

Growth and Kinetics of Three Esters of Maleate Acid

Yuyu Liang, Shukun Lin*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou
Email: lsk195625@fzu.edu.cn

Received: Mar. 8th, 2011; revised: Apr. 6th, 2011; accepted: Apr. 7th, 2011.

Abstract: Tetradecyl hydrogen maleate (THM), hexadecyl hydrogen maleate (HHM) and octadecyl hydrogen maleate (OHM) were successfully grown by the method of slow cooling in solution. The solubility curves in benzene were studied. The results showed that with the increase of the temperature, solubility of the three crystals became larger. At the same temperature, the solubility of THM is the largest, rather than the HHM and OHM. The kinetics experiments had used the method of dynamic loop, measuring the growth rate of (03 $\bar{1}$) and (11 $\bar{1}$). The results showed that: the relevant growth rates were decreased and the diffusion resistance of atoms to enter the lattice position became bigger with the increasing of long carbon chains. The link between the difficulty of crystal growth along the (010) direction and the crystal structures was established. The growth rates reduced with the longer carbon chains by the comparative of THM, HHM and OHM. The series of work has instructed the research of X-ray dispersing crystal of maleate acid. These three title esters should be a good candidate for homologous X-ray analyzer crystals.

Keywords: Growth From Solutions; Crystal Growth Kinetics; Crystal Structure; X-Ray Analyzer Crystal

几种马来酸氢酯类分光晶体的生长及动力学研究

梁玉玉, 林树坤*

福州大学化学化工学院, 福州
Email: lsk195625@fzu.edu.cn

收稿日期: 2011年3月8日; 修回日期: 2011年4月6日; 录用日期: 2011年4月7日

摘要: 本文采用溶液降温法生长了马来酸氢十四酯(THM)、马来酸氢十六酯(HHM)和马来酸氢十八酯(OHM)三种同系列的马来酸氢长碳链酯类分光晶体。主要测定了三种晶体在苯溶剂中的溶解度曲线, 随着温度的升高, 三种晶体在苯中的溶解度呈增大的趋势, 其中在同一温度下 THM、HHM 和 OHM 三种晶体溶解度依次减小。动力学研究采用动态循环法测定了晶体的(03 $\bar{1}$)和(11 $\bar{1}$)晶面的生长速率, 结果表明晶体在生长过程中沿(010)方向较难生长, 三种晶体随着组成晶体碳链长度的增加, 其晶体内部的晶面间距依次增大, 而原子进入晶格位置的阻力也相应的增大, 生长速率依次减小。晶体结构解析表明三种晶体结构相似属同系列晶体。应用结构规律能很好解释该系列晶体生长习性。

关键词: 溶液法生长晶体; 晶体生长动力学; 晶体结构; X 射线分光晶体

1. 引言

X 射线光谱分析技术^[1]已成为现代科学研究的一种重要手段。X 射线分光晶体是 X 射线光谱仪的重要元件之一, 其作用是利用晶体的衍射效应, 将被分析样品发出的各种波长的 X 射线依次辨析, 形成波谱,

通过分析标定波谱对元素进行定性和定量分析。这是开展 X 射线光谱分析和激光等离子体 X 射线精细结构研究的依据。X 射线分光晶体在高功率激光和等离子体光谱分析中有重要的应用。

X 射线分光晶体是 X 射线光谱仪^[2]的心脏元件, 对轻元素、超轻元素的分析所用的分光晶体的研究几

乎都集中在人工多层膜晶体 LSMS(Layer Synthetic Microstructures)^[3,4]。此类晶体晶面间距可以人工控制,衍射效率高,但分辨率很低,稳定性差。鉴于这些原因,人们需研制出一种大晶面间距、高的分辨率和衍射强度的分光晶体。

Ruderman 和 Ness 提出小分子脂肪酸和长碳链醇所形成的长碳链酯晶体^[5],它们的晶面间距可随组成酯的酸或醇的碳链增长而加大,而且此酯类晶体具有高的分辨率,适合的衍射强度及较好的机械性能。Gmelin 和 Arber 等相继发表过一些 X 射线分光晶体的研究成果^[6,7],但尚未从材料的组成、结构与性能之间的关系探索晶体生长的规律,从而得到一种理想的有应用价值的分光晶体材料。而马来酸氢十四酯(THM)、马来酸氢十六酯(HHM)和马来酸氢十八酯(OHM)是一类长碳链酯类分光晶体。为了进一步深入探讨这三种系列晶体的生长规律、结构与性能的关系,本文采用溶液降温法生长出大尺寸的晶体,测定了晶体的一些重要物理化学性质,并着重从生长动力学方面研究比较晶体晶面的生长速率。

2. 原料合成和晶体生长

2.1. 原料合成

原料的纯度对生长高质量的晶体至关重要^[8]。实验以苯作为反应溶剂,苯的用量是相应醇质量的 5 倍,在圆底烧瓶中加入等摩尔的马来酸酐和相应的醇,加入沸石,在 80℃~90℃油浴中充分回流反应 10 小时,初产物用适量的异丙醇进行多次重结晶提纯。最终产物为白色片状结晶。测得 THM、HHM、OHM 的熔点分别为: 65.3℃, 72.3℃, 78.0℃。

2.2. 溶解度的测定

选择合适的生长溶剂^[9],是溶液法培养单晶的关键之一。生长溶液中溶剂分子的性质与构型和晶体结构越相似越有利于晶体的生长。根据前期结晶性实验^[10,11]可知,苯是此系列晶体生长的最理想溶剂。本文采用称重法测定了 THM、HHM、OHM 晶体在苯溶剂中的溶解度(如图 1)。

2.3. 介稳区的测定

长碳链酯类分光晶体的溶解度和自发成核倾向很

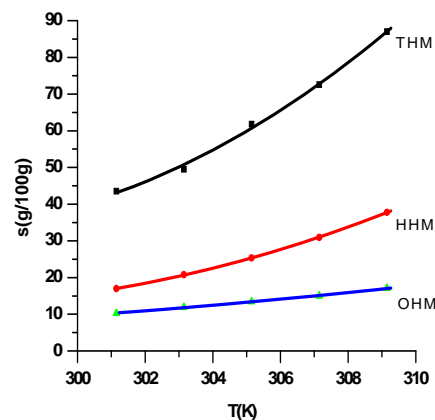


Figure 1. Solubility curves of THM, HHM and OHM in benzene

图 1. THM、HHM 和 OHM 在苯中的溶解度曲线

大,因此,生长大尺寸单晶很困难。介稳区^[12,13]是晶体生长溶液过饱和度控制区域。介稳区虽无法精确测量,但其大小、趋向可以用过饱和度来衡量。溶液过饱和度是影响晶体生长速度和质量的重要因素。晶体生长的关键驱动力就是溶液过饱和度。

实验以苯为溶剂分别在各温度点配制饱和溶液,采用光学效应法准确测定各溶液的饱和点,在所测定的温度点开始缓慢降温,直至晶核形成,准确记录饱和点温度和成核温度点。其温度差即为该溶液的介稳区。每一实验温度点重复三次,误差允许在 $\pm 3\%$ 以内。三种不同晶体的介稳区间如图 2 所示。

从图中可以看出,三种晶体在苯中的溶解度随着温度的升高,其温度系数也随着增大。在 20℃~30℃ 区间,其介稳区宽度随着碳链的增长逐渐减小。THM 的介稳区最大宽度为 4.0℃,HHM 为 3.5℃,OHM 为 2.3℃。由于介稳区的减小,自发成核倾向变大,将不利于晶体的生长。综合考虑溶解度及介稳区的特点,THM、HHM 和 OHM 三种晶体的生长温度确定为 25℃ 左右较为合适。

2.4. 晶体生长

由于长碳链酯类晶体在有机溶剂中的温度系数较大,且晶体生长时的自发成核倾向大,因此培养大单晶很困难,这就要求有高精度生长设备和精确的温度控制仪。此外为防止晶体生长过程出现杂晶,应选择温度系数较平缓的温度区间。育晶器要严格密封,尽量减少溶剂的挥发和外界杂质的进入。

采用降温法^[8,14]培养籽晶,控制好日降温量

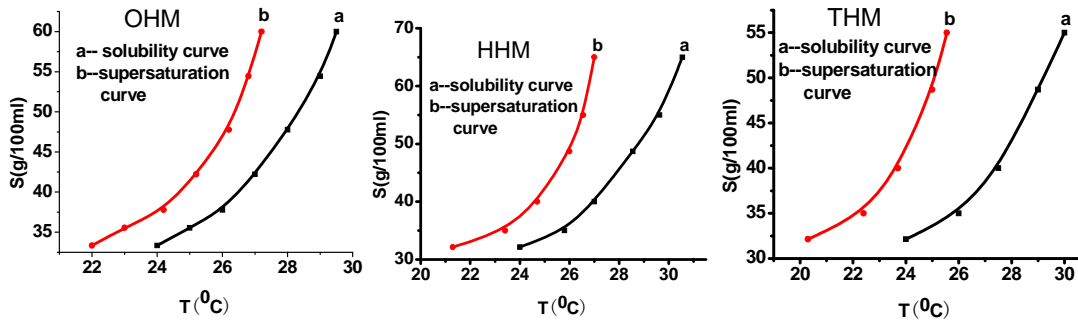


Figure 2. The metastable region for THM, HHM and OHM
图 2. THM、HHM 和 OHM 溶液的介稳区间图

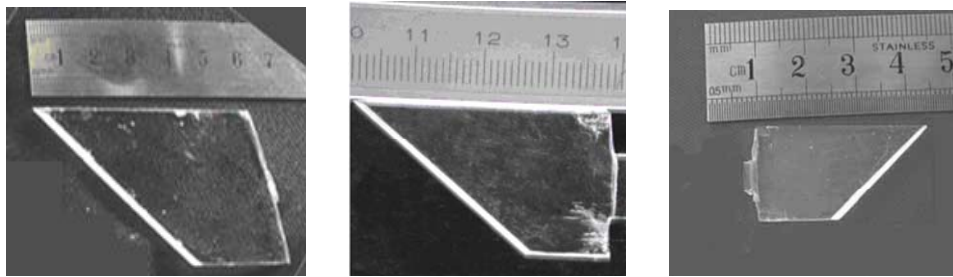


Figure 3. Photographs of the single crystal grown in benzene solvent
图 3. 在苯溶剂中生长的三种单晶图片

(0.01°C/d), 经过 2~3 天生长可得到外形完整、透明、无明显缺陷的高质量籽晶。同样, 用降温法生长大尺寸单晶, 配制 27°C 左右的饱和溶液, 经热过滤之后置于育晶器中, 用动态吊晶法准确测得溶液过饱和点, 再将温度升高 3°C~5°C 过热处理 12 小时。然后降温至高于饱和点 0.2°C~0.3°C, 恒温两个小时下籽晶, 待晶种表面微溶后降温至饱和点, 开始晶体生长。生长初期降温量为 0.01°C/d, 后期 0.02~0.03°C/d, 籽晶杆转速为 3 R/min, 约 30 天左右生长周期分别生长出 60 × 50 × 3 mm³ THM、40 × 25 × 2.5 mm³ HHM 及 35 × 20 × 1.5 mm³ OHM^[15]透明完整单晶。见图 3。

3. 晶体生长速率的测定

3.1. 晶体的生长形态与习性

THM、HHM和OHM晶体同属于三斜晶系^[16], 空间群为 $P\bar{1}$ 。晶体理想外形如图 4 所示。晶体在b轴方向上难生长, 由晶体晶胞结构解析^[17]可得出, (010)和(0 $\bar{1}$ 0)是晶体主要晶面也是最大的显露面, 而(031)与(0 $\bar{3}$ 1), (11 $\bar{1}$)与($\bar{1}$ 11)晶面为狭长的斜面。晶体生长中将溶液过饱和度处在控制范围之内时, 生长出的晶体外形完整、透明。但实验证明晶体若在通常生长条件

下生长只能得到薄片状晶形, 且在(010)面族方向很容易产生孪晶。此外当溶液不稳定时, 生长就不能平稳进行。这些因素严重影响晶体的生长质量, 形成的缺陷与晶体结构、性质是紧密相关的。

3.2. 晶面生长速率的测定

晶面生长速率测定方法有多种^[18,19,20]。本文采用动态循环法测定晶体的晶面生长速率, 装置如图 5 所示, 整个实验循环路径在恒温水浴中进行。将挑选好的晶体固定在籽晶杆上, 使生长面与溶液流动方向相垂直。实验以纯苯 (AR 级) 为生长溶剂, 用体式显微镜观察晶体线生长速率, 分别测定了 THM、HHM 和 OHM 晶体的各相关晶面生长速率, 并对它们进行

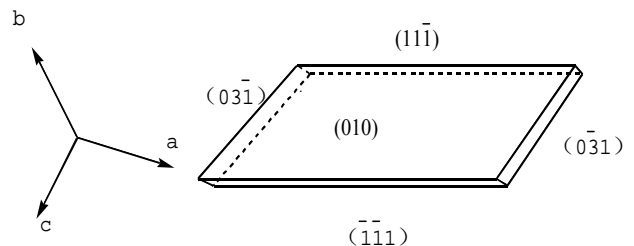


Figure 4. Morphology of the crystal
图 4. 晶体理想外形图

了比较。实验在 25°C 下进行。测得在相应过冷度下的平均速率如表 1 所示。

THM、HHM 和 OHM 三种晶体同属三斜晶体，因此其主要晶面的面速率与线生长速率转化计算如下：

$$R(03\bar{1}) = V_{-y} \times \sin \alpha \times \sin \beta$$

$$R(11\bar{1}) = V_{-x} \times \sin \gamma$$

其中 V_{-y} 为 $(03\bar{1})$ 晶面线生长速率， V_{-x} 为 $(11\bar{1})$ 晶面线生长速率， α 为 V_{-y} 与 $[100]$ 晶棱的交角， β 和 γ 分别为 $(03\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 晶面与 (010) 晶面的晶面交角。

经过转化后的 $(03\bar{1})$ 和 $(11\bar{1})$ 晶面法向生长速率结果见表 1。

4. 讨论

1) THM、HHM 和 OHM 是同系列的长碳链有机分子晶体^[21,22]，其晶体结构规律类似。由图 6，4.2 可知，两个分子通过羧基间氢键作用形成中心对称的二聚体。羧基上原子构成一个平面，该平面与烷基长碳链平面成一交角。在晶格中分子堆垛存在三种化学

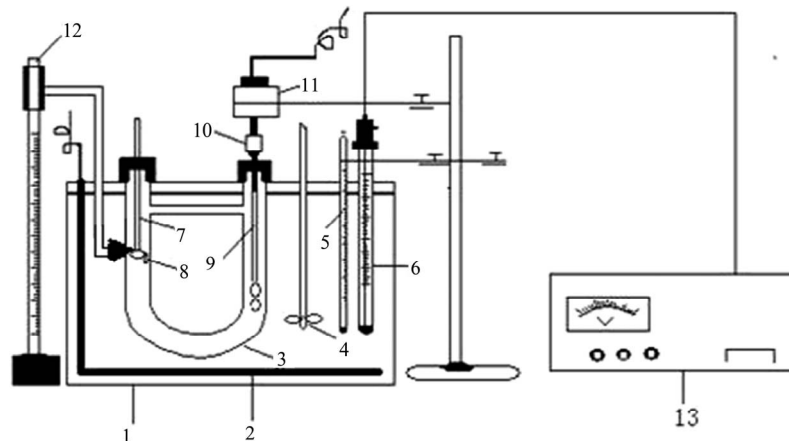


Figure 5. The rates measurement equipment. 1 the water tank; 2 brazing heater; 3 U tube; 4 a fanlike stirrer; 5 thermometer; 6 a contact thermometer; 7 a glass rod; 8 seed crystal; 9 a helix stirrer; 10 the water lute; 11 synchronous motor; 12 the exact height measuring apparatus; 13 high-precision temperature control apparatus
图 5. 动态循环法测定晶面生长速率装置. 1 水浴槽; 2 铜杆加热器; 3 U 型管; 4 水浴搅拌器; 5 温度计; 6 触点式温度计; 7 籽晶杆; 8 籽晶; 9 U 型管搅拌器; 10 液封管; 11 同步电机; 12 高精度测微尺; 13 智能控温仪

Table 1. Growth rates in different crystal faces
表 1. 晶体在不同过饱和度下的生长速率

饱和点温度 T (K)		302.75						
过冷度 Δt (°C)		0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	
$(03\bar{1})$ 晶面	THM	线生长速率 V_{-y} ($\mu\text{m}/\text{h}$)	137.3	160.9	212.4	260.3	333.2	421.5
		面生长速率 R ($\mu\text{m}/\text{h}$)	133.91	156.93	207.15	253.87	324.97	411.09
	HHM	线生长速率 V_{-y}	118.1	140.4	186.7	229.5	291.5	374.3
		面生长速率 R ($\mu\text{m}/\text{h}$)	114.79	136.47	181.47	223.07	283.34	363.82
	OHM	线生长速率 V_{-y} ($\mu\text{m}/\text{h}$)	90.7	108.6	142.3	169.4	228.2	302.3
		面生长速率 R ($\mu\text{m}/\text{h}$)	88.50	105.97	138.86	165.30	222.68	294.98
$(11\bar{1})$ 晶面	THM	线生长速率 V_{-x} ($\mu\text{m}/\text{h}$)	64.7	92.0	116.4	140.6	160.5	176.7
		面生长速率 R ($\mu\text{m}/\text{h}$)	64.69	91.99	116.39	140.59	160.49	176.69
	HHM	线生长速率 V_{-x} ($\mu\text{m}/\text{h}$)	53.6	80.1	101.0	121.7	141.3	157.1
		面生长速率 R ($\mu\text{m}/\text{h}$)	53.50	78.65	100.81	121.48	141.04	156.82
	OHM	线生长速率 V_{-x} ($\mu\text{m}/\text{h}$)	47.5	70.2	90.2	109.6	126.0	139.3
		面生长速率 R ($\mu\text{m}/\text{h}$)	47.49	70.19	90.18	109.58	125.98	139.28

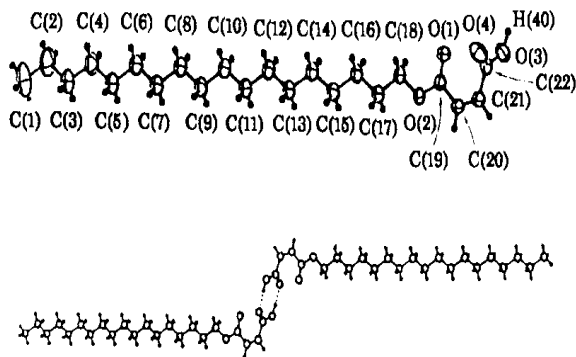


Figure 6. Upper, the molecular configuration of OHM; Lower, dimer of OHM via intermolecular hydrogen bonding (dotted lines)
图 6. 上: OHM 分子构型图; 下: 二聚体构型 (虚线为氢键)

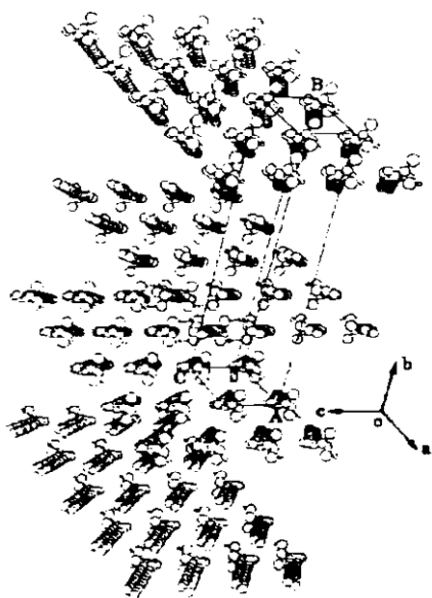


Figure 7. Perspective view of packing arrangement in crystal along the long hydrocarbon
图 7. 晶体中的堆积沿长碳链方向的透视图

键力。第一种是不同二聚体的极性端的负电性的氧与正电性的碳氢原子间的偶极作用和弱氢键的相互作用。第二种和第三种都为范德华力: 前者存在于烷基长碳链之间, 后者存在于二聚体非极性两端。基于前两种键力, 使得二聚体沿 $[100]$ 和 $[001]$ 排列成层。由于二聚体非极性端间范德华力作用, 使层间分子相互作用力较弱, 并且长碳链易弯曲转动。由此可见, 晶体在生长过程中沿链分子在空间的堆积方向 (010) 较难生长, 晶体易生长成薄板或片状。此外, 图 7 描述了二聚体羟基间极性端的偶极作用和可能产生的弱氢键作用而形成的平面。这个面通常沿着晶体 $[101]$ 方向,

也只有在这个方向上分子键力最强。

2) 从动力学实验数据中可以看出, 三种晶体随着碳链增加, 晶面生长速率依次减小, 以 THM 的面生长速率最快, OHM 最慢。每种晶体的 (031) 和 (111) 晶面, 其生长速率也不同, 均表现出 (031) 晶面的生长速率要大于 (111) 晶面, 说明晶体在 (031) 面上作用力较大, 晶面生长过程推移速度较快。随着过冷度的增大, 晶体生长驱动力相应增大, 晶体更易生长, 相应的表现出三种晶体的晶面生长速率均增加。

THM、HHM 和 OHM 同属于三斜晶系 (空间群为 $P\bar{1}$), 晶体的晶胞形状都一样, 但是随着单胞中双缔合分子链的加长, 致使单胞体积随之增大。这样生长基元进入晶格位置受到的扩散阻力也逐渐增大, 而相应的生长速率却随链长增长而减慢。此外, 碳链呈锯齿状伸展, 链长越长越易发生弯曲, 在一定程度上加大了空间位阻, 这样使生长优质单晶的难度相对加大, 因此, 此系列晶体 THM、HHM 和 OHM 在晶体外形尺寸上依次减小。

5. 结论

1) THM、HHM 和 OHM 三种晶体是同系列的马来酸氢长碳链酯类分光晶体, 其结构、性质都很相似, 从溶解度曲线和介稳区特点来看, 低的温度范围有利于晶体的生长。随着碳链长度的增加, 三种晶体的生长越来越难。这可由结构解析图看出, 分子变大, 空间位阻也随之变大, 原子进入晶格位置的难度也变大, 不利于晶体的生长。

2) 马来酸氢长碳链酯类晶体在苯溶剂中的温度系数较大, 且晶体生长时的自发成核倾向大, 因此在生长过程中要严格控制溶液温度和过饱和度。

探讨了晶体生长的规律, 从动力学实验可以得出, 三种晶体在 (031) 晶面和 (111) 晶面的生长速率, 以 THM 的生长速率最快, OHM 最慢。实验结果与晶体结构分析相吻合。这对于研究其他长碳链酯类晶体生长规律有重要的指导作用。

6. 致谢

本课题获得国家自然科学基金(No.20431010)和福建省自然科学基金(E0410012)的赞助, 特此表示感谢。

参考文献 (References)

- [1] 罗立强. X 射线光谱分析在激发、探测和应用领域的研究进展[J]. 分析科学学报, 2005, 21(3): 322-326.
- [2] 谢荣厚, 高新华, 盛伟志等. 现代 X 射线荧光光谱仪的进展[J]. 冶金分析, 1999, 19(1): 32-36.
- [3] M. W. Charles. Lead stearate formation in monomolecular films: a new insight using X-ray spectrometry. *Colloid and Interface Science*, 1971, 1(1): 167-170.
- [4] M. W. Charles. The structure of multilayer soap pseudo crystals. *Colloid and Interface Science*, 1969, 31(1): 569-572.
- [5] I. W. Ruderman, K. J. Ness. Analyzer crystals for X-ray spectroscopy in the region 25-100 Å. *Appl. Phys. Lett.*, 1965, 7(1): 17-19.
- [6] K. Gmelin. Determination of solubility of some organic crystals in organic solvents. *Crystal Growth*, 1976, 35(3): 236-238.
- [7] J. M. Arber, P. Norman, and D. D. Urch, et al. Crystals for soft X-ray spectroscopy. *Crystal Growth*, 1987, 84(1): 145-150.
- [8] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 217-221.
- [9] 陈义平, 关铁堂, 郭一帆. 己二酸十八酯晶体结晶习性的研究[J]. 人工晶体学报, 2001, 30(4): 375-378.
- [10] 李黎婷, 林树坤, 冯东海. 溶剂极性对马来酸氢十六烷酯晶体生长的影响[J]. 功能材料, 2003, 34(1): 91-92.
- [11] 林树坤, 林旭聪. 马来酸氢十六酯的合成及在有机溶剂中的结晶习性[J]. 功能材料, 2000, 31(4): 428-430.
- [12] K. Srinivasan, K. Meera, and P. Ramasamy. Enhancement of metastable zone width for solution growth of potassium acid phthalate. *Crystal Growth*, 1999, 205(1): 457-459.
- [13] G. Peter, Vekilov. Two step mechanism for the nucleation of crystals from solution. *Crystal Growth*, 2005, 275(1): 65-76.
- [14] G. Bohm, K. Ulmer. Solution growth of organic analyzer crystals for ultrasoft x-ray spectroscopy. *Crystal Growth*, 1971, 10(1): 175-178.
- [15] 关铁堂, 林景臻, 林树坤等. 马来酸氢十八酯晶体生长[J]. 人工晶体学报, 1992, 21(1): 12-16.
- [16] 林树坤, 陈昱, 洪茂椿. 软 X 射线分光晶体马来酸氢十六酯晶体结构及衍射性能[J]. 结构化学, 2003, 22(1): 109-113.
- [17] 冯东海. 软 X 射线分光晶体马来酸氢十六酯的生长研究[D]. 福州: 福州大学, 2002-1.
- [18] Y. Ma, J. Zhu, and K. Chen, et al. Study on growth kinetics of phosphoric acid hemihydrate using FBRM. *Crystal Growth*, 2009, 312(1): 109-113.
- [19] 王燕, 于锡玲, 孙大亮等. 一水甲酸锂晶体生长动力学和生长机制的研究[J]. 人工晶体学报, 2001, 30(2): 149-153.
- [20] 刘冰, 房昌水, 王圣来. KDP 晶体(101)面生长动力学研究[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(5): 1045-1050.
- [21] 冯东海, 林树坤, 詹发松等. 分子晶体马来酸氢十六酯的形貌分析[J]. 人工晶体学报, 2001, 30(3): 289-292.
- [22] 王哲民, 关铁堂, 庄鸿辉. 软 X 射线分光晶体马来酸氢十八酯的晶体结构[J]. 物理化学学报, 1994, 10(5): 416.