

На центре Z_1 происходит дегидратация комплекса (НСООН) с образованием СО, часть которого десорбируется в объем, а другая адсорбируется на гидрирующих центрах и подвергается дальнейшему превращению.

Таким образом, гидроконденсационные свойства никельцеолитной системы определяются близостью гидрирующих и кислотных центров, которые регулируются условиями приготовления катализаторов. В случае увеличения расстояния между этими центрами в силу высокой реакционной способности поверхностных комплексов (НСООН) происходит их гидрирование до метана по схеме (I).

РЕЗЮМЕ. Показано, що бiфункціональні властивості нікельцеолітної системи, її спроможність до гідроконденсації продуктів в реакції гiдрування CO_2 проявляються при зближенні металічних і бренстедівських кислотних центрів. При збільшенні відстані між ними відбувається їх гiдрування в метан.

1. Пигузова Л. И. Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метанола.— М.: ЦНИИТЭ.— 1978.— 87 с.
2. Стахеев А. А., Шпиро Е. С., Баева Г. Н. и др. // Тез. докл. Пятой всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций (М., 14—18 мая 1990 г.).— М.: 1990.— С. 160.
3. Миначев Х. М., Дергачев А. А., Харсон М. С. и др. // Там же.— С. 161—162.
4. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлосодержащие цеолиты в катализе.— М.: Наука, 1976.— 112 с.
5. Malyshev E. M., Pankratiev Yu. D., Ryndin Y. A., Turkow V. M. // Reac. Kinet. and Catal. Lett.— 1977.— 7, N 1.— P. 115—119.
6. Власенко В. М. Каталитическая очистка газов.— Киев: Техника, 1973.— 200 с.
7. Карнаухов А. П. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций: Сб. ст.— Новосибирск: Наука, 1971.— Т. 4.— С. 96—119.

Ин-т физ. химии АН Украины, Киев

Поступила 27.03.91

УДК 541.181:538.113

В. В. Туров, К. В. Погорелый, А. А. Чуйко

ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Методом релаксационной 1H ЯМР-спектроскопии путем измерения времен продольной и поперечной релаксации исследовано взаимодействие бензола с поверхностью терморасширенного графита. Получены зависимости времен продольной и поперечной релаксации бензола от плотности терморасширенного графита и от температуры измерений. Показано, что терморасширенный графит по-разному влияет на продольную и поперечную составляющие скорости магнитной релаксации протонов в молекулах бензола.

Исследованиям взаимодействий различных типов органических и неорганических молекул с графитизованной поверхностью в последние годы уделяется большое внимание, поскольку углеродные материалы применяются во многих отраслях промышленности. Среди графитных материалов перспективным является терморасширенный графит (ТРГ), однако взаимодействие с ним органических молекул изучено крайне слабо. В отличие от кристаллических форм графита ТРГ представляет собой сильно деструктурированный материал, содержащий большое число механических дефектов решетки, а также дефектов внедрения в решетку молекул веществ, используемых при интеркалировании графита. Указанные особенности могут во многом определять специфику взаимодействия ТРГ с различными веществами.

© В. В. Туров, К. В. Погорелый, А. А. Чуйко, 1992

Для того чтобы выяснить, в какой мере структурные дефекты ТРГ сказываются на характере его взаимодействия с неполярными органическими молекулами, нами изучено взаимодействие ТРГ с бензолом, для которого взаимодействие с неискаженной поверхностью графита изучено достаточно подробно [1—4]. Так, в работе [1] методом ^2H -релаксационных измерений показано, что молекулы бензола, адсорбированного на графитовой поверхности, располагаются параллельно базовым графитным плоскостям, а в случае полимолекулярных слоев образуют на поверхности двухмерную жидкую пленку, существующую при температуре вплоть до 90 К [2]. Предполагалось, что при наличии вза-

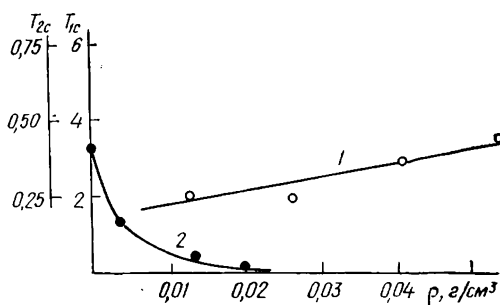


Рис. 1. Зависимость времени продольной (1) и поперечной (2) релаксации бензола от плотности ТРГ в измерительной ампуле. $T = 293$ К.

имодействия молекул бензола с дефектами будут наблюдаться изменения в регистрируемых ЯМР-характеристиках бензола.

Исследования проводили методом релаксационной ^1H -спектроскопии путем измерения продольной и поперечной релаксации бензола, заполняющего пространство между частицами ТРГ при различных значениях плотности графита в 5-миллиметровой измерительной ампуле и при варьировании температуры в диапазоне 200—325 К. Величину T_2 определяли по методу Хана, а T_1 — многоимпульсным насыщением-восстановлением [5] на ЯМР-спектрометре высокого разрешения WP-100 SY фирмы «Bruker» (ФРГ). Выбор методики измерения обусловлен тем, что сигнал ПМР протонов молекул веществ, адсорбированных на ТРГ при давлениях насыщенных паров, обычно слабо интенсивен [6], что затрудняет проведение релаксационных измерений. В то же время времена релаксации молекул, координированных поверхностью, могут значительно отличаться от времен релаксации молекул в объеме жидкости. Тогда, измеряя времена релаксации, усредненные по всем возможным состояниям молекулы в исследуемом объеме, и зная времена релаксации в чистой жидкости, можно выделить тот вклад, который вносит поверхность в релаксационные процессы протонов исследуемого вещества. Использовали образцы ТРГ, полученного при терморасширении графита марки ГАК, интеркалированного серной кислотой. Температура расширения составляла 1273 К.

На рис. 1 приведены графики зависимости продольной и поперечной релаксации бензола от плотности ТРГ в измерительной ампуле ρ . Плотность материала изменяли его прессованием. Вид зависимостей для величин T_1 и T_2 разный: для поперечной релаксации между величинами T_2 и ρ наблюдается приблизительно обратная пропорциональная зависимость, в то время как T_1 при изменении ρ от 0,0135 до 0,054 г/мл увеличивается на 80 %.

Уменьшение времени протонной магнитной релаксации с ростом концентрации твердой фазы является характерным для большинства дисперсных материалов [7]. Такая закономерность обусловлена увеличением количества молекул жидкости, связанных с поверхностью, которые обладают низкой молекулярной подвижностью и, как следствие, высокими скоростями диполь-дипольной релаксации. Еще в большей степени времена релаксации могут уменьшаться, если на поверхности твердой фазы имеются участки, на которых помимо диполь-дипольного эффективны другие механизмы релаксации. Зная удельную поверхность ТРГ $S \approx 20$ м²/г и предполагая, что взаимодействие происходит в основном с молекулами первого адсорбционного слоя, можно оценить величину T_2 адсорбированных молекул при различных плотностях ТРГ.

Расчеты, выполненные при условии, что посадочная площадка бензола составляет $0,41 \text{ нм}^2$, показывают, что величина T_2 бензола, граничащего с поверхностью, составляет $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ и слабо зависит от ρ .

На рис. 2 приведена зависимость T_2 от температуры для бензола в присутствии ТРГ ($\rho=0,0135 \text{ г/см}^3$) и чистого бензола. Как видно, при замораживании бензола T_2 в широком интервале температур постоянна и равна $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, что почти на порядок больше, чем время релаксации молекул бензола вблизи поверхности. Следовательно, малые

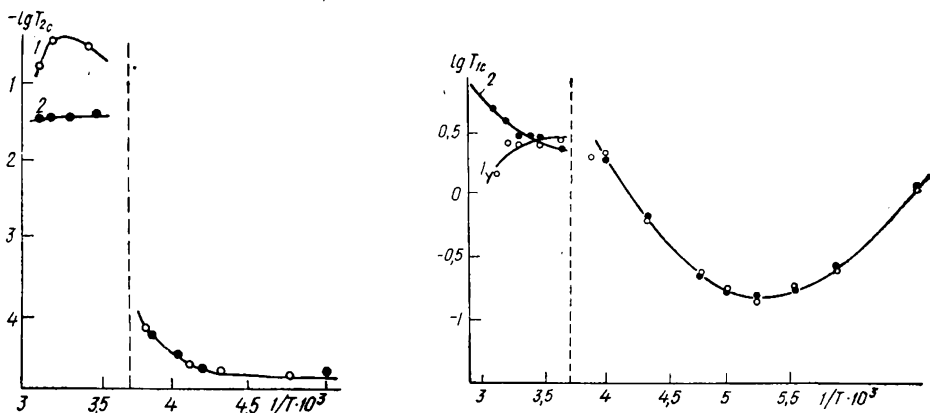


Рис. 2. Влияние терморасширенного графита на вид температурной зависимости времени поперечной релаксации бензола: 1 — чистый бензол; 2 — бензол+ТРГ. $\rho=0,0135 \text{ г/мл}$.

Рис. 3. Температурная зависимость времени продольной релаксации бензола (1) и бензола в присутствии ТРГ (2). $\rho=0,0135 \text{ г/мл}$.

величины T_2 связанных молекул бензола нельзя объяснить только уменьшением молекулярной подвижности при адсорбции на поверхности ТРГ. Вероятными причинами малых значений T_2 может быть релаксация на примесных центрах поверхности и электронах проводимости. Совпадение значений T_2 для чистого бензола и бензола в присутствии ТРГ при замораживании связано с уменьшением разницы в скорости релаксации протонов для молекул бензола вблизи поверхности и удаленных от нее.

Более сложной является интерпретация зависимости $T_1=f(\rho)$ (см. рис. 1), поскольку замедление релаксационных процессов, происходящих в жидкости при контакте с твердой фазой, — явление не обычное и может происходить только при изменении соотношения механизмов релаксационных процессов, протекающих в жидкости. Основными видами протонной релаксации в бензоле являются диполь-дипольная релаксация и релаксация на парамагнитных молекулах кислорода, растворенного в бензоле из-за контакта с воздухом [5]. Дополнительные механизмы релаксации, которые связаны с присутствием ТРГ (релаксация на электронах проводимости, парамагнитных атомах примесей в графите и свободнорадикальных концевых группах), при этом могут не учитываться, так как все они приводят к уменьшению измеряемого в эксперименте усредненного времени релаксации.

Увеличение T_1 в присутствии ТРГ может быть вызвано каждым из двух отмеченных выше механизмов релаксации. Действительно, диполь-дипольная релаксация определяется расстоянием между протонами и числом протонов, с которыми имеется прямое диполь-дипольное взаимодействие. Поскольку на границе раздела фаз бензол — графит взаимодействие осуществляется только с протонами со стороны жидкой фазы, то при отсутствии других механизмов релаксации можно было бы ожидать увеличения T_1 . В то же время известно, что даже незначительные изменения в концентрации растворенного в бензоле молекулярного кислорода приводят к сильному влиянию на измеряемую ве-

личину T_1 [5]. Тогда предполагая, что кислород в среде бензола адсорбируется на поверхности ТРГ лучше, чем из воздуха, можно легко объяснить наблюдаемый вид зависимости $T_1=f(\rho)$. Предположению об инертности поверхности ТРГ по отношению к молекулам бензола жидкой фазы противоречат данные рис. 1 о зависимости времени поперечной релаксации от величины ρ . Для того чтобы доказать, что именно растворенный кислород является ответственным за вид зависимости $T_1=f(\rho)$, нами были изучены температурные зависимости T_1 для чистого бензола и бензола в присутствии ТРГ, поскольку непосредственные измерения $T_1=f(\rho)$ при полной дегазации образцов сопряжены со значительными экспериментальными трудностями. Полученные результаты приведены на рис. 3 ($\rho=0,0135$ г/мл), вертикальная пунктирная линия соответствует температуре замерзания бензола.

Как видно из рис. 3, в твердом состоянии вид температурных зависимостей времени релаксации чистого бензола и бензола, содержащего ТРГ, совпадает. При этом для T_1 наблюдается классическая форма температурной зависимости для диполь-дипольного механизма релаксации. Отклонения наблюдаются вблизи температуры замерзания бензола и при более высоких температурах (рис. 3, кривая 1): С ростом температуры время релаксации уменьшается. Происходит это ввиду межмолекулярной релаксации на молекулах растворенного кислорода [5]. Поскольку с ростом температуры усиливается интенсивность молекулярных движений, эффективность вызванных ими релаксационных процессов возрастает. Чем ниже концентрация растворенного кислорода, тем в меньшей степени проявляется тенденция к снижению величины T_1 при высоких температурах. Сопоставляя вид кривых 1 и 2 на рис. 3, можно заключить, что эффективность релаксации на молекулах растворенного кислорода снижается в присутствии ТРГ. Растворенный кислород не сказывается на скорости релаксационных процессов при замораживании бензола, так как в твердом бензоле его растворимость невелика и при замораживании образцов он не входит в кристаллическую решетку, а концентрируется в микрополостях, окруженных твердым бензолом.

Таким образом, ТРГ по-разному влияет на продольную и поперечную составляющие скорости магнитной релаксации протонов в молекулах бензола. Время продольной релаксации (T_1) при введении в систему ТРГ возрастает из-за адсорбции на ТРГ молекул растворенного в бензоле кислорода, а T_2 уменьшается обратно пропорционально плотности твердой фазы, что обусловлено взаимодействием протонов, граничащих с поверхностью молекул бензола, с примесными центрами и электронами проводимости. Описанная ситуация в корне отличается от релаксационных процессов в жидкостях, для которых независимо от механизма релаксации обычно наблюдается симбатность в изменениях величин T_1 и T_2 . Причина различий, по-видимому, состоит в том, что поверхность графита можно рассматривать как стационарную систему магнитно неоднородных участков (парамагнитные центры поверхности, электроны проводимости), в поле которых происходит медленное диффузионное перемещение граничащих с поверхностью молекул бензола. В связи с тем что продольная релаксация обусловлена молекулярными движениями на резонансной и удвоенной резонансной частотах, а для поперечной релаксации эффективны также медленные диффузионные движения [5], на поверхности ТРГ происходит парамагнитная релаксация только поперечной составляющей ядерной намагниченности.

Большая разница в величинах T_1 и T_2 для бензола в присутствии ТРГ приводит к резко выраженной тенденции насыщения сигналов ПМР. При проведении экспериментов необходимо учитывать, что даже в тех случаях, когда ширина сигнала составляет несколько килогерц, время задержки между радиочастотными импульсами должно составлять 10—15 с. Тенденция к насыщению сигнала ПМР наблюдалась нами ранее при исследовании воды, адсорбированной на частично графитизованных углеродных сорбентах марки СУА [8]. Так как в син-

тетических углях примесные парамагнитные центры практически отсутствуют, то, по-видимому, наибольший вклад в эффект уменьшения T_2 вблизи графитной поверхности вносят электроны проводимости.

На основании полученных данных можно заключить, что структурные дефекты поверхности ТРГ оказывают слабое влияние на релаксационные характеристики молекул бензола. Вероятно, это связано с тем, что наиболее энергетически выгодным типом взаимодействия бензола с поверхностью ТРГ является физическая адсорбция на базовых графитных плоскостях. Поскольку примесные центры и окисленные участки поверхности расположены в основном на границах базовых плоскостей, они лишь в незначительной степени могут влиять на параметры спектров ПМР молекул, адсорбированных на грани (0001).

В среде бензола поверхность ТРГ оказывает координирующее действие на молекулы растворенного в бензоле кислорода, что влечет за собой уменьшение эффективности парамагнитной релаксации протонов в молекулах бензола на молекулах кислорода. Возможно, это происходит потому, что молекулы кислорода адсорбируются преимущественно на грани (1111), т. е. на таких участках поверхности ТРГ, которые слабо взаимодействуют с молекулами бензола.

Терморасширенные формы графита оказались значительно более доступными для ЯМР-исследований по сравнению с кристаллическими модификациями. Это обусловлено сравнительно небольшой концентрацией парамагнитных центров в исследуемом объеме и возможностью проводить измерения в широком диапазоне плотности материала.

РЕЗЮМЕ. Методом релаксационної ^1H ЯМР-спектроскопії шляхом виміру часу поздовжньої і поперечної релаксації досліджено взаємодію бензолу з поверхнею терморозширеного графіту. Одержано залежність часу поздовжньої і поперечної релаксації бензолу від щільності терморозширеного графіту і від температури вимірювань. Показано, що терморозширений графіт по-різному впливає на поперечну і поздовжню складові швидкості магнітної релаксації протонів в молекулах бензолу.

1. *Boddenberg B., Grosse R. // Z. Naturforsch.— 1986.— A41, N 3.— P. 1361—1368.*
2. *Boddenberg B., Grosse R. // Ibid.— 1987.— A42, N 3.— P. 272—274.*
3. *Tabony I., White I. W., Delachanme I. C., Coulon M. // Surface Sci.— 1980.— 95, 2/3.— P. 1282—1288.*
4. *Grosse R., Boddenberg B. // Z. Phys. Chem.— 1987.— 152, N 1/2.— P. 259—270.*
5. *Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия.— М.: Энергоатомиздат, 1986.— 231 с.*
6. *Туров В. В., Погорельий К. В., Миронова Л. А., Чуйко А. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1991.— № 3.*
7. *Манк В. В., Лебовка Н. И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах.— Киев: Наук. думка, 1988.— 202 с.*
8. *Туров В. В., Кольчев В. И., Бакай Э. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1990.— № 1.— С. 111—115.*

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Поступила 22.04.91

УДК 667.647.22:678.041.6

**З. Р. Ульберг, Н. Н. Ивженко,
Г. Л. Дворниченко, Р. О. Буадзе, С. А. Кониашвили**

ДИФФУЗИОФОРЕЗ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Исследован процесс образования полимерных покрытий под влиянием химических реакций. Установлено, что формирование осадка включает диффузиофоретический транспорт частиц к подложке, приводящий к их концентрированию. Показана возможность регулирования осаждения изменением концентрации дисперсной фазы, состава композиции, значений рН и продолжительности процесса.

© З. Р. Ульберг, Н. Н. Ивженко, Г. Л. Дворниченко, Р. О. Буадзе,
С. А. Кониашвили, 1992