

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Редакционная коллегия серии:

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**
(*отв. редактор*);
д.х.н., проф. **Авдин В.В.**
(*зам. отв. редактора*);
к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**
(*отв. секретарь*);
д.х.н., проф., чл.-корр. РАН
Бамбуров В.Г.;
д.х.н., проф., чл.-корр. РАН
Русинов В.Л.;
д.х.н., проф. **Шарутина О.К.**;
д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.**;
Garcia J.R., PhD,
Full Professor (Spain);
Khainakov Sergei A., PhD (Spain)

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

СОДЕРЖАНИЕ

Физическая химия

ШМАНИНА Е.А., БАРТАШЕВИЧ Е.В., ПЕЧЕНЮК С.И., МИХАЙЛОВ Г.Г. Свойства электростатического потенциала и электронной плотности в сравнении сорбционной активности хромат- и фосфат-анионов	4
ВАГАНОВА Ю.В., МИРОЛЮБОВ В. Р., КАТЫШЕВ С.Ф., ЯНОВ А.Ю., МОСУНОВА Т.В. Осаждение гидроксидов металлов с использованием слабых органических оснований	16
ТРОФИМОВ Е.А., ЕРЕМЯШЕВ В.Е., АНИКЕЕВ А.Н., ГАБОВА А.Ю., АЛЕКСАНДРОВИЧ С.Н. Подходы к количественному моделированию структуры щелочных боросиликатных систем	24
ШАРОВ А.В., ВОРОНЦОВ Б.С., ФИЛИСТЕЕВ О.В. Особенности протонирования поверхности силикагелей, модифицированных моноэтаноламином	31

Краткие сообщения

КРИВЦОВ И.В., УСТИМЕНКО А.В., ИЛЬКАЕВА М.В., АВДИН В.В. Синтез наночастиц диоксида циркония путем термического разложения комплекса циркония с лимонной кислотой	38
СЛЕПУХИН П.А., КИМ Д.Г., ЧАРУШИН В.Н. Структурное исследование комплекса 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолина с хлоридом меди (II)	42
РЫБАКОВА А.В., СЛЕПУХИН П.А., КИМ Д.Г. Однореакторный синтез 3,4-дитиосемикарбазона дегидроаскорбиновой кислоты	45
ЛЕОНОВИЧ Б.И., ТРОФИМОВ Е.А., ЖЕРЕБЦОВ Д.А. Термодинамический анализ системы галлий – азот	49

CONTENTS

Physical Chemistry

SHMANINA E.A., BARTASHEVICH E.V., PECHENYUK S.I., MIKHAILOV G.G. Electrostatic potential properties of electron density regarding to chromate- and phosphate-anions sorption activity	4
VAGANOVA J.V., MIROLYUBOV V.R., KATYSHEV S.F., YANOV A.Yu., MOSUNOVA T.V. Precipitation of metal hydroxides using weak organic bases	16
TROFIMOV E.A., EREMIASHEV V.E., ANIKEEV A.N., GABOVA A.Y., ALEXANDROVICH S.N. Methods of quantitative modeling for the structures of alkaline borosilicate systems	24
SHAROV A.V., VORONCOV B.S., FILISTEEV O.V. Protonation features of the silica surface, monoethanolamine modified	31

Brief reports

KRIVTSOV I.V., USTIMENKO A.V., ILKAEVA M.V., AVDIN V.V. Synthesis of zirconia nanoparticles via thermal decomposition of zirconium complex with citric acid	38
SLEPUKHIN P.A., KIM D.G., CHARUSHIN V.N. Structural study of complex 8-(2-butylthioethyl)hydroxyquinoline with CuCl_2	42
RYBAKOVA A.V., SLEPUKHIN P.A., KIM D.G. One-pot synthesis of dehydroascorbic acid 3,4-dythiosemicarbazone	45
LEONOVICH B.I., TROFIMOV E.A., ZHEREBTSOV D.A. Thermodynamic analysis of the Gallium – Nitrogen system	49

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СРАВНЕНИИ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ХРОМАТ- И ФОСФАТ-АНИОНОВ

Е.А. Шманина, Е.В. Барташевич, С.И. Печенюк, Г.Г. Михайлов

Проведена сравнительная характеристика распределений функций, получаемых на основе электронной плотности и свойств электростатического потенциала на заданном контуре электронной плотности для фосфат- и хромат-анионов и их протонированных форм с целью исследования возможности использования данных функций в описании относительной сорбционной активности ионов.

Ключевые слова: молекулярный электростатический потенциал, электронная плотность, лапласиан электронной плотности, теория QTAIM.

Введение

Решение задач, направленных на ресурсосбережение и снижение рисков техногенных катастроф, требует подходов, основанных на фундаментальных исследованиях структуры и свойств частиц, выступающих загрязнителями окружающей среды. Исследования, ведущиеся в данном направлении, включают как экспериментальные, так и теоретические подходы к изучению сорбционных процессов и действия эффективных сорбентов [1–3]. Отметим важность теоретических подходов, которые позволяют анализировать структурные и электронные особенности строения частиц, поверхностей, адсорбционных комплексов. Подходы, основанные на моделировании структуры и свойств частиц, дают объяснения механизмам невалентных взаимодействий в конденсированных средах, что в свою очередь позволяет прогнозировать условия эффективного извлечения вредных частиц в процессах очистки и разделения. Можно выделить направления, посвященные либо моделированию свойств сорбента, либо исследованиям строения промежуточного комплекса «сорбат-сорбент», либо свойствам сорбата. Теоретическая оценка сорбционного сродства остается не менее важной задачей, поскольку электронные и пространственные особенности строения частиц содержат необходимую информацию для понимания закономерностей и механизмов протекания сорбции. Такие исследования требуют использования представлений о распределении электронной плотности и формируемых ею особенностей строения, отвечающих за специфику невалентных взаимодействий.

Систематические экспериментальные исследования сорбции анионов на поверхности рентгеноаморфных оксигидроксидов металлов (железа, циркония, алюминия) позволили изучить обширный ряд сорбционных процессов в варьирующихся условиях для ряда анионов, таких как фосфат, карбонат, оксалат, тартрат, цитрат, хромат-анионы [4–8]. Авторы [9] показывают, что положение анионов в относительном ряду их сорбируемости незначительно зависит от природы сорбирующих их оксигидроксидов и ионной среды. В то же время оценка геометрических размеров, формы анионов, их формальных зарядов не позволяет расположить их в ряд симбатно экспериментально наблюдаемому сорбционному сродству. Например, наблюдаемая сравнительно высокая сорбционная активность фосфат-анионов и низкая хромат-анионов никак не может быть объяснена с позиций их сходной геометрической формы и формальных зарядов их гидратированных форм. Экспериментальные данные [9] свидетельствуют, что хромат- и фосфат-анионы обладают контрастно-противоположным адсорбционным сродством по отношению к оксигидроксидам железа или циркония. Известно, что часть исследуемых фосфат и хромат-анионов практически во всей анализируемой в эксперименте области pH существуют в виде гидро- и дигидро-форм: HPO_4^{2-} (при pH 9) или H_2PO_4^- (при pH 5), HCrO_4^- (при pH 5).

Соответствующие формы хромат- и фосфат-анионов, обладающие контрастно-противоположным сорбционным средством по отношению к оксигидроксидам железа или циркония, выступили объектами нашего исследования. Основной задачей данной работы явилась сравнительная характеристика свойств электронной плотности и распределений молекулярного электростатического потенциала, нанесенного на заданный контур электронной плотности геометрически сходных частиц – фосфат и хромат-анионов, а также их протонированных форм. Мы задались целью оценить возможность интерпретации различной способности к невалентным взаимодействиям исследуемых частиц в терминах полученных данных об их электронной плотности и свойствах электростатического потенциала.

Методы расчетов

Локализация равновесной геометрии ионов PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HCrO_4^- и расчет волновых функций выполнялись методом Кона-Шэма [10] с использованием функционала V3LYP и базисного набора 6-31G** в программе Firefly, version 8.0.0 [11].

В том же приближении, что и оптимизация геометрии, для всех рассматриваемых структур выполнены расчеты волновых функций, которые использовались для вычисления квантово-топологических характеристик электронной плотности на базе теории QTAIM [12]. Поиск критических точек электронной плотности, расчет значений лапласиана электронной плотности и карт электростатического потенциала производились с использованием программы AIMAll 12.06.03 [13].

Мы последовательно обратили внимание на ряд различных величин, полученных на основе электростатического потенциала (V_s) и его распределении в трехмерном пространстве на поверхности исследуемых анионов. Вычислены величины максимумов (V_s^{\max}) и минимумов (V_s^{\min}) электростатического потенциала, его среднее значение (V_s^{mean}). Для анионов среднее значение электростатического потенциала вычислялось следующим образом:

$$V_s^{\text{mean}} = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t V_s(r_i),$$

где t – общее число точек, задаваемое сеткой на поверхности выбранного контура электронной плотности. Проанализированы закономерности в относительном расположении минимумов и максимумов на поверхности анионов. Наряду с вышеперечисленными величинами была вычислена общая площадь поверхности аниона (A_{tot}). В качестве внешней сферы частицы мы использовали контур электронной плотности, равный 0,001 ат. ед. [14].

Все процедуры визуализации 2D и 3D карт распределения электростатического потенциала и свойств электронной плотности производились с помощью программных пакетов Multiwfn 2.3 [15], MoleCoolQt [16].

Обсуждение результатов

Ряд современных публикаций [17–28] свидетельствует о том, что молекулярный электростатический потенциал (МЭП) можно рассматривать в качестве фундаментального фактора, определяющего природу и поведение атомов и молекул, их способность к межмолекулярным взаимодействиям. В работах, направленных на поиск взаимосвязи между экспериментально наблюдаемыми сорбционными свойствами и электронными характеристиками частиц, получаемых в результате квантово-химических расчетов, наглядно продемонстрировано успешное использование свойств молекулярного электростатического потенциала (МЭП) [17–19]. Карта электростатического потенциала, как правило, наносится на поверхность частицы, отвечающую контуру электронной плотности, близкой к границам, задаваемым ван-дер-ваальсовыми радиусами. С помощью локальных значений полного электростатического потенциала описываются свойства, включающие в себя потенциальную способность частиц участвовать в межмолекулярных взаимодействиях.

Обратим внимание на то, что пространственное распределение электростатического потенциала зависит от соотношения размеров и зарядов ионов. Для изолированного положительного иона и изолированного нейтрального атома он всюду положителен за пределами ядер и монотонно стремится к нулю с ростом удаления от ядра. В то же время, для изолированных моноядерных отрицательных ионов он монотонно затухает, проходя через ноль и достигая своего единственного отри-

цательного минимума на некотором расстоянии от ядра. В дальнейшем, при $r \rightarrow \infty$, электростатический потенциал стремится к нулю со стороны области отрицательных значений [20, 21].

Для рассматриваемых нами фосфат и хромат-анионов величина электростатического потенциала, нанесенная на поверхность, задаваемую контуром электронной плотности 0,001 ат. ед., который близок к границе ван-дер-ваальсового радиуса, везде отрицательна. В силу того, что мы рассматриваем области локализации его наибольших V_s^{\max} и наименьших V_s^{\min} значений, далее в тексте используется выражение «область низких значений потенциала» для больших по модулю отрицательных величин потенциала.

Анализируя величины и положение минимумов и максимумов электростатического потенциала на поверхности молекул, Политцер и соавторы [21, 29] объясняют силу и направленность галогенных связей, прибегая к понятию « σ -hole» (σ -дырка). Она определяется как область повышенных (как правило, положительных для нейтральных молекул) значений электростатического потенциала на продолжении ковалентной связи атома галогена. Позднее этими же авторами было предложено использование аналогичной терминологии для концевых атомов кислорода или серы, связанных в молекуле [30, 31]. С точки зрения орбитального подхода [21, 32] такая область характеризуется истощением заселенности p_z -орбитали атома, если ось z направлена вдоль его ковалентной связи. Таким образом, понятие « σ -дырка», описывающее наличие области относительно повышенных значений электростатического потенциала, находящейся на продолжении ковалентной связи атома, приобрело универсальный характер.

С учетом того, что в исследуемых нами анионах подавляющее число связей – это связи X–O (где X = C, P, Cr, S), нами было проанализировано распределение областей локализации высоких и низких значений электростатического потенциала на поверхности анионов. Установлено, что возможны три типа локализации областей высоких значений потенциала в рассмотренных анионах.

1. Локализация на продолжении ковалентной связи, так называемая σ -дырка [33] – относительное повышение электростатического потенциала на внешней поверхности атомов кислорода в анионах тетраэдрического строения, у которых область истощения электростатического потенциала формируется на продолжении связи X=O. Эти области сосредоточены на максимально доступной внешней поверхности аниона. Аналогичным образом, для плоских карбонат или оксалат-анионов области высоких значений электростатического потенциала, выделенные на рис. 1, а, б темно-серым цветом, расположены на атомах кислорода.

2. Концентрация повышенных значений потенциала на поверхности атомов водорода. В нашем случае это анионы кислых солей, содержащие ковалентные O–H связи, а также C–H связи в анионах органических соединений.

3. Область наименее отрицательного электростатического потенциала расположена ортогонально плоскости, в которой расположены sp^2 -гибридизованные орбитали, так называемая « π -дырка» [33]. В нашем случае эта область наблюдается в структурах карбонат- и оксалат-анионов над и под плоскостью карбонатной и карбоксильной групп. Такие области более заметны при рассмотрении распределения электростатического потенциала на контуре соответствующем ионному радиусу кислорода 0,01 ат. ед. (рис. 1, в, г).

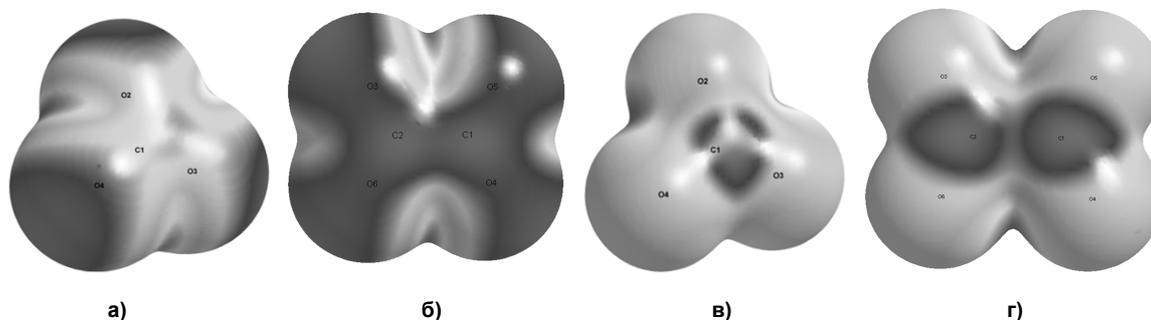


Рис. 1. Локальные значения электростатического потенциала, нанесенные на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,001 ат. ед.: а) для CO_3^{2-} , б) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, и на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,01 ат. ед.: в) для CO_3^{2-} и г) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Обращение к экстремумам электростатического потенциала обосновано не только традиционным использованием этих величин как дескрипторов межмолекулярных взаимодействий. Как

известно, интегрирование свойств по объему, ограниченному выбранной поверхностью, производится с точностью до постоянной интегрирования, которая будет зависеть от размера и индивидуальности сравниваемых частиц. Однако положения экстремальных значений V_s^{\max} и V_s^{\min} определяется однозначно, и может выступать физически обоснованным индикатором при сравнении пространственного расположения областей, отвечающих за способность к невалентным взаимодействиям в разных анионах. Также представляют интерес диапазоны изменений потенциала, вычисление которых произведено на основе разниц его экстремальных значений. Данные о характеристиках электростатического потенциала представлены в табл. 1.

Таблица 1
Значения характеристик электростатического потенциала для фосфат-, гидрофосфат-, дигидрофосфат- и хромат-анионов, рассчитанных на поверхности контура электронной плотности 0,001 ат. ед.

Анион	V_s^{\max} , ат. ед.	V_s^{\min} , ат. ед.	V_s^{means} , ат. ед.	A_{tot} , Å ²	$V_s^{\max}/A_{\text{tot}}$, ат. ед./Å ²
H ₂ PO ₄ ⁻	-0,083	-0,223	-0,184	373,5	-0,00022
HPO ₄ ²⁻	-0,261	-0,409	-0,369	377,7	-0,00069
PO ₄ ³⁻	-0,516	-0,592	-0,553	377,7	-0,00137
CrO ₄ ²⁻	-0,341	-0,389	-0,359	385,6	-0,00088
HCrO ₄ ⁻	-0,0735	-0,207	-0,178	383,3	-0,00092

Максимумы электростатического потенциала V_s^{\max} в непротонированных анионах тетраэдрической конфигурации PO₄³⁻, CrO₄²⁻, сосредоточены на атомах кислорода на рис. 2, области высокого электростатического потенциала обозначены более тёмным цветом. Для хромат-аниона средние значения электростатического потенциала V_s^{mean} , выделенные белым цветом на рис. 2, опоясывают экваториальную область атома хрома. Минимумы электростатического потенциала V_s^{\min} , выделенные на рис. 2 светло-серым цветом, сосредоточены по биссектрисам углов O–Cr–O.

Максимальное значение электростатического потенциала для фосфат-аниона $V_s^{\max} = -0,516$ ат. ед., это ниже, чем для хромат-аниона $V_s^{\max} = -0,314$ ат. ед. (табл. 1). Следовательно, хромат-анион обладает более выраженной способностью к взаимодействиям с электронодонорными или формально отрицательно заряженными центрами сорбента. Однако если рассматривать анионы в условиях, близких к экспериментальным [9], то есть учесть, что в растворе фосфат-анион находится исключительно с протонированной форме, следует сравнивать свойства соответственным образом протонированных форм анионов. Известно [9], что дигидрофосфат-анион и гидрохромат-анион могут совместно сосуществовать в растворе. При сопоставлении расчетных максимумов электростатического потенциала видно, что более высокое значение V_s^{\max} характерно для дигидрофосфат-аниона. При сравнении минимальных значений потенциала, получен следующий ряд, в котором анионы расположены от большего значения V_s^{\min} к меньшему (ат. ед.): гидрохромат (-0,207), дигидрофосфат (-0,223), хромат (-0,389), гидрофосфат (-0,409), фосфат (-0,592). То есть, в наблюдаемых условиях гидрофосфат-анион также имеет преимущества перед хромат-анионом. Таким образом, сравнение диапазонов электростатического потенциала, определяемых разницей между значениями экстремумов, приводит к выводу о том, что большей потенциальной способностью к невалентным взаимодействиям обладает гидрофосфат-анион, для которого характерно наименьшее значение минимума V_s^{\min} и наибольшее значение максимума электростатического потенциала V_s^{\max} .

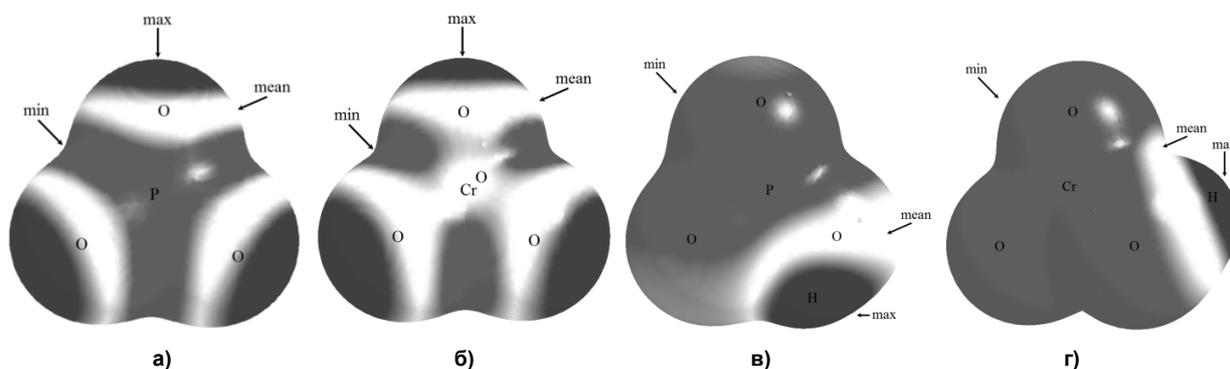


Рис. 2. Локальные значения электростатического потенциала, нанесенные на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,001 ат. ед.: а) PO₄³⁻, б) CrO₄²⁻, в) HPO₄²⁻, г) HCrO₄⁻

Для фосфат-аниона средние значения V_s^{mean} расположены в области «экваториального пояса» большого круга атомной поверхности кислорода. В гидрофосфат (HPO_4^{2-}), дигидрофосфат (H_2PO_4^-) и гидрохромат-анионах (HCrO_4^-) минимальные значения электростатического потенциала сосредоточены на атомах кислорода, а максимум электростатического потенциала V_s^{max} приходится на атомы водорода ОН групп. Очевидно, что для гидрофосфат и гидрохромат-анионов значения всех представленных характеристик электростатического потенциала (максимальное, минимальное, среднее значение электростатического потенциала, среднее отклонение от значений V_s^{means}) выше, чем для соответствующих непротонированных фосфат и хромат-анионов.

Предполагая пространственные аспекты механизма сорбции, следует ожидать ориентации областей минимумов электростатического потенциала анионов на области положительного электростатического потенциала сорбента, например, на водороды гидроксильных групп или участки поверхностей, формируемые катионами металла с ненасыщенной координационной сферой. Однако данный процесс вероятен в случае непосредственной доступности области минимума электростатического потенциала и в отсутствии других конкурирующих центров.

При протонировании анионов происходит кардинальное перераспределение электростатического потенциала, которое, вероятно, будет увеличивать его сорбционное сродство, влияя на поведение в процессе сорбции. При сопоставлении распределения электростатического потенциала в области его максимумов, видно, что так называемые σ -дырки сосредоточены на каждом из атомов кислорода. Отметим, что в протонированных формах анионов σ -дырок нет. Области повышенных значений потенциала наблюдаются только на атомах водорода. Этот факт позволяет предположить, что существуют различные виды связывания с сорбционными центрами для протонированной и непротонированной формы анионов.

Наряду с контуром электронной плотности (0,001 ат. ед.), который близок к контуру поверхности, заданной ван-дер-ваальсовым радиусом кислорода (1,36 Å) [35], были построены аналогичные изображения для электростатического потенциала на контуре (0,01 ат. ед.), который по своей величине близок к ионному радиусу кислорода (1,26 Å) [36]. На рис. 3 изображены области максимумов электростатического потенциала, которые обозначены более тёмным цветом, средние значения – светло-серым, области минимумов электростатического потенциала – белым на контуре, соответствующему значению электронной плотности 0,01 ат. ед.

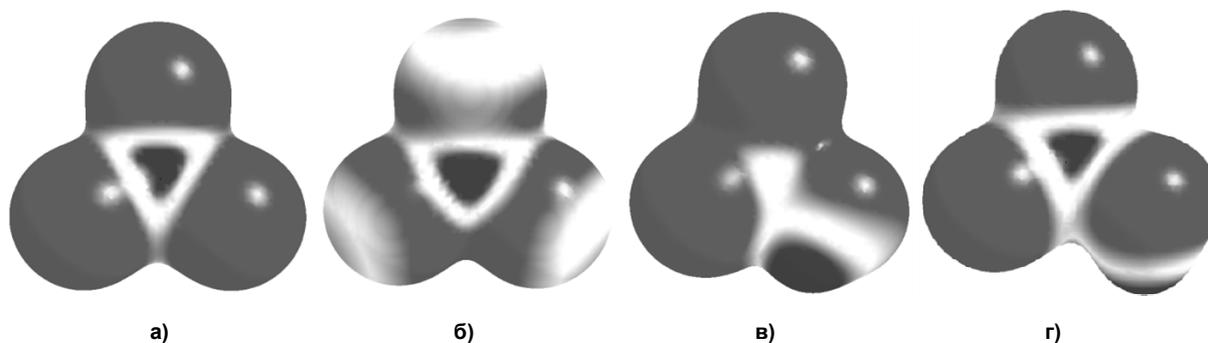


Рис. 3. Локальные значения электростатического потенциала, нанесенные на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,01 ат. ед.: а) PO_4^{3-} , б) CrO_4^{2-} , в) HPO_4^{2-} , г) HCrO_4^-

Максимумы электростатического потенциала сосредоточены в области центрального атома (фосфора или хрома), однако в случае фосфат-аниона, средние значения рассматриваемой величины сосредоточены в максимально удаленных от центра областях на поверхности атомов кислорода. Таким образом, рассмотрение контура электронной плотности, более близкого к ядру не приводит к выделению дополнительных различий электронной структуре фосфат и хромат-анионов.

На картах распределения лапласиана электронной плотности между атомами фосфор-кислород характерны меньшие значения лапласиана электронной плотности, это означает, что электронная плотность концентрируется вокруг критической точки связи (3, -1) и взаимодействие атомов имеют сравнительно высокую составляющую ковалентного типа. В случае атомов хрома и кислорода межатомные взаимодействия носят характер, определяемый как в большей степени ионный [25] (рис. 4), так как лапласиан электронной плотности локализуется в области близкой к ядрам атомов. Таким образом, при сравнении свойств фосфат- и хромат-анионов пока-

зано, что в соответствии с картами лапласиана электронной плотности, большей ковалентной составляющей обладает связь P–O, по сравнению с Cr–O.

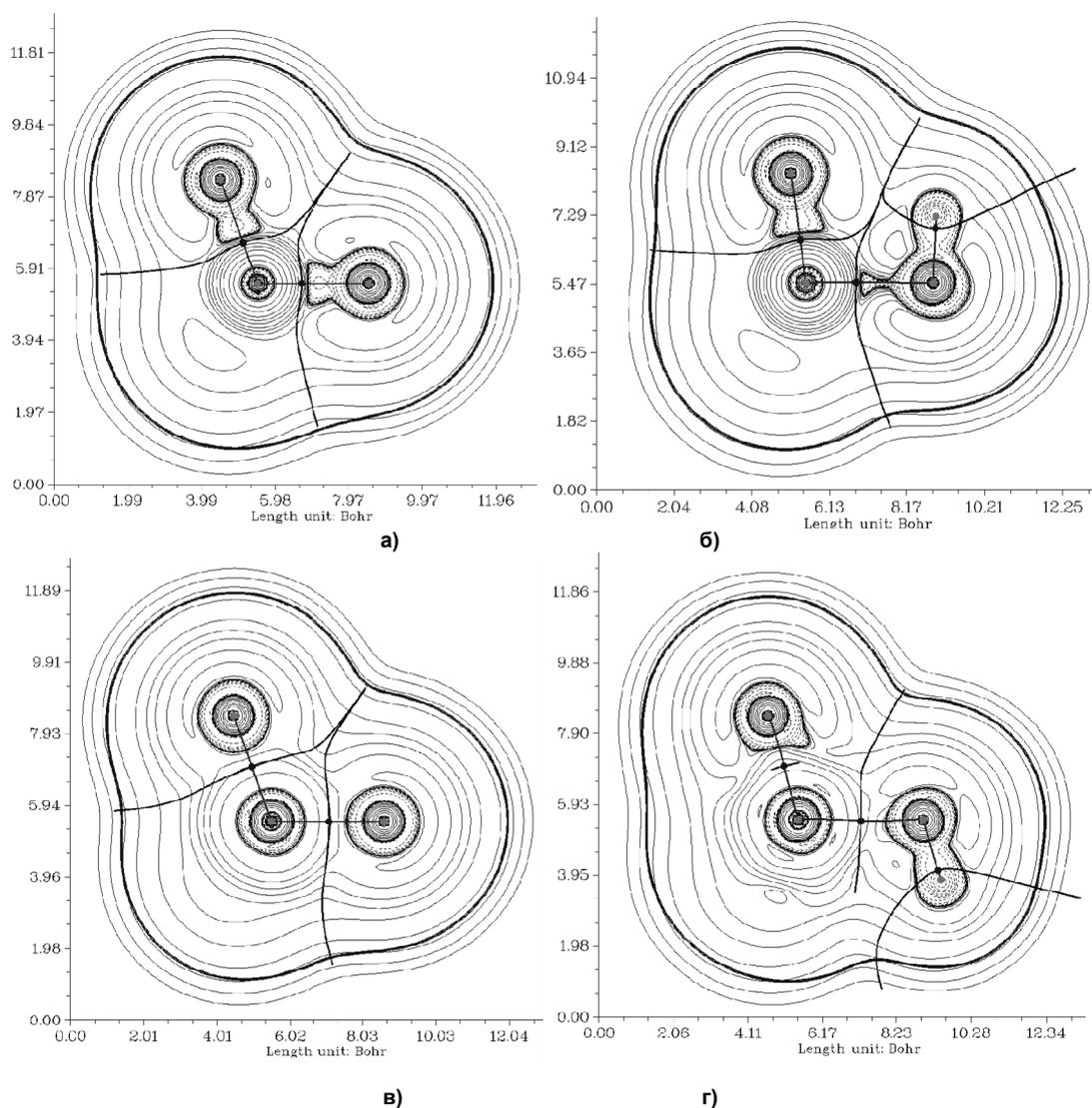


Рис. 4. Карты распределения лапласиана электронной плотности: а) для фосфат-, б) гидрофосфат-, в) хромат-, г) гидрохромат-анионы (сплошными и пунктирными линиями обозначены области положительных и отрицательных значений лапласиана электронной плотности)

Значение электронной плотности в критических точках связей X–O для протонированных форм выше, чем для непротонированных, за исключением связи «центральный атом – протонированный кислород». Также ведут себя и величины лапласиана электронной плотности в критических точках связей (табл. 2).

Таблица 2

Квантово-топологические характеристики в критических точках связей анионов

	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$		ρ_b	$\nabla^2\rho_b$
Хромат-анион			Фосфат-анион		
Cr – O2	0,229	0,891	P1 – O5	0,179	0,881
Гидрохромат-анион			Гидрофосфат-анион		
O2 – H5	0,362	-1,938	O2 – H5	0,360	-1,933
Cr1 – O2	0,141	0,640	P1 – O2	0,124	0,230
Cr1 – O3	0,265	0,970	P1 – O3	0,202	1,222
Cr1 – O4	0,262	0,965	P1 – O4	0,197	1,125
Cr1 – O6	0,262	0,965	P1 – O6	0,202	1,222

Использование теории QTAИМ позволяет выделить границы атомов на основе вектора нулевого потока градиента электронной плотности в сложных частицах [12]. Такие границы формируют атомные бассейны электронной плотности, называемые ρ -бассейнами [26]. С другой стороны, для функции электростатического потенциала можно провести сепаратрисы (обозначены жирной линией на рис. 5), которые будут формировать границы ϕ -бассейнов электронейтральных атомов [29].

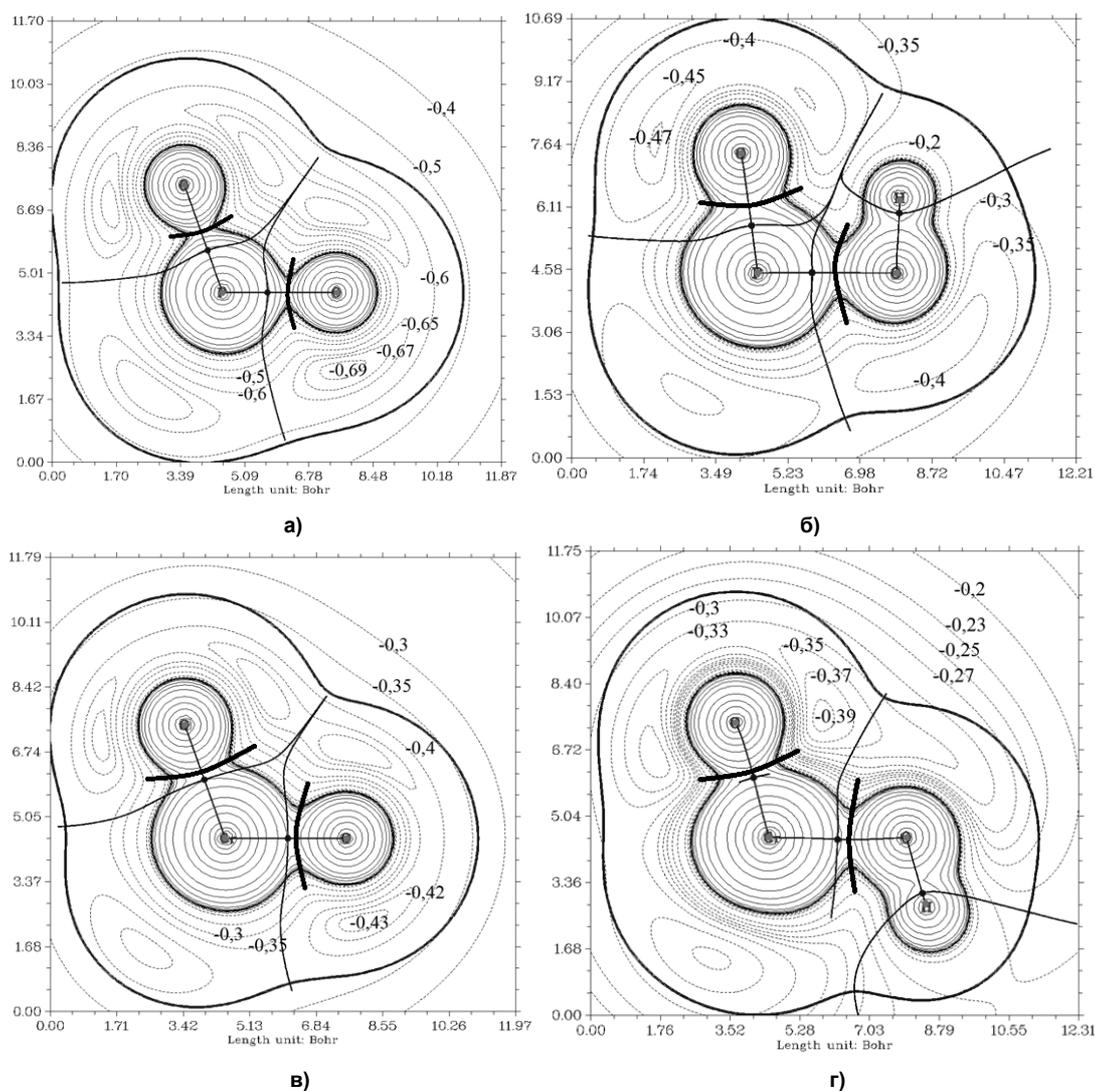


Рис. 5. Контурные карты электростатического потенциала объектов:
 а) фосфат-, б) гидрофосфат-, в) хромат-, г) гидрохромат-анионы

На рис. 5 представлена суперпозиция атомных бассейнов в хромат- и фосфат-анионах, для чего вычислены градиентные поля [15], на основе чего проведены линии, определяемые как границы атомных бассейнов. Отметим, что ϕ -бассейн определяет границу электронейтрального атома в ионе для которого вся зарядовая плотность внутри такого бассейна полностью компенсирует заряд ядра данного атома. Интегрирование электронной плотности по объему такого бассейна дает нулевое значение заряда атома.

При сравнении ρ - и ϕ -атомных бассейнов в хромат- и фосфат-анионах отметим, что для фосфора требуется меньшее количество электронной плотности кислорода для компенсации его заряда. Такая ситуация хорошо согласуется с тем, что концевые атомы кислорода в фосфат-анионе характеризуются более высокой реакционной способностью за счет сил электростатического взаимодействия.

Электроны, принадлежащие атомному бассейну концевому кислорода, в фосфат-анионе в большей степени притягиваются к ядру атома фосфора, чем таковые в хромат-анионе. Кроме того, фосфат имеет более короткое расстояние от ядра центрального иона до контура с плотностью 0,001 ат. ед. Связь Р–О самая короткая (1,60 Å), внешний контур электронной плотности находится на расстоянии 3,31 Å (вдоль линии связи), 2,48 Å (между связями), и контур электронной плотности 0,001 ат. ед. оказывается ближе всего к центральному атому именно в фосфат-анионе. Это хорошо соотносится с тем, что область повышенных значений электростатического потенциала – σ -дырка для фосфат-аниона выражена сильнее. В целом, данные наблюдения за распределением электронной плотности и электростатического потенциала иллюстрируют тот факт, что ядра кислорода в фосфат-анионе оказываются в меньшей степени экранированными вдоль линии их ковалентных связей, а значит, должны проявлять большую способность к невалентным взаимодействиям электростатического характера. Это можно выделить как отдельный фактор, который может оказаться важным при сравнительной оценке сорбционной активности разных анионов сходного строения.

Результаты и выводы

В терминах электростатического потенциала и свойств электронной плотности дано сравнительное описание способности к нековалентным взаимодействиям фосфат и хромат-анионов, а также их протонированных форм.

Электронная плотность, принадлежащая атомным бассейнам кислорода в фосфат-анионе в большей степени притягивается к ядру атома фосфора, чем в хромат-анионе, что наблюдается при анализе суперпозиции атомных бассейнов электронной плотности и электростатического потенциала.

Отсутствие областей истощения электростатического потенциала – σ -дырок на концевых атомах кислорода в гидрофосфат-, дигидрофосфат- и гидрохромат-анионов, позволяет предположить наличие различных видов связывания с потенциальным сорбционным центром для протонированной и непротонированной формы анионов. Показано, что на основе наблюдений за свойствами и распределением электронной плотности и электростатического потенциала можно объяснить экспериментально наблюдаемому факту о том, что большей сорбционной активностью обладает гидрофосфат-анион, для которого характерны наименьшее значение минимума и наибольшее значение максимума электростатического потенциала по сравнению с другими исследованными анионами.

Таким образом, рассмотрение свойств распределения электронной плотности и электростатического потенциала в рассматриваемых близких по форме анионах позволяет объяснить причины различной их способности к нековалентным взаимодействиям электростатического характера. Такая характеристика может оказаться значимой при сравнительной оценке сорбционного сродства и описании механизмов сорбционных процессов.

Литература

1. Особенности необратимой сорбции катионов тяжелых металлов гранулированным сорбентом на основе силикатов и алюмосиликатов кальция / Г.Г. Михайлов, А.Г. Морозова, Т.М. Лонзингер и др. // Вестник ЮУрГУ. – № 12(229). – 2011. – С. 46–53.
2. Печенюк, С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) / С.И. Печенюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 380–429.
3. Шманина, Е.А. Локальные свойства электростатического потенциала в исследовании закономерностей сорбции на поверхности оксигидроксидов / Е.А. Шманина, Е.В. Барташевич, С.И. Печенюк // Сборник тезисов VII Всерос. конф. молодых учёных по химии и наноматериалам «Менделеев-2013». – С. 258–260.
4. Печенюк, С.И. Использование значения рН точки нулевого заряда для характеристики свойств оксигидроксидов / С.И. Печенюк // Известия РАН. Серия химическая. – 1999. – С. 1029.
5. Семушин, В.В. О свойствах поверхности титаногелей / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 3. – С. 448–456.

6. Сорбция оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина, Г.И. Кадырова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – С. 372–381.
7. Печенюк, С.И. Конкурентная сорбция хромат-, оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – С.189–195.
8. Печенюк, С.И. Влияние природы соли-прекурсора оксигидроксидного сорбента на сорбцию оксалат-ионов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 9. – С. 1584–1587.
9. Печенюк, С.И. Адсорбционное сродство анионов к оксигидроксидам металлов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 3. – С. 505.
10. Koch, W. A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – Weinheim. Wiley-VCH VerlagGmbH, 2001. – 293 p.
11. Granovsky, A. – <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
13. Keith, T.A. AIMALL, Version 12.06.03, 2012, Professional. – <http://aim.tkgristmill.com>.
14. Properties of atoms in molecules: atomic volumes / R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman, C. Chang // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109. – P. 7968.
15. Lu, T. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // Journal of Computational Chemistry. – 2012. – V. 33. – P. 580–592.
16. Hubschle, C.B. MoleCoolQt – a molecule viewer for charge-density research / C.B. Hubschle, B. Dittrich // J. Appl. Cryst. – 2011. – V. 44. – P. 238–240.
17. Edward, G.M. Calculated surface electrostatic potentials of molecular sieve models containing SiO₄, AlO₄ and PO₄ units / G.M. Edward, J.S. Murray, P. Politzer // J. Mol. Graphics. – 1994. – V. 12. – P. 169–171.
18. Computational study of CO and NO adsorption on magnesium oxide nanotubes / J. Beheshtian, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, A. Ahmadi / Physica E. – V. 44. – 2011. – P. 546–549.
19. Nature of the NIMOS catalyst edge sites: an atom in molecules theory and electrostatic potential studies / Y. Aray, J. Rodriguez, A.B. Vidal, S. Coll // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – V. 271. – 2007. – P. 105–116.
20. Politzer, P. The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules / P. Politzer, J.S. Murray // Theor Chem Acc. – 2002. – V. 108. – P. 134–142.
21. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон. – М.: Бинум, 2010. – 496 с.
22. Murray, J.S. Expansion of the σ -hole concept / J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer // J. Mol. Mod. – 2009. – V. 15. – P. 723.
23. Politzer, P. An overview of halogen bonding / P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha et al. // J. Mol. Model. – 2007. – V. 13. – P. 305.
24. Politzer, P. Molecular surface electrostatic potentials in relation to noncovalent interactions in biological systems / P. Politzer, J.S. Murray, Z. Peralta-Inga // International Journal of Quantum Chemistry. – V. 85. – 2001. – P. 676–684.
25. Shields, Z.P. Directional tendencies of halogen and hydrogen bonds / Z.P. Shields, J.S. Murray, P. Politzer // Int. J. Quantum Chem. – 2010. – V. 110. – P. 2823.
26. Density functional tight-binding studies of carbon nanotube structures / Z. Peralta-Inga, P. Lane, J. S. Murray et al. // Journal of Structural Chemistry. – 2003. – 14(5). – P. 431–443.
27. Petrova, G.P. Enhanced reactivity of carbonyl compounds on MgO surface: A computational study / G.P. Petrova, G.N. Vayssilov, B. Galabov / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – V. 342. – 2011 – P. 67–73.
28. Politzer, P. The electrostatic potential: an overview / P. Politzer, J.S. Murray // Theoretical Chemistry Accounts. – 2002. – V. 108. – P. 134.
29. Clark, T. σ -Holes / T. Clark // WIREs Computational Molecular Science. – 2013. – Vol. 3. – P. 13–20 (doi: 10.1002/wcms.1113).

30. Politzer, P. Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – P. 7748–7757.

31. Piland, G. Halogen bonding of substituted iodobenzenes with potential solvent molecules: A comparison of binding energies / G. Piland, P. Jasien // *Computational and Theoretical Chemistry*. – Vol. 988. – P. 19–26. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2012.02.021>.

32. Clark, T. σ -Hole bonding: molecules containing group VI atoms / T. Clark, P. Politzer // *Journal Molecular Modeling*. – 2007. – 13. – P. 1033–1038.

33. σ -Holes, π -holes and electrostatically-driven interactions / J.S. Murray, P. Lane, T. Clark et al. // *Journal Molecular Modeling*. – 2012. – V. 18. – P. 541–548.

34. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука. – 1971. – 424 с.

35. Чупахин, А.П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества: учебное пособие / А.П. Чупахин. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2003. – 168 с.

Шманина Елена Александровна – аспирант, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76. E-mail: elenashmanina@gmail.ru.

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kbartash@yandex.ru.

Печенюк София Ивановна – доктор химических наук, профессор, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН. 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26, а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru.

Михайлов Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru.

ELECTROSTATIC POTENTIAL PROPERTIES OF ELECTRON DENSITY REGARDING TO CHROMATE- AND PHOSPHATE-ANIONS SORPTION ACTIVITY

E.A. Shmanina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, elenashmanina@gmail.ru.

E.V. Bartashevich, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kbartash@yandex.ru

S.I. Pechenyuk, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center, Apatity, Russian Federation, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru.

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailov-gg@mail.ru.

The comparative analysis of functions allocations was performed to describe a sorption activity of PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} and their protonated forms. These functions were obtained on the basis of electron density and electrostatic potential properties of anions at the defined electron density contour to investi-

gate the possibility of these features in the description of the relative sorption activity of the ions.

Keywords: molecular electrostatic potential, electron density, Laplacian of electron density, QTAIM theory.

References

1. Mikhailov G.G., Morozova A.G., Lonzingier T.M., Lonzingier A.V., Pashkeev I.Y. Features of Irreversible Sorption of Heavy Metal Cations with Granulated Sorbents Based on Silicates and Calcium Aluminosilicates. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*, 2011, no. 12, pp. 46–53.
2. Pechenyuk S.I. Anions Sorption on Oxohydroxides of Metals [Sorbtziya anionov na oksigidratak metallov]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2008, v. 8., no. 3, pp. 380–429.
3. Shmanina E.A., Bartashevich E.V., Pechenyuk S.I. Electrostatic Potential Local Properties in Sorption Investigations on Oxohydroxides Surface [Lokalnyye svoystva electrolyticheskogo potentsiala v issledovanii zakonmernostey sorbtzii na poverkhnosti oksigidroksidov]. *Tezisy dokladov "Mendeleev-2013"* [Book of abstracts "Mendeleev-2013"]. St. Petersburg, Saint Petersburg State University, 2013, pp. 258–260.
4. Pechenyuk S.I. The Use of The pH at The Point of Zero Charge for Characterizing the Properties of Oxide Hydroxides. *Izvestiya Akademyi Nauk. Seriya Himicheskaya. [Russian Chemical Bulletin]*, 1999, vol. 48, no. 6, pp. 1017–1023.
5. Semushin V.V., Pechenyuk S.I. On the Properties of Titanogels Surface [O svoystvakh poverkhnosti titanogelyey]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2009, vol. 9, no. 3, pp. 448–456.
6. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P., Kadyrova G.I. Oxalate- and Carbonate-Anions Sorption on Zirconogels [Sorbtziya oksalat- i karbonat-ionov na tsirkonogelyakh]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2011, vol. 11, pp. 372–381.
7. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P. Chromate-, Oxalate- and Carbonate-Ions Competitive Sorption on Zirconogels [Konkurentnaya sorbtziya khromat-, oksalat, karbonat-ionov na tsirkonogelyakh]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2012, vol. 12, pp. 189–195.
8. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P. An Effect of the Nature Oxyhydroxide Sorbent Precursor-Salt on the Oxalate Ions Sorption [Vliyaniye prirody soly-precursora oksigidratnogo sorbenta na sorbtziyu oksalat-ionov]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2012, vol. 86, no. 9, pp. 1584–1587.
9. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P. Anions Adsorption Affinity to Oxyhydroxides of Metals [Adsorbtsionnoye srodstvo anionov k oksigidroksidam metallov]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2013, vol. 87, no. 3, p. 505.
10. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, 293 p. Available at: http://www.icp.uni-stuttgart.de/~icp/mediawiki/images/3/3f/DFT_book.pdf
11. Granovsky A. 2013. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Bader R. Atom in Molecules. Quantum theory. Moscow, Mir, 2001, 532 p.
13. Keith T.A. AIMALL, Version 12.06.03, 2012, Professional. Available at: <http://aim.tkgristmill.com>.
14. Bader R.F.W., Carroll M.T., Cheeseman J.R., Chang C. Properties of Atoms in Molecules: Atomic Volumes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, vol. 109, p. 7968.
15. Lu T., Chen F. Multiwfn: a Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, vol. 33, pp. 580–592.
16. Hubschle C.B., Dittrich B. MoleCoolQt – A Molecule Viewer for Charge-Density Research. *J. Appl. Cryst.*, 2011, vol. 44, pp. 238–240.
17. Edward G.M., Murray J. S., Politzer P. Calculated Surface Electrostatic Potentials of Molecular Sieve Models containing SiO₄, AlO₄ and PO₄ Units. *J. Mol. Graphics*, 1994, vol. 12, pp. 169–171.
18. Beheshtian J., Kamfiroozi M., Bagheri Z., Ahmadi A. Computational Study of CO and NO Adsorption on Magnesium Oxide Nanotubes. *Physica E.*, 2011, vol. 44, pp. 546–549.

19. Aray Y., Rodriguez J., Vidal A.B., Coll S. Nature of the NIMOS Catalyst Edge Sites: an Atom in Molecules Theory and Electrostatic Potential Studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, vol. 271, pp. 105–116.
20. Politzer P., Murray J.S. The Fundamental Nature and Role of the Electrostatic Potential in Atoms and Molecules. *Theor Chem Acc.*, 2002, vol. 108, pp. 134–142.
21. Tsirelson V.G. A Quantum Chemistry. The Molecules, Molecular Systems and Solids [Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnyye sistemy i tverdye tela]. Moscow, Binom, 2010, 496 p.
22. Murray J.S., Lane P., Politzer P. Expansion of the σ -Hole Concept. *J. Mol. Mod.*, 2009, vol. 15, p. 723.
23. Politzer P., Lane P., Concha M.C., Ma Y., Murray J.S. An Overview of Halogen Bonding. *J. Mol. Model*, 2007, vol. 13, p. 305.
24. Politzer P., Murray J.S., Peralta-Inga Z. Molecular Surface Electrostatic Potentials in Relation to Noncovalent Interactions in Biological Systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001, vol. 85, pp. 676–684.
25. Shields Z.P., Murray J.S., Politzer P. Directional Tendencies of Halogen and Hydrogen Bonds / *Int. J. Quantum Chem*, 2010, vol. 110, p. 2823.
26. Peralta-Inga Z., Lane P., Murray J. S., Boyd S., Grice M. E., O'Connor Ch.J., Politzer P. Density Functional Tight-Binding Studies of Carbon Nanotube Structures. *Journal of Structural Chemistry*, 2003, vol. 14, no. 5, pp. 431–443.
27. Petrova G.P., Vayssilov G.N., Galabov B. Enhanced Reactivity of Carbonyl Compounds on MgO Surface: A Computational Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, vol. 342, pp. 67–73.
28. Politzer P., Murray J. S. The Electrostatic Potential: an Overview. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2002, vol. 108, p. 134.
29. Clark T. σ -Holes. *WIREs Computational Molecular Science*, 2013, vol. 3. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.1113/abstract>.
30. Politzer P., Murray J.S., Clark T. Halogen Bonding: An Electrostatically-Driven Highly Directional Noncovalent Interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, pp. 7748–7757.
31. Piland G., Jasien P. Halogen Bonding of Substituted Iodobenzenes with Potential Solvent Molecules: A Comparison of Binding Energies. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, v. 988, p. 19.
32. Clark T., Politzer P. σ -Hole Bonding: Molecules Containing Group VI Atoms. *Journal Molecular Modeling*, 2007, no. 13, p. 1033–1038.
33. Murray J., Lane P., Clark T., Riley K. E., Politzer P. σ -Holes, π -Holes and Electrostatically-Driven Interactions. *Journal Molecular Modeling*, 2012, vol. 18, pp. 541–548.
34. Kitaygorodskiy A.I. Molecular Crystals [Molekulyarnyye kristally]. Moscow, Nauka, 1971, 424 p.
35. Chupakhin A.P. General Chemistry. Chemical Bonding and Structure of Matter [Obshchaya khimiya. Khimicheskaya svyaz i stroyeniye veshchestva]. Novosibirsk State University, Novosibirsk, 2003, 168 p.

Поступила в редакцию 30 июля 2013 г.

ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Ю.В. Ваганова, В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев, А.Ю. Янов, Т.В. Мосунова

Исследован процесс химического осаждения гидроксидов металлов с использованием органических веществ – бренстедовских оснований. Разработана методика расчета ионного состава раствора, изучено влияние органических реагентов на процесс гидролиза катионов металлов методами рентгенофазового и термogrавиметрического анализа.

Ключевые слова: химическое осаждение, органические основания, гидролиз катионов, гидроксиды металлов.

Введение

Современная микроэлектроника предъявляет постоянно растущие требования к новым материалам, обладающим определенными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. В связи с этим, поиск подходящих материалов и методов их получения является актуальной проблемой современной химической технологии. Осадки гидроксидов металлов являются важными продуктами, находящими широкое применение благодаря относительной простоте их получения, высокой термической и химической активности, хорошей сочетаемости с различными материалами. Известно, что гидроксиды металлов являются прекурсорами для получения оксидов металлов, используемых в качестве проводящих покрытий [1], фототранзисторов [2–3], солнечных батарей [4], газочувствительных датчиков [5], нанoeлектроники [6].

Физико-химические свойства и морфология этих продуктов значительно зависят от способа получения. Наиболее простой и популярный метод получения гидроксидов металлов, состоящий в добавлении щелочного гидролитического агента (осадителя) к раствору, содержащему осаждаемые ионы металла, имеет ряд недостатков, связанных с изменением условий осаждения по ходу приливания раствора и с возникновением локальных неконтролируемых пересыщений в местах ввода реагента. В результате этого, продукт, полученный в виде осадка, захватывает ионы осадителя и содержит большое количество влаги из раствора, что отрицательно сказывается на его физических и химических свойствах [7].

В работе для осаждения гидроксидов металлов применялись реагенты, действие которых сводится к смещению равновесия в гетерогенной системе «раствор соли металла – осадок гидроксида металла». Важным для реализации процесса является выбор подходящего осадителя с надлежащими химическими свойствами. Известно, что многие слабые основания, такие как карбамид, гексаметилентетрамин (ГМТА), гидразин можно использовать для осаждения гидроксидов алюминия, цинка [8–9]. Однако в настоящее время осаждение из растворов изучено в наименьшей степени, подбор компонентов и их концентрации осуществляется эмпирически.

Целью работы являлось изучение физико-химических закономерностей осаждения гидроксидов металлов, разработка методики подбора подходящего осадителя и исследование его влияния на процесс синтеза осадков конкретных металлов, анализ свойств и структуры полученных веществ методами термического анализа и сканирующей электронной микроскопией.

Методика исследования

Осадки гидроксидов алюминия, цинка и гидроксид-оксида циркония [10] были получены методом химического осаждения путем приливания реагента-осадителя к раствору соли металла. Для осаждения осадков гидроксидов данных металлов использовались растворы солей $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ и осадителей: аммиака, гидразина, ГМТА, триэтанолamina и карбамида. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «х. ч.». Интервал концентраций реагирующих веществ выбирался в соответствии с результатами расчетов условий осаждения осадков гидроксидов металлов. Полученные осадки сгущались отстаиванием и фильтровались через бумажные фильтры. Промывку осадка осуществляли дистиллированной водой. При отстаивании

определялись скорость седиментации и конечный объем полученного осадка. Воздушно-сухие образцы подвергались термообработке и исследовались методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и термическим анализом.

Термический анализ проводили с использованием термоанализатора Simultaneous DSC-TGA Q Series TM при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере воздуха в интервале температур – от комнатной до 800 °С, масса навески составляла 40–45 мг. Размер, морфологию частиц и состав полученных образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, оснащенного энергодисперсионным анализатором JED-2300. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (ZnSe).

Условия осаждения гидроксидов металлов рассчитывались исходя из условий равновесия реакций, протекающих в водном растворе соли металла с анионом сильной кислоты MA_n и слабого органического основания R [11].

При этом принималось, что в растворах органических осадителей происходило изменение значения pH за счет протекания двух реакций:

1) протонизации



2) гидролиза, протекающего с выделением продуктов, также меняющего величину pH раствора.

Например, карбамид может гидролизироваться с выделением продуктов, изменяющих величину pH раствора:



Реакция (1) может быть принята как равновесная. Тогда величина pH раствора будет меняться скачкообразно, поэтому осаждение гидроксида металла должно протекать от момента смешения растворов реагентов мгновенно. Можно принять, что на начальных стадиях гидролиза (особенно в разбавленных растворах) идет образование моноядерных гидроксокомплексов $M(OH)^{(n-1)+}$ [12]:



Константа равновесия K_M непосредственно связана с константой нестойкости данного гидроксокомплекса K_n :

$$K_M = \frac{K_w}{K_n}. \quad (4)$$

Выделяющиеся по реакции (3) ионы H^+ акцептируются органическим основанием R. В результате гидролиз катиона M^{n+} будет углубляться.

Но также в растворе будет протекать реакция:



Устанавливается равновесие, характеризуемое равновесными концентрациями $[M^{n+}]$, $[M(OH)^{(n-1)+}]$, $[R]$, $[RH^+]$, $[H^+]$ и $[OH^-]$. Эти неизвестные величины могут быть определены при решении системы уравнений, включающих уравнения баланса компонентов

$$C_R = [R] + [RH^+]; \quad (6)$$

$$C_M = [M^{n+}] + [M(OH)^{(n-1)+}]; \quad (7)$$

$$K_w = [H^+][OH^-]; \quad (8)$$

$$[A^-] = nC_M; \quad (9)$$

и баланса зарядов:

$$n[M^{n+}] + (n-1)[M(OH)^{(n-1)+}] + [H^+] + [RH^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (10)$$

Введем величину мольной доли компонента α , которая является только функцией pH и может быть рассчитана:

$$\alpha_R = \frac{1}{1 + K_R[H^+]} \text{ и } \alpha_{RH^+} = \frac{K_R[H^+]}{1 + K_R[H^+]}; \quad (11)$$

$$\alpha_M = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_M} \text{ и } \alpha_{MOH} = \frac{K_M}{[H^+] + K_M}; \quad (12)$$

После приведения подобных членов, расчетное уравнение примет вид:

$$C_R \alpha_{RH^+} - C_M \alpha_{MOH} + \frac{[H^+]^2 - K_w}{[H^+]} = 0. \quad (13)$$

Уравнение (13) содержит один независимый член $[H^+]$ и может быть решено методом итераций.

На рис. 1–2 приведены результаты расчетов величин равновесных концентраций в системе $M-R-H_2O$, где M^{n+} – Al^{3+} и Zn^{2+} и R – гидразин, карбамид, ГМТА. Значения соответствующих констант равновесия были взяты из справочников [13–15]. Значения констант из разных источников сопоставлялись и выбирались наиболее достоверные, приведённые к нормальной температуре и нулевой ионной силе. Линия равновесия $M^{n+}_{p-p} \leftrightarrow M(OH)_n_{тв}$ рассчитывалась из значений произведения растворимости.

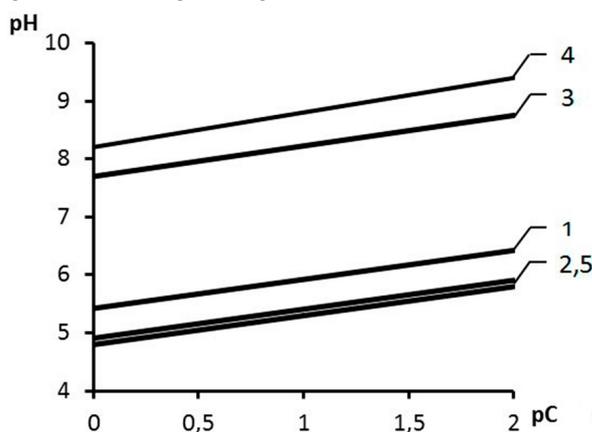


Рис. 1. Зависимость равновесных значений pH в системе $Zn^{2+}-R-H_2O$:

- 1 – при $C_R^0 = 0$, равновесие реакции (3);
- 2 – равновесие $Zn^{2+}_{p-p} \leftrightarrow Zn(OH)_2_{тв}$;
- 3 – при R – ГМТА, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 4 – при R – гидразин, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 5 – при R – карбамид, $C_R^0 = 0,1$ моль/л

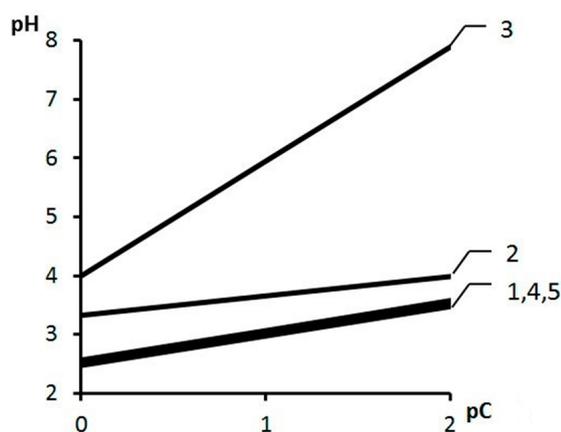


Рис. 2. Зависимость равновесных значений pH в системе $Al^{3+}-R-H_2O$:

- 1 – при $C_R^0 = 0$, равновесие реакции (3);
- 2 – равновесие $Al^{3+}_{p-p} \leftrightarrow Al(OH)_3_{тв}$;
- 3 – при R – гидразин, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 4 – при R – ГМТА, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 5 – при R – карбамид, $C_R^0 = 0,1$ моль/л

Обсуждение результатов

Расчет условий осаждения позволяет сделать вывод о степени влияния слабого основания на процесс гидролиза катионов металла вплоть до осаждения осадков гидроксидов металлов тем, или иным, осадителем. При этом важно помнить, что осадители (карбамид, ГМТА и др.) нужно рассматривать не только в качестве агентов-гидролизантов, приводящих к изменению pH раствора за счет выделения аммиака, но и как брэнстедовские основания, акцептирующие протон сразу в момент приливания к раствору, и вызывающие изменения ионного состава раствора, увеличивая долю гидролизованной формы катиона металла $M(OH)^{(n-1)+}$. Таким образом, еще до начала процесса гидролиза осадителя ионный состав раствора будет отличаться от исходного. Даже если добавка осадителя не приведет непосредственно к образованию гидроксидов металлов, изменение ионного состава раствора должно быть учтено при проведении осаждения. Так, согласно расчетам, карбамид является слишком слабым основанием ($K_b = 1,4 \cdot 10^{-14}$), чтоб вызвать заметное смещение равновесия реакции (3) и осадить гидроксиды цинка и алюминия. По результатам расчетов, аналогичная ситуация складывается с растворами катионов Cr^{+3} , Fe^{+3} и др. Как осадитель, карбамид может использоваться только в растворах солей катионов с высокой склонностью к гидролизу, например, при осаждении гидроксид-оксида титана или циркония. Гидразин же, являясь достаточно сильным основанием и акцептором протонов ($K_b = 9,8 \cdot 10^{-7}$), заметно смещает равновесие, что проявляется в увеличении pH, углублении гидролиза и образовании твердой фазы гидроксида алюминия. ГМТА ($K_b = 1,4 \cdot 10^{-9}$), как следует из расчетов, занимает промежуточное положение и способен осадить гидроксид цинка, но не осадок гидроксида алюминия.

Различие в условиях осаждения при использовании разных оснований хорошо заметно при изучении условий седиментации. Исследование процесса седиментации позволяет сравнивать действие различных осадителей на структуру и время осаждения осадков. На рис. 3 приведены кри-

вые седиментации, представляющие собой зависимость объема сформированного осадка V по отношению к начальному объему раствора V_0 от времени t для гидроксид-оксида циркония с $C=0,1$ М при использовании гидразина и КОН.

На основании проделанных опытов можно сделать вывод, что в случае осаждения гидразином, даже такого неупорядоченного, неструктурированного осадка, как гидроксид-оксид циркония, скорость седиментации была выше, а конечный объем осадка меньше, чем при использовании раствора КОН. Наличие явной границы раствор – осадок в случае осаждения осадка гидразином свидетельствует об образовании достаточно крупных, структурированных частиц. Осадки не содержали катионов K^+ , удаление которых промывкой, как правило, безуспешно.

Осаждение гидроксида цинка с различными осадителями приводит к образованию твердой фазы различной структуры, от аморфного, плохо структурированного осадка, до хорошо ограниченных, кристаллических частиц. На рис. 4 приведена рентгенограмма гидроксида цинка, полученного в результате его осаждения аммиаком и щелочью. При использовании аммиака в качестве осадителя, концентрация ионов OH^- в растворе недостаточна для формирования $Zn(OH)_2$, поэтому образуется осадок, состоящий из смеси фаз $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и малого количества чистого оксида цинка. Фаза $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ была обнаружена и другими исследователями при осаждении гидроксида цинка ГМТА и КОН [16–17]. Присутствие связанных OH^- групп и анионов NO_3^- в составе отфильтрованного осадка подтверждается результатами ИК-спектроскопии полученных образцов.

Осадок состоял из множества мелких, плохо фильтрующихся аморфных частиц.

На рис. 5 представлена термограмма осадка, осажденного с использованием аммиака.

Как видно из термограммы, основные потери массы осадка происходят при нагреве $150^\circ C$ и $300^\circ C$, достигая максимальной скорости при $300^\circ C$. В ходе процесса удаляется порядка 33 % от первоначальной массы осадка основного нитрата цинка, после $350^\circ C$ масса остается постоянной. Анализируя полученные данные, можно сделать некоторые выводы о закономерностях процесса осаждения и температурах разложения осадка $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Вода присутствует в осадке в виде трех форм: 1) гигроскопическая вода, содержание которой составляет порядка 1,5 % от массы всего осадка; 2) кристаллизационная вода; 3) вода OH^- групп. Так, потерю массы и

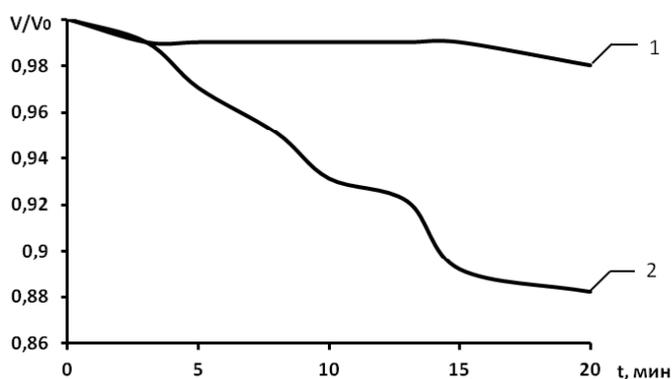


Рис. 3. Кривые седиментации для осадка гидроксид-оксида циркония с $C=0,1$ М при использовании гидразина и КОН: 1 – относительный объем сгущенного осадка (V/V_0), осадитель КОН; 2 – относительный объем сгущенного осадка (V/V_0), осадитель гидразин

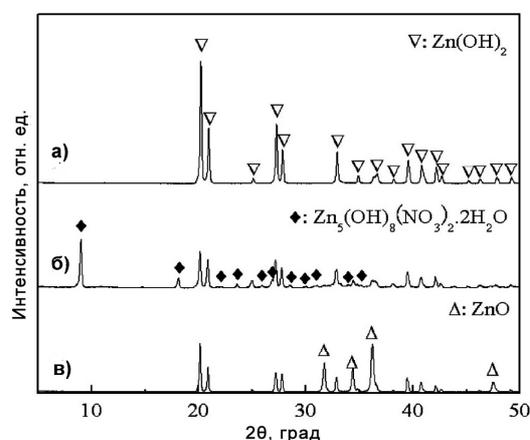


Рис. 4. Рентгенограммы: а) стандартного образца гидроксида цинка; б) осадка, осажденного аммиаком; в) осадка, осажденного щелочью

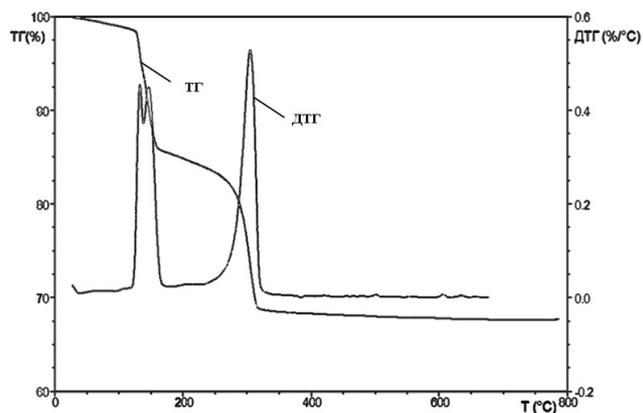


Рис. 5. ТГ и ДТГ кривые осадка $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, осажденного аммиаком

двойной пик на диаграмме в интервале температур 133–146 °С можно соотнести к процессу дегидратации и разложения основного нитрата цинка. Двухстадийное разложение «аммиачных» осадков гидроксида цинка также отмечают авторы [18]. При температуре 250 °С начинается процесс удаления OH^- групп из состава осадка и кристаллизации оксида цинка, достигающий максимальной скорости при 305 °С, что подтверждается и авторами [19]. После 305 °С конечная фаза осадка представляет собой чистый оксид цинка, который при дальнейшем нагревании не претерпевает никаких изменений.

На рис. 6 приведены изображения термообработанного при 400 °С осадка оксида цинка. После термообработки осадка образуются крупные, длиной 5–20 мкм, хорошо ограненные призматические частицы. Микроанализ осадка показал, что крупные кристаллы имели отношение $\text{Zn}:\text{O}$ равное 1:1.

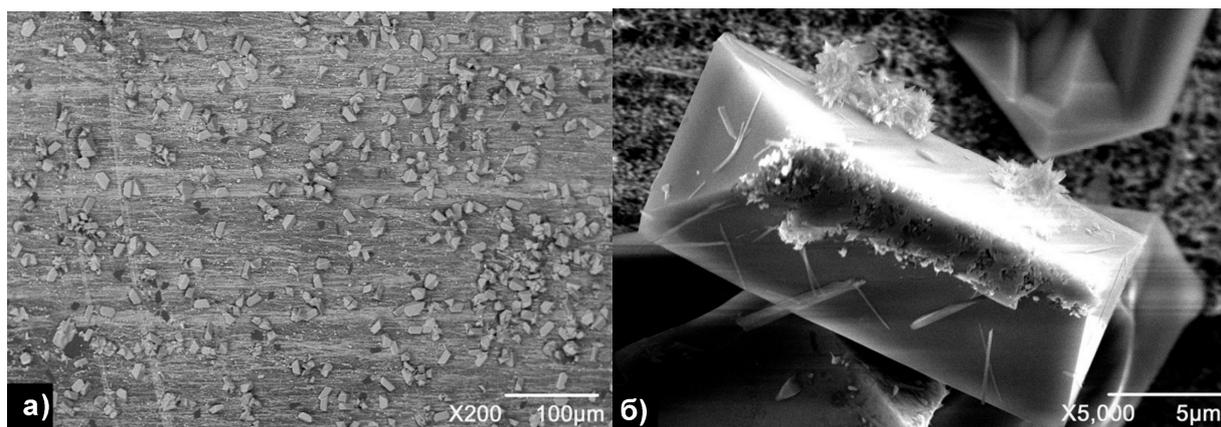


Рис. 6. Электронные микрофотографии термообработанного осадка оксида цинка: а) общая панорама; б) кристаллы ZnO

В ходе нагревания образцов гидроксида алюминия разлагается порядка 45–50 % от начальной массы осадка. Максимальная скорость разложения достигается при 115 °С, далее процесс разложения идет с монотонно убывающей скоростью, завершаясь при 600 °С.

Термограммы осадков гидроксид-оксида циркония и гидроксида алюминия представлены на рис. 7. В процессе нагревания образцов гидроксид-оксида циркония при 115 °С скорость процесса разложения достигает максимального значения. Процесс разложения осадков заканчивается при температуре 200 °С, при этом убыль массы достигает 33 % от общей массы образца. Таким образом, можно сделать вывод, что потеря массы образцов при нагревании происходит за счет удаления большого количества слабо связанной влаги (порядка 33 %) из состава осадка.

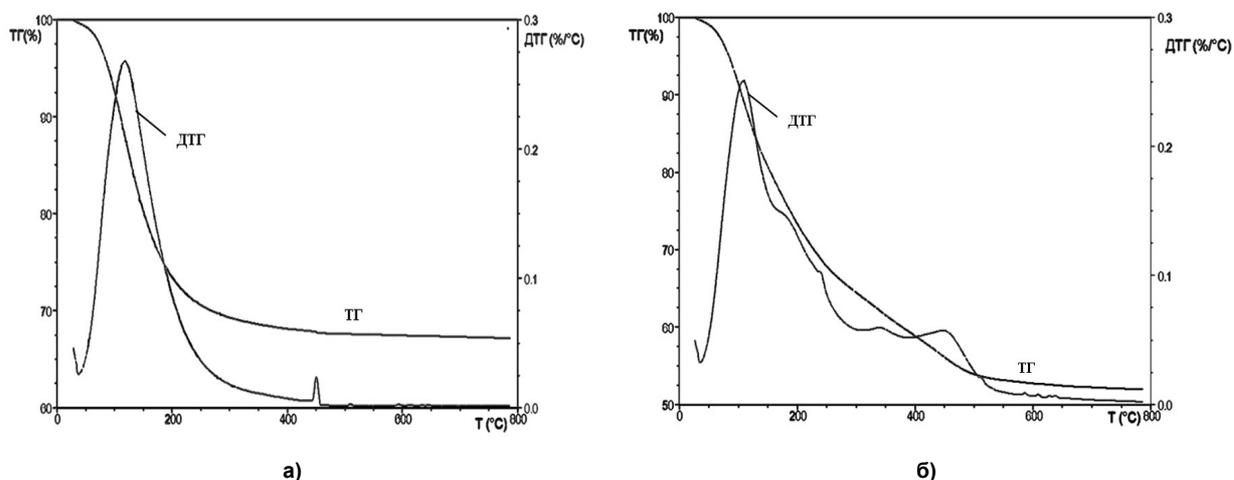


Рис. 7. ТГ и ДТГ кривые осадков: а) гидроксид-оксида циркония; б) гидроксида алюминия

Заключение

В ходе проделанной работы была разработана методика расчета условий осаждения осадков гидроксидов металлов конкретным осадителем, исходя из которой, можно сделать вывод о возможности осаждения осадков гидроксидов металлов конкретным осадителем. Установлен фазовый и химический состав полученных осадков и изучено влияние различных осадителей на процесс осаждения и формирования осадков, что позволяет дать рекомендации по подбору подходящего осадителя для осаждения индивидуальных осадков гидроксид-оксида циркония, гидроксидов алюминия, цинка и композиций на их основе. Изученные кинетические закономерности процесса термообработки осадков совпали с результатами аналогичных исследований других авторов.

Литература

1. Chopra, K.L. Transparent conductors – a status review / K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya // *Thin Solid Films*. 1983. – Vol. 102. – P. 1–46.
2. Лашкарев, Г.В. Свойства оксида цинка при низких и средних температурах / Г.В. Лашкарев, В.А. Карпина, В.И. Лазоренко // *Физика низких температур*. – 2011. – Т. 37, № 3. – С. 289–300.
3. Получение и применение высокодисперсного оксида цинка / А.В. Гудкова, К.И. Киенская, В.В. Назаров и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78, № 11. – С. 1757–1761.
4. High deposition rate aluminum-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells / S. Calnana, J. Hüpkes, B. Rech et al. // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516, № 6. – P. 1242–1248.
5. Бланк, Т.В. Полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи для ультрафиолетовой области спектра / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – Т. 37. – Вып. 9. – С. 1025–1055.
6. Wang, Zh.L. Nanostructures of zinc oxide / Zh.L. Wang // *Materials Today*. – 2004. – Vol. 6. – P. 26–33.
7. Ciobanua, G. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation / G. Ciobanua, G. Carjaa // *Superlattices and Microstructures*. – 2006. – V. 39. – P. 328–333.
8. Вассерман, И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
9. Миролюбов, В.Р. Исследование взаимодействий в системе гидроксокомплексы алюминия–щелочь–формамид / В.Р. Миролюбов // *Журн. неорганической химии*. – 1992. – Т. 37, № 12. – С. 2801–2804.
10. Коровин, С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Федоров. – М.: МИСИС. – 1999. – Кн. 2. – 461 с.
11. Миролюбов, В.Р. Органические основания как осадители гидратированных оксидов металлов. Расчет равновесий в системе $Me^{n+}-R-H_2O$ / В.Р. Миролюбов // *Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая*. – 2003. – Вып. 3. – № 3 (23). – С. 54–57.
12. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer. – New York: J. Wiley, 1976. – 250 p.
13. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 454 с.
14. Sillen, L.G. Stability Constants of Metal-Ion Complexes / L.G. Sillen, A.E. Martell. – London: Chem. Soc., 1964. – 430 p.
15. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин. – М.: Колосс, 2006. – 480 с.
16. Polyethylenimine-guided self-twin zinc oxide nanoarray assemblies / Hu. Xiulan, M. Yoshitake, O. Tatsuki et al. // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – V. 9, № 8. – P. 3598–3602.
17. Music, S. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies / S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic // *J. Alloys and Comp.* – 2007. – V. 429, № 1–2. – P. 242–249.

18. Механизм формирования ZnO в гидротермальных условиях из гидроксосоединений цинка с различной химической предысторией / А.С. Шапорев, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 12. – С. 1925–1931.

19. Qu, X. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors / X. Qu, D. Jia // J. of Crystal Growth. – 2009. – Vol. 311. – P. 1223–1228.

Ваганова Юлия Вячеславовна – аспирант, кафедра «Технология неорганических веществ», ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28. E-mail: meryl18@mail.ru

Миролюбов Виталий Романович – кандидат химических наук, кафедра «Технология неорганических веществ», ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28. E-mail: v.r.mirolyubov@ustu.ru

Катышев Сергей Филиппович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Технология неорганических веществ», ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28. E-mail: v.r.mirolyubov@ustu.ru

Янов Александр Юрьевич – кандидат биологических наук, кафедра «Информатика», Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Озерске. 456780, г. Озерск, ул. Бажова, 14. E-mail: Al-end@yandex.ru

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: wik22@inbox.ru

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 16–23*

PRECIPITATION OF METAL HYDROXIDES USING WEAK ORGANIC BASES

J.V. Vaganova, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, meryl18@mail.ru

V.R. Mirolubov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, v.r.mirolyubov@ustu.ru

S.F. Katyshev, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, v.r.mirolyubov@ustu.ru

A.Yu. Yanov, Ozersk branch of the South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, Al-end@yandex.ru

T.V. Mosunova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, wik22@inbox.ru

The procedure of chemical precipitation of metal hydroxides using organic substances – Brønsted bases – was investigated. The method of calculation of the ionic composition of the solution was developed. The influence of organic reagents on the hydrolysis of metal cations was studied by X-ray and thermogravimetric analysis.

Keywords: chemical precipitation, organic bases, hydrolysis of cations, metal hydroxides.

References

1. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors – a status review. *Thin Solid Films*, 1983, vol. 102, pp. 1–46.
2. Lashkarev G.V., Karpyna V.A., Lazorenko V.I. Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures. *Low Temperature Physics*, 2011, vol. 37, no. 3, pp. 289–300.
3. Gudkova A.V., Kienskaya K.I., Nazarov V.V., Kim V., Mukhtarova S.E. Synthesis and Use of Highly Dispersed Zinc Oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol. 78, no. 11, pp. 1757–1761.
4. Calnana S., Hüpkens J., Rech B., Siekmann H., Tiwari A.N. High deposition rate aluminum – doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, no. 6, pp. 1242–1248.
5. Blank T.V., Gol'dberg Yu.A. Semiconductor Photoelectric Converters for the Ultraviolet Region of the Spectrum. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, no. 9, pp. 1025–1055.
6. Wang Zh.L. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 2004, vol. 6, pp. 26–33.
7. G. Ciobanua., G. Carjaa. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation. *Superlattices and Microstructures*, 2006, vol. 39, pp. 328–333.
8. Vasserman, I.M. *Khimicheskoe osazhdenie iz rastvorov* [Chemical deposition from solutions]. Leningrad, Khimiya, 1980. 208 p.
9. Mirolyubov V.R. The study of interactions in the system of aluminum hydroxo–alkali–formamide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1992, vol. 37, no. 12. pp. 2801–2804.
10. Korovin S.S., Drobot D.V., Fedorov P.I. *Redkie i rasseyannye elementy. Khimiya i tekhnologiya. Kniga 2* [Rare and trace elements. Chemistry and Technology. Vol. 2]. Moscow, MISIS, 1999, 461 p.
11. Mirolyubov V.R. Using organic bases as precipitants of hydrated metal oxides. The calculation of the equilibrium in the system $Me^{n+}-R-H_2O$ [Organicheskie osnovaniya kak osaditeli gidratirovannykh oksidov metallov. Raschet ravnovesij v sisteme $Me^{n+}-R-H_2O$]. *Vestnik UGTU-UPI. Seriya himicheskaja* [Bulletin of the Ural State Technical University – UPI. Chemical series], 2003, vol. 3, no. 3 (23), pp. 54–57.
12. Baes C.F. *The Hydrolysis of Cations*, New York, J. Wiley, 1976, 250 p.
13. Lur'e Ju.Ju. *Spravochnik po analiticheskoj himii* [Guide to Analytical Chemistry], Moscow, Himija, 1979, 454 p.
14. Sillen L.G. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, London, Chem. Soc., 1964, 430 p.
15. Lidin R.A. *Himicheskie svoystva neorganicheskikh veshhestv* [The chemical properties of inorganic substances]. Moscow, Koloss, 2006, 480 p.
16. Xiulan Hu., Yoshitake M., Tatsuki O., Kazumi K. Polyethylenimine-guided self-twin zinc oxide nanoarray assemblies. *Crystal Growth and Design*, 2009, vol. 9, no. 8, pp. 3598–3602.
17. Music S., Dragcevic D., Popovic S. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies. *J. Alloys and Comp*, 2007, vol. 429, no. 1–2, pp. 242–249.
18. Shaporev A.S., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Tret'jakov Ju.D. ZnO formation under hydrothermal conditions from zinc hydroxide compounds with various chemical histories. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 12, pp. 1925–1931.
19. Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors. *J. of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, pp. 1223–1228.

Поступила в редакцию 10 сентября 2013 г.

ПОДХОДЫ К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ СТРУКТУРЫ ЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Е.А. Трофимов, В.Е. Еремяшев, А.Н. Аникеев, А.Ю. Габова, С.Н. Александрович

На основе простых исходных представлений получена модель, качественно соответствующая экспериментальным данным и описывающая изменения в структуре продуктов закалки силикатных, боратных и боросиликатных расплавов. Представленный набор уравнений, описывающих взаимодействие между структурными единицами, и значений констант позволяет на качественном уровне адекватно реальности моделировать структуру твёрдых оксидных сплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и применим к описанию системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с любым соотношением $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, структура, моделирование.

Введение

Экспериментальное исследование методами колебательной спектроскопии и спектроскопии ЯМР, обеспечивающее получение детальной информации об особенностях анионной структуры боратных и силикатных стекол, применительно к боросиликатным системам осложнено рядом факторов. Боросиликатные стекла характеризуются неоднородным распределением катиономодификаторов между боратной и силикатной составляющими и большим набором структурных единиц, что требует большего объема экспериментальных исследований стекол с широким изменением состава. Имеет место и неоднозначность интерпретации спектральных данных вследствие взаимного влияния колебаний структурных единиц различного строения [4–5].

Эта проблема может быть частично разрешена в рамках термодинамического моделирования процессов взаимопревращения анионов в составе боросиликатных расплавов при изменении температуры и состава системы. Данный подход, реализованный с опорой на имеющиеся данные спектральных исследований, обеспечивает возможность согласования представлений о структуре боратных, силикатных и боросиликатных стекол и экстраполяции результатов в области ранее неизученных и промежуточных составов стекол [6].

В рамках обработки полученных экспериментальных результатов с помощью термодинамического моделирования, основанного на различных вариантах модели ассоциированных растворов, нами была сформулирована термодинамическая модель, описывающая соотношение и взаимодействие структурных единиц различного строения, существующих в щелочных боросиликатных системах широкого диапазона составов. Количественные параметры модели были подобраны, опираясь на данные исследований бинарных и тройных систем, проведенных методами спектроскопии КР и ЯМР, а также термодинамических расчетов в рамках других моделей. Сопоставление результатов расчета по этой модели с экспериментальными данными позволило оценить адекватность предлагаемой модели и ее применимость для расчета в других системах.

Методика моделирования

Расчёт концентраций структурных единиц твёрдых фаз, относящихся к системам $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, опирается на следующие положения:

1. Структурными единицами в продуктах закалки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ являются $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-$, $\text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-}$, $\text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-}$, SiO_4^{4-} , O^{2-} , Na^+ . В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ такими единицами являются $\text{BO}_{3/2}$, $\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$, $\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}$, BO_3^{3-} , O^{2-} , Na^+ , а также сложная диборатная единица $\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_{4/2}^{2-}$, в составе которой два из четырёх атомов бора четырёхкоординированы.

2. Составы, относящиеся к тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, характеризуются наличием всех перечисленных выше структурных единиц, которые наличествуют в двойных системах, а также дополнительно ещё двух сложных единиц, в которых атом бора находится в четырёхкоординированном состоянии – BSiO_4^- и BSi_3O_8^- .

3. Структурные единицы, слагающие стёкла (за исключением катионов натрия), обратимо реагируют друг с другом. Для каждой реакции можно записать выражение для константы равновесия. При этом активность структурных единиц считается равной их концентрации в составе твёрдой оксидной фазы.

Характеристики отрицательных и нейтральных структурных единиц и их условные обозначения (за исключением катионов натрия и анионов кислорода) представлены в табл. 1. Процесс их взаимопревращения исчерпывающим образом может быть описан набором химических реакций, представленным в табл. 2. Таким образом, в основе модели лежат перечисленные в столбце 3 табл. 2 трансцендентные уравнения равновесия вместе с очевидными уравнениями материального баланса.

Для численного решения систем уравнений относительно валового состава оксидной системы и визуализации результатов расчёта использованы возможности программного пакета MathCAD.

Таблица 1

Структурные единицы силикатных, боратных и боросиликатных стёкол

Химическая формула	Условное обозначение	Число атомов кислорода на атом неметалла	Заряд частицы на один атом неметалла
$\text{SiO}_{4/2}$	Q^4	2	0
$\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-$	Q^3	2,5	-1
$\text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-}$	Q^2	3	-2
$\text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-}$	Q^1	3,5	-3
SiO_4^{4-}	Q^0	4	-4
$\text{BO}_{3/2}$	B^3	1,5	0
$\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$	B^2	2	-1
$\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}$	B^1	2,5	-2
BO_3^{3-}	B^0	3	-3
$\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_{4/2}^{2-} (2\text{BO}_{4/2}^- \cdot 2\text{BO}_{3/2})$	B^T	1,75	-0,5
$\text{BSiO}_4^-(1) (\text{BO}_{4/2}^- \cdot \text{SiO}_{4/2})$	B^Q	2	-0,5
$\text{BSiO}_4^-(2) (\text{SiO}_{3/2}\text{O}^- \cdot \text{BO}_{3/2})$	Q^B	2	-0,5
$\text{BSi}_3\text{O}_8^- (\text{BO}_{4/2}^- \cdot 3\text{SiO}_{4/2})$	B^{3Q}	2	-0,25

Таблица 2

Уравнения реакций взаимопревращения структурных единиц

№	Уравнение реакции	K	lgK
1	$2 \text{SiO}_4^{4-} = 2 \text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-} + \text{O}^{2-}$ $2 Q^0 = 2 Q^1 + \text{O}^{2-}$	$K(1) = \frac{[\text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-}]^2 [\text{O}^{2-}]}{[\text{SiO}_4^{4-}]^2}$	-4,5
2	$2 \text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-} = \text{SiO}_4^{4-} + \text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-}$ $2 Q^1 = Q^0 + Q^2$	$K(2) = \frac{[\text{SiO}_4^{4-}] [\text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-}]}{[\text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-}]^2}$	-2,3
3	$2 \text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-} = \text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-} + \text{SiO}_{3/2}\text{O}^-$ $2 Q^2 = Q^1 + Q^3$	$K(3) = \frac{[\text{SiO}_{1/2}\text{O}_3^{3-}] [\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-]}{[\text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-}]^2}$	-2,1
4	$2 \text{SiO}_{3/2}\text{O}^- = \text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-} + \text{SiO}_{4/2}$ $2 Q^3 = Q^2 + Q^4$	$K(4) = \frac{[\text{SiO}_{2/2}\text{O}_2^{2-}] [\text{SiO}_{4/2}]}{[\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-]^2}$	-1,88
5	$2 \text{BO}_3^{3-} = 2 \text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-} + \text{O}^{2-}$ $2 B^0 = 2 B^1 + \text{O}^{2-}$	$K(5) = \frac{[\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}]^2 [\text{O}^{2-}]}{[\text{BO}_3^{3-}]^2}$	-3,5
6	$2 \text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-} = \text{BO}_3^{3-} + \text{BO}_{2/2}\text{O}^-$ $2 B^1 = B^0 + B^2$	$K(6) = \frac{[\text{BO}_3^{3-}] [\text{BO}_{2/2}\text{O}^-]}{[\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}]^2}$	-3,0

№	Уравнение реакции	K	lgK
7	$6 \text{BO}_{2/2}\text{O}^- = 2 \text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-} + \text{B}_4\text{O}_5\text{O}_{4/2}^{2-}$	$K(7) = \frac{[\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}]^2 [\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_{4/2}^{2-}]}{[\text{BO}_{2/2}\text{O}^-]^6}$	-2,1
	$6 \text{B}^2 = 2 \text{B}^1 + \text{B}^T$		
8	$\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_{4/2}^{2-} = 2 \text{BO}_{3/2} + 2 \text{BO}_{2/2}\text{O}^-$	$K(8) = \frac{[\text{BO}_{3/2}]^2 [\text{BO}_{2/2}\text{O}^-]^2}{[\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_{4/2}^{2-}]}$	-2,85
	$\text{B}^T = 2 \text{B}^3 + 2 \text{B}^2$		
9	$\text{BSiO}_4^-(1) = \text{BO}_{2/2}\text{O}^- + \text{SiO}_{4/2}$	$K(9) = \frac{[\text{BO}_{2/2}\text{O}^-][\text{SiO}_{4/2}]}{[\text{BSiO}_4^-(1)]}$	-0,7
	$\text{B}^Q = \text{B}^2 + \text{Q}^4$		
10	$2 \text{BSiO}_4^-(2) = \text{SiO}_{4/2} + \text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-} + \text{BO}_{3/2}$	$K(10) = \frac{[\text{SiO}_{4/2}]^2 [\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}][\text{BO}_{3/2}]}{[\text{BSiO}_4^-(2)]^2}$	-3,15
	$\text{Q}^B = 2 \text{Q}^4 + \text{B}^1 + \text{B}^3$		
11	$\text{BSi}_3\text{O}_8^- = \text{BO}_{2/2}\text{O}^- + 3 \text{SiO}_{4/2}$	$K(11) = \frac{[\text{BO}_{2/2}\text{O}^-][\text{SiO}_{4/2}]^3}{[\text{BSi}_3\text{O}_8^-]}$	-0,3
	$\text{B}^{3Q} = \text{B}^2 + 3 \text{Q}^4$		

Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования количественного состава твёрдых оксидных фаз систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, и $\text{NaBO}_2-\text{SiO}_2$, соответствующей системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для случая $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]=1$, представлены на рис. 1–3. По оси ординат отложены концентрации структурных единиц в мольных долях от общего их количества (за вычетом катионов натрия). Согласно представлениям, лежащим в основе модели, четырёхкоординированный бор присутствует в исследуемых системах только в составе сложных тетраборатных и боросиликатных единиц. Результаты моделирования пересчитаны на содержание исключительно простых единиц Q^n и B^n , строение и механизм взаимного превращения которых показан в табл. 2. Это сделано с целью облегчения сопоставления результатов нашего моделирования с экспериментальными результатами, полученными методами спектроскопии ЯМР и КР, а также с результатами моделирования, выполненного другими авторами.

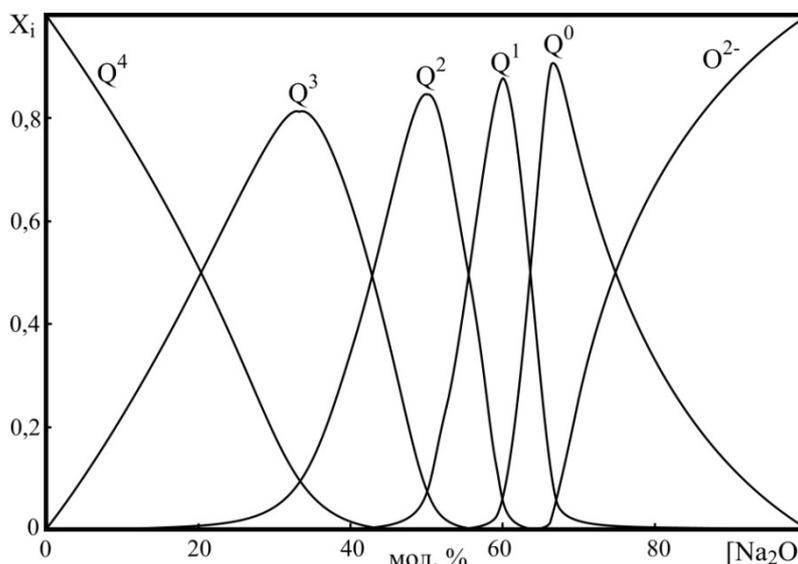


Рис. 1. Результаты моделирования количественного состава продуктов закалки в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Для силикатной системы в полном соответствии с экспериментальными данными добавление оксида-модификатора влечет образование и увеличение доли Q^n единиц, содержащих большее количество немостиковых атомов кислорода. На диаграмме, построенной для боратной системы, с увеличением доли NaBO_2 в составе стекла прослеживается закономерное увеличение доли

структурных единиц, образованных трехкоординированным бором, сначала с одним ($\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$), а затем двумя и тремя немостиковыми атомами кислорода ($\text{BO}_{1/2}\text{O}_2^{2-}$, BO_3^{3-}). Бор в четвертной координации наблюдается только до 60 мол. % NaBO_2 , достигая максимума своего содержания при 30–40 мол. % NaBO_2 .

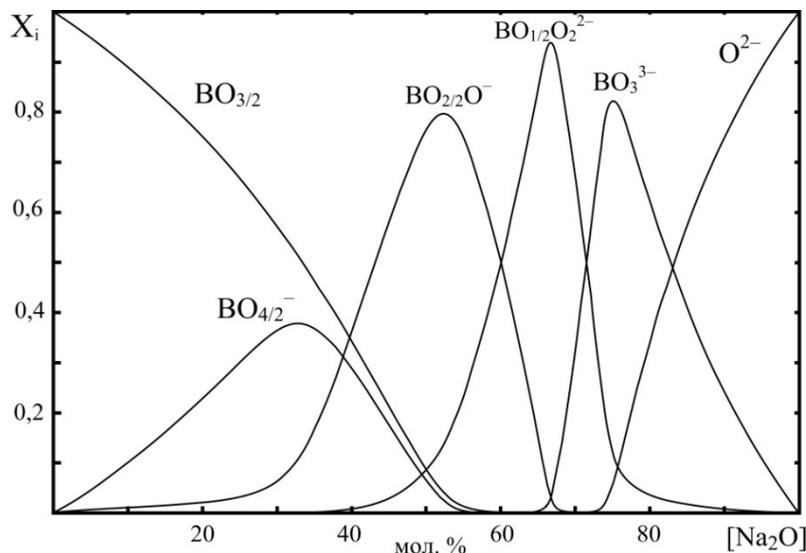


Рис. 2. Результаты моделирования количественного состава продуктов закалки в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

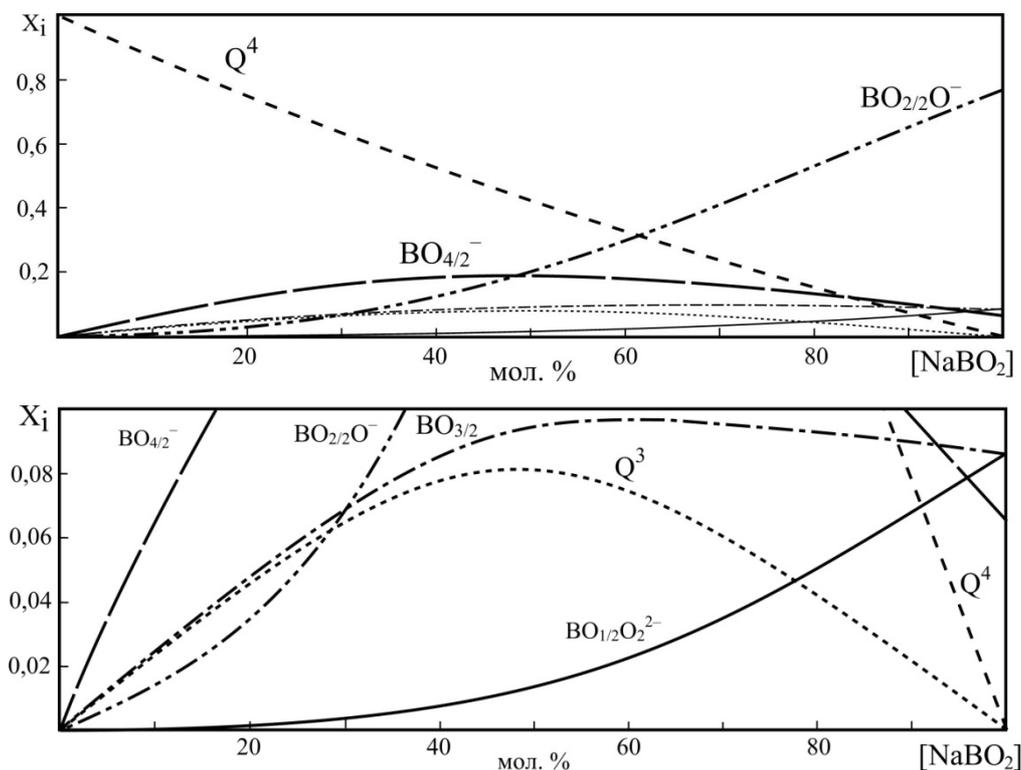


Рис. 3. Результаты моделирования количественного состава продуктов закалки в системе $\text{NaBO}_2-\text{SiO}_2$

Изменения, которые происходят с увеличением содержания NaBO_2 в системе $\text{NaBO}_2-\text{SiO}_2$, можно свести к следующим основным тенденциям: уменьшение концентрации Q^4 , рост доли $\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$ и увеличение доли четырехкоординированного бора во всем диапазоне составов, которая во некоторого момента превышает долю трехкоординированного бора. Q^n единицы, содержащие

немостиговые атомы кислорода, во всем диапазоне составов представлены только Q^3 единицами, концентрация которых сначала растет, а затем падает.

В целом наблюдаемые закономерности качественно соотносятся с экспериментальными данными во всем диапазоне изученных составов [5–8]. Это указывает на адекватность предлагаемой термодинамической модели, а наблюдаемые количественные отклонения обусловлены рядом объективных причин. Вынужденное упрощение многообразия смешанных боросиликатных единиц обеспечило упрощение математического решения, но негативно сказалось на количественном соответствии расчетных и экспериментальных данных. Помимо соответствия исходных положений модели реальным структурам исследуемой системы ключевым фактором, влияющим на точность проведенного моделирования, являются значения констант равновесия реакций (см. табл. 2). За исключением значения для реакции $2Q^3 = Q^2 + Q^4$, непосредственно заимствованного из работы [7], эти значения подобраны в процессе моделирования с опорой на экспериментальные данные, представленные в литературе. Такие данные зачастую противоречивы и относятся, как правило, не ко всему диапазону составов, а к областям с относительно низким содержанием Na_2O . Поэтому точность большинства значений $\lg K$ заведомо невысока, и работы по их уточнению на основе экспериментальных данных должны быть продолжены. Для некоторых диапазонов концентраций, по которым существуют надёжные экспериментальные данные [8], соответствие разработанной нами модели реальности носит количественный характер.

Заключение

На основе простых исходных представлений получена модель, качественно соответствующая экспериментальным данным и описывающая изменения в структуре продуктов закалки силикатных, боратных и боросиликатных расплавов, происходящие с изменением их состава. Представленный набор уравнений, описывающих взаимодействие между структурными единицами, и значений констант позволяет на качественном уровне адекватно реальности моделировать структуру твёрдых оксидных сплавов Na_2O-SiO_2 , $Na_2O-B_2O_3$ и потенциально применим к описанию системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ с любым соотношением $[Na_2O]/[B_2O_3]$. Результат, полученный при моделировании, качественно, а в некоторых случаях и количественно, соотносится с экспериментальными данными и обеспечивает возможность экстраполяции наблюдаемых структурных изменений в области, ранее неизученных и промежуточных составов стекол.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы по проекту № 14.В37.21.0608 и при поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература

1. Du, L.-S. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses / L.-S. Du, J.F. J. Stebbins // *Non-Cryst. Solids*. – 2003. – V. 315. – P. 239–255.
2. Manara, D. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study / D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville // *American Mineralogist*. – 2009. – V. 94, № 5–6. – P. 777–784.
3. Еремяшев, В.Е. Влияние параметров R и K на особенности анионной структуры щелочных боросиликатных стекол / В.Е. Еремяшев, Л.А. Шабунина // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2011. – № 6 (33). – С. 68–72.
4. Еремяшев, В.Е. Изучение влияния замещения катиона натрия катионами щелочноземельных металлов на структуру боросиликатных стекол / В.Е. Еремяшев, А.А. Осипов, Л.М. Осипова // *Стекло и керамика*. – 2011. – № 7. – С. 3–6.
5. Effects of the Iron Content and Redox State on the Structure of Sodium Borosilicate Glasses: A Raman, Mossbauer and Boron K-Edge XANES Spectroscopy Study / B. Cochain, D.R. Neuville, G.S. Henderson et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – V. 95, № 3. – P. 962–971.
6. The thermodynamic modelling of glass properties: A practical proposition / N.M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, M.M. Shultz et al. // *J. Non-Crystalline Solids*. – 1996. – V. 196. – P. 239–243.

7. Malfait, W.J. Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts / W.J. Malfait, V.P. Zakaznova-Herzog, W.E. Halter // American Mineralogist. – 2008. – V. 93. – P. 1505–1518.

8. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO_4 and BO_2O^- units at high temperature / Y. Tetsuji, K. Noboru, S. Shuichi et al. // J. Non-Crystalline Solids. – 2003. – V. 321. – P. 147–156.

Трофимов Евгений Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Еремяшев Вячеслав Евгеньевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой физики, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: vee-zlat@mail.ru

Аникеев Андрей Николаевич – старший преподаватель кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: anikeev-ml@mail.ru

Габова Алина Юрьевна – студент факультета техники и технологии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: splav.zlat@mail.ru

Александрович Сергей Николаевич – студент факультета техники и технологии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: serlex313@gmail.com

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 24–30

METHODS OF QUANTITATIVE MODELING FOR THE STRUCTURES OF ALKALINE BOROSILICATE SYSTEMS

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Russian Federation, tea7510@gmail.com

V.E. Eremiashev, Zlatoust branch of the South Ural State University, Russian Federation, vee-zlat@mail.ru

A.N. Anikeev, Zlatoust branch of the South Ural State University, Russian Federation, anikeev-ml@mail.ru

A.Yu. Gabova, Zlatoust branch of the South Ural State University, Russian Federation, splav.zlat@mail.ru

S.N. Alexandrovich, Zlatoust branch of the South Ural State University, Russian Federation, serlex313@gmail.com

On the basis of simple initial concepts the model for description of changes in the structure of hardening products for silicate, borate and borosilicate melts, qualitatively corresponding to the experimental data, has been arrived at. The presented set of equations describing the interaction between the structural units and the values of the constants adequately permits designing the structure of solid oxide alloys $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; this method can be applied to $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system description for any ratio $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$.

Keywords: borosilicate glass, structure, modeling.

References

1. Du L.-S., Stebbins J.F.J. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses. *Non-Cryst. Solids*, 2003, v. 315, pp. 239–255.
2. Manara D., Grandjean A., Neuville D.R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. *American Mineralogist*, 2009, vol. 94, no. 5–6, pp. 777–784.
3. Eremyashev V.E., Shabunina L.A. The influence of the parameters R and K on particular anion structure of alkali borosilicate glasses [Vliyanie parametrov R i K na osobennosti anionnoy struktury shchelochnykh borosilikatnykh stekol]. *Vestnik JuUrGU. Seriya "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series "Chemistry"]*, 2011, no. 6 (33), pp. 68–72.
4. Eremyashev V.E., Osipov A.A., Osipova L.M. Study of the effect of cation substitution of sodium cations of alkaline earth metals to the structure of borosilicate glass [Izuchenie vliyaniya zameshcheniya kationa natriya kationami shchelochnozemel'nykh metallov na strukturu borosilikatnykh stekol]. *Glass and ceramics [Steklo i keramika]*, 2011, no. 7, pp. 3–6.
5. Cochain B., Neuville D.R., Henderson G.S., McCammon C.A., Pinet O., Richet P. Effects of the Iron Content and Redox State on the Structure of Sodium Borosilicate Glasses: A Raman, Mossbauer and Boron K-Edge XANES Spectroscopy Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, vol. 95, no. 3, pp. 962–971.
6. Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Shultz M.M., Wright A.C. The thermodynamic modelling of glass properties: A practical proposition. *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 196, pp. 239–243.
7. Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts. *American Mineralogist*, 2008, vol. 93, pp. 1505–1518.
8. Tetsuji Y., Noboru K., Shuichi S., Masayuki Y. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO_4 and BO_2O^- units at high temperature. *J. Non-Crystalline Solids*, 2003, vol. 321, pp. 147–156.

Поступила в редакцию 10 сентября 2013 г.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

А.В. Шаров, Б.С. Воронцов, О.В. Филистеев

Адсорбция ионов водорода на силикагелях, модифицированных моноэтанололамином с разной плотностью прививки модификатора, описана с применением модели химических реакций. Установлено протекание при протонировании двух поверхностных процессов, для которых определены константы равновесия при ионной силе, равной 1.

Ключевые слова: силикагель, моноэтанолламин, модель химических реакций, константа равновесия.

Введение

Аморфные кремнеземы с привитыми на поверхность функциональными группировками находят широкое применение в таких областях, как сорбция, катализ, хроматография и т. д. Особое место среди многочисленного класса этих материалов занимают кремнеземы с привитыми веществами, содержащими аминогруппы. Такие сорбенты представляют интерес благодаря наличию групп основного характера, способных к комплексообразованию с переходными металлами и ионному обмену. Эти особенности объясняют широкий спектр работ, посвященных протолитическим и комплексообразующим свойствам данных сорбентов.

Одним из веществ, способных химически взаимодействовать с гидроксильной поверхностью является моноэтанолламин (МЭА). Известно, что молекулы МЭА взаимодействуют с терминальными силанольными группами поверхности аэросилов с образованием сложноэфирной связи [1]. Нами были сделаны аналогичные выводы при изучении взаимодействия моноэтанолламина с промышленными силикагелями марок КСКГ и КСМГ. Исследование протолитических свойств привитых аминоэтоксигрупп выявило эффекты энергетической неоднородности поверхности, которая описывалась с применением модели непрерывного распределения констант [2]. При этом было сделано допущение о протекании только одной поверхностной реакции. Однако зачастую протонирование поверхностных аминогрупп включает в себя несколько равновесных реакций. Их учет возможен при применении модели химических реакций [3]. Основной постулат модели – прочность поверхностных комплексов зависит только от их стехиометрического состава. Адекватное применение модели позволяет рассчитать кажущиеся константы равновесия всех процессов в системе.

В работе проводится учет максимально возможного количества процессов при протонировании модифицированной моноэтанололамином поверхности.

Экспериментальная часть

Использовали образцы промышленных силикагелей марок КСКГ и КСМГ с характеристиками, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики использованных силикагелей

Марка силикагеля	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{частиц}$, мкм	ρ_n , г/см ³
КСКГ	232	36	0,42
КСМГ	460	45	0,78

Примечание. $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, определенная по методу адсорбции азота [7]; $d_{частиц}$ – эффективный диаметр частиц, определенный по методу седиментационного анализа; ρ_n – насыпная плотность силикагелей, определенная по ГОСТ 9758-86.

Предварительно образцы прокачивали при температуре 150 °С в паровоздушной атмосфере до постоянной массы. Модифицирование осуществляли путем выдерживания силикагелей в обезвоженном моноэтанолламин. Различное количество МЭА на поверхности получали, варьи-

рующую температуру и время контакта сорбента и модификатора [2]. Полученные образцы промывались водой, высушивались при температуре 150 °С и хранились в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция. Всего исследовано 23 образца с плотностью прививки от 0,21 до 2,18 мкмоль/м² (табл. 2). Поверхностные аминоэтоксигруппы устойчивы к гидролизу при выдерживании модифицированных силикагелей в воде в течение часа.

Для получения зависимостей состав-свойство проводили потенциометрическое титрование суспензий модифицированных силикагелей в 1 М растворе хлорида калия 0,1000 Н раствором соляной кислоты в термостатированной ячейке при 25 °С. Использовали иономер И-500, стеклянный индикаторный электрод ЭСЛ-430-07СР, хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ 1М [4, 5]. Время достижения сорбционного равновесия после прибавления каждой порции титранта не превышало пятнадцати минут. Титрование каждого образца повторяли три раза.

Обработку экспериментальных данных в рамках модели химических реакций на модифицированной поверхности осуществляли с применением программы CLINP 2.1 (авторы С.А. Мерный, Д.С. Коняев, Ю.В. Холин, Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, Украина (<http://klsp.kharkov.ua/kholin/clinp.html>)). Программа предназначена для расчета неизвестных констант равновесия и так называемых факторов интенсивности (например, в методе спектрофотометрии – это коэффициенты светопоглощения) для реакций в растворе и на поверхности. Способ расчета – минимизация отклонения расчетных точек зависимости состав равновесной системы – ее свойство от экспериментальных данных путем повторяющихся итераций [6, 7]. Для проверки адекватности примененной модели рассчитываемые программой критерии $\bar{\Delta}$ (среднее значение невязок $\Delta = Y_{\text{выч}} - Y_{\text{эксп}}$), $\tilde{\Delta}$ (среднее значение модулей невязок $\Delta = Y_{\text{выч}} - Y_{\text{эксп}}$), γ^2 (эксцесс распределения) сравнивали с их табличными значениями. Меньшие по сравнению с табличными величины статистических критериев свидетельствуют в пользу адекватности применения модели. Следующим инструментом проверки являлся анализ взвешенных невязок $\xi = w^{1/2}\Delta$, где w – статистический вес. Для его проведения строили зависимость величин ξ от степени оттитрованности или объема прибавляемого титранта. Визуальный анализ вида такой зависимости позволяет обнаружить грубые промахи и неполноту модели. Если одна из взвешенных невязок намного превосходит остальные, соответствующую экспериментальную точку считают грубым промахом. О неполноте модели (недостаточном количестве описываемых процессов) свидетельствует систематический характер ξ , при изменении степени оттитрованности. В пользу полноты модели свидетельствует случайный характер взвешенных невязок, подчиняющийся нормальному распределению [7, 8].

Обсуждение результатов

Примеры кривых титрования некоторых образцов приведены на рис. 1. Форма кривых указывает на наличие на поверхности слабых оснований. Энергетическая неоднородность поверхности, упомянутая выше, выявлена после преобразования кривых в изотермы адсорбции и последующей их обработки с нахождением концентрационных констант равновесия при ионной силе, равной 1. При этом выявлены достоверные изменения данных констант при увеличении плотности прививки моноэтаноламина. Кроме того, расчет концентрационных констант в каждой точке кривых титрования также выявил их зависимость от степени протонирования. Все это говорит об энергетической неоднородности поверхности в реакциях протонирования [2, 3]. Для образцов с плотностью прививки аминогрупп менее 0,7 мкмоль/м² (обозначены знаком «*» в табл. 2) энергетическая неоднородность в реакциях протонирования не выявлена [2]. Это позволяет предположить отсутствие влияния привитых групп друг на друга при их малой концентрации. По этой причине для всех образцов в рамках модели химических реакций в первую очередь описывали протонирование, сопровождающееся протеканием одного процесса:



Чертой в уравнении (1) обозначены группы, «прикрепленные» к поверхности. Константа равновесия этого процесса – K_H (константа протонирования).

Рассчитанные таким образом константы равновесия при ионной силе, равной 1, показаны в табл. 2 в столбце $\lg K_H''$. Для всех образцов такие критерии адекватности, как средние значения невязок и их модулей, а также эксцесс распределения меньше соответствующих табличных зна-

чений для доверительной вероятности $p=0,95$. Однако для силикагелей, не отмеченных знаком «*», величины взвешенных невязок достаточно велики и при увеличении доли титранта изменяются систематически, что свидетельствует о неполноте модели протонирования с учетом одного процесса (рис. 2) [3, 7].

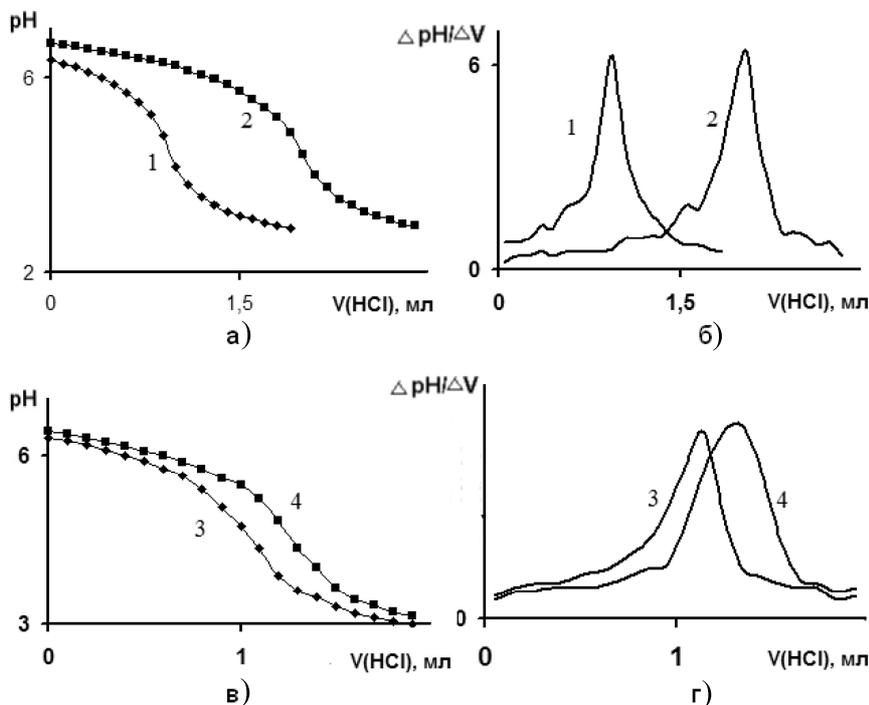


Рис. 1. Примеры кривых титрования модифицированных силикагелей: а, б – интегральные и дифференциальные кривые силикагелей КСКГ с плотностью прививки МЭА: 1 – $0,15 \pm 0,05$ ммоль/г, 2 – $0,30 \pm 0,04$ ммоль/г; в, г – интегральные и дифференциальные кривые силикагелей КСМГ с плотностью прививки МЭА: 3 – $0,19 \pm 0,03$ ммоль/г, 4 – $0,24 \pm 0,03$ ммоль/г

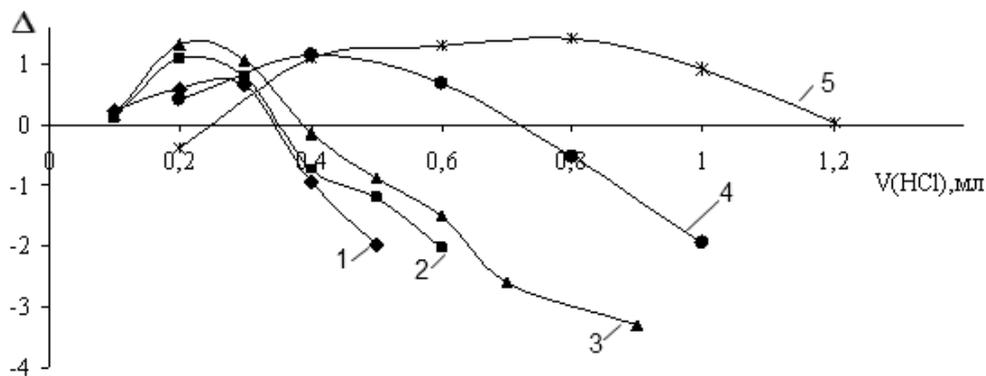


Рис. 2. Изменение взвешенных невязок Δ при увеличении объема прибавляемого титранта: 1, 2, 3 – модифицированные силикагели КСКГ с плотностью прививки аминогрупп 0,79, 1,01 и 1,29 мкмоль/м²; 4, 5 – силикагели КСМГ с плотностью прививки 1,20 и 1,90 мкмоль/м²

Протонирование образцов, обозначенных в табл. 2 номерами 1–5 и 15, можно считать удачно описываемым данной моделью, что подтверждает случайный характер взвешенных невязок (рис. 3). Для более адекватного описания протолитических равновесий на поверхности образцов под номерами 6 – 14 и 16 – 23 в табл. 2 необходимо дополнить исходную модель еще каким-либо равновесным процессом. Опыт использования программы CLINP для описания равновесий на поверхности комплексообразующих модифицированных кремнеземов показывает на возможность протекания на поверхности так называемого процесса гомосопряжения [3]:



Физическая химия

Константу такого процесса, обозначаемую K_{Γ} , называют константой гомосопряжения. Процесс (2) можно представить и в другом виде:



Исходя из стехиометрии уравнений (2) и (3), константа равновесия процесса (3) равна:

$$K = K_H K_{\Gamma}. \quad (4)$$

Таблица 2

Кажущиеся константы поверхностных равновесий ($\lg K_n$ для жидкого МЭА равен 9,25 [9])

№	Марка сорбента	Плотность прививки аминокрупп, мкмоль/м ²	Логарифмы констант равновесия при I = 1			
			$\lg K_H'$	$\lg K_H''$	$\lg K_H'''$	$\lg K_{\Gamma}$
1*	КСКГ, $S_{уд} = 232 \text{ м}^2/\text{г}$,	0,21±0,07	5,92±0,10	6,04±0,09	6,01±0,07	–
2*		0,40±0,09	6,20 ± 0,09	6,26±0,07	6,26±0,05	–
3*		0,46±0,09	6,04±0,04	6,15±0,02	6,14±0,08	–
4*		0,50±0,08	6,28 ± 0,08	6,33±0,05	6,36±0,07	–
5*		0,65±0,06	6,02±0,05	6,11±0,04	6,12±0,05	–
6		0,69±0,10	6,22±0,09	6,29±0,05	6,31±0,06	0,54±0,06
7		0,79±0,08	6,40 ± 0,09	6,53±0,08	6,51±0,04	0,56±0,03
8		0,91±0,09	6,62±0,08	6,70±0,07	6,70±0,05	0,56±0,04
9		0,99±0,07	6,95±0,11	7,08±0,09	6,99±0,11	0,53±0,04
10		1,01±0,14	6,52 ± 0,06	6,66±0,07	6,63±0,07	0,56±0,04
11		1,12±0,08	7,12±0,12	7,26±0,06	7,22±0,08	0,59±0,04
12		1,29±0,09	6,59±0,06	6,78±0,05	6,68±0,09	0,54±0,03
13		1,29±0,11	6,43±0,11	6,53±0,06	6,53±0,04	0,55±0,04
14		1,29±0,11	6,62 ± 0,10	6,71±0,09	6,71±0,07	0,70±0,07
15*	КСМГ, $S_{уд} = 460 \text{ м}^2/\text{г}$	0,51±0,08	6,18±0,08	6,34±0,08	6,32±0,09	–
16		0,79±0,09	6,51±0,06	6,68±0,04	6,50±0,06	0,42±0,03
17		0,79±0,09	6,56 ± 0,09	6,78±0,09	6,64±0,07	0,41±0,05
18		0,88±0,09	6,58±0,07	6,69±0,07	6,62±0,05	0,39±0,04
19		1,20±0,12	6,32±0,06	6,49±0,06	6,41±0,05	0,38±0,03
20		1,20±0,11	6,44 ± 0,09	6,73±0,05	6,56±0,09	0,44±0,03
21		1,59±0,08	6,67±0,06	6,82±0,04	6,74±0,06	0,40±0,05
22		1,90±0,12	7,18 ± 0,07	7,45±0,08	7,29±0,04	0,29±0,05
23		2,18±0,10	7,16 ± 0,10	7,43±0,07	7,28±0,06	0,38±0,06

Примечание. $\lg K_H'$ – логарифм константы протонирования, рассчитанной при обработке изотерм сорбции по уравнению Лэнгмюра [2]; $\lg K_H''$ – логарифм константы протонирования, рассчитанной в рамках модели химических реакций при условии протекания только процесса (1); $\lg K_H'''$ – логарифм константы протонирования, рассчитанной в рамках модели химических реакций с учетом протекания гомосопряжения привитых групп; $\lg K_{\Gamma}$ – логарифм константы гомосопряжения привитых групп.

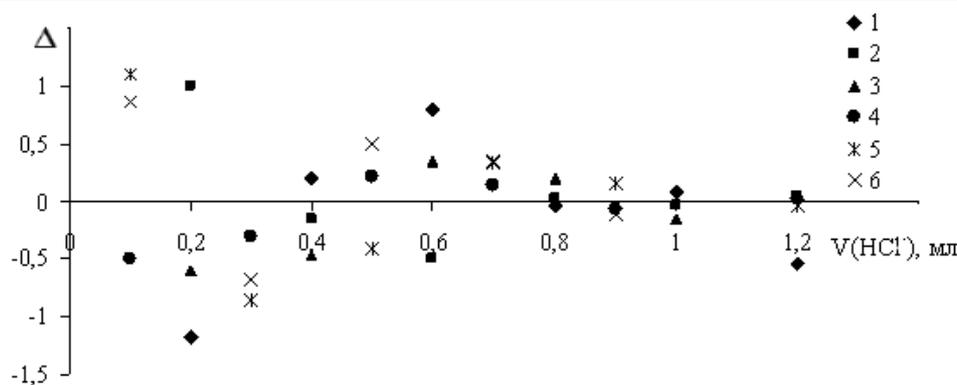


Рис. 3. Взвешенные невязки Δ для образцов 1 – 5 и 15, характеризующие расчет по модели с применением одной реакции: 1 – 5: модифицированные силикагели КСКГ с плотностью прививки аминогрупп 0,21, 0,40, 0,46, 0,50 и 0,65 мкмоль/м²; 6 – силикагели КСМГ с плотностью прививки 0,51 мкмоль/м²

Логарифмы констант протонирования (процесс (1)) и гомосопряжения (процесс (2)) указаны в табл. 2 в столбцах $\lg K_H'''$ и $\lg K_G$ соответственно. Для образцов под номерами 1–5 и 15 величины логарифмов констант гомосопряжения лежат в пределах ошибки опыта, что еще раз подтверждает вывод о единственности процесса (1), протекающего при их протонировании. В пользу этого же вывода свидетельствует то, что значимых различий между логарифмами констант указанных образцов в столбцах $\lg K_H'''$ и $\lg K_H''$ не зафиксировано. Допустимые значения статистических параметров $\bar{\Delta}$, $\tilde{\Delta}$, γ^2 , а также случайное распределение взвешенных невязок свидетельствует в пользу адекватности и полноты модели, учитывающей гомосопряжение. Отсутствие процессов (2) и (3) при протонировании образцов 1–5 и 15 является вполне логичным и объясняется большими расстояниями между привитыми аминогруппами вследствие малой плотности прививки. Увеличение же поверхностной концентрации привитых групп происходит неравномерно. Другими словами, на поверхности появляются участки с повышенной и пониженной плотностью аминоэтоксигрупп, что соответствует их «островковой» топографии. Это позволяет предположить, что гомосопряжение происходит внутри «островков».

С высокой долей вероятности можно предположить первоначальное протекание процесса (3) с константой (4), который включает как непосредственное протонирование группы —NH_2 , так и последующее межмолекулярное взаимодействие получившегося аммонийного иона с другой аминогруппой. И лишь при достижении некоторой степени заполнения поверхности ионами водорода протекает процесс (1).

Следует отметить увеличение указанных в табл. 2 констант с увеличением плотности прививки. Объяснением этому является влияние «рельефа», химического строения поверхности на привитые аминоэтоксигруппы. Причем величина такого влияния на каждую отдельно взятую группу различна вследствие их жесткой фиксации на кремнекислородном каркасе. Из-за этого на поверхности имеется набор групп, одинаковых по строению и различных по химической активности. Очевидно, что при увеличении плотности прививки изменяется соотношение более и менее химически активных групп, а следовательно, и константа равновесия.

Заключение

Протонирование закрепленного на поверхности силикагелей моноэтаноламина с плотностью прививки менее 0,7 мкмоль/м² характеризуется протеканием одного равновесного процесса непосредственного взаимодействия аминогрупп с ионами водорода (уравнение (1)) с логарифмами кажущихся констант равновесия, изменяющимися от 6,04 до 6,11 при $I=1$.

Увеличение содержания привитых групп сопровождающееся образованием областей с их повышенной и пониженной концентрацией на поверхности, ведет к протеканию еще одного равновесного процесса, в котором две аминогруппы взаимодействуют с одним ионом водорода (гомосопряжение). Логарифм кажущейся константы равновесия такого процесса при $I=1$ изменяется в пределах 6,85–7,66 при увеличении плотности прививки МЭА.

Изменение величин кажущихся констант протонирования при изменении поверхностной концентрации привитых групп объясняется энергетической неоднородностью поверхности, включающей воздействие «рельефа» и соседних поверхностных групп. Для определения термодинамических констант поверхностного равновесия наряду с учетом влияния ионной силы требуется учет данных факторов. Модель непрерывного распределения констант, примененная нами в [2], хорошо согласуется с моделью химических реакций, так как протекание реакции (3) является одной из причин возникновения неоднородности поверхности и оба этих явления фиксируются при достижении определенной степени заполнения поверхности.

Литература

1. Киселев, А.В. Исследование монослоев моноэтаноламина на кремнеземе и алюмосиликагеле методом инфракрасной спектроскопии / А.В. Киселев, В.И. Лыгин, И.Н. Соломонова // Журн. физ. химии. – 1970. – № 5. – С. 1249–1255.
2. Шаров, А.В. Протолитические свойства моноэтаноламина, привитого на поверхность силикагелей / А.В. Шаров, О.В. Филистеев // Вестник Курганского университета. Серия «Естественные науки». – 2011. – № 4. – С. 116–120.
3. Холин, Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. – 290 с.
4. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
5. Сравнение протолитических свойств кремнезёмов с привитыми аминогруппами для моделирования внутренних градиентов рН / А.Б. Тессман, А.В. Иванов, М.С. Вакштейн, П.Н. Нестеренко // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. – 2002. – № 1. – С. 223–229.
6. Мерный, С.А. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа / С.А. Мерный, Д.С. Коняев, Ю.В. Холин // Вісник Харк. ун-ту. № 395. Хімічні науки. – № 2. – 1998. – С. 112–120.
7. Холин, Ю.В. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту / Ю.В. Холин, С.А. Мерный, Д.С. Коняев // Вісник Харк. ун-ту. №. 437. – Хімічні науки. – № 3. – 1999. – С. 17–35.
8. Большев, Х.Н. Таблицы математической статистики / Х.Н. Большев, Н.В. Смирнов. – М.: Наука, 1983. – 413 с.
9. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 454 с.

Шаров Артем Владимирович – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и прикладной химии ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет». 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25. E-mail: Sharow84@gmail.com

Воронцов Борис Сергеевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет». 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25. E-mail: phismhimbv@mail.ru

Филистеев Олег Владимирович – кандидат химических наук, декан факультета естественных наук ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет», 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25. E-mail: filisteev@kgsu.ru

PROTONATION FEATURES OF THE SILICA SURFACE, MONOETHANOLAMINE MODIFIED

A.V. Sharov, Kurgan State University, Kurgan, Russian Federation, Sharow84@gmail.com

B.S. Voroncov, Kurgan State University, Kurgan, Russian Federation, phismhimbv@mail.ru

O.V. Filisteev, Kurgan State University, Kurgan, Russian Federation, filisteev@kgsu.ru

The adsorption of hydrogen ions on silica modified by monoethanolamine with different grafting densities is described using the chemical reactions model. It is established that two surface processes run at protonation, and their equilibrium constants are calculated at ionic strength equaling 1.

Keywords: silica, monoethanolamine, chemical reactions model, equilibrium.

References

1. Kisel'jov A.V., Lygin V.I., Solomonova I.N. The Study of the Monoethanolamine Monolayers on Silica and Aluminosilica by Infrared spectroscopy [Issledovanie monosloev monojetanolamina na kremnezeme i aljunosilikagele metodom infrakrasnoj spektroskopii]. *Zhurn. Fiz. Himii*, 1970, no. 9, pp. 1249–1255.

2. Sharov A.V., Filisteev O.V. Monoethanolamine Grafted onto the Surface of the Silica Gels Protolytic Properties [protoliticheskie svojstva monojetanolamina, privitogo na poverhnost' silikagelej]. *Vestnik Kurganskogo universiteta. Serija «Estestvennye nauki»*. 2011, no. 4, pp. 116–120.

3. Holin Ju.V. *Kolichestvennyj fiziko-himicheskij analiz kompleksoobrazovanija v rastvorah i na poverhnosti himicheskij modifitsirovannyh kremnezemov: sodержatel'nye modeli, matematicheskie metody i ih prilozhenija* [Quantitative Physicochemical Analysis of Complex Formation in Solutions and on the Chemically Modified Silicas Surface: Content Models, Mathematical Methods and their Applications]. Har'kov, Folio, 2000, 290 p.

4. *Himija privityh poverhnostnyh soedinenij* [Chemistry of Grafted Surface Compounds] / pod red. G.V. Lisichkina. Moscow, Fizmatlit, 2003, 592 p.

5. Tessman A.B., Ivanov A.V., Vakshtejn M.S., Nesterenko P.N. Protolytic Properties of the Silica with Bonded Amino Groups Comparison for the Simulation of Internal pH Gradients [Sravnenie protoliticheskijh svojstv kremnezemov s privitymi aminogruppami dlja modelirovanija vnutrennih gradientov pH]. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Himija*. 2002, no. 1, p. 223–229.

6. Mernyj S.A., Konjaev D.S., Holin Ju.V. Robust Parameter Estimation in Problems of Quantitative Physicochemical Analysis [Robastnoe ocenivanie parametrov v zadachah kolichestvennogo fiziko-himicheskogo analiza]. *Vest. Har'k. univ. Ser. Him.*, no. 2, 1998, pp.112–120.

7. Holin Ju.V., Mernyj S.A., Konjaev D.S. Building a Model of the Complex Formation: from Measurement Results to a Final Verdict [Postroenie modeli kompleksoobrazovanija: ot rezul'tatov izmerenij k okonchatel'nomu verdiktu]. *Vest. Har'k. univ. Ser. Him.*, no. 3, 1999, pp. 17–35.

8. Bol'shev H.N., Smirnov N.V. *Tablicy matematicheskoj statistiki* [Table of mathematical statistics]. Moscow, Nauka, 1983, 413 p.

9. Lur'e Ju. Ju. *Spravochnik po analiticheskoj himii* [Reference book on analytical chemistry], Moscow, Himija, 1971, 454 p.

Поступила в редакцию 5 июня 2013 г.

Краткие сообщения

УДК 544.77+546.05

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСА ЦИРКОНИЯ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

И.В. Кривцов, А.В. Устименко, М.В. Илькаева, В.В. Авдин

В работе представлено исследование влияния pH синтеза комплекса циркония с лимонной кислотой на формирование наночастиц диоксида циркония при его термическом разложении. Полученный оксидный наноматериал исследован методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что низкий pH синтеза (pH = 2,0) способствует образованию неагломерированных наночастиц преимущественно тетрагональной фазы ZrO_2 .

Ключевые слова: ZrO_2 , наночастицы диоксида циркония, стабилизация тетрагональной фазы ZrO_2 .

Введение

Диоксид циркония известен рядом своих уникальных свойств, обуславливающих его применение в различных областях промышленности: производстве адсорбентов [1], подложек [2] и катализаторов [3]. Известны три кристаллические модификации ZrO_2 : тетрагональная, моноклинная и кубическая, последняя образуется при температурах выше 1400 °С, тогда как формирование первых двух возможно в более мягких условиях. Наибольший интерес представляет тетрагональная модификация ZrO_2 , однако данная фаза термически не стабильна и даже при комнатной температуре превращается в моноклинную. Стабилизация тетрагональной фазы ZrO_2 возможна путем допирования различными катионами и анионами [4], (что может снижать каталитическую активность оксида) и путем уменьшения размера частиц до 30 нм и ниже. По этой причине возник интерес к получению чистого не допированного оксида циркония. Наиболее часто применяемый метод синтеза, позволяющий добиваться высокого процента тетрагональной фазы является метод Печини. В работе [5] описан метод получения чистого стабильного тетрагонального ZrO_2 в присутствии структуронаправляющих агентов путем разложения металлорганического прекурсора. В данном исследовании представлено изучение влияния условий синтеза цитратного комплекса циркония на процесс формирования наночастиц ZrO_2 при его термическом разложении и описана методика получения наночастиц диоксида циркония размером 15–20 нм с содержанием тетрагональной фазы 89 %.

Экспериментальная часть

На стадии синтеза в водный раствор, содержащий 10 ммоль $ZrOCl_2$, вводили 20 ммоль лимонной кислоты, затем pH реакционной смеси регулировали 2М раствором NaOH (квалификация всех реактивов ХЧ). Реакционную смесь ставили на водяную баню и медленно выпаривали до образования полимерного геля. Гель сушили в вакуумном шкафу при 90 °С в течение двух суток, растирали в ступке и нагревали в муфельной печи со скоростью 2 °С/мин. При достижении 600 °С образец оставляли в течение 4 часов. После термической обработки полученный порошок многократно отмывали дистиллированной водой для удаления примеси NaCl. Затем образцы высушивали при 100 °С в течение суток. Контроль pH во время синтеза проводили, используя pH-метр Sartorius PP 25. Рентгенофазовый анализ проводили при помощи порошкового дифрактометра PAN analytical X'Pert Pro Philips. Расчет процентного содержания тетрагональной фазы осуществили по формуле $T(ZrO_2) = 100 \% \frac{I_t}{(I_t + I_m + I_{m1})}$, где I_t , I_m и I_{m1} площади под пиками отражений, характеризующих тетрагональную и моноклинную фазу соответственно. ПЭМ изображения получены на электронном микроскопе JEOL 2000 EX-II.

Обсуждение результатов

pH среды является одним из важнейших условий синтеза оксидов переходных металлов с высоким координационным числом и склонностью к быстрому гидролизу в водных растворах с последующим образованием полиядерных аква-комплексов. Контроль над процессами гидролиза и полимеризации аква-комплексов переходных металлов является ключевым в регулировании физико-химических характеристик, структуры и морфологии оксидных материалов. pH среды определяет степень гидролиза, олигомеризации и скорость полимеризации водных растворов солей циркония, а также степень депротонированности лиганда, что в свою очередь сказывается на структурных особенностях формирующегося геля.

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) позволил установить, что увеличение pH синтеза прекурсора способствует формированию моноклинной фазы ZrO_2 , тогда как наименьший процент моноклинной модификации наблюдался для образца, полученного при низких pH реакционной смеси. На рис. 2 представлен график, отражающий изменение фазового состава полученного оксида в зависимости от pH прекурсора. Из графика видно, что разница в содержании тетрагональной фазы между образцами, полученными при pH 2 и 8, составляет почти 20 %.

Интенсивность, отн. ед.

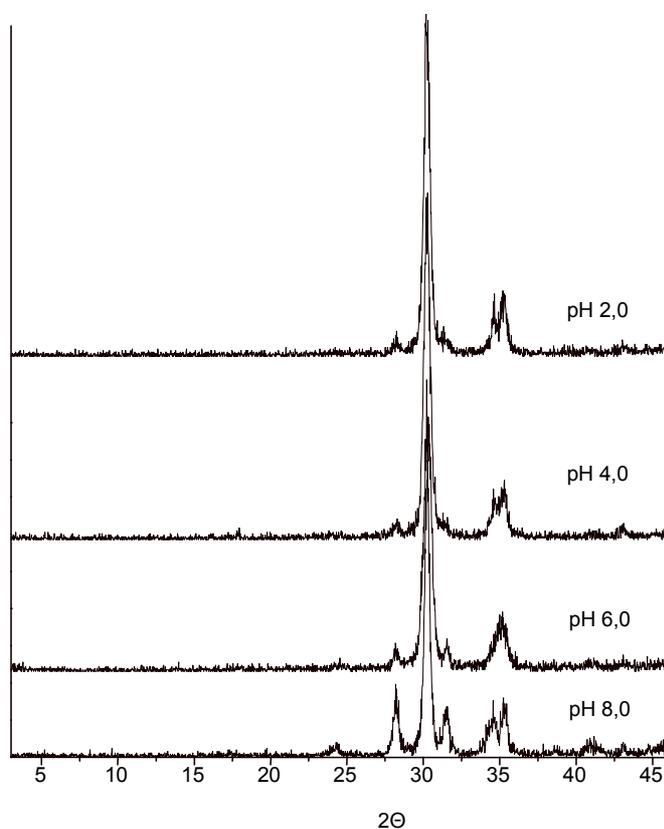


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ наночастиц ZrO_2 , полученных из прекурсоров с различными pH

Тетрагональная модификация, %

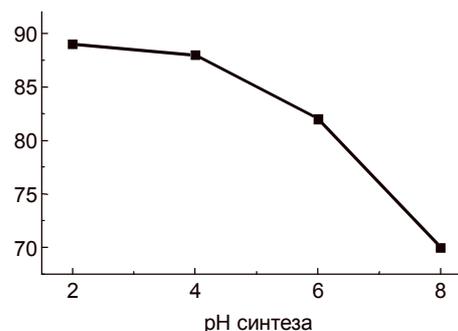


Рис. 2. Зависимость содержания тетрагональной фазы в наночастицах диоксида циркония от pH синтеза

Образцы, полученные при pH 2 и 6, были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 3 видно, что образец, полученный при pH 6, состоит из крупных агрегатов кристаллических частиц ZrO_2 (рис. 3, а, б), тогда как для образца, синтезированного при pH 2, обнаружены дезагрегированные наночастицы ZrO_2 (рис. 3, б, в).

Заключение

Установлено, что при синтезе диоксида циркония методом Печини из цитратного комплекса pH реакционной смеси оказывает значительное влияние на размеры и фазовый состав частиц, формирующихся при последующей термической обработке ZrO_2 . Низкий pH комплекса (pH 2,0) способствует формированию дезагрегированных наночастиц диоксида циркония размером

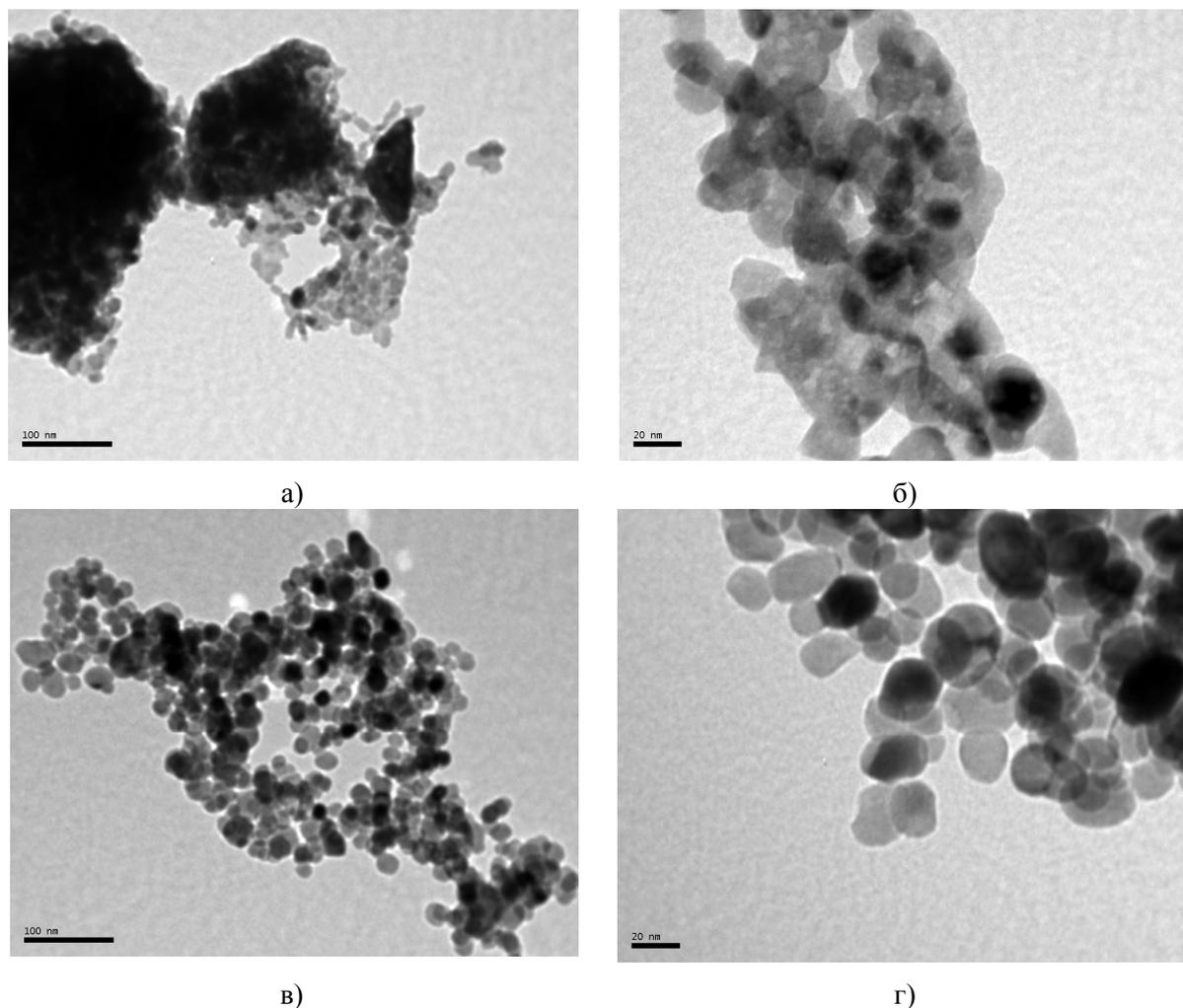


Рис. 3. ПЭМ-изображения образцов, полученных при pH 6 (а, б) и pH 2 (в, г)

15–20 нм преимущественно тетрагональной модификации, содержание которой в данном материале составляет 89 %. Повышение pH водного раствора комплекса циркония до 6 приводит к образованию крупных агрегатов с содержанием тетрагональной фазы не более 71 %.

Исследование было проведено при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (№ 14.132.21.1449) и гранта Министерства образования и науки Российской Федерации № 01201255647.

Литература

1. Synthesis and characterization of mesoporous hydrous zirconium oxide used for arsenic removal from drinking water / A. Bortun, M. Bortun, J. Pardini et al. // *Mater Res Bull.* – 2010. – Vol. 45. – P. 142–148.
2. The use of low-nuclearity oxoperoxo molybdenum species to achieve high dispersions on zirconia materials / I. Shupyk, J-Y. Piquemal, E. Briot et al. // *Applied Catalysis A: General.* – 2007. – Vol. 325. – P. 140–153.
3. Zhu, J. Partial oxidation of methane by O₂ and N₂O to syngas over yttrium-stabilized ZrO₂ // J. Zhu, J.G. van Ommen, L. Lefferts // *Catalysis Today.* – 2006. – Vol. 112. – P. 82–85.
4. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel / J. Fenech, C. Viazzi, J-P. Bonino et al. // *Ceramics International.* – 2009. – Vol. 35. – P. 3427–3433.
5. Surfactant-Induced Nonhydrolytic Synthesis of Phase-Pure ZrO₂ Nanoparticles from Metal-Organic and Oxocluster Precursors // M.A. Sliem, D.A. Schmidt, A. Bétard et al. // *Chem. Mater.* – 2013. – dx.doi.org/10.1021/cm301128a.

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zapasoul@gmail.com

Устименко Анна Владимировна – магистрант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ustimenko_annie@mail.ru

Илькаева Марина Викторовна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mylegenda@gmail.com

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: v.avdin@mail.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 38–41

SYNTHESIS OF ZIRCONIA NANOPARTICLES VIA THERMAL DECOMPOSITION OF ZIRCONIUM COMPLEX WITH CITRIC ACID

I.V. Krivtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zapasoul@gmail.com

A.V. Ustimenko, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
ustimenko_annie@mail.ru

M.V. Ilkaeva, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mylegenda@gmail.com

V.V. Avdin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, v.avdin@mail.ru

The influence of pH value of zirconium oxycitrate solution on formation of ZrO₂ nanoparticles prepared via its thermal decomposition has been investigated. Powder X-ray diffractational analysis and transmission electron microscopy have been applied to characterize nanomaterial's properties. It has been established that the low pH value (pH 2,0) favors formation of non-agglomerated nanoparticles of the mainly tetragonal ZrO₂.

Keywords: ZrO₂, zirconia nanoparticles, stability of tetragonal ZrO₂.

References

1. Bortun A., Bortun M., Pardini J., Khainakov S.A., Garcia J.R. Synthesis and Characterization of Mesoporous Hydrous Zirconium Oxide Used for Arsenic Removal from Drinking Water. *Mater Res Bull.* 2010, vol. 45, pp. 142–148.

2. Shupyk I., Piquemal J-Y., Briot E., Vaulay M-J., Connan C., Truong S., Zaitsev V., Bozon-Verduraz F. The Use of Low-Nuclearity Oxoperoxo Molybdenum Species to Achieve High Dispersions on Zirconia. *Materials Applied Catalysis A: General*, 2007, vol. 325, pp. 140–153.

3. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. Partial Oxidation of Methane by O₂ and N₂O to Syngas Over Yttrium-Stabilized ZrO₂. *Catalysis Today*, 2006, vol. 112, pp. 82–85.

4. Fenech J., Viazzi C., Bonino J-P., Ansart F., Barnabe A. Morphology and Structure of YSZ Powders: Comparison Between Xerogel and Aerogel. *Ceramics International*, 2009, vol. 35, pp. 3427–3433.

5. Sliem M.A., Schmidt D.A., Betard A., Kalidindi S.B., Gross S., Havenith M., Devi A., Fischer R.A. Surfactant-Induced Nonhydrolytic Synthesis of Phase-Pure ZrO₂ Nanoparticles from Metal-Organic and Oxocluster Precursors. *Chem. Mater.*, 2013. dx.doi.org/10.1021/cm301128a.

Поступила в редакцию 21 июня 2013 г.

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА 8-(2-БУТИЛТИОЭТИЛ)ОКСИХИНОЛИНА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II)

П.А. Слепухин, Д.Г. Ким, В.Н. Чарушин

По данным РСА установлено, что 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолин реагирует с хлоридом меди в этаноле с образованием мооядерного комплекса состава 1:1.

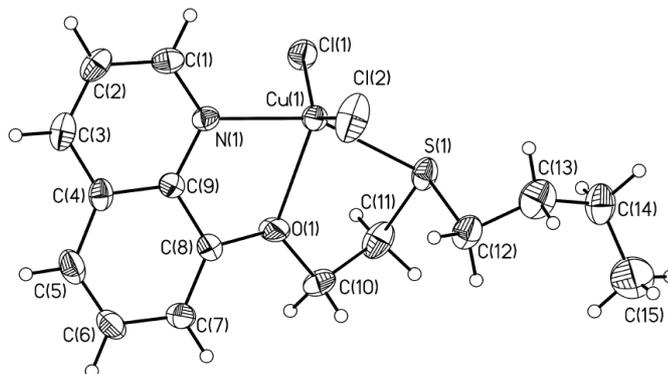
Ключевые слова: 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолин, CuCl_2 , [8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолиндихлоромедь (II)], РСА.

Введение

8-Оксихинолин (8-гидроксинолин, 8-хинолинол, оксин) является хорошо изученным лигандом, классическим объектом координационной химии и активно используемым аналитическим реагентом вследствие его способности образовывать прочные окрашенные комплексы со многими металлами [1]. Несколько менее изучено комплексообразование его О-алкилпроизводных. Практически отсутствуют структурные данные о комплексообразовании производных 8-оксихинолина с алкилтиоэтильной группой, которые могут представлять интерес как экстрагенты, а с другой стороны, являются хорошей моделью для исследования влияния гетероатомов на формирование координационного полиэдра. Ранее [2] нами проведено структурное исследование комплекса 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолина (**1**) с CoCl_2 и установлено, что комплекс является димером с мостиковыми атомами хлора. Также было показано [3], что соединение **1** реагирует с CuCl_2 в этаноле с образованием комплекса состава 1:1, но структура его не была исследована. Целью настоящей работы является исследование этого комплекса методом РСА.

Обсуждение результатов

В отличие от биядерного комплекса CoCl_2 с соединением **1** [2], CuCl_2 образует мооядерный комплекс [8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолиндихлоромеди (II)] (**2**) состава 1:1 с участием атомов хлора (см. рисунок). Соединение **2** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе. Лиганд в комплексе тридентатен, замыкает 2 пятичленных цикла. Координационная сфера центрального атома имеет конфигурацию искажённой тригональной бипирамиды, основанием которой являются атомы хлора и кислорода, а вершинами – атомы серы и азота. Атом меди лежит практически в плоскости основания бипирамиды (с отклонением от среднеквадратичной плоскости $<0,02 \text{ \AA}$). Длины связей атома меди с атомами хлора и кислорода оказываются выравненными ($\text{Cu}(1)\text{--Cl}(1)=2,2400(6) \text{ \AA}$, $\text{Cu}(1)\text{--Cl}(2)=2,2186(7) \text{ \AA}$, $\text{Cu}(1)\text{--O}(1)=2,2382(15) \text{ \AA}$). Взаимное отталкивание объёмных атомов хлора приводит к тому, что валентные углы в основании бипирамиды существенно отклоняются от 120° ($\text{O}(1)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(1)=103,60(5)^\circ$, $\text{Cl}(2)\text{--Cu}(1)\text{--O}(1)=109,38(5)^\circ$, $\text{Cl}(2)\text{--Cu}(1)\text{--Cl}(1)=146,98(3)^\circ$). В свою очередь, разница в углах $\text{Cl}\text{--Cu}\text{--O}$, очевидно, связана с асимметрией взаимодействия атомов хлора с бутилтиоэтильной группой.



Соединение **2** в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности

Атомы серы и азота существенно отклонены от нормали к плоскости основания, в частности, углы $N(1)-Cu(1)-O(1)=74,78(7)^\circ$, $O(1)-Cu(1)-S(1)=78,21(4)^\circ$, $N(1)-Cu(1)-S(1)=152,99(6)^\circ$, а их симметрия нарушена (длины $Cu(1)-N(1)=2,0401(19) \text{ \AA}$, $Cu(1)-S(1)=2,4001(7) \text{ \AA}$). Несмотря на искажения, атомы $Cu(1)$, $O(1)$, $S(1)$ и $N(1)$ лежат в одной плоскости с отклонением не выше случайной ошибки определения координат. Таким образом, все атомы координационного полиэдра лежат в двух плоскостях, пересекающихся под углом $87,8^\circ$.

Остальные длины связей и валентные углы в соединении близки к стандартным для данного класса соединений. В частности, сопряжение кислорода с ароматической системой гетероцикла проявляется в нарушении симметрии длин связей $C-O$ ($O(1)-C(8)=1,355(3) \text{ \AA}$, $O(1)-C(10)=1,429(3) \text{ \AA}$), в то время как длины связей атома серы с углеродом такой асимметрии не демонстрируют ($S(1)-C(11)=1,816(3) \text{ \AA}$, $S(1)-C(12)=1,822(2) \text{ \AA}$). В целом конфигурация молекулы (даже с учётом конформационной подвижности алкильных фрагментов) асимметрична. Возникновение хиральности связано, в частности, с жёстко заданной конфигурацией заместителей при атоме серы. Этот факт может быть использован в дальнейших исследованиях по разделению полученных энантиомеров и исследованию их свойств.

Таким образом, полученное соединение **2** представляет собой классический хелат, интересный в качестве структурной модели для оценки влияния гетероатомов на конфигурацию координационного полиэдра. Кристалл представляет собой рацемат, разделение и исследование энантиомерных свойств которого могут стать предметом дальнейшего изучения с использованием традиционных методов стереохимии.

Экспериментальная часть

РСА проведён на рентгеновском дифрактометре «Xcalibur S» с CCD детектором ($\lambda(MoK\alpha)=0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование, шаг сканирования 1° , $T=150(2) \text{ K}$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL-97 [4]. Поправка на поглощение введена аналитически по модели многогранного кристалла [5]. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК по F^2 . Атомы водорода $C-H$ связей локализованы по максимумам электронной плотности и включены в уточнение в модели «наездника» с зависимыми температурными параметрами.

Основные параметры структурного эксперимента: система моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки: $a=7,3669(5) \text{ \AA}$, $b=9,2020(7) \text{ \AA}$, $c=24,5878(19) \text{ \AA}$, $\beta=96,452(6)^\circ$, $V=1656,3(2) \text{ \AA}^3$, брутто-формула $C_{15}H_{19}Cl_2CuNOS$ для $Z=4$, $d_{\text{выч.}}=1,587 \text{ г/см}^3$, $\mu=1,764 \text{ мм}^{-1}$, область сканирования (θ): от $3,08^\circ \leq \theta \leq 28,28^\circ$, полнота сканирования $99,5\%$, измерено отражений $13\,436$, из них независимых 4091 ($R_{\text{int}}=0,0319$), отражений с $I>2\sigma(I)$ 2626 , уточняемых параметров 190 , $S=1,007$, R_1 (по $I>2\sigma(I)$) $=0,0317$, wR_2 (по $I>2\sigma(I)$) $=0,0698$, R_1 (по всем отражениям) $=0,0566$, wR_2 (по всем отражениям) $=0,0723$, $\Delta\rho(\text{e}^- \cdot \text{ \AA}^{-3})=0,681$ и $-0,370$. Результаты рентгеноструктурного исследования зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 947279. Эти материалы находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

8-(2-Бутилтиоэтил)оксихинолиндихлоромеди (II) получен по методу, описанному в [3].

Литература

1. Виноградов, А.В. Оксихинолин / А.В. Виноградов, С.В. Елинсон. – М.: Наука, 1979. – 329 с.
2. Слепухин, П.А. Структурное исследование комплекса $CoCl_2$ с 8-(2-бутилтиоэтил)оксихинолином / П.А. Слепухин, Д.Г. Ким, В.Н. Чарушин // Координационная химия. – 2010. – Т. 36, № 8. – С. 619–621.
3. Чипанина, Н.Н. ИК и УФ спектры комплексов и четвертичных солей 8-замещенных хинолинов / Н.Н. Чипанина, Д.Г. Ким, М.А. Андриянков и др. // Журнал общей химии. – 1976. – Т. 46, вып. 5. – С. 1118–1123.
4. Clark, R.C. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals / R.C. Clark, J.S. Reid // Acta Crystallogr. A. – 1995. – Vol. 51. – 887 p.
5. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112–122.

Краткие сообщения

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru.

Чарушин Валерий Николаевич – доктор химических наук, академик РАН, профессор, директор института, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: charushin@ios.uran.ru.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 42–44

STRUCTURAL STUDY OF COMPLEX 8-(2-BUTYLTHIOETHYL)HYDROXYQUINOLINE WITH CuCl_2

P.A. Slepukhin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, slepukhin@ios.uran.ru.

D.G. Kim, South-Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru.

V.N. Charushin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, charushin@ios.uran.ru.

According to XRD data it has been revealed that 8-(2-butylthioethyl) hydroxyquinoline reacts with CuCl_2 in EtOH to form a mononuclear complex with ratio 1:1.

Keywords: 8-(2-butylthioethyl)hydroxyquinoline, CuCl_2 , 8-(2-butylthioethyl)oxyquinolinedihlorocopper (II), X-ray diffraction.

References

1. Vinogradov A.V., Elinson S.V. *Oksihinolin* [Hydroxyquinoline]. Moscow, Nauka, 1979, 329 p.
2. Slepukhin P.A., Kim D.G., Charushin V.N. Structural Study of the CoCl_2 Complex with 8-(2-Butylthioethyl)oxyquinoline [Strukturnoe issledovanie kompleksa CoCl_2 s 8-(2-butiltioetil)-oksihinolin]. *Koord. Himija* [Russian journal of coordination chemistry], 2010, vol. 36, no. 8, pp. 616–617.
3. Chipanina N.N., Kim D.G., Andriyankov M.A., Taryashinova D.D., Skvortsova G.G. IR and UV Spectra of Complexes and Quaternary Salts of 8-Substituted Quinolines [ИК i UF spektry kompleksov i chetvertichnyh soley 8-zameshennyh hinolinov]. *Zhurn. Obshh. Himii* [Russian journal of general chemistry]. 1976, vol. 46, no. 5, pp. 118–1123.
4. Clark R.C., Reid J.S. The Analytical Calculation of Absorption in Multifaceted Crystals. *Acta Crystallogr. A*. 1995, vol. 51, 887 p.
5. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr.* 2008, A64, pp. 112–122.

Поступила в редакцию 6 июня 2013 г.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ 3,4-ДИТИОСЕМИКАРБАЗОНА ДЕГИДРОАСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Рыбакова, П.А. Слепухин, Д.Г. Ким

Показано, что при окислении аскорбиновой кислоты гипохлоритом натрия и последующем действии тиосемикарбазидом образуется 3,4-дитиосемикарбазон дегидроаскорбиновой кислоты, структура которого исследована методами РСА, ЯМР ^1H и ИК спектроскопии.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, дегидроаскорбиновая кислота, 3,4-дитиосемикарбазон дегидроаскорбиновой кислоты, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Причина незатухающего интереса к химии витамина С (аскорбиновая кислота) объясняется биологической важностью данного соединения, а также тем фактором, что, несмотря на простоту молекулы, наличие в ней ендиольной группировки предполагает протекание сложных окислительно-восстановительных процессов с участием промежуточных радикалов, на стабильность которых влияют свойства кислотных групп самой молекулы [1, 2].

Благодаря подвижности водородных атомов енольных гидроксильных групп аскорбиновая кислота легко окисляется, причем окисление может идти в две стадии [2]. Первая стадия характеризуется процессом окисления, при котором аскорбиновая кислота окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты (кетонная форма). На второй стадии в водной среде процесс окисления может идти дальше – до разложения дегидроаскорбиновой кислоты.

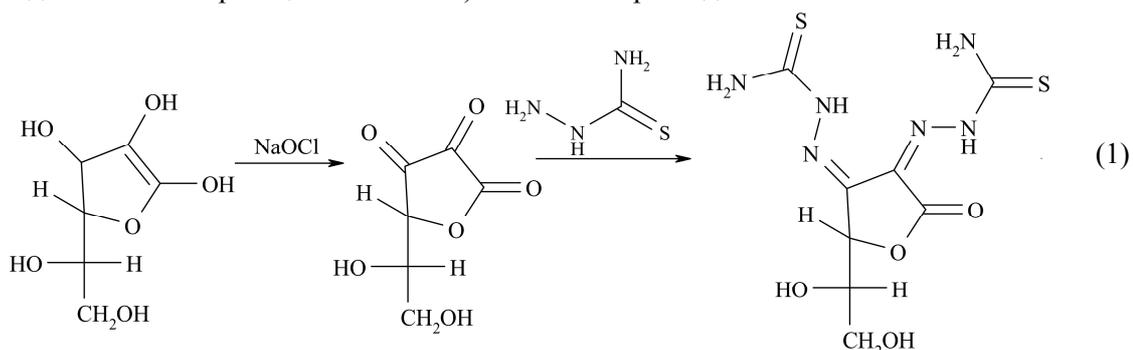
Окисление аскорбиновой кислоты легко происходит в нейтральной и щелочной среде, под действием HNO_2 , KMnO_4 , реактива Фелинга, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 . Данные о процессах окисления под действием солей хлорноватистой кислоты неизвестны.

Целью работы является одnoreакторный синтез 3,4-дитиосемикарбазона дегидроаскорбиновой кислоты и исследование его структуры методами РСА, ЯМР ^1H и ИК спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Известно, что конденсация дегидроаскорбиновой кислоты с *o*-фенилендиамином или его 4,5-диметилпроизводными в основной среде идет с образованием производных хиноксалина [3, 4]. Реакция тиосемикарбазида с монокарбонильными соединениями обычно протекает с образованием тиосемикарбазонов [5, 6]. В случае с дегидроаскорбиновой кислотой, которую можно отнести к поликарбонильным соединениям, взаимодействие с тиосемикарбазидом может идти по положениям 2, 3 или 4, а также с разрывом лактонного цикла.

Нами впервые осуществлен одnoreакторный синтез 3,4-дитиосемикарбазона дегидроаскорбиновой кислоты (1). Метод синтеза заключается в окислении аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты раствором гипохлорита натрия (NaClO) и дальнейшем взаимодействии его (без выделения его из реакционной смеси) с тиосемикарбазидом:



Краткие сообщения

Соединение **1** кристаллизуется в виде моногидрата и исследовано методами РСА, ЯМР ^1H и ИК спектроскопии. По данным РСА две кристаллографически независимые молекулы соединения **1** формируют триклинную элементарную ячейку хиральной (P1) пространственной группы.

Ввиду низкого соотношения значимых интенсивностей рефлексов к общему их числу, определение абсолютной конфигурации соединения не проводилось, и пары Фриделя были усреднены (использование команды MERG 4 в файле инструкции .ins программного пакета SHELXTL [8]). Абсолютная конфигурация полученного соединения определена из предположения, что абсолютная конфигурация аскорбинового фрагмента в ходе реакции не менялась.

Две кристаллографически независимые молекулы соединения **1** имеют близкую пространственную конфигурацию. Общий вид и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов на примере одной из молекул показаны на рис. 1. Атомы второй молекулы несут дополнительный индекс «А», атомы сольватированных молекул воды обозначаются индексом «S».

Кристаллическая упаковка характеризуется наличием довольно сложной системы водородных связей, вызывающих сближение атомов на расстояние, значительно меньшее, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов [7]. При этом межмолекулярные водородные связи (ММВС) формируют слоевую упаковку молекул, а внутримолекулярные водородные связи (ВМВС) определяют конфигурацию молекулы. В частности, ММВС (рис. 2, а) $\text{N}^6 \dots \text{O}^{3\text{A}}$ (2,823 Å), $\text{O}^{3\text{A}} \dots \text{S}^1$ (3,215 Å), $\text{O}^{2\text{S}} \dots \text{N}^3$ (3,071 Å), $\text{S}^{2\text{A}} \dots \text{O}^{2\text{S}}$ (3,387 Å) стабилизируют положение кристаллизационных молекул воды и обуславливают взаимное расположение молекул дигидразона, а ВМВС (рис. 2, б) $\text{N}^1 \dots \text{N}^3$ (2,584 Å), $\text{N}^2 \dots \text{N}^4$ (2,903 Å), $\text{N}^4 \dots \text{N}^6$ (2,659 Å), $\text{N}^5 \dots \text{O}^1$ (2,805 Å) определяют ориентацию гидразонных фрагментов в плоскости лактонного цикла.

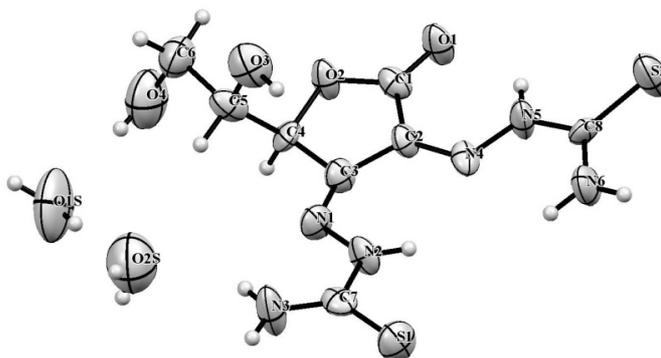


Рис. 1. Соединение **1** согласно данным РСА в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов

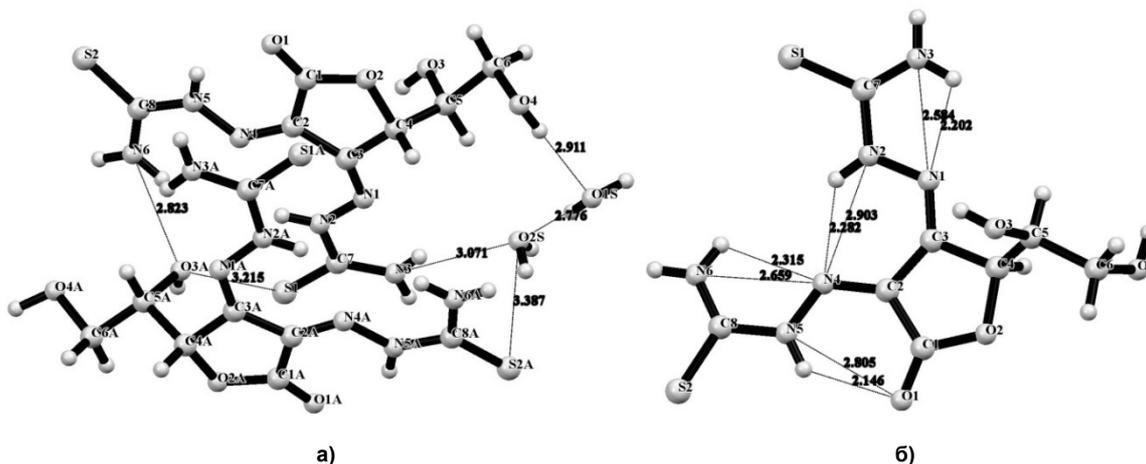


Рис. 2. Избранные укороченные контакты и водородные связи в кристалле соединения **1**: а) межмолекулярные; б) внутримолекулярные

Плоские фрагменты кристаллографически независимых молекул располагаются в кристалле centrosymmetricно (см. рис. 2, а). Нарушение симметрии кристаллической упаковки и отнесение кристалла к хиральной пространственной группе симметрии связано с ориентацией заместителей хирального узла при атоме C^4 ($\text{C}^{4\text{A}}$) (см. рис. 2, а).

В ИК спектре соединения **1** имеется полоса колебаний карбонильной группы при 1790 см^{-1} , а в области 3172 , 3250 , 3375 и 3423 см^{-1} наблюдаются уширенные полосы колебаний, которые можно отнести к колебаниям NH , NH_2 и OH групп. В спектре ЯМР ^1H соединения **1** протоны метиленовой группы образуют мультиплет при 3,45 м.д., протон метиновой группы ($\text{CH} - \text{OH}$) –

мультиплет при 4,07 м.д., а протон 5-Н фуранового цикла – мультиплет при 5,61 м.д. Следует отметить, что химический сдвиг протона 5-Н находится в значительно более слабом поле, чем в дегидроаскорбиновой кислоте [8], что, по-видимому, обусловлено влиянием гидразонового фрагмента.

Заключение

Найдено, что 3,4-дителиосемикарбазон дегидроаскорбиновой кислоты образуется в условиях однореакторного синтеза при взаимодействии тилиосемикарбазида с дегидроаскорбиновой кислотой, полученной окислением аскорбиновой кислоты гипохлоритом натрия.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H растворов веществ в DMSO-d_6 получены на спектрометре Bruker DRX-400 (400 МГц), внутренний стандарт ТМС. ИК спектры сняты на спектрофотометре Varian 800FT-IR Scimitar Series.

Рентгеноструктурный анализ проведён для обломка коричневого кристалла по стандартной процедуре на автоматическом дифрактометре «Xcalibur S» (MoK-излучение, графитовый монохроматор, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Введена эмпирическая поправка на поглощение ($\mu=0,409 \text{ мм}^{-1}$), Кристалл триклинный, $a=6,9561(8)$, $b=10,0812(12)$, $c=11,4702(14)$, $\alpha=65,473(11)^\circ$, $\beta=87,147(9)^\circ$, $\gamma=75,179(10)^\circ$, пр.гр. P1. На углах отражений $\Theta < 26,37^\circ$ собрано 5573 отражений, из них 2796 независимых ($R_{\text{int}}=0,0527$), в том числе 1280 с $I > 2\sigma(I)$. Расчет и уточнение структуры произведены с использованием программного пакета SHELXTL [8]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода частично уточнены независимо, частично помещены в рассчитанные положения и включены в уточнение с зависимыми от родительских атомов тепловыми параметрами. Окончательные результаты уточнения: $S=0,999$, $R_1=0,0491$, $wR_2=0,0491$ (по отражениям с $I > 2\sigma(I)$). Полный набор кристаллографических данных в виде cif-файла зарегистрирован в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 958906. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

3,4-Дителиосемикарбазон дегидроаскорбиновой кислоты. В 25 мл 10 % раствора гипохлорита натрия растворяют 1,761 г (0,010 моль) аскорбиновой кислоты и выдерживают в течение 15 минут. Затем добавляют раствор 1,276 г (0,014 моль) тилиосемикарбазида в 20 мл воды. Через 24 ч отфильтровывают оранжево-красные игольчатые кристаллы. Выход – 1,12 г (35 %). $T_{\text{пл}}=185^\circ\text{C}$.

Литература

1. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – М.: Высшая школа, 1981. – С. 539–540.
2. Мелентьева, Г.А. Фармацевтическая химия / Г.А. Мелентьева, Л.А. Антонова. – М.: Медицина, 1985. – 480 с.
3. Szepesi, G. New method for the spectrophotometric determinations of ascorbic acid and dehydroascorbic acid / G. Szepesi // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 30. VII. – 1973. – Vol. 265. – Issue 5. – P. 334 – 336.
4. Muralidhar Reddy, P. Synthesis of new macrocyclic rhodium(III) compounds and their utility as catalysts for the oxidation of ascorbic acid / P. Muralidhar Reddy, V.S.S. Adapa, Ch. Kista Reddy, V. Ravinder // Transition Metal Chemistry. – 2008. – Vol. 33. – Issue 2. – P. 251–258.
5. Миронович, Л.М. 1,2,4-Триазин / Л.М. Миронович, В.К. Промоненков // Итоги науки и техники. Серия «Органическая химия». – М.: ВИНТИ, 1990. – Т. 22. – 268 с.
6. Жунгиету, Г.И. Изатин и его производные / Г.И. Жунгиету, М. Рехтер. – Кишнев: Штиинца. 1977. – 225 с.
7. Зефилов, Ю.В. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю.В. Зефилов, П.М. Зоркий // Успехи химии. – 1989. – Т. 58. – С. 714–716.
8. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112–122.

Краткие сообщения

Рыбакова Анастасия Владимировна – преподаватель, соискатель кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zhurav666@rambler.ru.

Слепухин Павел Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского. 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, кафедра органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kim_dg48@mail.ru.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 45–48

ONE-POT SYNTHESIS OF DEHYDROASCORBIC ACID 3,4-DYTHIOSEMICARBAZONE

A.V. Rybakova, South-Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zhurav666@rambler.ru.

P.A. Slepukhin, I. Postovsky Institute of organic synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation, slepukhin@ios.uran.ru.

D.G. Kim, South-Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kim_dg48@mail.ru.

It has been shown that 3,4-dythiosemicarbazone of dehydroascorbic acid is obtained after oxidation of ascorbic acid by sodium hypochlorite followed by the reaction with thiosemicarbazide. The structure of 3,4-dythiosemicarbazone of dehydroascorbic acid has been investigated using X-ray, NMR ¹H and IR analysis.

Keywords: ascorbic acid, dehydroascorbic acid, 3,4-dythiosemicarbazone of dehydroascorbic acid, X-ray analysis.

References

1. Petrov A.A., Bal'yan H.V., Troschenko A.T. *Organicheskaya himiya* [Organic Chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 1981, pp. 539–540.
2. Melent'eva G.A., Antonova L.A. *Farmaceuticheskaya himiya* [Pharmaceutical Chemistry]. Moscow: Medicina, 1985, 480 p.
3. Szepesi G. New Method for the Spectrophotometric Determinations of Ascorbic Acid and Dehydroascorbic Acid. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 30. VII. 1973, vol. 265, issue 5, pp. 334–336.
4. Muralidhar Reddy P., Adapa V. S. S., Kista Reddy Ch., Ravinder V. Synthesis of New Macrocyclic Rhodium (III) Compounds and their Utility as Catalysts for the Oxidation of Ascorbic Acid. *Transition Metal Chemistry*. 2008, vol. 33, issue 2, pp. 251–258.
5. Mironovich L.M., Promononkov V.K. *1,2,4-Triazine*. Moscow: VINITI. Itogi Nauki i tehniki. Seriya organicheskaja himija [Results of Science and Technology. Series of Organic Chemistry]. 1990, vol. 22, 268 p.
6. Jhungietu G.I., Rehter M. *Izatin i ego proizvodnye* [Isatin and its Derivatives]. Kishenev: Shtiinca, 1977, 225 p.
7. Zefirov Yu.V., Zorkiy P.M. Van-der-vaal'sovy Radius i ih Primenenie v Himii [Van der waals radii and their application in chemistry]. *Uspehi Himii* [Progress of chemistry]. 1989, vol 58, pp. 716–716.
8. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr.* 2008, A64, pp. 112–122.

Поступила в редакцию 6 сентября 2013 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ – АЗОТ

Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, Д.А. Жеребцов

Рассчитаны параметры фазовых равновесий и построена диаграмма состояний системы галлий – азот. Определены температура и давление мотектического превращения и влияние общего давления на термическую стабильность фаз в исследованной системе.

Ключевые слова: диаграмма состояния, термодинамика, нитрид галлия.

Введение

Нитрид галлия благодаря комплексу его физико-химических свойств широко используется в производстве светодиодов, сверхвысокочастотных транзисторов и полупроводниковых лазеров. Выращивание достаточно больших и чистых кристаллов GaN – чрезвычайно актуальная и вместе с тем сложная задача, в процессе решения которой получили развитие различные подходы [1].

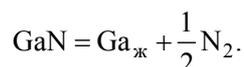
Вне зависимости от того, какие технологические приёмы используются для выращивания кристаллов нитрида галлия, в процессе совершенствования таких технологий большую помощь может оказать термодинамический анализ систем, включающих галлий и азот. Таким образом, в основе термодинамических моделей процесса синтеза нитрида галлия будут лежать равновесия, реализующиеся в двойной системе Ga–N.

В связи с изложенным целью настоящей работы стал термодинамический анализ этой системы.

Методика расчёта

Известно, что легкоплавкий галлий ($T_{пл} = 302,9$ К) при взаимодействии с азотом образует стехиометрический нитрид галлия (GaN). Температура конгруэнтного плавления нитрида галлия составляет 2791 К при давлении азота $\approx 5 \cdot 10^4$ Па [2].

При фиксированном общем давлении GaN диссоциирует по уравнению



Температурная зависимость равновесного давления азота приведенного трехфазного равновесия задается формулой [3]

$$\lg P_{\text{N}_2} (\text{бар}) = 13,569 - 1,516 \cdot 10^4 / T. \quad (1)$$

Экспериментально подтвержденные расчеты [2–4] показывают, что до температуры 1300 К и давления 100 бар в равновесии с практически жидким галлием находится чистый азот, поведение которого можно считать идеальным [4]. При более высоких давлениях отклонение от идеальности учитывали расчетом фугитивности по формуле [4]

$$RT \ln(f_{\text{N}_2}) = RT \ln(P / P_0) + 2,6954947 \cdot 10^{-5} (P - P_0) - 1,02167 \cdot 10^{-15} (P - P_0)^2, \quad (2)$$

где P – фактическое давление и $P_0 = 101325$ Па.

При термодинамическом моделировании фазовых равновесий в исследуемой системе свойства чистых элементов заимствованы из работы [5]. Температурную зависимость энергии Гиббса образования стехиометрического нитрида галлия рассчитывали по уравнению [2]

$$G_{\text{GaN}} - H_{298}^0 = -134869 + 270,578 \cdot T - 44,377 \cdot T \cdot \ln T - 6,301 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5,864 \cdot 10^5 \frac{1}{T}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \quad (3)$$

Краткие сообщения

Молярную энергию Гиббса образования жидкого расплава галлий – азот в зависимости от температуры и состава выражали уравнением:

$$G_m = x_{\text{Ga}} G_{\text{Ga}}^{\text{ож}} + x_{\text{N}} G_{\text{N}}^{\text{ож}} + RT(x_{\text{Ga}} \ln x_{\text{Ga}} + x_{\text{N}} \ln x_{\text{N}}) + x_{\text{Ga}} x_{\text{N}} L_{\text{Ga,N}}^0 + x_{\text{Ga}} x_{\text{N}} (x_{\text{Ga}} - x_{\text{N}}) L_{\text{Ga,N}}^1, \quad (4)$$

где x_i – мольные доли компонентов расплава, $L_{\text{Ga,N}}^i$ – температурно-зависимые коэффициенты полинома Редлиха–Кистера, значения которых выражаются формулами [2]

$$L_{\text{Ga,N}}^0 = -35811,5 + 21,74 \cdot T \quad \text{и} \quad L_{\text{Ga,N}}^1 = 55558,6 - 7,68 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Молярную энергию Гиббса газовой фазы в исследованном интервале температур и давлений моделировали соотношением

$$G^{\text{газ}} = G_{\text{N}}^0 + RT \cdot \ln f_{\text{N}}. \quad (5)$$

Процедура расчета описана, например, в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчета фазовых равновесий представлены графически на рис. 1 в виде T – x проекции диаграммы состояния системы Ga–N. Как следует из результатов расчета, максимальная растворимость азота в жидком галлии составляет 0,073 мол. %. Критическая температура расщепления жидких сплавов составляет 4278 К при содержании азота 32 мол. %.

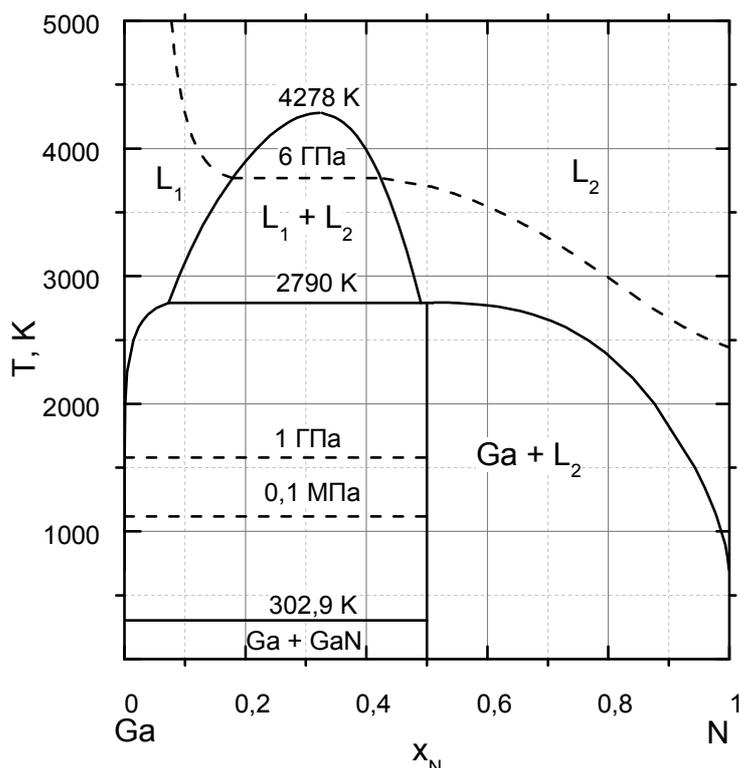


Рис. 1. Проекция диаграммы состояния системы Ga–N в координатах температура – состав (штриховыми линиями показаны изобары азота)

Рис. 2 иллюстрирует термическую устойчивость фаз в системе галлий – азот при заданном давлении газовой фазы. При давлении 10^5 Па трехфазное равновесие ж + GaN + газ реализуется при температуре 1117 К (рис. 2, а). При этом на стороне жидкого расплава давление паров галлия на несколько порядков ниже давления азота.

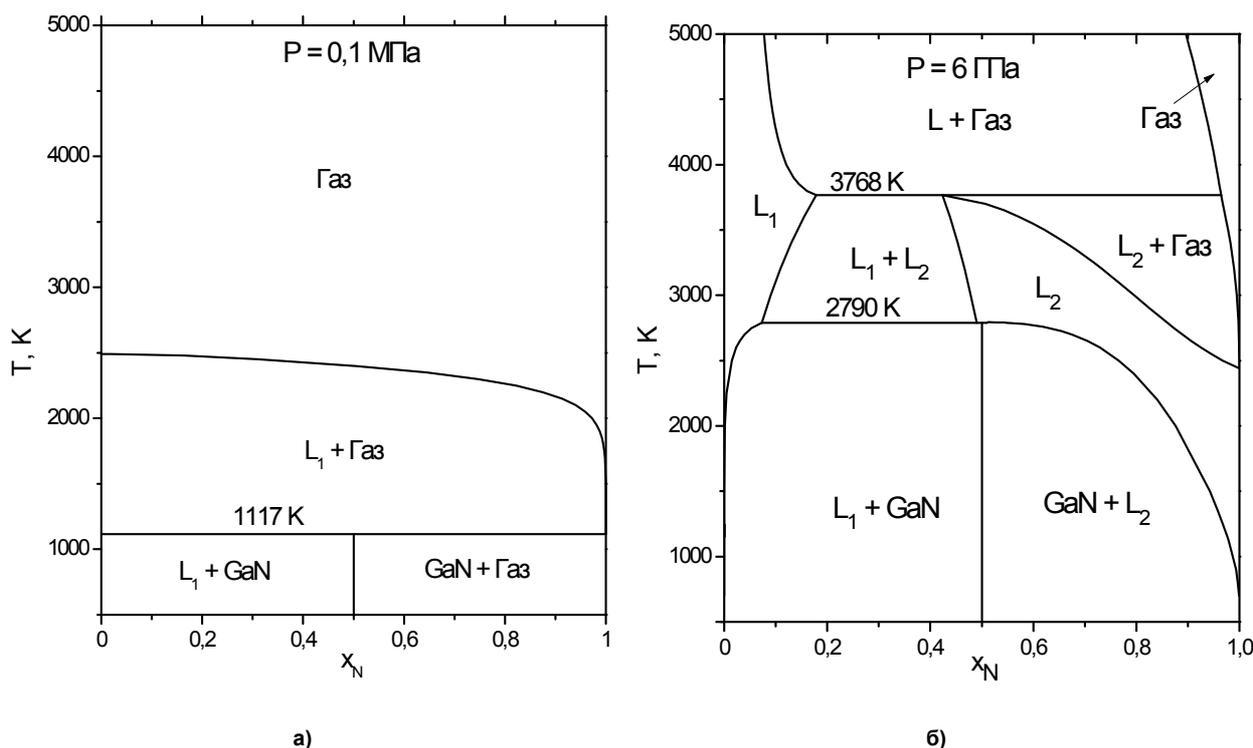


Рис. 2. Изобарные сечения фазовой диаграммы системы Ga – N при общем давлении 0,1 МПа (а) и 6 ГПа (б)

При повышении давления до $6 \cdot 10^9$ Па в системе реализуются условия равновесного сосуществования двух жидкостей с различным содержанием азота. При температуре 3767,6 К равновесное содержание азота в расплавах и газовой фазе составляет 17,8; 42,4 и 96,5 мол. % соответственно.

Заключение

Опираясь на представленные в литературе данные, проведен термодинамический анализ системы галлий – азот. По результатам расчетов построена диаграмма состояния. Продемонстрировано влияние давления на характер фазовых равновесий в данной системе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература

1. Technology of gallium nitride crystal growth: Springer series in materials science (V. 133) / ed. D. Ehrentraut, E. Meissner, M. Bockowski. – Berlin: Springer, 2010. – 348 p.
2. Davydov, A. Thermodynamic Analysis of the Ga–N System / A. Davydov, T.J. Anderson // III–V Nitride Materials and Processes III. – Boston (MA): ECS, 1998. – P. 38–49.
3. Thermodynamic Assessment of the Gallium–Nitrogen System / A.V. Davydov, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, T.J. Anderson // Physica status solidi A. – 2001. – V. 188, Issue 1. – P. 407–410.
4. Thermodynamics and Phase Stability in the Ga–N System / J. Unland, B. Onderka, A. Davydov, R. Schmid-Fetzer // J. Crystal Growth. – 2003. – V. 256. – P. 33–51.
5. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – V. 15, № 4. – P. 317–425.
6. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 520 с.

Краткие сообщения

Леонович Борис Иванович – кандидат технических наук, доцент. E-mail: borivan@bk.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 4–8

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE GALLIUM – NITROGEN SYSTEM

B.I. Leonovich, Zlatoust, Russian Federation, borivan@bk.ru

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Russian Federation, tea7510@gmail.com

D.A. Zherebtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zherebtsov_da@yahoo.com

The parameters of the phase equilibria of the gallium – nitrogen system were calculated and the phase diagram of this system was plotted. The temperature and pressure of the monotectic transformation were determined. The effect of total pressure on the thermal stability of phases in this system was shown.

Keywords: phase diagram, thermodynamics, nitride gallium.

References

1. Ehrentraut D., Meissner E., Bockowski M. (Eds.). Technology of Gallium Nitride Crystal Growth: springer series in materials science (V. 133). Berlin, Springer, 2010. 348 p.
2. Davydov A., Anderson T.J. Thermodynamic Analysis of the Ga-N System. *III–V Nitride Materials and Processes III*. Boston (MA), ECS, 1998. pp. 38–49.
3. Davydov A.V., Boettinger W.J., Kattner U.R., Anderson T.J. Thermodynamic Assessment of the Gallium–Nitrogen System. *Physica status solidi A*, 2001, vol. 188, issue 1, pp. 407–410.
4. Unland J., Onderka B., Davydov A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamics and Phase Stability in the Ga–N System. *J. Crystal Growth*, 2003, vol. 256, pp. 33–51.
5. Dinsdale A.T. SGTE Data for Pure Elements. *Calphad*, 1991, vol. 15, no. 4, pp. 317–425.
6. Mikhaylov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow, 2009, 520 p.

Поступила в редакцию 10 сентября 2013 г.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (MS Word 2003) и печатная версии статьи на русском языке, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати, сведения об авторах (Ф.И.О., место работы и должность для всех авторов на русском и английском языках), контактная информация, лицензионный договор (неисключительная лицензия), акт приемки-передачи произведения, согласие на обработку персональных данных. В случае необходимости редакция оставляет за собой право запросить разрешение на опубликование статьи из организации, в которой выполнена работа или работает первый автор.

2. Структура статьи: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), Ф.И.О. авторов, текст рукописи. Текст должен содержать: введение, экспериментальную часть или методику исследования, обсуждение результатов, заключение, литературу. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003; названия статей в периодических изданиях указывать не обязательно.

3. Рисунки должны быть чёрно-белыми, вставлены в текст статьи. Графики должны быть выполнены в редакторах Excel, Origin или Corel Draw, структурные формулы – в редакторе ChemWin, математические формулы – средствами редакторов, встроенных в MS Word. Фотографии и графики должны быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье; файлы графиков должны быть в формате редакторов, в которых они были созданы. Разрешение фотографий – не менее 300 dpi.

4. Параметры документа MS Word: поля: зеркальные, верхнее – 23 мм, нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. Межстрочный интервал – одинарный. Шрифты: Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), масштаб 100 %, абзацный отступ 0,7 см. Нумерация страниц – отсутствует. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

5. Адрес редакции Вестника ЮУрГУ серии «Химия»: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Химический факультет, корпус 1а, Авдину Вячеславу Викторовичу. Адрес электронной почты: avdin@susu.ru.

6. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно найти на сайте ЮУрГУ (www.susu.ac.ru), следуя ссылкой: «Наука», «Вестник ЮУрГУ», «Серии».

7. Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия
«ХИМИЯ»

2013, том 5, № 4

Редактор *М.Н. Атауллина*

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 28.10.2013. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,51. Тираж 500 экз. Заказ 360/697.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.