



УДК 544.6; 544.4; 544.1

Физико-химические и структурные характеристики газовых димеров

Кибальникова О.В.

Саратовский государственный технический университет, Саратов

Поступила в редакцию 25.06.2011 г.

Аннотация

Методом газовой хроматографии исследована адсорбция газов композиционным сорбентом. Для адсорбционно-каталитического процесса характерно образование комплексов с переносом заряда (КПЗ). При исследовании бимолекулярных реакций в переходном состоянии использовали уравнения и параметры метода пересекающихся парабол. Рассмотрены реакции образования ионных тройников.

Ключевые слова: газовая хроматография, наноструктурированные композиты, метод пересекающихся парабол, спилловер водорода, спилловер протона

The method of a gas chromatography investigates adsorption of gases by a composite material. For adsorption-catalysis process is characteristic formation of complexes with charge carrying over. At research bimolekyles reactions in a transition state used the equations and parameters of a crossed parabolas. Reactions of formation of ionic tees considered.

Keywords: gas chromatography; mehtod of a crossed parabolas; spillover hydrogen; spillover a proton; nanostructures composite.

Введение

В настоящее время в хроматографии могут использоваться сорбенты, представляющие собой наноструктурированные композиты из органических молекул с заданной структурой и толщиной. Под наноструктурами в полимерном композите понимают регулярные микрогетерогенности (т.е. участки полимерного материала, обладающие межфазной поверхностью) нанометровых размеров. В качестве [1] таких полимерных систем наиболее перспективными являются блок-сополимерные мицеллы и дендримеры. Причем, блок-сополимерные мицеллы могут образовывать на поверхности пленки и покрытия, что особенно важно для применения в каталитических, магнитных и оптических системах. В работе обсуждаются физико-химические свойства и структурные характеристики ионных тройников, образующихся в результате сорбции газов.

Эксперимент

Эксперименты проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 1 м, внутренним диаметром 3 мм. В качестве газоносителей использовали водород и воздух. Температура колонки варьировалась в пределах 90÷190°C. В качестве адсорбента используется композиционный материал 10% нитрилотрипропионитрил на цветохроме (фракция 0,14-0,25 мм). Адсорбент относится к специфическим адсорбентам, несущим на поверхности отрицательные заряды: поверхность пористого полимера с выходящими наружу нитрильными группами и является высокоэффективным эммитором электронов. Хроматограф снабжен программным обеспечением «Хроматек аналитик». В качестве адсорбата исследовали толуол и пиридин, бензол. В основе каталитического процесса адсорбции лежит хемосорбция веществ с промежуточным образованием КПЗ (комплекса с переносом заряда), т.е. общую скорость процесса определяет собственно химическая реакция. Опытным путем при исследовании сорбции изотермой Фрумкина установлено, что при объеме введенной пробы $V=2$ мл значение аттракционной постоянной $a>2$, что соответствует образованию димеров. В результате исследования электропроводности газовых димеров выяснено, что при адсорбции используются ионные тройники $A^+H^+A^-$ или $K^+H^+K^+$ [2,3,4]. Активация миграции ионных тройников обеспечивается «спилловером» водорода и протона. Исследования бимолекулярных реакций проводили, используя уравнения и параметры метода пересекающихся парабол (МПП)[5]. В этом методе реакция протонного переноса рассматривается как результат пересечения двух потенциальных кривых, одна из которых характеризует валентное колебание атакуемой связи, а другая – образующейся связи. Колебания связей считают гармоническими. Рассчитывают следующие параметры: 1) классическую энтальпию ΔH_H , включающую разность нулевых колебаний атакуемой (D_i) и образующейся (D_f) связей ($\Delta H_H = D_i - D_f + 0,5hN_A(v_i - v_f)$), где h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро, v_i и v_f – частоты нулевых колебаний атакуемой и образующейся связей соответственно); 2) классические потенциальные барьеры E_H , которые связаны с экспериментально определяемой аррениусовской энергией активации E_a уравнением: $E_H = E_a + 0,5(hN_A v_i - RT)$ (10); 3) коэффициенты b_i и b_f , описывающими зависимость потенциальной энергии от амплитуды колебания атомов вдоль валентной связи $b = \pi v_i (2\mu)^{1/2}$, (где μ – приведенная масса атомов), образующих связь и параметром $\alpha = \frac{b_i}{b_f}$ 4) параметр r_e , который характеризует суммарное растяжение или сжатие двух реагирующих связей в переходном состоянии. Эти параметры связаны следующим соотношением:

$$br_e = \alpha(E_H - \Delta H_H)^{1/2} + E_H^{1/2}, \quad (1)$$

где $b=b_i$ относятся к атакуемой связи в молекуле. Каждый класс радикальных реакций характеризуется в рамках МПП положением (r_o^\ddagger) в переходном состоянии (ПС) на отрезке r_e при $E_H=E_{oe}$, где E_{oe} – энергия активации термонейтральной реакции (E_{oe}):

$$\sqrt{E_{oe}} = \frac{br_e}{1 + \alpha} \quad (2)$$

$$r_o^\ddagger = r_e (1 + \alpha)^{-1} \quad (3)$$

Для реакций переноса атома водорода в алкильных радикалах силовые постоянные рвущейся и образующейся связей одинаковы, поэтому $\alpha=1$. Важным преимуществом МПП является возможность сопоставления реакций разных классов посредством сравнения таких их характеристик, как энергия активации термонейтральной реакции E_{oe} и удлинение связей r_e в переходном слое (ПС). Аррениусовская энергия активации E_a рассчитывалась из уравнения:

$$h\nu = A + e\Delta\phi \quad (4)$$

где $\Delta\phi$ - адсорбционный потенциал поверхности сорбента; $\tau = \frac{1}{\nu}$ - время диэлектрической релаксации вдоль диффузионной координаты реакции. Значения параметров, относящихся к рассматриваемым в настоящей работе реакциям, приведены в табл.1; 2; 3.

Таблица 1. Тoluол $V=2$ мл при $\alpha=1$; $\Delta H=-863$ Дж/моль.; $c=4,45 \cdot 10^{-2}$ М/л

Режим	$E_H,$ Дж/моль	$E_a,$ Дж/моль	b_i $кг^{1/2} \cdot моль/с$	br_e $(дж/моль)^{1/2}$	$r_e,$ $А^\circ$	E_{oe} дж/моль
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-110^\circ C$ $T_{кол}-90^\circ C$	-2164.27	-974.0	$0.32 \cdot 10^{12}$	72.2	2.26	-1301.27
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-110^\circ C$ $T_{кол}-110^\circ C$	-2609.57	-1050.0	$0.32 \cdot 10^{12}$	83.6	2.61	-1746.57
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-110^\circ C$ $T_{кол}-130^\circ C$	-2114.67	-474	$0.34 \cdot 10^{12}$	70.7	2.08	1251.67
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-110^\circ C$ $T_{кол}-140^\circ C$	-2156.2	-474	$0.34 \cdot 10^{12}$	71.92	2.1	-1293.2
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-110^\circ C$ $T_{кол}-150^\circ C$	-2848.17	-1122.0	$0.336 \cdot 10^{12}$	89.1	2.65	-1985.17
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-110^\circ C$ $T_{кол}-170^\circ C$	-2738.0	-926	$0.318 \cdot 10^{12}$	86.6	2.72	-1875.0
$T_{дет}-190^\circ C$ $T_{исп}-110^\circ C$ $T_{кол}-190^\circ C$	-3027.99	-1140.0	$0.36 \cdot 10^{12}$	93.0	2.58	-2164.9

Таблица 2. Пиридин $V=2$ мл при $\alpha=1$; $\Delta H=2,05 \cdot 10^3$ Дж/моль.; $c=4,45 \cdot 10^{-2}$ М/л

Режим	$E_H,$ Дж/моль	$E_a,$ Дж/моль	b_i $кг^{1/2} \cdot моль/с$	br_e $(дж/моль)^{1/2}$	$r_e,$ $А^\circ$	E_{oe} дж/моль
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-120^\circ C$ $T_{кол}-120^\circ C$	-2521. 3	-918.0	$3 \cdot 10^{11}$	134	4.47	-4571.3
$T_{дет}-150^\circ C$ $T_{исп}-120^\circ C$ $T_{кол}-130^\circ C$	- 2723.88	-1083.0	$3.4 \cdot 10^{11}$	137.84	4.05	-4773.88

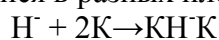
T _{дет} -150°C T _{исп} -120°C T _{кол} -140°C	- 2756.63	-1074.0	3.4·10 ¹¹	138.56	4.08	4806.63
T _{дет} -150°C T _{исп} -120°C T _{кол} -150°C	- 2850.59	-1128.0	2.52·10 ¹¹	140.0	5.56	-4900.59
T _{дет} -160°C T _{исп} -120°C T _{кол} -160°C	- 2927.54	-1164.0	3.8·10 ¹¹	141.0	3.71	-4977.54
T _{дет} -170°C T _{исп} -120°C T _{кол} -170°C	- 4812.77	-1170.0	1.94·10 ¹¹	165.83	8.55	-6862.77
T _{дет} -180°C T _{исп} -120°C T _{кол} -180°C	-4901.3	-1212.0	3.8·10 ¹¹	166.73	4.4	-6951.3

Таблица 3. Бензол V=2 мл при α=1; ΔH=0 Дж/моль.; E_e=E_{оe}; c=4,45·10⁻² М/л

Режим	E _H , Дж/моль	E _a , Дж/моль	b _i кг ^{1/2} ·моль/с	br _e (дж/моль) ^{1/2}	Γ _e , м
T _{дет} -150°C T _{исп} -80°C T _{кол} -80°C	-2137.84	432.0	2.94·10 ¹¹	93	3.16·10 ⁻¹⁰
T _{дет} -150°C T _{исп} -80°C T _{кол} -90°C	-469.0	1038.0	2.86·10 ¹¹	43	1.5·10 ⁻¹⁰
T _{дет} -150°C T _{исп} -80°C T _{кол} -100°C	-396.82	1122.0	3.12·10 ¹¹	40	1.28·10 ⁻¹⁰
T _{дет} -150°C T _{исп} -80°C T _{кол} -110°C	-395.57	1164.0	3.2·10 ¹¹	39.8	1.24·10 ⁻¹⁰
T _{дет} -160°C T _{исп} -80°C T _{кол} -160°C	-10871.12	-9072.0	1.17·10 ⁹	208.52	1.78·10 ⁻⁷

Обсуждение результатов

При исследовании сорбции газовых димеров предполагалось образование ионных тройников: АН⁺А⁻ или К⁺Н⁻К⁺. Поэтому можно предположить следующие реакции, например для бензола: 1. Водород Н гидрида металла реагирует с двумя карбкатионами бензола, находящимися в разных плоскостях:

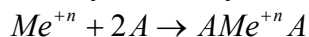


где К – карбкатион органического сорбата.

При сорбции при образовании карбаниона бензола (160°C сорбента) возможен так называемый синергетический эффект.

а) перенос электронной плотности карбаниона бензола на незаполненную d-орбиталь металла с образованием σ -связи. (т.е. максимум электронной плотности расположен вдоль линии, соединяющей два атомных центра).

б) перенос электронной плотности от заполненной d-орбитали Cr на незаполненную антисвязывающую π^* -орбиталь бензола [6]. Этот второй тип взаимодействия обозначается как связь с обратным переносом электронов или акцепторная связь. Предполагается, что при температуре 160°C, при двумерной сорбции бензола ион металла комплексуется с двумя ионами радикалами по уравнению:



где A – карбанион органического сорбата, Me^{+n} – ион металла. Реакция происходит в поре сорбента. Для толуола и пиридина в диапазоне концентрации $c=4,45 \cdot 10^{-2}$ М/л происходит миграция ионных тройников состава AN^+A , где A-карбанион; H^+ -протон, приводящей к протонной проводимости по поверхности сорбента.

Заключение

Таким образом, хемосорбция димеров твердополимерным сорбентом зависит от температуры колонки, осуществляется через стадию промежуточного состояния (активированный комплекс) и способствует образованию ионных тройников. Методом МПП и проведенным ранее компьютерным моделированием [4] показано, что в переходном состоянии возможно как сжатие, так и растяжение связей.

Список литературы

1. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц // Успехи химии Т. 73 №5 2004. С.542-558
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия М.: Химия, КолосС, 2006.- 672с.
3. Кибальникова О.В. Электропроводность и механизмы переноса заряда в полимерных мембранах при сорбции газов.// VIII Международная конференция Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Саратов: Изд.-во Саратов. Ун-та, 2011.-с.218-221.
4. Кибальникова О.В. Ассоциация и сольватация газовых димеров: моделирование методом Монте-Карло // VIII Международная конференция Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Саратов: Изд.-во Саратов. Ун-та, 2011.-с.214-217.
5. Денисова Е.Т., Демина Т.Г. «Физико-химические аспекты изомеризации свободных радикалов»//Успехи химии Т. 73 № 11, 2004 с.1181-1209
6. Гейте Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов М.: Мир 1981, 550с.

Кибальникова Ольга Викторовна - Зав. лаборатории каф. экологии Саратовского государственного технического университета, Саратов

Kibalnikova Olga V. - Manager laboratory department ecology the Saratov State Technical University, Saratov, e-mail: okib@inbox.ru