы скорости первого порядка. Сделан вывод, что скорость адсорбции максимальна на силохроме и минимальна на силикате типа МСМ-41, размер пор которого соизмерим с диаметром молекулы гемоглобина. Показано, что константа скорости десорбции первой обратимой стадии процесса в случае мезопористых силикатов в 3.5–4 раза ниже, чем в случае силохрома.

Силикагели, силохромы и другие кремнеземные адсорбенты используют для иммобилизации белков с 70-х годов XX столетия. По своим адсорбционным и другим физико-химическим свойствам они являются хорошими носителями для глобулярных белков при адсорбции их из водных растворов. Эти адсорбенты сравнительно устойчивы в водных буферных средах, обладают слабо выраженными кислотными свойствами. Гидротермальные силикагели и широкопористые силохромы имеют диаметр пор от 50 до 100 нм, что очень удобно для получения адсорбционных слоев белков и ферментов с M_r от 15000 до 300000 и выше. С середины 90-х годов для иммобилизации ферментов активно используют новый тип адсорбентов – мезопористые силикаты [1–4]. Определены величины адсорбции различных белков на этих адсорбентах, сделаны попытки установить взаимосвязь величины адсорбции с параметрами пористой структуры адсорбента.

Использование адсорбции как метода иммобилизации ферментов основано на возможности осуществлять необратимую адсорбцию белка без существенной потери каталитической активности. Необратимость адсорбции белка вносит принципиальные трудности в теоретическую трактовку наблюдаемых явлений. Поэтому на первый план выступает кинетическое изучение процессов необратимой адсорбции белка [5].

Исследование адсорбции белков различной молекулярной массы – лизоцима (M_r = 14300), гемоглобина (M_r = 64000) и γ-глобулина (M_r = 150000) – на двух силикатных адсорбентах с близкой удельной поверхностью (~600 м^2/г), но с разными размерами пор (5 и 14 нм) показало, что скорость адсорбции этих белков выше при использовании кремнезема с большим диаметром пор [6]. В [7] исследована адсорбция лизоцима, миоглобина и альбумина на мезопористых силикатах SBA-15 с диаметром пор 4, 8 и 24 нм. Авторами [7] сделан вывод, что скорость адсорбции зависит от размера пор адсорбента и структуры белковой молекулы, однако никаких количественных подтверждений авторы не приводят. Кинетика адсорбции пероксидазы на мезопористом силикате типа МСМ-41 по данным [3] соответствует двухстадийному механизму: на первой стадии наблюдается слабая обратимая адсорбция, а на второй – необратимое связывание фермента с поверхностью адсорбента.

Цель данной работы – сравнительное исследование кинетики адсорбции гемоглобина на силикатных адсорбентах с различными параметрами пористой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для адсорбции использовали промышленный макропористый силохром и три силикатных адсорбента, синтезированных методом мицеллярного темплатирования. Синтезированные силикаты обозначены как МСМ-41 (мезопористый силикат типа МСМ-41), ММС (макро-мезопористый силикат) и МС-30 (мезопористый силикат, с максимумом на кривой распределения пор 30 Å). В качестве темплата использовали бромид цетилтриметиламмония с добавкой триметилбензола (образцы МСМ-41 и ММС) или полиэтиленгликоль (образец МС-30). Характеристики пористой структуры адсорбентов, приведенные в табл. 1, определяли из изотермы низкотемпературной ад-

Таблица 1. Структурные характеристики и адсорбционные свойства силикатных адсорбентов

Адсорбент	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	$D_{пор}$, нм	$E_{макс}$, мг/г (мкг/м^2)	$S_{молек}$, нм^2
Силохром	40	–	–	64 (1600)	70
ММС	900	2.3	3 и 45	320 (350)	320
МСМ-41	1000	1.5	6	60 (60)	1700
МС-30	500	0.4	3	32 (64)	1700

сорбции азота, полученной на поромере ASAP 2010N (Micromeritics). На рис. 1 приведены кривые распределения пор по размерам для синтезированных образцов.

Бычий гемоглобин (Reanal) содержал не менее 0.34% железа, что соответствует содержанию белка не менее 98%. Адсорбцию проводили из нейтральных водных растворов гемоглобина с концентрацией 0.13, 0.25 и 0.44 мг/мл при температуре 6°C. Предварительно было показано, что изменение ионной силы раствора (0.15 М хлорид натрия) не влияет на закономерности адсорбционного процесса. Навеска адсорбента составляла 25 мг, объем раствора – 5 мл. Время адсорбции варьировали от 0.5 до 120 ч. Величину адсорбции рассчитывали по разнице концентраций гемоглобина в растворе после адсорбции и контрольной пробе. Кон-

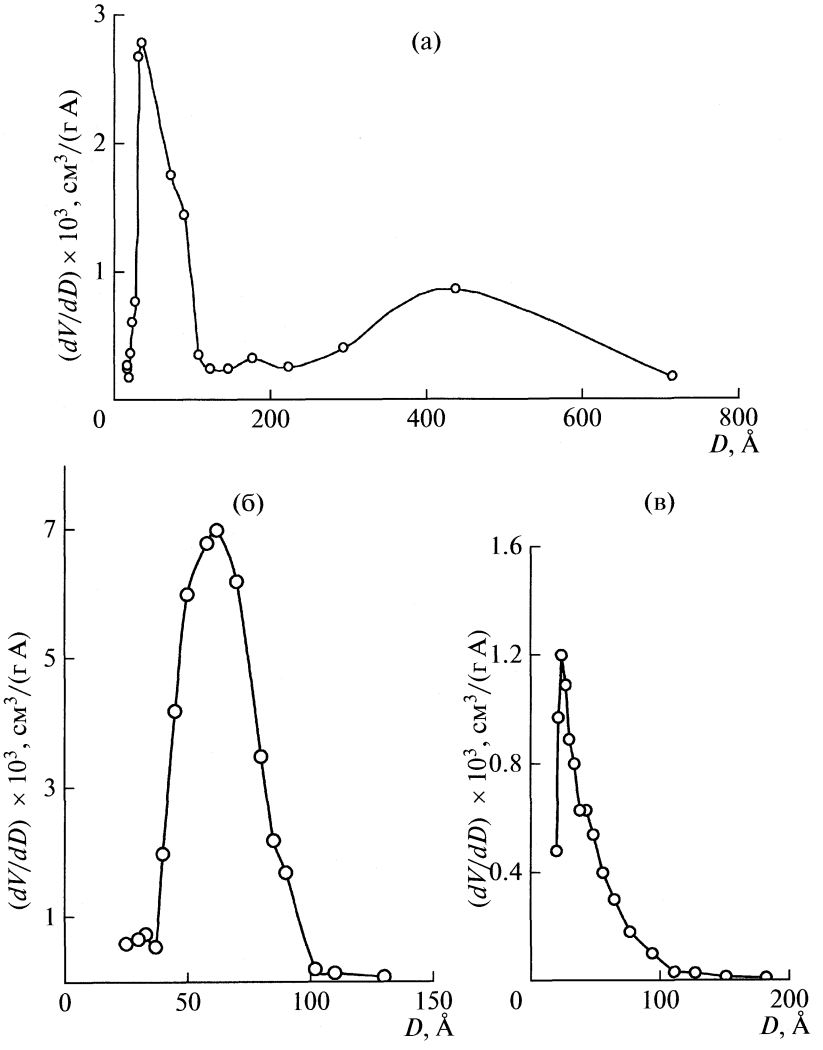


Рис. 1. Кривые распределения объема пор по их диаметрам для макромезопористого силиката ММС (а), адсорбента со структурой МСМ-41 (б) и мезопористого силиката МС (в).

центрацию гемоглобина определяли спектрофотометрически ($\lambda = 400$ нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложность белка как адсорбата связана с неоднородностью его свойств: наличием олигомерных структур, неоднородностью топографии поверхности глобулы белка, неодинаковых контактных участков, возможностью многоточечного связывания белка с носителем и других факторов. Первое и очень важное усложнение реальной схемы адсорбции белка состоит в том, что даже при необратимости связывания белка экспериментально обнаруживается предшествующая обратимая "предадсорбционная" стадия [3, 5]. В этом случае образованию прочных адсорбционных или химических связей (специфическая многоточечная адсорбция) предшествует неспецифическая обратимая адсорбция молекулы белка. Специфические взаимодействия тоже возникают не одновременно. Сначала образуются различные "одноточечные" и "двухточечные" связанные состояния, за ними следует появление системы связей по некоторой контактной линии и, наконец, по определенной контактной плоскости. На первых этапах процесса адсорбции энергия связи адсорбата с носителем достаточно мала, поэтому можно ожидать обратимости адсорбции. На последующих этапах иммобилизация становится кинетически необратимой. Простейшая кинетическая схема иммобилизации фермента на твердом носителе выглядит так:

$$\mathrm{E} + \Omega \Leftarrow \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow \mathrm{E}\Omega_{\text{сл}} \xrightarrow{k_{\text{пр}}} \mathrm{E}\Omega_{\text{пр}}, \qquad (1)$$

где E – фермент в растворе, Ω – контактная площадка носителя, $\mathrm{E}\Omega_{\text{сл}}$ и $\mathrm{E}\Omega_{\text{пр}}$ –слабо и прочно связанное состояние фермента на носителе соответственно, k_{-1} и $k_{\text{пр}}$ – константы скорости первого порядка, а k_1 – второго порядка. Точное решение полной схемы (1) с учетом первой стадии обратимой адсорбции [5] имеет вид уравнения.

$$\frac{1}{t}\ln\left(\frac{1-a\theta}{1-\theta}\right) = \left(k_1[\mathrm{E}]_0 - \frac{1}{2}k_1k_{-1}[\mathrm{E}]_0t\right)(1-a), \qquad (2)$$

где $\theta = E_{\text{адс}}/E_{\text{макс}}$ – степень заполнения поверхности ферментом, $E_{\text{адс}}$ и $E_{\text{макс}}$ – величины адсорбции фермента в условиях эксперимента и при мономолекулярном заполнении; а $[\mathrm{E}]$ и $[\mathrm{E}]_0$ – текущая и начальная концентрация фермента в растворе соответственно, $a = E_{\text{макс}}/[\mathrm{E}]_0V$, где V – объем раствора.

Величину $E_{\text{макс}}$ можно определить двумя способами – из изотермы адсорбции и по кинетическим данным. Для вычисления $E_{\text{макс}}$ по кинетическим данным [5] необходимо использовать при $a = 1$ уравнение

$$1/E_{\text{адс}} = 1/E_{\text{макс}} + 1/(E_{\text{макс}}k_1[\mathrm{E}]_0t). \qquad (3)$$

Это уравнение позволяет определить из опытных данных одновременно k_1 и $E_{\text{макс}}$, если кинетическая схема ограничена только первой стадией необратимой адсорбции с константой скорости k_1. Следует отметить, что соотношение (3) останется справедливым приближенно и при $a \neq 1$ вблизи значений $a \sim 1$, когда $E_{\text{макс}}$ мало отличается от $[\mathrm{E}]_0V$. Если $a \neq 1$, то использование уравнения (3) позволяет вычислить предельную адсорбцию ($E_{\text{пред}}$) при данной начальной концентрации гемоглобина.

На рис. 2 на примере образца МС-30 показан порядок обработки экспериментальных кинетических кривых адсорбции для определения констант скорости k_1 и k_{-1}. Экспериментальные зависимости (рис. 2а) необходимо представить в линейной форме уравнения (3) и определить величины предельной адсорбции ($E_{\text{пред}}$) при разных начальных концентрациях белка (рис. 2б). Максимальную адсорбцию ($E_{\text{макс}}$) определяем из зависимости $E_{\text{пред}}$ от концентрации гемоглобина, как показано на рис. 2в. После определения $E_{\text{макс}}$ и a, экспериментальные данные следует представить графически в координатах уравнения (2), как показано на рис. 2г, в форме уравнения

$$\frac{1}{t}\ln\left(\frac{1-a\theta}{1-\theta}\right) = \eta_1 + \eta_2 t. \qquad (2a)$$

Зависимости, приведенные на рис. 2г, показывают, что величина отрезка, отсекаемого на абсциссе, не зависит от $[\mathrm{E}]_0$ – исходной концентрации гемоглобина. В этом случае, как показал кинетический анализ [5], механизм адсорбции соответствует схеме (1) и константы скорости первой стадии адсорбционного процесса могут быть определены из отрезков, отсекаемых прямой на осях ($R_{\text{абс}}$ и $R_{\text{орд}}$)

$$k_1 = \frac{R_{\text{орд}}V}{V[\mathrm{E}]_0 - E_{\text{макс}}}, \qquad (3)$$

$$k_{-1} = 2/R_{\text{абс}}. \qquad (4)$$

В случае реализации других кинетических схем адсорбции зависимости, построенные в координатах уравнения (2а) не имеют вид, приведенный на рис. 2г. Например, если прямая в координатах уравнения (2а) параллельна оси абсцисс, адсорбция протекает в одну стадию необратимо и без каких-либо осложняющих процессов ассоциации, прочного связывания и т.п. Если отрезок, отсекаемый на абсциссе, зависит от величины $[\mathrm{E}]_0$, то реализуется механизм присоединения молекулы белка из раствора к адсорбированному ассоциату [5].

Обработка экспериментальных данных по кинетике адсорбции показала, что механизм необратимой адсорбции с предшествующей обратимой стадией реализуется при адсорбции гемогло-

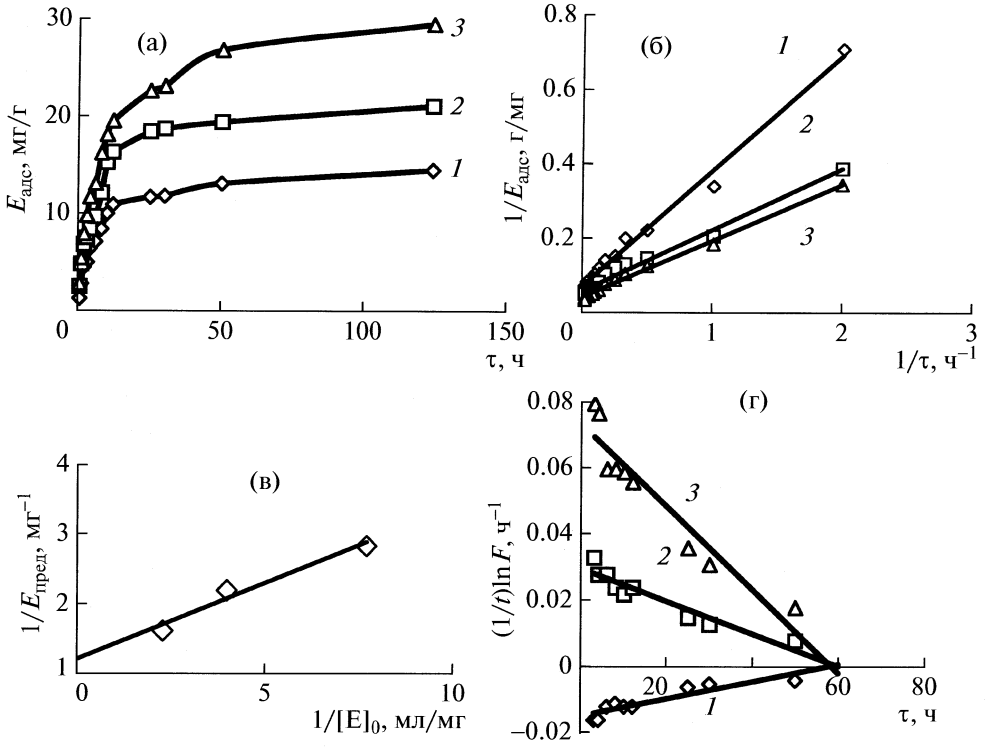


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции гемоглобина из нейтральных водных растворов на мезопористом силикате (а) б и г – их спрямление в координатах уравнений (3) и (2а) соответственно при начальных концентрациях белка 0.13 (*1*), 0.25 (*2*), 0.44 мг/мл (*3*); в – определение $E_{макс}$ методом линейной экстраполяции.

бина на всех исследованных в данной работе адсорбентах. Значения кинетических констант, определенных из экспериментальных данных по уравнениям (3) и (4), приведены в табл. 2. Константа скорости адсорбции (k_1) и константа скорости десорбции (k_{-1}) характеризуют первую (обратимую) стадию адсорбционного процесса.

Кинетика адсорбции гемоглобина в условиях эксперимента имеет первый порядок по гемоглобину, что позволило рассчитать эффективную константу скорости адсорбции $k_{эфф}$, значения которой также приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что скорость адсорбции гемоглобина (k_1) максимальна на силохроме и минимальна на адсорбенте со структурой МСМ-41. Различие в скоростях адсорбции невелико – константы k_1 различаются в 1.5–2 раза. Эффективная константа скорости адсорбции ($k_{эфф}$) также минимальна при адсорбции на МСМ-41. Эти результаты могут служить косвенным подтверждением того, что молекулы бел-

Таблица 2. Кинетические параметры процесса адсорбции гемоглобина

Адсорбент	$[E]_0$, мкМ	k_1, М$^{-1}$ с$^{-1}$	$k_{-1} \times 10^5$, с$^{-1}$	$k_1[E]_0 \times 10^5$, с$^{-1}$	$k_{эфф} \times 10^5$, с$^{-1}$
Силохром	2.0	10.2	3.5	2.1	4.8
	3.8	9.3	3.4	3.5	
	6.8	6.0	3.7	4.1	
ММС	2.0	8.3	2.5	1.7	5.0
	3.8	6.0	2.6	2.3	
	6.8	6.0	2.8	4.1	
МСМ-41	2.0	5.3	1.0	1.1	3.2
	3.8	5.4	1.0	2.0	
	6.8	3.6	1.0	2.4	
МС-30	2.0	6.8	0.9	1.8	4.2
	3.8	6.0	0.9	2.3	
	6.8	4.8	0.9	3.3	

ка лишь частично проникают в поры адсорбента. Максимум на кривой распределения пор по размерам для этого адсорбента соответствует 6 нм, что соизмеримо с диаметром молекулы гемоглобина (6.2 нм). Ранее [8] были определены эффективные константы скорости адсорбции гемоглобина на полимерной подложке в интервале температур 15–35°С. Скорость адсорбции гемоглобина по данным [8] ниже, чем на адсорбентах, исследованных в данной работе.

Константа скорости десорбции (k_{-1}) также максимальна в случае силохрома и уменьшается с уменьшением размера пор адсорбента: на МСМ-41 она меньше в 3.5 раза, а на силикате МС-30 с максимумом на кривой распределения пор по размерам при 30 Å – в 4 раза. Данный факт свидетельствует о том, что поры малого размера затрудняют также и процесс десорбции белка.

Константы скорости k_1 и k_{-1} характеризуют стадию обратимой адсорбции, за которой следует прочное (необратимое) связывание молекулы белка с поверхностью адсорбента с константой скорости $k_{пр}$. Контактные площадки поверхности белка, отвечающие за характер связывания, различны. Для необратимого связывания необходима специфическая площадка с размером, соответствующим размеру молекулы гемоглобина – 40 нм^2. Обратимое связывание белковой молекулы с поверхностью адсорбента может осуществляться и неспецефической площадкой с размером $\angle$40 нм^2. Неспецифическое обратимое связывание белка зависит как от топографии поверхности белковой глобулы, так и от топографии поверхности адсорбента. Это проявляется в зависимости константы k_1 от вида адсорбента, показывая, что скорость обратимой адсорбции максимальна на силохроме, где топография поверхности адсорбента наиболее благоприятна. Однако продуктивным связыванием является необратимая адсорбция.

В табл. 1 приведены максимальная адсорбция ($E_{макс}$), определенная как показано на рис. 2в, и величина площадки, приходящейся на одну молекулу гемоглобина на разных адсорбентах.

Данные табл. 1 показывают, что наиболее плотный монослой гемоглобина возникает на поверхности силохрома. Молекулярная площадка – 70 нм^2 менее, чем вдвое превышает теоретическую (40 нм^2). Диаметр пор МСМ-41 и МС-30 соизмерим или меньше гидродинамического диаметра молекулы гемоглобина (6.2 нм), в результате чего только внешняя поверхность этих адсорбентов доступна для адсорбции гемоглобина. Промежуточное положение занимает макромезопористый адсорбент ММС: адсорбция на нем в расчете на 1 м^2 в 5 раз выше, чем на мезопористых образцах и в 4.5 раза ниже, чем на силохроме. Если же рассматривать адсорбцию на единицу массы адсорбента, то в случае макромезопористого силиката она максимальна.

Следовательно, макромезопористые силикаты с размером пор в несколько раз превышающими размер белковой молекулы могут быть хорошими адсорбентами для иммобилизации белка. Белок необратимо адсорбируется в устьях пор как в ячейках, препятствуя инактивирующей межбелковой ассоциации. Емкость поверхностного слоя такого сорбента соизмерима с емкостью силохрома, причем работающей оказывается специализированная ячеистая внешняя поверхность с хорошими адсорбирующими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Diaz J.F., Kenneth J., Balkus Jr* //J. Molecular Catalysis B: Enzymatic. 1996. V. 2. P. 115.
2. *Takahashi H., Li B., Sasaki T. et al.* //Microporous and Mesoporous Materiales. 2001. V. 44–45. P. 755.
3. *Атякшева Л.Ф., Князева Е.Е., Полторак О.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 64. С. 2169.
4. *Essa H., Magner E., Cooney J., Hodnet B.K.* // J. Molecular Catalysis B: Enzymatic. 2007. V. 49. P. 61.
5. *Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. № 6. С. 527.
6. *Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С.* // Там же. 2005. Т. 46. № 4. С. 227.
7. *Katiar A., Ji L., Smirniotis P.G., Pinto N. G.* // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1069. P. 119.
8. *Xia Y.-q., Guo T.-y., Song B.-h., Zhang B.-l.* // Reactive & Functional Polymers. 2008. V. 68. P. 63.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1192–1194

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.032.3:544.354

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 0.1–100 МПа НА ПЕРВУЮ КОНСТАНТУ ДИССОЦИАЦИИ МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

© 2010 г. Н. Д. Шикина, А. В. Зотов, Б. Р. Тагиров

Российская академия наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Москва

E-mail azotov@igem.ru

Поступила в редакцию 16.04.2009 г.

Потенциометрическим методом при 298.15 К исследовано влияние давления на диссоциацию мышьяковистой кислоты H_3AsO_3: в интервале давлений 0.1–100 МПа значения $\lg K_1^\circ = -9.32 + 0.00246P$. Определены изменение мольного объема реакции диссоциации H_3AsO_3 по первой ступени ($\Delta V_1^\circ = -15.4 \pm 1$ см^3/моль) и парциальный мольный объем продукта ее диссоциации – $H_2AsO_3^-$ ($V^\circ = 32.1 \pm 1$ см^3/моль).

Мышьяк широко распространен как в земной коре, так и в биосфере, вовлечен во многие гео- и биохимические процессы. Для количественного описания химии водных растворов мышьяка в широком диапазоне физико-химических параметров необходимы надежные термодинамические характеристики мышьяковистой кислоты, – одной из основных форм нахождения мышьяка в растворах. Отсутствие сведений о влиянии давления на диссоциацию мышьяковистой кислоты – (H_3AsO_3) – один из пробелов в этой информации. На его устранение и была направлена наша работа.

Диссоциация мышьяковистой кислоты протекает согласно реакции

$$H_3AsO_3^0(\text{р-р}) = H_2AsO_3^- + H^+, \qquad (1)$$

$$K_1^\circ = \frac{[H_2AsO_3^-][H^+]}{[H_3AsO_3^0]} \frac{\gamma_{H_2AsO_3^-}}{\gamma_{H_3AsO_3^0}\gamma_{H^+}}, \qquad (2)$$

где γ – коэффициенты активности. Принципиально работа заключалась в измерениях pH растворов H_3AsO_3 + NaOH известной концентрации (моль/кг H_2O) при различных давлениях (до 100 МПа) и в последующем расчете термодинамических констант реакции (1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор мышьяковистой кислоты (~0.1 моль As/кг H_2O) готовили растворением в течение пяти недель навески As_2O_3 (реактив) при 358.15 К в дегазированной кипячением дистиллированной воде. Три рабочих раствора с содержанием ~0.015, 0.02 и 0.03 моль As/кг H_2O готовили добавлением точного количества исходного раствора H_3AsO_3 и титрованного раствора NaOH к дегазированной воде. Концентрацию раствора NaOH уточняли титрованием стандартным раствором HCl, нормальность которого, в свою очередь, была установлена при помощи *трис*(гидроксиметил)аминометана ("Merck", Германия) в присутствии индикатора метилового красного. Окончательная концентрация NaOH в рабочих растворах составляла 0.010 моль/кг H_2O. Точное содержание мышьяка в растворах устанавливали титрованием (иодометрия). Приготовление всех растворов, а также титрование проводили в инертной атмосфере аргона так, чтобы полностью исключить контакт с воздухом и тем самым предотвратить окисление As(III) до As(V) и загрязнение диоксидом углерода.

Потенциометрические измерения проводили при 298.15 К и давлениях от 0.1 до 100 МПа в ячейке из титанового сплава ВТ-8, конструкция которой детально описана в [1]. Температуру поддерживали постоянной в пределах ±0.2 К. Давление задавали посредством ручного гидравлического пресса и измеряли тензометрическим датчиком Д100 и манометром ОБМПв 1-160, калиброванными по грузопоршневому манометру МП-2500. Погрешность измерения давления в диапазоне 20–100 МПа составляла ±1 МПа. ЭДС, давление и температуру регистрировали с помощью многоканального, соединенного с компьютером, измерительного прибора с разрешением 0.1 мВ. Измерения pH проводили в изотермической ячейке с переносом, состоявшей из измерительного стеклянного электрода и хлоридсереб-

ряного электрода сравнения оригинальной конструкции [1] (такие электроды способны работать в течение длительного времени независимо от давления):

Ag, AgCl|0.1*m* HCl|pH мембрана|исследуемый р-р||3*m* KCl|AgCl, Ag

Измерительный электрод — Электрод сравнения

Следует отметить, что стеклянные электроды также были "разгружены" по давлению, т.е. давление внутри и снаружи H^+-чувствительной мембраны было одинаковым Одновременно использовали два измерительных стеклянных электрода и два электрода сравнения.

Перед каждым опытом проводили калибровку электродной системы при 298.15 K и давлениях 0.1, 20, 50, 70 и 100 МПа по двум буферным растворам: уксусно-ацетатному (0.25*m* CH_3COOH + + 0.25*m* CH_3COONa) с $pH_{0.1\ МПа} = 4.69$ и боратному с $pH_{0.1\ МПа} = 9.18$. Значения pH при повышенных давлениях были взяты для ацетатного и боратного буфера по [1] и [2], соответственно и приведены в табл. 1. Калибровка показала, что стандартный электродный потенциал ячейки и наклон прямой в координатах *E*–pH, равный –58.69 мВ/ед pH, не зависят от давления в изученном диапазоне.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений pH в растворах H_3AsO_3 при давлении 0.1–100 МПа представлены в табл. 2. Для повышения точности расчета при определении зависимости константы равновесия (1) от давления использовали не сами значения pH, а их изменения (ΔpH) при увеличении давления по сравнению с pH при 0.1 МПа ($pH_{0.1}$). Следует отметить, что при таком подходе благодаря незначительному изменению состава раствора и подвижности ионов с ростом давления элиминируется значение диффузионного потенциала. Значения $pH_{0.1}$ рассчитывали, исходя из величины $\lg K_1^\circ = -9.32$ [3]. Измеренные нами значения $pH_{0.1}$ отличаются от рассчитанных менее, чем на 0.01, за исключением одного раствора (0.03 ед. pH). Погрешность определения $\Delta pH = pH_P - pH_{0.1}$ лежит в пределах 0.003–0.007. Затем, используя компьютерную программу "OptimA" [4], мы минимизировали различие между экспериментальными и рассчитанными значениями $\Delta_f G_P^\circ$ иона $H_2AsO_3^-$ при трех давлениях (50, 70 и 100 МПа). Свойства всех остальных частиц в рассматриваемой системе As–Na–O–H, кроме $H_2AsO_3^-$, взяты из базы термодинамических данных "Slop98" [5]. Погрешность определения $\Delta_f G_P^\circ(H_2AsO_3^-)$ при доверительной вероятности 95% составляет ±0.065 кДж/моль при принятой погрешности определения pH (0.01 ед). Значения $\lg K_1^\circ = -(\Delta_f G_P^\circ(H_2AsO_3^-) - \Delta_f G_P^\circ(H_3AsO_3(p\text{-}p)))/2.303RT$ приведены в табл. 2. Погрешность $\lg K_1^\circ$ при повы-

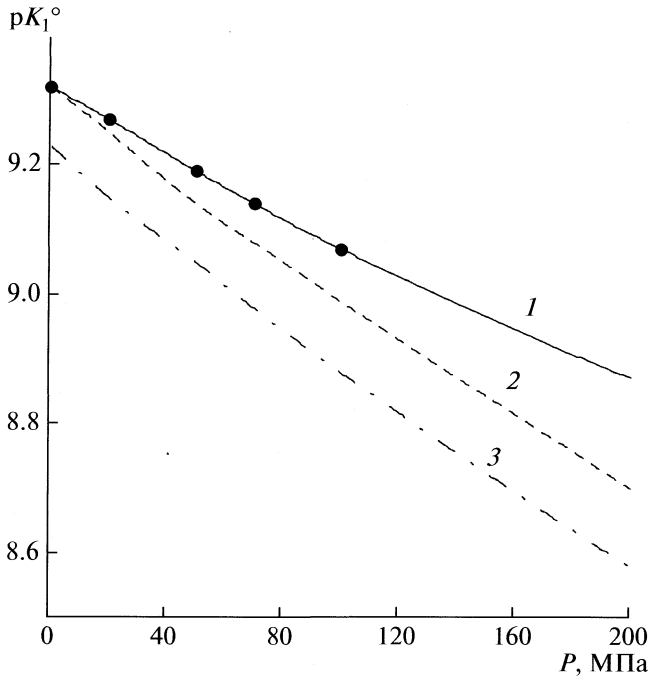
Таблица 1. Значения pH буферных растворов 0.025*m* HAc + 0.025*m* NaAc (A) и 0.01*m* $Na_2B_4O_7$ (B), использованных для калибровки потенциометрической ячейки (298.15 K)

P, МПа	A [1]	B [2]
0.1	4.69	9.18
50	4.59	8.91
70	4.56	8.81
100	4.51	8.65

Таблица 2. Результаты измерений pH растворов 0.010*m* NaOH – *x*m $As(OH)_3$ при 298.15 K и давлении 0.1–100 МПа и значения $\lg K_1^\circ$

P, МПа	Δ*E*, мВ	$-\Delta pH^{эксп}$	pH	$-\lg K_1^\circ$
		x = 0.031		
0.1			8.950	9.32
50	7.2 ± 0.2	0.123 ± 0.003	8.827	9.19
70	10.0 ± 0.2	0.170 ± 0.003	8.780	9.15
100	14.0 ± 0.3	0.238 ± 0.005	8.712	9.08
		x = 0.021		
0.1			9.243	9.32
50	7.4 ± 0.3	0.126 ± 0.005	9.117	9.19
70	10.1 ± 0.3	0.172 ± 0.005	9.071	9.15
100	14.5 ± 0.4	0.247 ± 0.007	8.996	9.07
		x = 0.016		
0.1			9.526	9.32
50	7.5 ± 0.2	0.128 ± 0.003	9.398	9.19
70	10.3 ± 0.3	0.175 ± 0.005	9.351	9.14
100	14.6 ± 0.3	0.249 ± 0.005	9.277	9.07

Примечание: $\Delta E = E_P - E_{0.1}$ – изменение ЭДС, наблюдаемое при повышении давления от 0.1 МПа до *P*; $\Delta pH^{эксп}$ – изменение pH, рассчитанное по экспериментальным значениям Δ*E*; приведены рассчитанные значения $pH = pH_{0.1}^{расч} + \Delta pH^{эксп}$; значения $\lg K_1^\circ$ при *P* = 0.1 МПа рассчитаны по данным [3].



Зависимости pK_1° реакции диссоциации мышьяковистой кислоты по первой ступени от давления при 298.15 K. Точки – наши экспериментальные данные; линии: *1* – экстраполяция наших экспериментальных данных по модели HKF [6], *2* – расчет по данным [3], *3* – расчет по данным [5].

шенных давлениях определяется в основном погрешностью принятого значения $\lg K_1^\circ$ при давлении 1 бар.

С ростом давления мышьяковистая кислота диссоциирует сильнее:

$$\lg K_1^\circ = -9.32 + 0.00246P \quad (P = 0.1\text{–}100 \text{ МПа}), \quad (3)$$

что соответствует уменьшению мольного объема реакции (1) с давлением. $\Delta V_1^\circ = -15.4 \pm 1$ см^3/моль. На рисунке представлены значения $pK_1^\circ = -\lg K_1^\circ$ при давлениях до 200 МПа , определенные по нашим экспериментальным данным. Для сравнения показаны аналогичные зависимости, рассчитанные согласно [3] и [5]. На основе полученного значения ΔV_1° и величины V° (H_3AsO_3(p-p)) = $= 47.5 \pm 1$ см^3/моль [7] рассчитан мольный объем $V^\circ(H_2AsO_3^-) = 32.1 \pm 1$ см^3/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ-02.445.11.7290).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зотов А.В., Королева Л.А., Осадчий Е.Г.* // Геохимия. 2006. № 4. С. 426.
2. *Крюков П.А., Зарубина С.А.* // Изв. С.О. АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. Вып. 1. С. 59.
3. *Pokrovski G.S.* // Etude Experimentale du Comportement du Germanium, du Silicium et de l'Arsenic et de la Complexation de l'Aluminium Avec la Silice dans les Solutions Naturelles. Ph.D. Thesis, Universite Paul-Sabatier, Toulouse (in French), 1996.
4. *Шваров Ю.В.* // Геохимия. 1999. № 6. С 646. (интернет-сайт программы: http://www.ga.gov.au/minerals/research/methodology/geofluids/HCh.jsp)
5. *Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.* // Comput. Geosci. 1992. V. 18, P. 899. http://geopig.asu.edu/supcrt92_data/slop98.dat).
6. *Tanger J.C., Helgeson H.C.* // Am. J. Sci. 1988. V. 288. P. 19.
7. *Perfetti E., Pokrovski G.S., Ballerat-Busserolles K. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 713.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1195–1197

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.13

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ СМЕСЕЙ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ АЛКАНОВ НА ЛИНИИ КИПЕНИЯ

© 2010 г. В. В. Сеченых, В. П. Железный

Одесская государственная академия холода
E-mail: Sechenyh_v@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2009 г.

Предложена новая корреляция для описания вязкости жидких галогенопроизводных алканов на линии кипения в широком интервале температур. В предложенном структурно-аддитивном методе прогнозирования вязкости использовано модифицированное понятие ортохора, для которого рассчитаны новые значения структурных долей для алканов и их галогенопроизводных. Показано, что применение данной методики позволяет без привлечения экспериментальной информации рассчитывать вязкость растворов галогенопроизводных алканов с погрешностью до 4% в интервале приведенных температур $0.1 \le 1 - T/T_c \le 0.35$.

При достаточно широкой номенклатуре используемых в технике растворов галогенопроизводных алканов [1], актуальна проблема дефицита информации об их теплофизических свойствах. Анализ существующей литературы показывает, что одним из наименее изученных свойств растворов галогенопроизводных алканов является вязкость на линии кипения.

В настоящее время при выполнении расчетов вязкости растворов нашли широкое применение такие методы как: правила смешения [2, 3], метод самоотнесения (self referencing method) [4], модель LBC (Lohrenz-Bray-Clark) [5], модель твердых сфер (rough hard-sphere model) [6], теория трения (friction theory model) [7], модель свободного объема (free volume model) [8], метод VW (Vesovic-Wakeham) [9].

Выполненный в работах [10–12] анализ погрешности прогнозирования вязкости растворов с использованием различных моделей позволяет сделать вывод, что предложенные методы прогнозирования вязкости растворов не обеспечивают необходимого качества рассчитываемых данных; необходима разработка новых моделей, требующих для своего применения возможно меньшее количество исходной эмпирической информации. Для расчета вязкости растворов галогенопроизводных алканов предлагается использовать метод прогнозирования, который основан на применении структурно-аддитивной величины ортохора. При реализации данной методики используется только информация о химической структуре компонентов раствора.

Для описания вязкости растворов состоящих из n компонентов предлагается использовать следующее уравнение:

$$\frac{1}{\eta_{mix}} = a(x_i)(V_{mix} - Or_{mix})^{b(x_i)}, \qquad (1)$$

где η_{mix} – коэффициент динамической вязкости раствора состоящего из n компонентов, мПа с; $a(x_i)$ и $b(x_i)$ – коэффициенты, зависящие от мольной доли i-го компонента x_i; V_{mix} – мольный объем жидкой фазы раствора на линии кипения, см^3/моль; Or_{mix} – ортохор смеси, состоящей из n компонентов.

Величина Or является структурно-аддитивной величиной, которая была впервые предложена Н. Д. Литвиновым в работе [13] при рассмотрении зависимости текучести жидкости – $1/\eta$ от ее мольного объема – V. В отличие от работы [13] в настоящей статье в качестве ортохора используется мольный объем жидкости V при значении комплекса $1/\eta^F$ равном нулю

$$1/\eta^F = DV - E, \qquad (2)$$

где D, E и F – коэффициенты, отражающие индивидуальные свойства вещества.

Применение указанной корреляции позволило значительно понизить погрешность описания вязкости на линии кипения алканов и их галогенопроизводных до 2–2.5% в интервале приведенных температур $0.08 \le 1 - T/T_c \le 0.55$.

Как показало проведенное исследование, ортохор Or имеет практически линейную зависимость от мольного критического объема, значение которого также может быть рассчитано с применением структурных методов прогнозирования [14]. Эта зависимость в диапазоне изменения мольного критического объема $0 \le V_c \le 1200$ (см^3/моль) может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$Or = 0.395 V_c^{0.958}. \qquad (3)$$

Таблица 1. Значения ортохора *Or* и коэффициентов *a*, *b* уравнения (1)

Вещество	*Or*	*a*	*b*	Источник
C_2H_6	45.9	0.798	0.779	[15]
C_3H_8	62.0	0.358	0.906	[15]
C_4H_{10}	79.0	0.268	1.01	[15]
C_6H_{14}	113	0.188	1.01	[15]
C_9H_{20}	162	0.0617	0.975	[15]
$C_{10}H_{22}$	183	0.0876	1.12	[15]
$C_{12}H_{26}$	213	0.0241	1.02	[15]
$C_{14}H_{30}$	246	0.0117	1.21	[16]
$C_{15}H_{32}$	262	0.00735	1.35	[17]
$C_{16}H_{34}$	281	0.0108	1.43	[16]
$C_{20}H_{42}$	348	0.00483	1.15	[16]
CCl_3F	78.6	0.183	0.986	[15]
CCl_2F_2	67.9	0.224	0.993	[15]
$CClF_3$	56.7	0.250	1.03	[15]
CF_4	46.3	0.737	0.825	[15]
$C_2Cl_3F_3$	106	0.0938	1.06	[15]
$C_2Cl_2F_4$	95	0.154	1.02	[15]
C_2ClF_5	82.0	0.125	1.06	[15]
C_2F_6	72.1	0.139	1.09	[15]
CH_2F_2	37.5	0.914	0.804	[15]
$C_2H_3ClF_2$	68.7	0.15194	1.09	[15]
$C_2H_3F_3$	60.1	0.295	0.987	[15]
$C_2H_2F_4$	63.5	0.270	0.967	[15]
$C_3H_3F_5$	83.5	0.133	1.04	[15]
C_2HF_5	69.8	0.275	0.948	[15]
CHF_3	40.4	0.321	0.964	[15]
$CHClF_2$	51.5	0.421	0.983	[15]
C_3F_8	92.6	0.0309	1.35	[15]
$C_2H_4F_2$	55.0	0.337	0.991	[15]

Таблица 2. Значения структурных долей ортохора для алканов и их галогенопроизводных при количестве атомов углерода $n = 1$ и $n \geq 2$

Структурные доли	Значение
–CH ($n \geq 2$)	7.6
–CH ($n = 1$)	5.34
$-(CH_2)-$	16.9
–CCl	22.9
–CF	11.7

При определении коэффициентов уравнения (3) использовались данные по критической плотности веществ, приведенные в работах [15–17].

Таким образом, факт наличия аналитической зависимости между двумя связанными со структурой молекул величинами *Or* и V_c следует признать закономерным. Именно структура химического соединения определяет величину и доминирующий тип межмолекулярных сил, а также энергетический потенциал молекулы.

В табл. 1 представлены значения ортохора *Or* и коэффициентов *a* и *b* для некоторых алканов и их галогенопроизводных. При расчетах ортохора использовались данные по динамической вязкости и плотности жидкости на линии кипения представленные в работах [15–17] (табл. 1). С использованием этих данных рассчитаны значения структурных долей ортохора (табл. 2). Полученные значения структурных долей позволяют рассчитывать ортохор с отклонениями, не превышающими ±2.5% от значений, рассчитанных аналитически из данных по вязкости жидкости на линии кипения (2).

Как показывает проведенное исследование, для растворов алканов и их галогенопроизводных значение ортохора *Or* может быть рассчитано по правилу аддитивности:

$$Or_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{n} Or_i x_i. \qquad (4)$$

Для изучения возможности применения уравнений (1) и (4) для расчета вязкости растворов алканов и галогенопроизводных углеводородов на линии кипения была исследована концентрационная зависимость коэффициентов $a(x_i)$ и $b(x_i)$. Как показал проведенный анализ, для расчета вязкости указанных веществ в диапазоне концентраций $0 \leq x_i \leq 1$, могут быть применены следующие правила комбинирования коэффициентов $a(x_i)$ и $b(x_i)$:

$$\ln a_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{n} \ln a_i x_i, \qquad (5)$$

$$b_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^{n} b_i x_i. \qquad (6)$$

В выполненных поверочных расчетах использованы экспериментальные данные по вязкости и плотности растворов

$CHClF_2/C_2Cl_2F_4$, $CHClF_2/C_2ClF_2H_3$, $CHClF_2/C_2H_4F_2$, $C_2F_5H/C_2F_4H_2/C_2H_3F_3$, $CH_2F_2/C_2HF_5/C_2H_2F_4$, CH_2F_2/C_2HF_5, $C_2HF_5/C_2H_3F_3$

приведенные в [15, 18, 19]. Для растворов

$CHClF_2/C_2Cl_2F_4$, $CHClF_2/C_2ClF_2H_3$, $CHClF_2/C_2H_4F_2$

отклонения экспериментальных значений по вязкости на линии кипения от рассчитанных значений не превышают 3–4%. Следует констатировать, что значения вязкости жидкости на линии кипения растворов

$C_2F_5H/C_2F_4H_2/C_2H_3F_3$, $CH_2F_2/C_2HF_5/C_2H_2F_4$, CH_2F_2/C_2HF_5, $C_2HF_5/C_2H_3F_3$,

рассчитанные по предложенной в статье методике прогнозирования, значительно лучше согласуются с данными работы [19], чем с информацией приведенной в [15]. При этом отклонения экспериментальных данных приведенных в [19] от значений, рассчитанных с помощью уравнений (1), (4)–(6) в диапазоне приведенных температур $0.1 \leq \leq 1 - T/T_c \leq 0.35$ не превышают 4%. Анализируя полученную информацию можно констатировать, что уравнения (1)–(6) могут быть использованы для прогнозирования вязкости растворов алканов и их галогенопроизводных с привлечением информации только об их плотности.

Следует отметить, что предложенный метод прогнозирования вязкости не требует дополнительной информации о критических параметрах как чистых компонентов, так и смесей. Отклонения данных по вязкости, рассчитанных с использованием предложенной в статье методики, соизмеримы с экспериментальной погрешностью содержащихся в литературе данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calm J.M.* // Int. J. Refrig. 2008. V. 31. P. 1123.
2. *Grunberg L., Nissan A.H.* // Nature. 1949. V. 164. P. 799.
3. *Katti P.K., Chaudry M.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. P. 442.
4. *Kanti M., Zhou H., Ye S. et al.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 3860.
5. *Lohrenz J., Bray B.G., Clark C.R.* // J. Pet. Tech. 1964. V. 16. P. 1171.
6. *Assael M.J., Dymond J.H., Papadak M., Patterson P.M.* // Fluid Phase Equilib. 1992. V. 75. P. 245.
7. *Quinones-Cisneros S.E., Zeberg-Mikkelsen C.K., Stenby E.Y.* // Ibid. 2000. V. 169. P. 249.
8. *Allal A., Moha-Ouchane M., Boned C.* // Phys. Chem. Liq. 2001. V. 39. P. 1.
9. *Vesovic V., Wakeham W.A.* // Int. J. Thermophys. 1989. V. 10. P. 125.
10. *Baylaucq A., Canet X., Boned C., Zéberg-Mikkelsen C.K.* // Petroleum Science and Technology 2005. V. 23. P. 143.
11. *Queimada A.J., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P., Stenby E.H.* // Int. J. Thermophys. 2005. V. 26. P. 47.
12. *Zéberg-Mikkelsen C.K., Baylaucq A., Barrouhou M. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2004. V. 222. P. 35.
13. *Литвинов Н.Д.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 20. С. 1761.
14. *Рид Р., Прауснитц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
15. *McLinden M.O., Klein S.A., Lemmun E.W., Peskin A.P.G.* NIST Standard Reference Database 23: NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1. Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology, 2003.
16. *Голубев И.Ф., Гнездилов Н.Е.* Свойства газовых смесей. М.: Изд-во стандартов, 1971.
17. *Татевский В.М.* Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Л.: Гостоптехиздат, 1960.
18. *Arnemann M., Kruse H.* // Proceedings of International Congress of Refrigeration XVIII. Montreal. Canada, 1991. P. 379.
19. *Geller V.Z.* ASHRAE Transactions: Symposia, HI-02-7-1. RP-1142.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1198–1199

ХРОНИКА

ВЛАДИМИР ФЕДОРОВИЧ СЕЛЕМЕНЕВ
(К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации Владимир Федорович Селеменев – крупный ученый в области ионной, ионообменной хроматографии и аналитической химии.

Владимир Федорович родился 20 октября 1939 г. в Белгородской области в семье учителей. Закончив школу с серебряной медалью, в 1957 г. он поступил на химический факультет Воронежского государственного университета, с которым связана вся его жизнь. После окончания учебы В.Ф. Селеменева пригласил на работу в проблемной лаборатории, а затем в аспирантуру известный ученый и крупный организатор науки, профессор, ректор Воронежского университета В.П. Мелешко. Первые работы В.Ф. Селеменева были посвящены сорбции красящих веществ анионообменниками. Решению этой проблемы была посвящена его кандидатская диссертация, успешно защищенная в 1972 г. Ионообменные полимеры стали объектом и дальнейших исследований.

Метод инфракрасной спектроскопии в практике ионного обмена был известен как метод идентификации различных типов ионообменников, определения их функциональных групп. В.Ф. Селеменев с коллегами увидели значительно более широкие возможности этого метода для изучения макро- и микроскопических свойств ионообменников. Были найдены пути расчета энергий водородной связи в ионообменнике и величин энтальпии. Близкие задачи решены термическим методом анализа. Количественно исследованы гидратация и термодинамические характеристики ионообменников. Термодинамическое обобщение экспериментальных результатов, полученных этими методами, позволило В.В. Селеменеву в 1993 г. успешно защитить докторскую диссертацию.

Последующие исследования были сконцентрированы на проблеме сорбции физиологически активных веществ ионообменниками. Вначале наибольший акцент был сделан на сорбции аминокислот, а в дальнейшем число классов соединений было расширено и среди них появились фармацевтические препараты. Также им стали разрабатываться химические сенсоры для аналитического определения физиологически активных веществ.

Особое внимание в работах В.Ф. Селеменева уделяется решению экологических проблем. Им разработаны метод термической регенерации ионообменников при сорбции аминокислот, сорбционные методы разделения фосфолипидов, выделения сапонинов из отходов сахарного производства. Владимир Федорович предложил использовать отработанные ионообменники для иммобилизации ферментов.

Результаты научной деятельности В.Ф. Селеменева отражены во многих публикациях, среди которых 14 монографий, 37 учебных пособий, 8 авторских свидетельств СССР и 28 патентов Российской Федерации. В 1995 г. В.Ф. Селеменеву присуждено ученое звание профессора, в 1988 г. он избран заведующим кафедрой аналитической химии, в 2007 г. ему присуждено почетное звание "Заслуженного деятеля науки Российской Федерации". В.Ф. Селеменев – член диссертационных советов на химическом и биологическом факультетах Воронежского государственного университета и Тамбовского государственного технического университета. Он является членом Научного совета РАН по аналитической химии и членом бюро Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии, одновременно возглавляя в нем секцию ионообменной хроматографии. Важный результат его педагогической деятельности – подготовка 21 кандидата и 4 докторов наук.

Благодаря организационному таланту В.Ф. Селеменеву в трудное время удалось возродить проведение традиционных Международных конференций по ионному обмену и хроматографии, а в 2001 г. создать новый журнал "Сорбционные и хроматографические процессы", главным редактором которого он является.

Около 10 лет назад по инициативе нашего юбиляра на основе совместных договоров между Институтом физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина и Воронежским государ-

ственным университетом была организована совместная научная лаборатория по ионному обмену, в которой заместителем научного руководителя является В.Ф. Селеменев.

Достойна всяческого уважения его деятельность в клубе "Память", десятки маршрутов по местам боевой славы, сотни поселков и городов, через которые пролегал путь замечательного коллектива, созданного им.

От имени сотрудников наших коллективов мы поздравляем Владимира Федоровича со знаменательной датой и желаем ему здоровья, счастья и дальнейших успехов в научной и педагогической деятельности.

А.И. Калиничев, В.А. Шапошник,
Р.Х. Хамизов, В.А. Иванов

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 6, с. 1200

РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА МОНОГРАФИЮ Д.Л. МОТОВА И М.М. ГОДНЕВОЙ "FLUORIC, SULFATIC, AND FLUOROSULFATIC COMPOUNDS OF GROUP IV ELEMENTS: FORMING & PROPERTIES" (St. Peterburg: Nauka, 2009, 308 p.)

В монографии рассмотрены образование и основные характеристики фторидов, сульфатов и фторосульфатов элементов IV группы Периодической системы. Описаны изученные авторами 21 физико-химическая система и восемь разрезов с точки зрения образования в них соединений в водных средах с разграничением полей их существования, установлением химического состава и важнейших характеристик: рефрактометрических, рентгенометрических, ИК-спектроскопических, термических, а также данных по тепловой обработке.

Получено более 100 новых соединений, планомерное исследование которых с определением структурных параметров и рассмотрением видов химической связи в сочетании с известными позволило систематизировать материал с установлением нового класса соединений – фторосульфатометаллатов. Систематика соединений, представленная 37 рядами и девятью группами, включает около 400 наименований, сопоставление которых позволило прогнозировать возможность образования около 30 новых соединений элементов IV группы Периодической системы – титана, циркония, гафния – с различными внешнесферными катионами.

Книга может служить атласом инфракрасных спектров поглощения, дериватограмм, рентгенометрических, рефрактометрических и кристаллографических данных по рассмотренным соединениям. Она представляет интерес для исследователей, изучающих химию переходных элементов, и производственников, имеющих отношение к фторной технологии. Монография может быть полезна также для преподавателей и студентов соответствующих специальностей.

Н.Н. Гришин

Сдано в набор 17.12.2009 г. Подписано к печати 05.04.2010 г. Формат бумаги 60 × 88 1/8
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 5.5 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.5
Тираж 218 экз. Зак. 307

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