

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕТРААЛКИЛБОРАТОВ ЛИТИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© З.Т.Дмитриева, Н.А.Хомченко

Институт химии нефти СО РАН, Томск

Поступило в Редакцию 16 марта 2006 г.

Исследованы свойства комплексов $Li[t-C_4H_9OB(OR)_3]$ (R – н.- C_4H_9 –н.- C_8H_{17} , н.- $C_{12}H_{25}$) методом дифференциального термогравиметрического анализа. Определены кинетические параметры и тепловые эффекты термодеструкции тетраалкилборатов лития в атмосфере инертного газа и воздуха в зависимости от длины алкильного заместителя.

Ранее [1–5] методами масс-спектрометрии, реометрии, ЯМР спектроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей было установлено, что комплексы тетраалкилборатов лития $Li[B(OR)_4]$ (R – C_4H_9 – $C_{16}H_{33}$) в твердом состоянии и в углеводородных жидкостях полиассоциированы межмолекулярно по координационным связям $Li\cdots O$ и с помощью сил дисперсионного взаимодействия между алкильными группами $R\cdots R$ с образованием пространственных хелатных структур. В жидкостях с низкой диэлектрической проницаемостью комплексы набухают подобно полимерам с образованием термодинамически стабильных структурированных систем [6–8]. После механического разрушения под воздействием сдвигового напряжения в разных режимах деформации надмолекулярная структура растворов и гелей комплексов восстанавливается без изменения реологических свойств [3, 4, 8, 9].

Благодаря этим тиксотропным свойствам углеводородные гели комплексов находят применение, например, в технологии гидравлического разрыва малопроницаемых газо- и нефтенесущих пластов с целью увеличения их фильтроотдачи. Термодинамические параметры термодесорбции характеризуют высокое сродство тетраалкилборатов лития к углеводородам [10].

В данной работе с целью получения дополнительных знаний о прочности ассоциативных межмолекулярных взаимодействий и стабильности $Li[t-C_4H_9OB(OR)_3]$, например в условиях пластовой температуры, комплексы исследованы методом дифференциального термогравиметрического анализа.

Экспериментальная часть

Термическое разложение (пиролиз) и термоокислительную деструкцию комплексов $Li[t-C_4H_9OB(OR)_3]$ (R – н.- C_4H_9 –н.- C_8H_{17} , н.- $C_{12}H_{25}$) проводили в платиновом тигле соответственно в токе аргона ($10 \text{ л} \times \text{ч}^{-1}$) и атмосфере воздуха со скоростью нагрева

$5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ на дериватографе системы МОМ (Венгрия). Комплексы получали в атмосфере осушенного инертного газа взаимодействием триалкоксидов бора с *трет*-бутилатом лития в абсолютном пентане и без растворителя, индивидуальность комплексов проверяли элементарным микроанализом, методами ИК и ПМР спектроскопии.

Параметры формальной кинетики термогравиметрии комплексов получены по компьютерной программе с учетом того, что реакция термопревращения следует закону Аррениуса

$$K = A \exp(-E/RT)$$

и обусловлена только реакцией пиролиза [11]. На основании результатов исследования кинетики термического разложения полимерных материалов [12] сделано предположение, что реакция пиролиза *трет*-бутилтриалкилборатов лития описывается также уравнением первого порядка. Теоретические зависимости потери массы образцов комплексов от температуры (кривые ТГ), рассчитанные по двустадийной схеме, хорошо совпадают с экспериментально полученными термограммами пиролиза комплексов (рис. 1). Поэтому расчет параметров процесса проводили по двустадийной кинетической схеме (табл. 1). Полученные в атмосфере инертного газа кривые ДТА характеризуются большим эндотермическим эффектом с двумя плохо разрешенными максимумами в интервале температур 403–423 и 473–498 К, положение которых зависит от длины R (рис. 2, а, б). Первый эффект сопровождается равномерной потерей массы (кривая ТГ изменяется с постоянной скоростью), второй эндотермический эффект характеризуется экстремумом на кривой ДТГ с температурой 518–548 К, соответствующей максимальной скорости реакции. Процесс пиролиза завершается экзотермическими эффектами для комплекса $Li[t-C_4H_9OB(OC_7H_{15})_3]$ в интервале 480–673 К (рис. 2, а; рис. 3, кривая 1), а для комплекса $Li[t-C_4H_9OB(OC_{12}H_{25})_3]$ в интервале 528–688 К

Таблица 1
Кинетические характеристики пиролиза комплексов $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB(OR)}_3]$

R	Первая стадия			Вторая стадия		
	ΔE_a , кДж·моль ⁻¹	T, К	k_1 , с ⁻¹	ΔE_a , кДж·моль ⁻¹	T, К, ($T_{\text{макс}}$)	k_1 , с ⁻¹ ($k_{2\text{макс}}$)
C ₄ H ₉	22.6	348–473	$1.78 \cdot 10^{-4}$ – $1.4 \cdot 10^{-3}$	121.7	473–530 (517)	$2.6 \cdot 10^{-4}$ – $7.3 \cdot 10^{-3}$ ($3.6 \cdot 10^{-3}$)
C ₅ H ₁₁	19.7	398–448	$7.8 \cdot 10^{-4}$ – $1.5 \cdot 10^{-3}$	123.5	448–548 (521)	$5.9 \cdot 10^{-4}$ – $2.5 \cdot 10^{-3}$ ($6.2 \cdot 10^{-2}$)
C ₆ H ₁₃	23.2	348–423	$1.5 \cdot 10^{-4}$ – $6.4 \cdot 10^{-4}$	121.6	423–547 (535)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ – $1.5 \cdot 10^{-2}$ ($8.0 \cdot 10^{-3}$)
C ₇ H ₁₅	26.8	373–453	$3.5 \cdot 10^{-4}$ – $1.6 \cdot 10^{-4}$	127.5	453–553 (539)	$3.8 \cdot 10^{-5}$ – $1.7 \cdot 10^{-2}$ ($8.4 \cdot 10^{-3}$)
C ₈ H ₁₇	34.8	373–448	$9.8 \cdot 10^{-5}$ – $6.4 \cdot 10^{-4}$	125.1	448–573 (548)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ – $2.4 \cdot 10^{-2}$ ($7.1 \cdot 10^{-3}$)
C ₁₂ H ₂₅	76.9	423–498	$3.1 \cdot 10^{-5}$ – $8.3 \cdot 10^{-4}$	158.0	498–573 (533)	$2.5 \cdot 10^{-7}$ – $3.7 \cdot 10^{-5}$ ($3.0 \cdot 10^{-6}$)

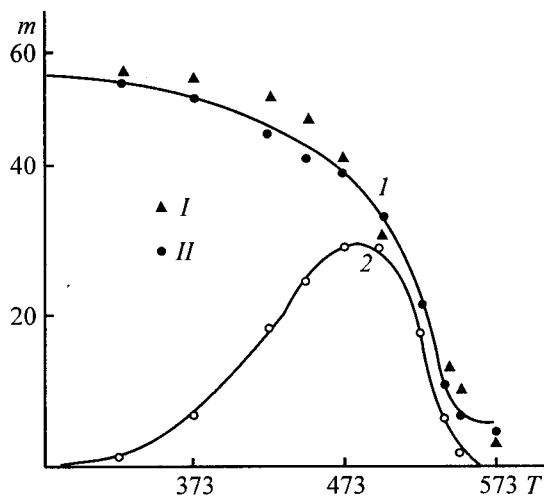


Рис. 1. Изменение массы m (мг) (ТГ) в процессе пиролиза комплекса $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB(OC}_7\text{H}_{15})_3]$.
 T – температура (К).

I – экспериментальная ТГ процесса пиролиза; I – по одностадийной схеме, II – по двустадийной; 2 – кривая изменения накопления промежуточного продукта в процессе, рассчитанная по двустадийной схеме.

(рис. 2, б; рис. 3, кривая 2) без изменения массы, которые можно отнести за счет перестройки кристаллической решетки неорганического остатка после термодеструкции комплексов. С удлинением R максимум этого эффекта смещается в сторону высоких температур, как и максимум поглощения тепла.

На первой стадии термодеструкции комплексов удлинение алкильного заместителя замедляет процесс потери массы (табл. 1). Заторможенный характер пиролиза комплексов большого размера, очевидно, обусловлен равновесием между отщеплением алкильных радикалов и рекомбинацией их как с деструктивным комплексом, так и между собой с образованием конденсированной фазы из-за недостаточно высокой температуры (348–498 К). В этих условиях

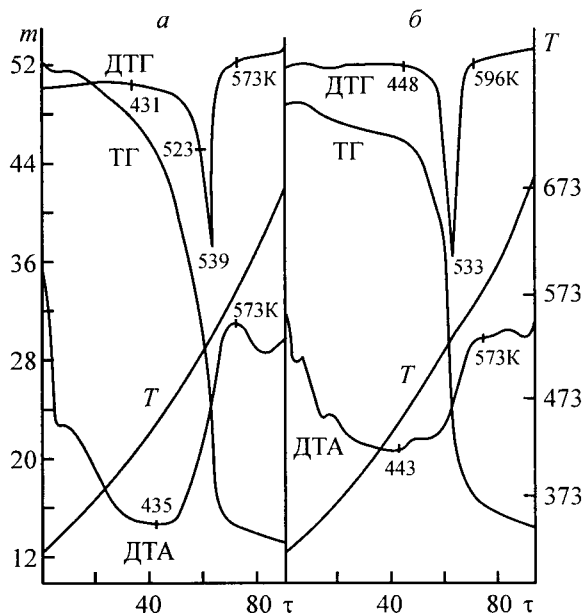


Рис. 2. Термограммы $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB(OC}_7\text{H}_{15})_3]$ (а).
 $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB(OC}_{12}\text{H}_{25})_3]$ (б) в атмосфере аргона.
ДТА – 1/5, ДТГ – 1/10, ТГ – 50, $m = 49$ мг, $v_H = 5$ град·мин⁻¹.
 m – масса (мг), T – температура (К), τ – время (мин); то же для рис. 4.

еще может существовать равновесный процесс диссоциации–ассоциации комплексов по $\text{Li}\cdots\text{O}$ координационным связям, который сам не изменит ход кривой потери массы, но повлияет на термостабильность периферийной части комплексов посредством ориентационного эффекта. Распределение потери массы в первой и во второй стадиях пиролиза комплексов в зависимости от размера R представлено в табл. 2. Логично предположить, что на первой стадии пиролиза отщепляются углеводородные фрагменты, с помощью которых осуществляется межмолекулярное взаимодействие алкильных заместителей ассоциированных комплексов:

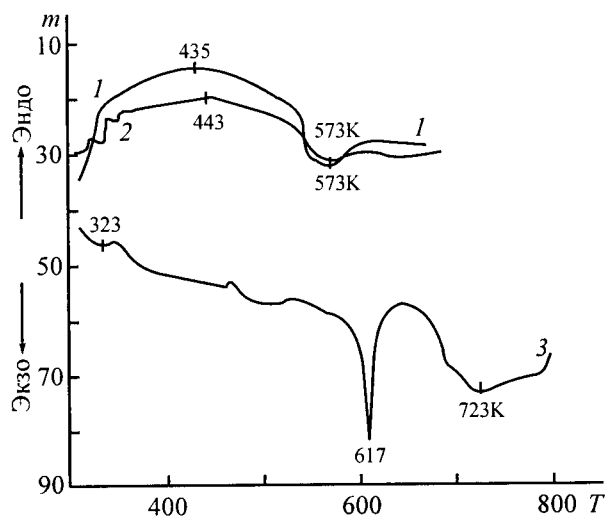
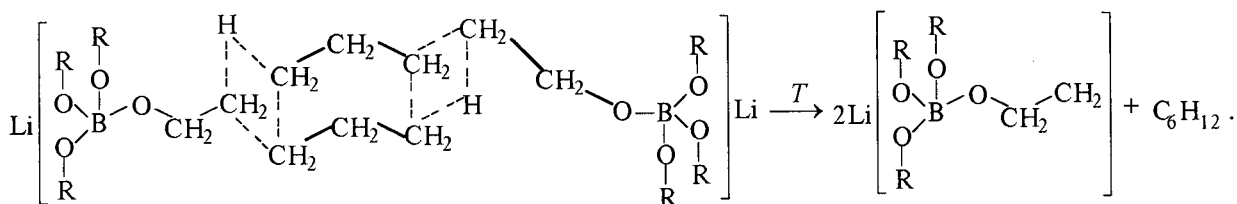


Рис. 3. Кривые ДТА комплексов $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3]$ (1), $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_3]$ (2) в атмосфере аргона и $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3]$ (3) в атмосфере воздуха. m – масса (мг), T – температура (К).

Таблица 2

Изменение потери массы в двухстадийном процессе пиролиза комплексов в зависимости от размера R

Первая стадия			Вторая стадия		
T, К	R	Δm , %	T, К	R	Δm , %
348–473	C_4H_9	31.5	473–530	C_4H_9	48.5
398–448	C_5H_{11}	29.2	448–548	C_5H_{11}	46.9
348–423	C_6H_{13}	24.5	423–547	C_6H_{13}	67.3
373–453	C_7H_{15}	20.2	453–553	C_7H_{15}	72.1
373–448	C_8H_{17}	13.8	448–573	C_8H_{17}	79.2
423–498	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	5.1	498–573	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	81.6

Чем длиннее R, тем больший набор ассоциатов комплексов по алкильным заместителям образуется и тем сильнее межмолекулярное взаимодействие между R...R [1, 10]. В соответствии с этим пиролиз молекулярных ассоциатов комплексов должен сопровождаться набором параллельных и последовательных реакций расщепления C–C и C–H связей с образованием различных углеводородных соединений и активных промежуточных частиц. Это предположение не противоречит кинетическим параметрам пиролиза

трет-бутилтриалкилборатов лития. С удлинением R в комплексе константа скорости потери массы уменьшается, а энергия активации термодеструкции увеличивается. При этом ΔE_a пиролиза комплексов при удлинении R от C_4H_9 до C_8H_{17} и $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ изменяется сильнее на первой стадии процесса, чем на второй (табл. 1). На участках ассоциированных углеводородных фрагментов вследствие дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия R...R энергия C–C-связей должна повышаться, а число таких C–C-связей в ассоциатах комплексов должно увеличиваться пропорционально длине алкильных заместителей. Поэтому ΔE_a пиролиза комплексов повышается с увеличением длины алкильных заместителей. Характер изменения энтропии активации термопревращения $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]$, $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_3]$ при 423 К, ($\Delta S_a = -0.26$ и -0.16 кДж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно) свидетельствует о значительной роли размера алкильных заместителей комплексов в увеличении числа степеней свободы системы.

Вторая стадия процесса пиролиза комплексов носит взрывной характер с максимальной скоростью потери массы в узкой области температур (рис. 2, а, б, кривые ДТГ). Энергия активации процесса увеличивается в 2–6 раз в сравнении с первой стадией и мало изменяется с удлинением R (табл. 1). В этих условиях отсутствуют равновесные процессы диссоциации-ассоциации, идет накопление осколков комплексов с короткими R, которые при достижении критической температуры одновременно деструктируются по неассоциированным C–C, C–O и частично B–O связям. Общая потеря массы комплексов в процессе пиролиза составляет 80–90%, что соответствует составу конденсированной фазы $\text{LiBO} + \text{LiVO}_4$. Обе стадии процесса протекают формально с одинаковыми суммарными скоростями реакции. Нивелирование кинетических параметров термогравиметрии комплексов, очевидно, обусловлено наложением многих независимых реакций с различными периодами максимальных скоростей. Особенно это характерно для первой стадии процесса.

В атмосфере воздуха комплексы претерпевают окислительную термодеструкцию тоже в две стадии с общей потерей массы 85–94% в интервале температур 558–575 и 607–689 К, соответствующих максимальным скоростям реакций (рис. 4). На первой стадии термопревращения комплексов потеря массы состав-

Таблица 3

Кинетические и термодинамические характеристики термоокислительной деструкции комплексов $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB(OR)}_3]$

R	Первая стадия			Вторая стадия			ΔH	Q
	ΔE_a , кДж·моль ⁻¹	$T_{\text{макс}}$, К	$k_1 \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹	ΔE_a , кДж·моль ⁻¹	$T_{\text{макс}}$, К	k_2 , с ⁻¹	кДж·моль ⁻¹	
C_3H_7	25.3	531	7.0	24.7	597	—	7578.5	7930.4
C_4H_9	24.9	557	9.0	80.7	607	$4.7 \cdot 10^{-3}$	10811.0	9257.1
C_7H_{15}	84.4	449	1.5	133.2	613	$4.5 \cdot 10^{-2}$	12682.5	15003.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	80.2	575	1.3	173.4	689	$3.1 \cdot 10^{-3}$	—	25120.7

ляет 38–40%. Как следует из анализа кривых ДТА поглощения тепла, скорости и количества потери массы (ДТГ и ТГ), термостабильность комплексов *трет*-бутилтриалкилборатов лития выше в атмосфере воздуха, чем в среде инертного газа (рис. 2, 4). Термоокислительная деструкция комплексов даже на первой стадии процесса протекает при более высокой температуре, чем терморазложение их в инертной среде. Отличительной особенностью термограмм, полученных в атмосфере воздуха, является то, что заметная потеря массы комплексов начинается при более высокой температуре, чем в атмосфере аргона. Объясняется это тем, что на первой стадии термоокисления потеря воздуха, адсорбированного на поверхности кристаллов, компенсируется присоединением кислорода и оксида углерода к молекуле комплекса. Кислород и оксид углерода, очевидно, взаимодействуют прежде всего с координационно ненасыщенным катионом лития, образуя комплексы новой структуры. Поэтому термостабильность комплексов повышается, а теплопоглощающая их способность значительно понижается.

Теплопоглощаемость комплексов в процессе термоокислительной деструкции компенсируется выделением тепла за счет образования новых связей в результате окисления. Сравнение хорошо выраженного эндотермического максимума на кривых ДТА, записанных в инертной среде (рис. 3, кривые 1, 2), с экзотермическим эффектом на кривой 3, полученной в атмосфере воздуха, говорит о большом количестве выделенного тепла в процессе окисления комплексов – поглощенное тепло практически полностью компенсируется выделенным. Следствием этого является тот факт, что температура, соответствующая максимуму экзотермического эффекта (617 К) полной деструкции окисленных комплексов, совпадает с температурой (613 К) максимальной скорости потери массы (рис. 4), в то время как эти процессы в пиролизе комплексов не совпадают друг с другом (рис. 2) – экзотермический эффект (573 К) возникает

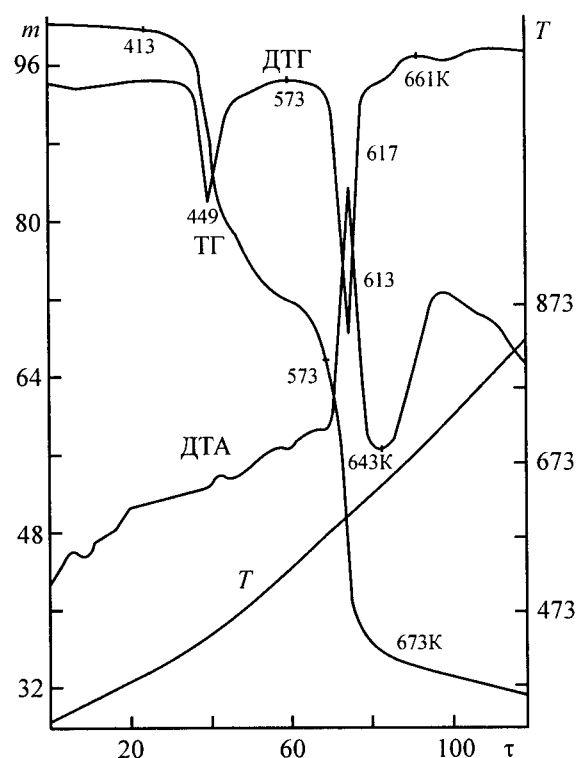


Рис. 4. Термограммы $\text{Li}[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OB(OC}_7\text{H}_{15})_3]$ в атмосфере воздуха.

ДТА – 1/3, ДТГ – 1/10, ТГ – 100, m – 97 мг, v_H – 5 град·мин⁻¹.

позднее интенсивной потери массы при 530–540 К. На термограммах окислительной термодеструкции комплексов, как и в процессе пиролиза, появляется экзотермический максимум при постоянном значении массы (рис. 3). Структура комплексов *трет*-бутилтриалкилборатов лития благодаря координационной ненасыщенности катиона лития содержит запасенную энергию, которая реализуется в виде дополнительного тепловыделения в процессе термоокисления.

Тепловые эффекты ($-\Delta H$) окислительной термодеструкции

струкции комплексов в атмосфере воздуха, рассчитанные по ДТА относительно стандарта (Д-глюкозы), по величине близки к теплотам сгорания Q комплексов, определенным методом калориметрии (табл. 3). Нарастание теплового эффекта с удлинением алкильного заместителя в комплексе пропорционально связано с увеличением числа вновь образующихся связей в процессе их окисления. Определенную поправку в корреляцию тепловой эффект–длина алкильного заместителя вносит положительная теплота плавления комплексов, которая увеличивается с уменьшением R . Закономерность изменения кинетических параметров окислительной термодеструкции трет-бутилтриалкилборатов лития в зависимости от длины алкильного заместителя (табл. 3) аналогична изменению этих характеристик для процесса пиролиза комплексов (табл. 1).

Выводы

1. Определены кинетические и термодинамические параметры пиролиза и термоокислительной деструкции комплексов трет-бутилтриалкилборатов лития; выявлены закономерности изменения этих параметров в зависимости от длины алкильных фрагментов в комплексах.
2. С удлинением алкильного заместителя в комплексе энергия активации обоих процессов повышается, что свидетельствует об усилении кооперативного дисперсионного межмолекулярного $R...R$ взаимодействия.
3. В отличие от энергии активации константы скорости пиролиза и термоокислительной деструкции

малочувствительны к изменению размера комплексов.

4. По данным комплексного термического анализа трет-бутилтриалкилборатов лития в среде инертного газа и в атмосфере воздуха стабильность комплексов выше в условиях термоокислительной деструкции.

Список литературы

- [1] Дмитриева З.Т., Кадычагов П.Б., Туров Ю.П., Межибор Н.Г. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 7. С. 878–881.
- [2] Дмитриева З.Т., Тайлашев А.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 12. С. 2756–2760.
- [3] Dmitrieva Z.T., Tikhonova L.D. // Makromol. Chem. 1990. V. 39. P. 197–202.
- [4] Dmitrieva Z.T. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 1988. V. 161. P. 529–542.
- [5] Дмитриева З.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. тм 4. С. 1035–1036.
- [6] Дмитриева З.Т., Большаков Г.Ф., Левус Ю.И. // ДАН СССР. 1985. Т. 281. С. 883–887.
- [7] Дмитриева З.Т., Рыжикова И.Г. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 1. С. 123–127.
- [8] Дмитриева З.Т., Левус Ю.И., Тихонова Л.Д. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 3. С. 549–552.
- [9] Дмитриева З.Т. // Материалы 2-й науч.-практ. конф. «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». Томск, 24–27 сент. 2001. г. Томск, 2001. С. 54–57.
- [10] Дмитриева З.Т., Тихонова Л.Д., Межибор Н.Г., Ерофеев В.И. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 1. С. 62–67.
- [11] Гришин А.М., Синицин С.П. // Физика горения и взрыва. 1984. № 6. С. 67–79.
- [12] Венгер А.Е., Фрайман Ю.Е. // Инж.-физ. журн. 1981. Т. 40. № 2. С. 278–287.