

Том 98, номер 8

ISSN 0044-4537

Август 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 98 № 8 2024 Август

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
академик РАН А.Ю. Цивадзе

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, В.Н. Андреев, О.В. Батищев, В.В. Болдырев,
Е.В. Болдырева, А.К. Буряк (*заместитель главного редактора*),
М.А. Воротынцев, К.С. Гавричев, Ю.Г. Горбунова, А.А. Горюнков,
С.Н. Калмыков, М.Г. Киселев, Т.Л. Кулова, Л.М. Кустов,
А.Л. Максимов, В.П. Мешалкин, В.Н. Пармон, Р.З. Сагдеев,
М.Ю. Синев, А.В. Столяров, С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин,
И.А. Успенская (*ответственный секретарь*),
А.Ю. Цивадзе, В.П. Чижков

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
E-mail: physchem@pran.ru

Москва
ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 8, 2024

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Теплоемкость и термодинамические свойства германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в области 320–1000 К
Л. Т. Денисова, Д. В. Белокопытова, Г. В. Васильев, В. М. Денисов, Е. О. Голубева 3
- Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2]
В. А. Исаева, А. С. Католикова, Е. И. Погодина, Н. Н. Куранова 8
- Термодинамические функции трехатомных молекул. Аналитическое представление
М. Л. Стрекалов 16

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Метод определения коэффициента массопереноса озона между газовой и жидкой фазами в барботажном реакторе
А. В. Леванов, А. В. Лапина, О. Я. Исайкина 24
- Адсорбционные и магнитные свойства $\text{Fe/MgAl}_2\text{O}_4$ -катализатора гидрирования CO , промотированного самарием
Г. В. Панкина, А. Н. Харланов, П. А. Чернавский 30
- Дегидрирование пропана в присутствии CO_2 на нанесенных монометаллических MO_y/SiO_2 и биметаллических катализаторах $\text{CrO}_x\text{MO}_y/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$)
М. А. Тедеева, П. В. Прибытков, К. Б. Калмыков, К. А. Береснев, С. Ф. Дунаев, А. Л. Кустов 43
- Влияние непрямых корреляций между взаимодействующими частицами на коэффициенты переноса метки, массы и импульса
Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин 50
- Деструкция фенола под действием различных окислительных систем с участием пероксида водорода
Ю. С. Зимин, К. А. Ахметнабиева, Р. З. Шайхитдинов, А. Г. Мустафин 63

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Ионный обмен в системе: сульфокатионит Dowex 50, водный раствор никотиновой кислоты и FeCl_3
Г. Н. Альтишулер, Е. В. Остапова, О. Г. Альтишулер 69
- Температуропроводность водных растворов пропиленгликолей
Н. С. Богатищева 74

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Резонансный захват электронов молекулами N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина
М. В. Муфтахов, П. В. Шукин, Р. Ф. Туктаров 80
- Моделирование геометрии полиенов в основном электронном состоянии
В. В. Поддубный, И. О. Глебов 88
- Роль пространственной сетки водородных связей в подвижностях частиц водных растворов алифатических аминоспиртов
М. Н. Родникова, И. В. Лунёв, А. Б. Разумова 95

Квантово-химический расчет тензора магнитной восприимчивости кластеров диоксида титана <i>Г. П. Михайлов</i>	100
Квантовая эволюция и резонанс в простой одноканальной модели <i>Т. Ю. Михайлова</i>	106
Влияние химической структуры тетрапиррольных макроциклических соединений на энергию формирования плавающих слоев и их гистерезис на границе раздела воздух/вода <i>К. С. Никитин, О. В. Мальцева, Н. Ж. Мамардашвили, М. А. Марченкова, Н. В. Усольцева</i>	114
Одноэлектронный перенос в реакциях радикального присоединения <i>О. Б. Томилин, О. В. Бояркина, А. В. Князев, Е. А. Родин</i>	121

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Процессы структурообразования при получении наночастиц L- и D-аспарагината хитозана <i>К. М. Шипенко, Т. Н. Луговицкая, А. Б. Шиповская</i>	133
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция смеси ионов тяжелых металлов глинистыми породами Брянской области <i>И. А. Махрамов, А. П. Афонина, О. В. Бурыкина</i>	142
Материал из никелевой ткани с привитым слоем из активного углерода и аминопроизводных ПВХ <i>М. Р. Кобрин, А. Ю. Цивадзе, А. Я. Фридман, В. Н. Титова, А. А. Явич, Р. А. Баринев</i>	148

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ И $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ В ОБЛАСТИ 320–1000 К

© 2024 г. Л. Т. Денисова^{а, *}, Д. В. Белокопытова^а, Г. В. Васильев^а, В. М. Денисов^а,
Е. О. Голубева^а

^аСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 18. 11. 2023 г.

После доработки 17. 12. 2023 г.

Принята к публикации 19. 12. 2023 г.

По стандартной керамической технологии из CaO , Gd_2O_3 (Dy_2O_3), GeO_2 синтезированы германаты $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Методом рентгеновской дифракции уточнена их кристаллическая структура. Высокотемпературная теплоемкость измерена в интервале температур 320–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По экспериментальным зависимостям $C_p = f(T)$ рассчитаны их термодинамические функции.

Ключевые слова: кальций-германаты гадолиния и диспрозия, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044453724080018, **EDN:** PLBRUS

Интерес исследователей и практиков к оксидным соединениям с общей формулой $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (R – редкоземельные элементы) связан с перспективами их практического применения в качестве материалов для лазеров и люминофоров [1–6]. Поэтому имеющиеся в литературе данные для таких соединений посвящены исследованиям их кристаллической структуры и оптических свойств. Сведений о других свойствах подобных германатов крайне мало. К подобным соединениям относятся $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Данные по высокотемпературной теплоемкости имеются только для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [7] и $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [8]. В то же время теплоемкость – важнейшая величина для нахождения температурных зависимостей термодинамических свойств различных материалов [9]. Диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Dy}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ не построены, а имеющиеся сведения ограничены бинарными системами. Для компьютерного моделирования фазовых равновесий в тройных системах требуются надежные результаты исследований термодинамических свойствах всех образующихся оксидных соединений. Они для указанных выше систем в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез, исследование высокотемпературной теплоемкости (320–1000 К) и расчет по этим данным термодинамических свойств германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ проводили твердофазным методом. Для этого предварительно прокаленные исходные оксиды CaO , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 (“ос.ч.”) и GeO_2 (99.99%) в стехиометрических количествах гомогенизировали в планетарной шаровой мельнице РМ 100 фирмы Retsch (Германия) со стаканами и шарами из ZrO_2 в этаноле в течение 10 ч при 250 об./мин. После сушки образцы прессовали без связующего в таблетки. Их обжигали на воздухе при 1223 К (10 ч), 1373 К (20 ч) и 1403 К (20 ч). Для увеличения полноты протекания твердофазной реакции через каждые 10 ч проводили перетирание образцов с последующим прессованием. Контроль фазового состава проводили с использованием дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker с линейным детектором VANTEC на CuK_α -излучении в области углов 2θ 8–140° с шагом 0.014°.

Высокотемпературную теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана ранее [10]. Скорость нагревания при исследовании теплоемкости составляла 20 К/мин. Ошибка измерения теплоемкости эталона ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) во всем изучаемом интервале температур не превышала 2%. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Параметры	$\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$		$\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	
	Наши данные	[11]	Наши данные	[11]
Пр. гр.	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$
$a, \text{Å}$	10.07634(6)	10.07495(9)	10.01258(2)	10.0124(2)
$c, \text{Å}$	5.10324(5)	5.10301(6)	5.07724(2)	5.0817(1)
$V, \text{Å}^3$	518.145	517.979	509.003	509.431

и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot (“Systat Software Inc.” США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры элементарных ячеек синтезированных однофазных германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены и данные других авторов. Можно отметить, что они достаточно хорошо согласуются между собой.

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ показано на рис. 1. Из него видно, что значения C_p с ростом температуры закономерно увеличиваются. Установлено, что экспериментальные данные по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли [12]:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Уравнение (1) для исследованных германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ имеет соответственно следующий вид:

$$C_p = (429.20 \pm 0.66) + (42.44 \pm 0.70) \times 10^{-3}T - (65.99 \pm 0.63) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (432.03 \pm 0.72) + (38.76 \pm 0.80) \times 10^{-3}T - (55.18 \pm 0.69) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (2) и (3) равны 0.9995 и 0.9992, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых 0.69 и 0.77% соответственно.

Из-за отсутствия других данных по теплоемкости исследованных германатов, сравнение полученных нами результатов проводили с рассчитанными значениями различными методами. Для этого расчет $C_{p,298}$ вели аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [13, 14], инкрементным методом Кумока (ИМК) [15], методами групповых вкладов (ГВ) [16] и Келлога (Кел) [17, 18].

При расчете $C_{p,298}$ учитывали два варианта: использование данных по теплоемкости простых оксидов CaO , Gd_2O_3 (Dy_2O_3) и GeO_2 [13] (НК₁) или $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) [19] и CaO , GeO_2 [13] (НК₂). Методом Келлога расчет проведен только для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, так как исходные данные для диспрозия отсутствуют. Полученные результаты представлены в табл. 2. Можно отметить следующее. Из сравнения расчетов НК₁ и НК₂ следует, что во втором случае наблюдается лучшее согласие со значениями $C_{p,298}$, полученными в результате аппроксимации экспериментальных данных по уравнениям (2) и (3). Подобное было установлено и другими авторами [9, 13, 20].

Возможность априорного прогнозирования температурной зависимости теплоемкости твердых оксидных соединений является более сложной задачей [9, 21]. Это связано с тем, что имеющиеся полуэмпирические уравнения требуют знания ряда физико-химических свойств анализируемых соединений. Такие данные для вновь полученных оксидов, как правило, отсутствуют. Так, например, при использовании метода Эрдоса и Черны нужны сведения о температурной зависимости теплоемкости вещества-эталоны, а так же соблюдения основного критерия – формульного подобия [21, 22]. В методе Кубашевского нужны результаты по определению $C_{p,298}$ и температуре плавления соединения [18, 21]. Принимая это во внимание, расчет $C_p = f(T)$ для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ проведен методом НК₂ и групповых вкладов. Эти результаты приведены на рис. 1. При расчете НК₂ использовали данные по теплоемкости $C_p = f(T)$ для $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [19], CaO – [23], GeO_2 – [24]. В случае метода групповых вкладов расчет проводили по уравнению

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (4)$$

параметры которого (a , b , c , d) в виде таблиц приведены в работе [16].

Из рис. 1 следует, что рассчитанные методом НК₂ значения теплоемкости достаточно близки к экспериментальным результатам. Максимальные отклонения для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ наблюдаются при 1000 К и равны 2.97 и 4.46%

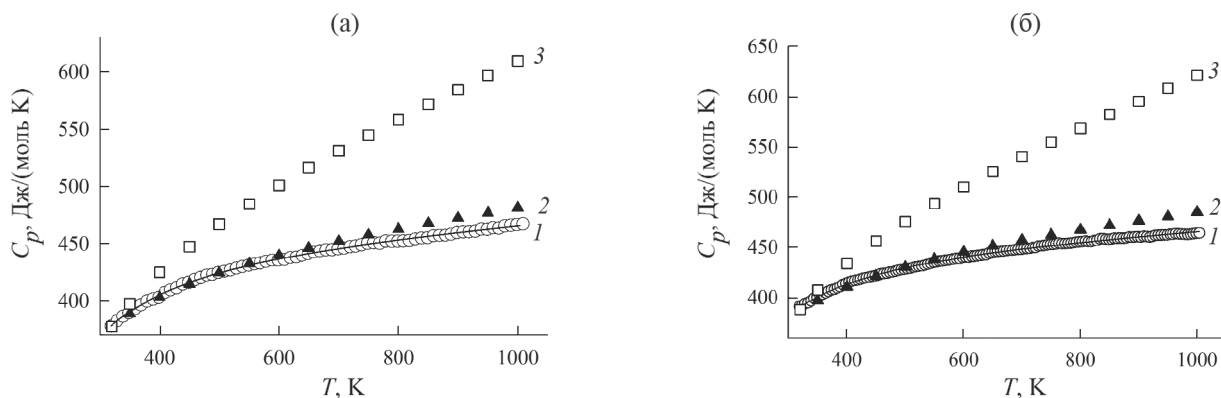


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (а) и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б); 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по методу Неймана–Коппа (НК₂), 3 – расчет методом групповых вкладов (ГВ); сплошная линия – аппроксимирующая кривая.

Таблица 2. Сравнение значений $C_{p,298}$ (Дж моль⁻¹ К⁻¹) для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, полученных по уравнениям (2) и (3) соответственно, с рассчитанными различными методами

$C_{p,298}^*$	НК ₁	НК ₂	ИМК	ГВ	Кел
$\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$					
367.55	355.73 (–3.22)	368.14 (0.16)	375.30 (2.11)	360.09 (–2.03)	372.79 (1.43)
$\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$					
381.44	366.48 (–3.92)	375.27 (–1.62)	381.70 (0.07)	371.33 (–2.65)	–

* Примечание. Расчет по уравнениям (2) и (3) соответственно.

соответственно. В то же время рассчитанные по уравнению (4) зависимости $C_p = f(T)$ плохо согласуются с опытными данными. Авторами работы [25] проведен анализ применимости метода групповых вкладов для прогнозирования температурной зависимости теплоемкости сложных оксидных соединений. Установлено, что метод групповых вкладов дает удовлетворительные результаты для $C_{p,298}$, а при других температурах могут наблюдаться различия с экспериментальными значениями. Это отметили и сами авторы метода групповых вкладов [16]. Можно предположить, что причина данного обстоятельства обусловлена точностью определения параметров уравнения (4) [9]. Если значения инкрементов O^{2-} определены по 1155 соединениям, то Ge^{4+} и Ge^{2+} – только по двум [16]. Для ионов редкоземельных элементов инкременты рассчитаны так же для ограниченного числа соединений. Не исключено, что с этим связано различие рассчитанных значений теплоемкости методом групповых вкладов с экспериментальными величинами для других оксидных соединений, содержащих германий и редкоземельные элементы ($\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$) [26].

С использованием уравнений (2) и (3) рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Эти результаты приведены в табл. 3. Из нее следует, что значения C_p для обоих германатов не превышают классический предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице оксидного соединения.

Таким образом, используя твердофазный синтез получены германаты $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определено влияние температуры на их теплоемкость. Найдено, что в интервале температур 320–1000 К полученные экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании этих данных рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” для Сибирского федерального универси-

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}),$ кДж моль^{-1}	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K}),$ $\text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$-(\Delta G/T)^*,$ $\text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	378.4	—	—	—
350	390.2	11.54	34.45	1.49
400	405.0	31.43	87.57	8.98
450	415.7	51.96	135.9	20.44
500	424.0	72.97	180.2	34.23
550	430.7	94.34	220.9	49.38
600	436.3	116.0	258.6	65.26
650	441.9	138.0	293.8	81.50
700	445.5	160.1	326.6	97.85
750	449.3	182.5	357.5	114.1
800	452.9	205.0	386.6	130.3
850	456.2	227.8	414.1	146.1
900	459.3	250.7	440.3	161.8
950	462.2	273.7	465.2	177.1
1000	465.1	296.9	489.0	192.1
$\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	390.5	—	—	—
350	400.5	11.87	35.46	1.54
400	413.0	32.23	89.80	9.23
450	422.2	53.12	139.0	20.96
500	429.3	74.42	183.9	35.04
550	435.1	96.03	225.1	50.47
600	440.0	117.9	263.1	66.63
650	444.2	140.0	298.5	83.12
700	447.9	162.3	331.6	99.70
750	451.3	184.8	362.6	116.2
800	454.4	207.4	391.8	132.5
850	457.3	230.2	419.5	148.6
900	460.1	253.2	445.7	164.4
950	462.7	276.2	470.6	179.9
1000	465.3	299.4	494.4	195.0

$$*(\Delta G/T) = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K})]$$

тата при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет", номер проекта FSRZ-2020-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнник А.П. и др.* // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 9. С. 1635. [*Zubkov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. et al.* // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 9. P. 1699. <https://doi.org/10.1134/S1063783408090229>]
2. *Melkozerova M.A., Tarakina N.V., Maksimova L.G. et al.* // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2508-6>
3. *Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.08.007>
4. *Leonidov I.I., Petrov V.P., Chernyshev V.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 8090. <https://doi.org/10.1021/jp410492a>
5. *Zubov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. et al.* // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 1625. <https://doi.org/10.1016/j.lumin.2009.03.037>
6. *Tarakina N.V., Zubkov V.G., Leonidov I.I. et al.* // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. V. 30. P. 401. <https://doi.org/10.1524/zksu.2009.0059>
7. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030> [*Denisova L.T., Molokeev M.S., Kargin Y.F. et al.* //

- Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 4. P. 414.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522040033>
8. *Галиахметова Н.А., Денисова Л.Т., Васильев Г.В., Денисов В.М.* // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. № 10. С. 1821.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2023.56332.102>
9. *Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М., Куценок И.Б.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1303.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090291>
[*Uspenskaya I.A., Ivanov A.S., Konstantinova N.M., Kutsenok I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 9. P. 1901.
<https://doi.org/10.1134/s003602442209028x>]
10. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
[*Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Y.F. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 93.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517010046>]
11. *Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. et al.* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1186.
12. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
13. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(02\)00177-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00177-6)
14. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/J.tca.2009.08.002>
15. *Кумок В.Н.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
16. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
<https://doi.org/10.2172/426978>
17. *Spencer P.J.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00469-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00469-3)
18. *Кубашевский О., Оллокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
19. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090021>
[*Denisova L.T., Kargin Y.F., Belousova N.V. et al.* // Inorganic Materials. 2019. V. 55. № 9. P. 952.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090024>]
20. *Qiu L., White A.* // J. Chem. Educ. 2001. V. 78. P. 1076.
<https://doi.org/10.1021/ed078p1076>
21. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Дань, 2018. 208 с.
22. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
23. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
24. *Осина Е.Л.* // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
<https://doi.org/10.7868/S0040364417020120>
[*Osina E.L.* // High Temperature. 2017. V. 55. № 2. P. 216.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X17020122>]
25. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* // Ceramics-Silikaty. 2002. V. 46(1). P. 29.
26. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Галиахметова Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 615.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722050077>
[*Denisova L.T., Molokeev M.S., Galiakhmetova N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 5. P. 913.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050077>]

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С КРИПТАНДОМ [2.2.2]

© 2024 г. В. А. Исаева^{а, *}, А. С. Католикова^а, Е. И. Погодина^а, Н. Н. Куранова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 16. 11. 2023 г.

После доработки 12. 12. 2023 г.

Принята к публикации 15. 12. 2023 г.

Методом потенциометрического титрования при $T = 298$ К определены константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных растворах с переменным содержанием органического растворителя. Установлено, что устойчивость мономерного криптата никеля(II) уменьшается с повышением концентрации диметилсульфоксида в растворе, устойчивость биядерного комплекса возрастает. В области высоких концентраций диметилсульфоксида наблюдается также рост устойчивости протонированного криптата никеля(II). С использованием литературных данных рассчитаны значения энергии Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель. Дана оценка вкладов пересольватации реагентов в смесях вода – диметилсульфоксид в изменение устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2].

Ключевые слова: криптан[2.2.2], никель(II), константа устойчивости комплекса, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453724080025, **EDN:** PKZHKY

Криптанты представляют собой бициклические трехмерные соединения, специфическим свойством которых является высокая селективность связывания ионов. Координационные предпочтения, которые демонстрируют криптанты в процессах комплексообразования, позволяют использовать эти макроциклы для выделения неустойчивых химических соединений [1–3], для избирательных каталитических и различных межфазных процессов [4–7], в медицине для селективного связывания в комплексные соединения радиоактивных ионов, в качестве лиганда для контрастных веществ для МРТ [8–10], находят применение криптанты также как ионофоры [11], в электрохимии [12], для мониторинга состояния окружающей среды и решения экологических проблем [13, 14]. Неводные и водно-органические растворители используются для проведения процессов с участием криптантов [6, 7], для оптимизации условий синтеза макроциклов и их комплексных соединений [15–17]. Соответственно, изучение влияния состава растворителя на устойчивость криптантных комплексов может быть полезно для решения практических задач, а также представляет теоретический интерес для установления взаимосвязи процессов сольватации и комплексообразования. В настоящей работе

поставлена задача определить константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] определяли при температуре 298 К методом потенциометрического титрования, используя стеклянный и хлорсеребряный электроды. Внутренний раствор электрода сравнения готовился на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя соответствующего состава.

Потенциометрическое титрование в каждой точке составов водно-диметилсульфоксидного растворителя проводили по двум методикам.

Методика 1. В ячейке находился раствор криптана[2.2.2] с начальной концентрацией 5×10^{-3} моль/л. Титрантом являлся раствор, содержащий перхлорат никеля(II) с концентрацией 3×10^{-2} моль/л и хлорную кислоту с концентрацией 5×10^{-2} моль/л.

Методика 2. В ячейке находился раствор криптана[2.2.2] с начальной концентрацией 5×10^{-3} моль/л. Титрантом являлся раствор,

содержащий перхлорат никеля(II) с концентрацией 6×10^{-2} моль/л и хлорную кислоту с концентрацией 1.5×10^{-2} моль/л.

Эксперимент проводили без использования фоновго электролита, ионная сила (μ) раствора в потенциометрической ячейке в конце титрования не превышала 0.04, поэтому полученные значения констант устойчивости комплексов принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$). Погрешность определения констант оценивали, как частное отклонение отдельных измерений от среднего значения измеряемой величины, исходя из обработки результатов параллельных опытов по каждой из методик.

В работе использовали криптанд[2.2.2] (Merck KGaA, Германия, содержание основного компонента $\geq 99\%$), хлорную кислоту ("х. ч."), перхлорат никеля(II) ("х. ч."), диметилсульфоксид (ДМСО) ("х. ч."). Концентрацию HClO_4 определяли титрованием точных навесок буры в присутствии метилового оранжевого. Содержание основного вещества в $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определяли титрованием гексагидрата перхлората никеля(II) раствором трилона Б в среде аммиачного буферного раствора в присутствии индикатора мурексида.

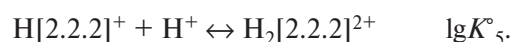
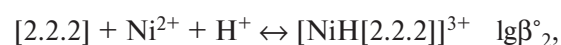
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Криптант[2.2.2] – полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода:



Помещаясь внутрь полости макроцикла, ион никеля(II) образует комплекс с криптандом[2.2.2] состава 1:1. Константа устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] в водном растворе определена в работах [18] ($\lg K_1 \leq 3.5$ при $T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) и [19] ($\lg K_1 = 4.4$ при $T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.05((\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4)$). При изучении комплексообразования ионов меди(II) и цинка(II) с криптандами было установлено, что в растворе могут образовываться не только моноядерные, но также биядерные и протонированные криптантные комплексы [18, 20, 21]. В доступной литературе сведений о биядерных и протонированных криптатах никеля(II) нами не обнаружено. В настоящей работе при выборе концентрационных условий проведения потенциометрического титрования и при математической обработке результатов эксперимента по программе РНМЕТР [22] учитывали вероятность формирования в растворе криптатов никеля(II) трех видов. Процессы комплексообразования криптанда[2.2.2] с ионами металлов сопровождаются реакциями протонирования лиганда. Схему протекающих в растворе равновесных

процессов с участием криптанда[2.2.2] можно представить следующим образом:



При расчете констант устойчивости комплексов по программе РНМЕТР [22] учитывали также протекание процесса автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя, константы равновесия которого приведены в работе [23]. Константы протонирования криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных растворах взяты из работы [24]. В виду высокой корреляции определяемых величин одновременный расчет констант $\lg K^{\circ}_1$, $\lg \beta^{\circ}_2$ и $\lg K^{\circ}_3$ по данным одного титрования не представлялся возможным. Поэтому результаты титрования по методике 1, проведенного в условиях отсутствия избытка концентрации иона никеля(II) относительно лиганда, использовали для расчета констант устойчивости моноядерного и протонированного комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2]. Полученные значения $\lg K^{\circ}_1$ и $\lg \beta^{\circ}_2$ использовали при расчете константы устойчивости биядерного криптата никеля(II), исходя из данных титрования по методике 2, обеспечивающей избыток концентрации иона-комплексобразователя относительно концентрации лиганда, что обуславливало возможность образования в растворе трех видов криптантных комплексов.

Полученные константы устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида представлены в табл. 1. Диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH раствора, построенные с использованием программы KEV [25], демонстрируют малый выход протонированного и биядерного криптатов никеля(II) как в водном, так и водно-диметилсульфоксидном растворах (рис. 1), что обуславливало высокую погрешность определения их констант устойчивости. В работах [18, 20, 26] авторы также указывают на большую погрешность определения констант устойчивости протонированных и биядерных комплексов металлов с криптандами.

Данные табл. 1 показывают, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в растворе

Таблица 1. Константы устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов криптанда[2.2.2] с никелем(II) в водном и водно-диметилсульфоксидных растворах, $T = 298 \text{ K}$

$X_{\text{ДМСО}}$, мол. доли	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$\lg K^{\circ}_1 \pm 0.09$	4.58	4.36	4.16	4.01	3.82	3.64	3.59
$\lg \beta^{\circ}_2$	11.7 ± 0.2	11.6 ± 0.2	11.6 ± 0.2	11.9 ± 0.2	12.2 ± 0.2	12.3 ± 0.3	12.5 ± 0.3
$\lg K^{\circ}_3$	2.5 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.7 ± 0.2	3.1 ± 0.2	3.2 ± 0.2	3.1 ± 0.4	3.2 ± 0.4

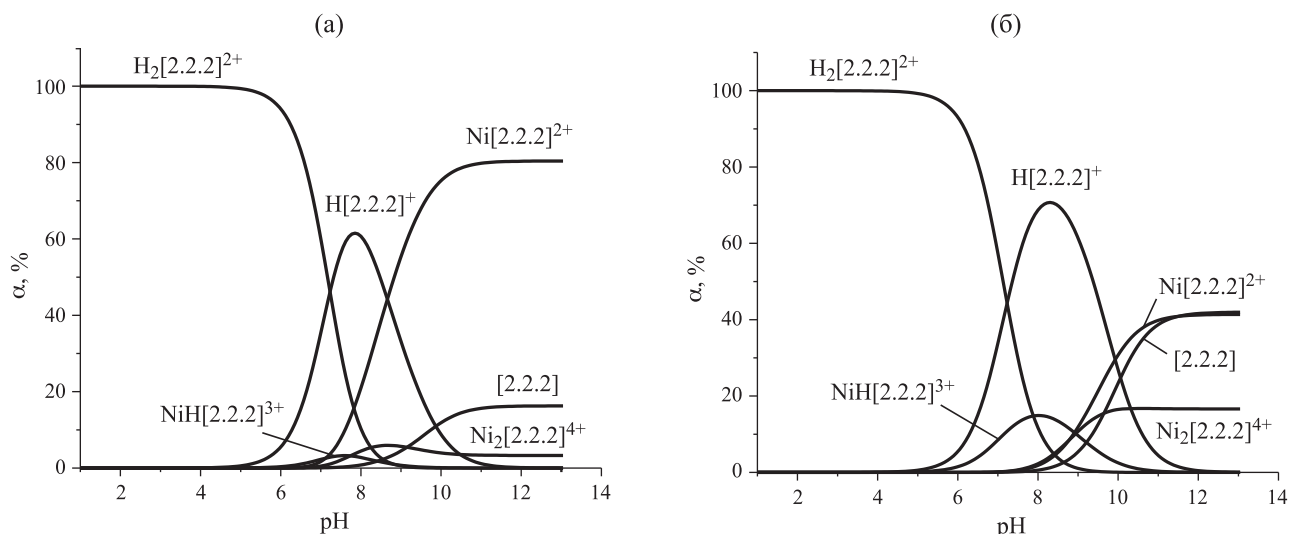


Рис. 1. Диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении Ni^{2+} : криптанд[2.2.2] равном 1:1 в водном растворе (а) и водно-диметилсульфоксидном растворе ($X_{\text{ДМСО}} = 0.6$ мол. доли) (б).

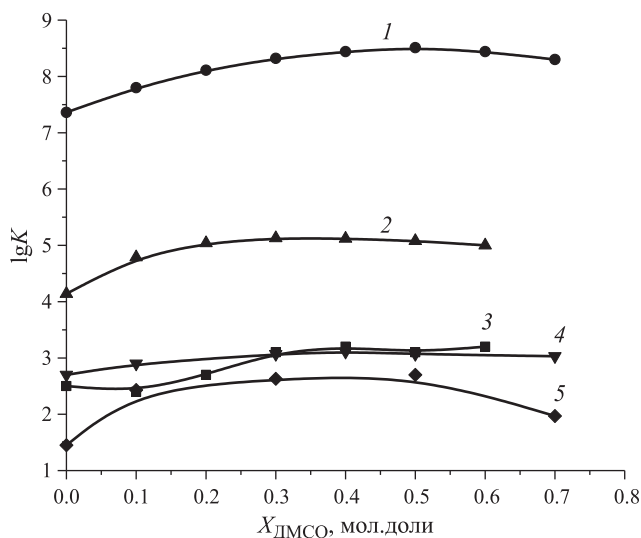


Рис. 2. Константы устойчивости в водных растворах диметилсульфоксида комплексов никеля(II): с этилендиамином ($\mu = 0.0$) [27] (1), с глицилглицинат-ионом ($\mu = 0.1$) [28] (2), с криптандом[2.2.2] (биядерный) ($\mu \rightarrow 0.0$) (3), с аммиаком ($\mu = 0.0$) [27] (4), с никотинамидом ($\mu = 0.25$) [29] (5), $T = 298 \text{ K}$.

способствует снижению устойчивости моноядерного комплекса и упрочнению биядерного крипта-та никеля(II). Изменение константы устойчивости протонированного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] с повышением содержания ДМСО идет симбатно с изменением константы протонирования лиганда [24].

Литературные данные свидетельствуют, что при увеличении содержания диметилсульфоксида в растворе устойчивость комплексов никеля(II) с N- и N-O-донорными лигандами возрастает [27–29]. При образовании биядерного крипта-та никеля(II) предпочтительней является структура, когда второй катион связывается с одним атомом азота криптанда[2.2.2] снаружи макроцикла [30], поэтому в водно-диметилсульфоксидных смесях наблюдается схожий характер изменения ступенчатой константы устойчивости биядерного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] и констант устойчивости комплексов Ni^{2+} с прочими азотсодержащими лигандами (рис. 2).

С повышением содержания ДМСО в растворе уменьшение устойчивости моноядерного крипта-тного комплекса наблюдается не только для иона

Таблица 2. Константы устойчивости моноядерных комплексов криптана[2.2.2] с ионами двухвалентных переходных металлов в водных, смешанных и неводных растворах, $T = 298$ К (CH_3CN – ацетонитрил, EtOH – этанол, MeOH – метанол)

Среда	Вода	CH_3CN	EtOH 0.4 мол. доли	MeOH	DMCO 0.6 мол. доли	DMCO
$\text{Ni}[2.2.2]^{2+}$	4.58	4.56 [33]	5.67 [26]		3.59	< 2 [32]
$\text{Cu}[2.2.2]^{2+}$	6.68 [21]	17.8 [32]	7.14 [21]	8.59 [20]		5.1 [32]
$\text{Zn}[2.2.2]^{2+}$	2.8 [19]	> 9.5 [32]		< 4.1 [20]		
$\text{Co}[2.2.2]^{2+}$	2.8 [19]	3.2 [33]				
$\text{Cd}[2.2.2]^{2+}$	7.4 [19]	19.8 [32]		9.6 [32]		3.6 [32]
$\text{Pb}[2.2.2]^{2+}$	12.72 [18]	26.3 [32]		20.1 [32]		7.23 [31]
$\text{Hg}[2.2.2]^{2+}$	18.2 [32]	20.9 [33]				15.1 [32]

никеля(II). В диметилсульфоксидных растворах меньшее [31, 32], чем в водной среде [18, 19, 21], значение константы устойчивости моноядерных комплексов с криптаном[2.2.2] установлено для ионов меди(II), кадмия(II), свинца(II) (табл. 2). При этом в таких растворителях, как ацетонитрил [32, 33], метанол [20, 32], водно-этанольные смеси [21, 26], в преобладающем большинстве случаев наблюдается рост устойчивости моноядерных криптаных комплексов с ионами переходных металлов (табл. 2).

Причины различного влияния состава растворителя на устойчивость моноядерных криптаных комплексов вытекают из анализа вкладов пересольватации участников координационного равновесия в изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования:

$$\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r}} = \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}([\text{MeL}]^{2+n}) - \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{L}^{n-}) - \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}(\text{Me}^{2+}), \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}_{\text{r1}} = -2.303 RT(\lg K^{\circ}_{\text{mix}} - \lg K^{\circ}_{1\text{w}}), \quad (2)$$

где $\lg K^{\circ}_{\text{mix}}$, $\lg K^{\circ}_{1\text{w}}$ – константы устойчивости комплексной частицы в водно-органическом растворителе и в воде соответственно, L – лиганд, Me – металл, n – заряд лиганда.

При комплексообразовании ионов переходных металлов с алифатическими N- и N-O-донорными лигандами повышение устойчивости их комплексов в водно-органических растворителях определяется в основном ослаблением сольватации лиганда [27, 28]. При образовании комплекса с криптаном ион металла, попадая внутрь макроцикла, экранируется трехмерной полостью от растворителя. Исходя из этого, полагают [32–35], что при образовании моноядерных криптаных комплексов с металлами в смешанных и неводных растворителях изменение ΔG° реакции

образования комплексов должно определяться в основном изменением энергии Гиббса переноса иона металла из воды в водно-органический (органический) растворитель. Перенос ионов двухвалентных переходных металлов из воды в метанол, ацетонитрил, водно-этанольный растворитель характеризуется положительным значением величины $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}$ [36], при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям и ДМСО энергия Гиббса переноса ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} [36], Co^{2+} [37] имеет отрицательное значение, что соотносится с характером изменения констант устойчивости комплексов $\text{Me}[2.2.2]^{2+}$ в указанных средах (табл. 2).

Сведений об изменении энергии Гиббса переноса иона Ni^{2+} из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель в литературе нами не найдено. Однако, используя данные о растворимости хлорида никеля(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях с различным содержанием ДМСО, приведенные в работе [38], можно рассчитать величины ΔG переноса NiCl_2 на основе уравнения:

$$\Delta_{\text{tr}}G = -2.303 RT \lg C_{\text{mix}}/C_{\text{w}}, \quad (3)$$

где C_{mix} , C_{w} – растворимость NiCl_2 (моль/л) в водно-диметилсульфоксидном растворителе и в воде соответственно.

Растворимость хлорида никеля(II) в смесях вода-ДМСО при температуре 298 К приведена в работе [38] в единицах измерения “моль/100 моль растворителя” и пересчитана нами в единицы измерения “моль/л растворителя” с учетом плотности водно-диметилсульфоксидных смесей [39]. В молярную концентрацию сделать пересчет данных [38] не представляется возможным, поэтому в уравнении (3) допускали погрешность, используя величины C_{mix} , C_{w} в единицах измерения “моль/л растворителя”. Полагаем, при делении ($C_{\text{mix}}/C_{\text{w}}$) эта погрешность в значительной мере нивелируется.

Таблица 3. Изменение энергии Гиббса переноса иона Ni^{2+} из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель, $T = 298 \text{ K}$

$X_{\text{ДМСО}}$, мол. доли	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, кДж/моль	-9.1	-15.8	-26.2	-35.5	-42.6	-46.8	-53.0	-57.9	-64.8	-72.1

На основе полученных значений $\Delta_{\text{tr}}G(\text{NiCl}_2)$ и значений ΔG° переноса хлорид-иона из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель [40] посредством деления на ионные составляющие рассчитали энергию Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в смеси воды с ДМСО (табл. 3):

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+}) = \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{NiCl}_2) - 2\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cl}^-). \quad (4)$$

Поскольку в уравнении (4) величины $\Delta_{\text{tr}}G(\text{NiCl}_2)$ использовали как стандартные значения, данные табл. 3 рассматриваем в качестве оценочных значений параметров переноса иона никеля(II) из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель. Сравнение с литературными данными показывает, что значения $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ иона никеля(II) из воды в растворитель вода-диметилсульфоксид сопоставимы с ΔG° переноса в данный растворитель ионов других двухвалентных d -металлов [36, 37].

Как показывает рис. 3а, усиление сольватации иона никеля(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях, способствует снижению устойчивости его моноядерного комплекса с криптаном[2.2.2].

При анализе вкладов пересольватации реагентов в изменение энергии Гиббса реакций комплексообразования ионов металлов с трехмерными макроциклами в смешанных и неводных растворителях имеется возможность использования “криптанного допущения”, основанного на предположении о равенстве термодинамических характеристик пересольватации криптанда и его комплекса с металлом [33–35]. Предположение находило подтверждение для процессов комплексообразования криптанов с большинством одновалентных ионов [33–35], однако при формировании комплексов с двухвалентными катионами применимость “криптанного допущения” вызывает затруднения [33]. Значительное отклонение от “криптанного допущения” отчасти объясняется тем, что, в отличие от одновалентных ионов, включение двухвалентного катиона внутрь полости криптанда требует больших структурных изменений макроцикла [30, 33]. К тому же, несмотря на локализацию катиона металла в макроциклической полости при комплексообразовании, сохраняется его частичная доступность для сольватации [30, 33, 34, 41]. С учетом этого следует принимать во внимание различное влияние природы растворителей на процессы пересольватации нейтральных лигандов и заряженных частиц. Перенос

незаряженных лигандов из воды в спиртовые и водно-спиртовые растворители (алифатических аминов [42, 43], криптанда[2.2.2] [33, 44]) характеризуется положительным значением изменения энергии Гиббса, как и перенос катионов переходных металлов [36, 45] и катионных комплексов [46–48]. Поэтому в водно-этанольных растворах различие в значениях изменения энергии Гиббса переноса свободного криптанда[2.2.2] и его комплекса с ионом металла (Ni^{2+} , Cu^{2+} [21, 26]) незначительно. Полярные апротонные растворители, такие как диметилсульфоксид, диметилформамид, плохо сольватируют нейтральные частицы [43, 49], но сильно взаимодействуют с катионами [36, 37, 50, 51], поэтому в водно-диметилсульфоксидных растворах разница ($\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([2.2.2])$) существенно отлична от нуля (рис. 3а). Перенос свободного криптанда[2.2.2] из воды в диметилсульфоксид характеризуется $\Delta_{\text{tr}}G^\circ = 6.44$ кДж/моль [33], позволяя полагать, что $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси является положительной величиной, не превышающей указанное выше значение. Соответственно, энергия Гиббса переноса комплексной иона $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси вносит основной вклад в отрицательное значение величины ($\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([2.2.2])$), свидетельствуя об усилении сольватации моноядерного криптата никеля(II). При образовании протонированного криптата никеля(II) наблюдается еще большее различие в значениях энергий Гиббса переноса комплексной частицы $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ и свободного криптанда[2.2.2] (рис. 3б). При образовании $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$ разница ($(\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}) - (\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}))$) в водно-диметилсульфоксидном растворителе более отрицательна, чем величина $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, что способствует росту устойчивости биядерного криптата никеля[2.2.2] (рис. 3в).

Таким образом в настоящей работе установлено, что в водно-диметилсульфоксидных растворах увеличение концентрации органического растворителя приводит к снижению устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптаном[2.2.2]. Рассчитанное с использованием литературных данных значение энергии Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси свидетельствует о усилении сольватации катиона металла в данном растворителе, что является определяющим фактором уменьшения

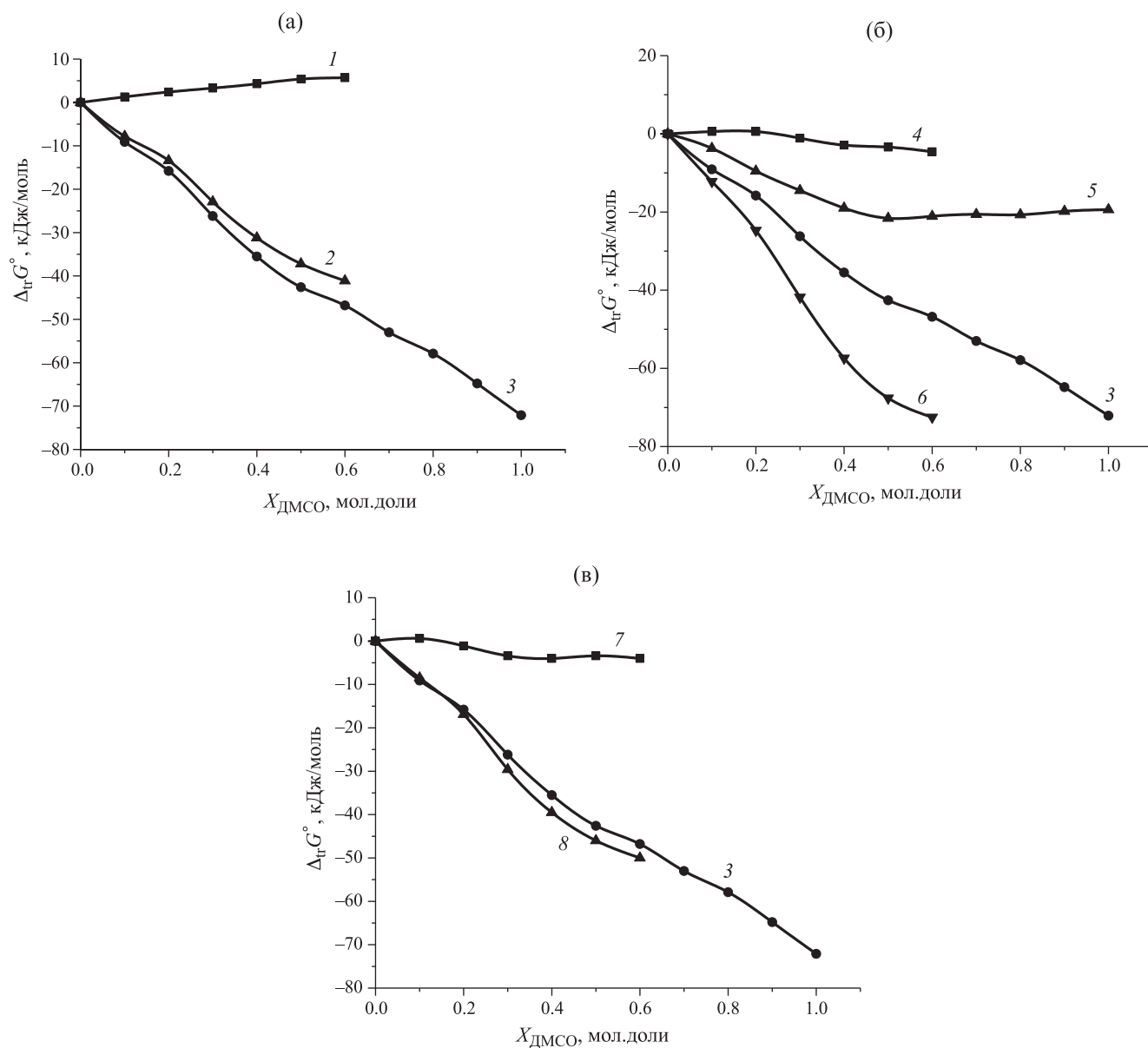


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакций образования моноядерного (а), протонированного (б) и биядерного (в) комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] и изменение энергии Гиббса переноса реагентов из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси: 1 – $\Delta_{tr}G^\circ_{r1}$, 2 – $(\Delta_{tr}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ([2.2.2]))$, 3 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, 4 – $\Delta_{tr}G^\circ_{r2}$, $(\Delta_{tr}G^\circ([\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}) - \Delta_{tr}G^\circ([2.2.2]))$, 5 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}^+)$, 6 – $(\Delta_{tr}G^\circ([\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}) - \Delta_{tr}G^\circ([2.2.2]))$, 7 – $\Delta_{tr}G^\circ_{r3}$, 8 – $(\Delta_{tr}G^\circ([\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}) - \Delta_{tr}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}))$.

константы устойчивости $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$. Рост устойчивости протонированного и биядерного криптантовых комплексов никеля(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах зависит от пересольватации всех участников равновесных процессов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526/>

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным

оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huh D.N., Ciccone S.R., Bekoe S., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 37. P. 16141. <https://doi.org/10.1002/anie.202006393>
2. Jenkins T.F., Woen D.H., Mohanam L.N., et al. // *Organometallics*. 2018. V. 37. № 2. P. 3863. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00557>

3. *Jokel J., Nyben F., Siegmund D., Apfel U.-P.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 14602.
DOI: 10.1039/d1dt02075g
4. *Dalessandro E.V., Pliego J.J.R.* // Mol. Syst. Des. Eng. 2020. V. 5. № 9. P. 1513.
DOI: 10.1039/d0me00112k
5. *Verma A., Tomar K., Bharadwaj P.K.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 1003.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03015
6. *Tyszka-Gumkowska A., Jurczak J.* // J. Org. Chem. 2020. V. 85. № 2. P. 1308.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b02985>
7. *Kirschner S., Peters M., Yuan K., et al.* // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 2661.
DOI: 10.1039/d2sc00303a
8. *Leone L., Guarnieri L., Martinelli J., et al.* // Chem. A Europ. J. 2021. V. 27. № 46. P. 11811.
<https://doi.org/10.1002/chem.202101701>
9. *McDonagh A.W., McNeil B.L., Patrick B.O., Ramogida C.F.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 13. P. 10030.
doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c01274
10. *Bailey M.D., Jin G.-X., Carniato F., et al.* // Chem. A Europ. J. 2021. V. 27. № 9. P. 3114.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004450>
11. *Tapia L., Alfonso I., Sola J.* // Org. Biomolec. Chem. 2021. V. 19. № 44. P. 9527.
<https://doi.org/10.1039/d1ob01737c>
12. *Bento M.A., Realista S., Viana A.S., et al.* // Sustainability. 2021. V. 13. P. 4158.
<https://doi.org/10.3390/su13084158>
13. *Li A., Zhai H., Li J., He Q.* // Chem. Lett. 2020. V. 49. P. 1125. doi:10.1246/cl.200409
14. *Salman A.D., Juzsakova T., Jalhoom M.G., et al.* // Materials. 2020. V. 13. P. 5727.
doi:10.3390/ma13245727
15. *Thang P.C., Jungfer M.R., Abram U.* // New J. Chem. 2020. V. 44. № 9. P. 3672.
DOI: 10.1039/c9nj06420f
16. *Poe T.N., Beltran-Leiva M.J., Celis-Barros C., et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 11. P. 7815.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00300>
17. *Zabrodina G.S., Katkova M.A., Rumyantsev R.V., et al.* // Macroheterocycles. 2022. T. 15. № 2. С. 109.
DOI: 10.6060/mhc224316z
18. *Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M. J.* // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. № 8. P. 2633.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19770600815>
19. *Buschman H.-J., Cleve E., Schollmeyer E.* // J. Coord. Chem. 1997. V. 42. P. 127.
<https://doi.org/10.1080/00958979708045285>
20. *Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M. J.* // Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. № 5. P. 1531.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19790620518>
21. *Исаева В.А., Кипятков К.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 758.
DOI: 10.31857/S0044453721050162
(*Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 5. P. 968.
doi: 10.1134/S0036024421050162)
22. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
23. *Bosch E., Fonrodona G., Rafols C., Roses M.* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 349. № 1–3. P. 367.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00191-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00191-8)
24. *Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 687.
DOI: 10.31857/S0044453722050132
(*Isaeva V.A., Gamov G.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 1004.
DOI: 10.1134/S0036024422050132)
25. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
26. *Исаева В.А., Погодина Е.И., Католикова А.С., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 4. С. 505.
DOI: 10.31857/S0044453723040155
(*Isaeva V.A., Pogodina E.I., Katolikova A.S., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 4. P. 651.
DOI: 10.1134/S0036024423040143)
27. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
28. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Граждан К.В., Кипятков К.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027.
doi: 10.31857/S0044453721060169
(*Isaeva V.A., Sharnin V.A., Grazhdan K.V., Kipyatkov K.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 7. P. 1350.
doi: 10.1134/S0036024421060169)
29. *Gamov G., Dushina S., Sharnin V., Zavalishin V.* // Cent. Eur. J. Chem. 2013. V. 11. № 12. P. 1959.
DOI: 10.2478/s11532-013-0325-1
30. *Исаева В.А., Гамов Г.А., Католикова А.С., Погодина Е.И.* // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 1. С. 126.
DOI: 10.31857/S0044460X23010146
(*Isaeva V.A., Gamov G.A., Katolikova A.S., Pogodina E.I.* // Russ. J. Gener. Chem. 2023. V. 93. № 1. P. 56.
DOI: 10.1134/S1070363223010085)
31. *Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M. J.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 21. P. 5641.
<https://doi.org/10.1021/ja00385a014>
32. *Bessiere J., Lejaille M.F.* // Anal. Lett. 1979. V. 12. № 7. P. 753.
DOI: 10.1080/00032717908059756

33. *Marcus Y.* // *Rev. Anal. Chem.* 2004. V. 23. № 4. P. 269.
<https://doi.org/10.1515/REVAC.2004.23.4.269>
34. *Chantoni M.K., Kolthoff I.M.* // *J. Solut. Shem.* 1985. V. 14. № 1. P. 1.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00646725>
35. *Cox B.G., Garsia-Rosas J., Schneider H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 6. P. 1384.
<https://doi.org/10.1021/ja00396a016>
36. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.1021/cr980144k>
37. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 5. С. 629.
DOI: 10.31857/S0044457X22050087
(*Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V., Sharnin V.A.* // *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 699.
DOI: 10.1134/S0036023622050084)
38. *Горбунов А.О., Цырульников Н.А., Тихомирова А.А., и др.* // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 4. С. 581.
(*Gorbunov A.O., Tsyru'nikov N.A., Tikhomirova A.A., et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. № 4. P. 771.
DOI: 10.1134/S1070363216040022)
39. *Рошковский Г.В., Овчинникова Р.А.* // *Журн. прикл. химии.* 1982. Т. 55. № 8. С. 1858.
40. *Marcus Y.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 9. P. 3880.
<https://doi.org/10.1021/cr068045r>
41. *Стенина Е.В., Свиридова Л.Н.* // *Конденсирован. среды и межфазн. границы.* 2005. Т. 7. № 2. С. 161.
42. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 1. С. 97.
43. *Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., и др.* *Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя / Под. ред. В.А. Шарнина. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.*
44. *Abraham M.H., De Namor A.F.D., Schulz R.A.* // *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1.* 1980. V. 76. P. 869.
<https://doi.org/10.1039/F19807600869>
45. *Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.* // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 9. С. 1058.
46. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // *Координац. химия.* 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
47. *Holba V.* // *Chem. Papers.* 1999. V. 53. № 4. P. 227.
48. *El-Subruiti G.M.* // *J. Sol. Chem.* 2002. V. 31. № 5. P. 415.
<https://doi.org/10.1023/A:1015863416229>
49. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. № 9. С. 2568.
50. *Cox B.G.* Oxford University Press, 2013. 160 p.
<https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199670512.001.0001>
51. *Wells C.F.* // *J. Chem. Farad. Trans. 1.* 1981. V. 77. P. 1515.
<https://doi.org/10.1039/F19817701515>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ

© 2024 г. М.Л. Стрекалов

Институт химической кинетики и горения, Сибирское отделение РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: strekalov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 26. 10. 2023 г.

После доработки 26. 10. 2023 г.

Принята к публикации 20. 01. 2024 г.

Дано аналитическое представление термодинамических функций нелинейных трехатомных молекул в замкнутой форме. Выведены аналитические формулы колебательных и вращательных статистических сумм. Приближения связанных нелинейных осцилляторов и асимметричного волчка используются для расчета этих статистических сумм. Верхние границы колебательных квантовых чисел и поведение термодинамических функций в зависимости от температуры даются на графиках и подробно обсуждаются для воды как тестовой системы. Надежность аналитического метода проверена сравнением с экспериментальными данными и с методом прямого суммирования, в котором используются теоретические значения энергетических уровней. Аналитический подход гораздо более эффективен, чем метод явного суммирования по состояниям.

Ключевые слова: статистическая сумма; термодинамические функции; теплоемкость; трехатомные молекулы

DOI: 10.31857/S0044453724080034, **EDN:** PKYKFK

ВВЕДЕНИЕ

Чтобы рассчитать термодинамические свойства газов, необходимо знать их статистические суммы. Огромное количество литературы существует на эту тему. В настоящее время аналитические представления термодинамических функций стали представлять большой интерес при работе с двухатомными [1–10] и трехатомными [11–13] молекулами. При наличии информации об энергетических уровнях данной молекулы аналитические выражения статистической суммы можно использовать для расчета термодинамических функций в широком диапазоне температур также в аналитическом виде. Вращательно-колебательные уровни энергии двухатомных молекул могут быть получены путем решения уравнения Шредингера с использованием моделей внутримолекулярной потенциальной энергии [1–14]. Точные расчеты колебательно-вращательных уровней энергии становятся все более доступными в связи с увеличением вычислительных мощностей. В условиях значительного увеличения вычислительных ресурсов было предпринято много усилий по использованию методов из первых принципов для расчета энергетических уровней трехатомных молекул с высокой степенью точности [15,16]. Несмотря на это, расчеты, связанные с большими многоатомными молекулами,

сложны, а полное описание колебательно-вращательного движения для большинства таких молекул пока недостижимо.

Традиционный подход к прогнозированию термодинамических свойств газов включает большое количество эмпирических формул со многими коэффициентами и другими молекулярными константами. Например, экспериментальные величины теплоемкости, энтальпии, энергии Гиббса и энтропии представляются соотношениями с шестнадцатью численными коэффициентами в ограниченной температурной области [17]. Для осуществления процедуры, развитой здесь, необходимо знание только шести спектроскопических констант, поскольку гармонические частоты и вращательные постоянные трехатомных молекул общеизвестны. Когда информация об энергетических уровнях (или спектроскопических константах) доступна либо из уравнения Шредингера, либо из спектроскопических данных, настройка статистической суммы позволяет рассчитать термодинамические свойства при любой желаемой температуре. Здесь будем рассматривать температуры, при которых можно ограничиться основным электронным состоянием. Внутренняя статистическая сумма Q приобретает вид $Q_e Q_{ir} Q_{vr}$, где Q_e , Q_{ir} и Q_{vr} – электронная, поступательная и колебательно-вращательная статистические суммы. Поступательная

статистическая сумма рассчитывается с использованием формулы для идеального газа и $Q_e = g_e g_n$, где g_e, g_n – коэффициенты электронного и ядерного вырождения. В литературе доступны различные методы расчета колебательно-вращательной статистической суммы. Приближенные методы, основанные на развязке колебательных и вращательных движений, являются распространенной практикой [18,19]. Основная идея развязки заключается в фиксации вращательных постоянных таким образом, чтобы энергия вращения не зависела от колебательного состояния молекулы. Тогда Q_{vr} есть произведение колебательной Q_{vib} и вращательной Q_{rot} статистических сумм. Это еще одно из ограничений сверху по температуре, при которой средние колебательные квантовые числа значительно возрастают от их величин в среднем колебательном состоянии [10].

Однако, насколько нам известно, вопросы о том, какими должны быть эффективные аналитические представления термодинамических величин, таких как энтропия, энтальпия, свободная энергия Гиббса и теплоемкость, еще предстоит решить, исходя из первых принципов. Знание термодинамических свойств веществ необходимо для понимания многих физических явлений и для инженерного проектирования промышленных процессов. Обеспечение термодинамических величин трехатомных газов не теряет актуальности в физической химии, особенно, если эти представления эффективные и аналитические. Здесь мы предлагаем аналитический метод расчета четырех термодинамических функций для нелинейных трехатомных молекул и проверяем его надежность путем сравнения с экспериментальными данными и с теоретическими расчетами, использующими метод прямого суммирования.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

Колебательную статистическую сумму трехатомных молекул запишем в обычном виде

$$Q_{vib} = \sum_{v=0}^N g_d(v) \exp\left(-hc \frac{E_{vib}(v) - E_{vib}(0)}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где сокращенные обозначения таковы: $v = (v_1, v_2, v_3)$, $N = (N_1, N_2, N_3)$ и $g_d(v) = 1$, поскольку все три колебания невырожденные для нелинейной молекулы. Для расчета колебательной энергии обычно применяется разложение в ряд внутримолекулярного потенциала по смещениям колебательных координат [20]. В частности, простое выражение для $E_{vib}(v)$ (в см^{-1}) можно получить с помощью теории возмущений второго порядка, учитывающей члены четвертого порядка по этим координатам (без энергии нулевых колебаний):

$$hc \frac{\Delta E_{vib}(v)}{k_B T} = \sum_{i=1}^3 (q_i v_i - p_i v_i^2) + r(v), \quad (2)$$

где зависящие от температуры параметры q_i и p_i определяются через спектроскопические константы молекул [20]:

$$q_i = \frac{hc}{k_B T} \left(\omega_i + x_{ii} + \sum_{j \neq i} \frac{x_{ij}}{2} \right), \quad (3)$$

$$p_i = -\frac{hc x_{ii}}{k_B T}, \quad (4)$$

и $r(v)$ – вклад в колебательную энергию недиагональных членов

$$r(v) = \frac{hc}{k_B T} (x_{12} v_1 v_2 + x_{13} v_1 v_3 + x_{23} v_2 v_3). \quad (5)$$

Для нелинейных трехатомных молекул параметр p_i всегда положителен. Случай $r(v) = 0$ соответствует модели осцилляторов Морзе [7,8].

Трудности, возникающие при прямом суммировании, связаны со знанием спектроскопических констант и определением соответствующих критериев отсечки. Были предложены различные стратегии [10,21–23]. Суммирование должно включать все колебательные уровни вплоть до предела диссоциации. Будем рассматривать все значения (v_1, v_2, v_3) , для которых выполняется следующий критерий отсечения:

$$\begin{aligned} \Delta E_{vib}(v_1, 0, 0) &= D, \quad \Delta E_{vib}(0, v_2, 0) = D, \\ \Delta E_{vib}(0, 0, v_3) &= D, \end{aligned} \quad (6)$$

где D – энергия диссоциации для молекулы, у которой вращательный угловой момент равен нулю ($j = 0$). Это система трех уравнений, которую можно решить либо численно, либо графически. Ее решение позволяет найти граничные колебательные числа N_1, N_2 и N_3 . По-другому говоря, D есть величина $\Delta E(0, N_2, 0)$ для самого низкочастотного колебания (см. рис. 1).

Оглядываясь назад, замечаем, что ангармонические осцилляторы становятся связанной системой из-за слагаемого $r(v)$. Сначала рассмотрим систему, в которой каждое колебание можно рассматривать как изолированный осциллятор Морзе. Поскольку недиагональных членов нет, то вероятность найти i систему с энергией E_i при температуре T будет равна

$$P_i(v_i) = \frac{\exp(-q_i v_i + p_i v_i^2)}{Q_{vib}^{(i)}}, \quad (7)$$

где нормировочная постоянная $Q_{vib}^{(i)}$ есть статистическая сумма i системы

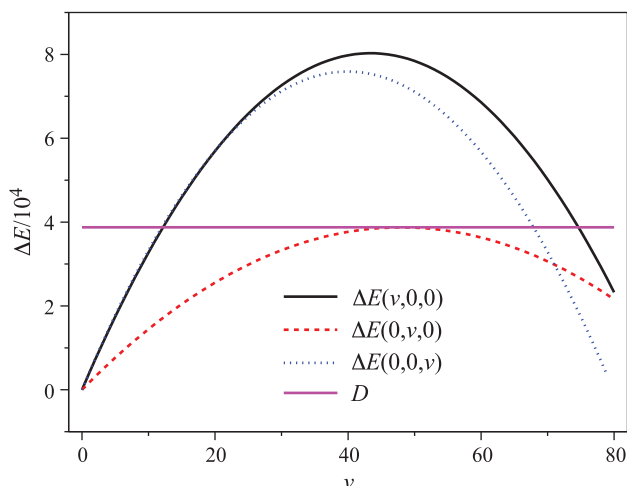


Рис. 1. Определение без вращательной энергии диссоциации D для воды. Вырожденные колебания отсутствуют. Верхние границы колебательных квантовых чисел составляют $N_1=12$, $N_2=47$, $N_3=11$; v – колебательное квантовое число, ΔE – колебательная энергия.

$$Q_{vib}^{(i)} = \sum_{v_i=0}^{N_i} \exp(-q_i v_i + p_i v_i^2). \quad (8)$$

Теперь уравнение (1) можно преобразовать таким образом, чтобы получить выражение для полной Q_{vib} , которое вместе с уравнениями (2) и (7) дает

$$Q_{vib} = Q_{vib}^{(1)} Q_{vib}^{(2)} Q_{vib}^{(3)} \delta Q, \quad (9)$$

где

$$\delta Q = \sum_{v=0}^N P_1(v_1) P_2(v_2) P_3(v_3) e^{-r(v)}. \quad (10)$$

Используя кумулянтное разложение, уравнение (10) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \delta Q_{vib} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \langle r(v)^n \rangle = \\ &= \exp \left[-\langle r(v) \rangle + \frac{1}{2} (\langle r(v)^2 \rangle - \langle r(v) \rangle^2) - \dots \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где средние $\langle r(v)^n \rangle$ равны

$$\begin{aligned} \langle r(v) \rangle &= \frac{hc}{k_B T} (x_{12} \langle v_1 \rangle \langle v_2 \rangle + x_{13} \langle v_1 \rangle \langle v_3 \rangle + \\ &+ x_{23} \langle v_2 \rangle \langle v_3 \rangle), \end{aligned} \quad (12)$$

и т.д. Приближение независимых осцилляторов из (7) примечательно тем, что статистическая сумма

Q_{vib} выражается через средние колебательные квантовые числа $\langle v_i^n \rangle$ ($n = 1, 2, \dots$), взятые для каждого колебания отдельно. Расчеты показывают, что второе слагаемое в экспоненте получается значительно меньше первого и можно ограничиться первым членом кумулянтного разложения.

Однако есть несколько причин, по которым целесообразно пересмотреть имеющиеся формулы для статистической суммы. Даже когда суммирование возможно при высоких температурах, аналитические выражения обычно оказываются быстрее и удобнее, если частоты колебаний меньше тепловой энергии, а параметр вращения исчезающе мал. Уместно отметить, что аналитические выражения позволяют исследовать различные предельные случаи, не поддающиеся анализу на основе определения статистической суммы как конечной суммы. Далее будут выведены точные аналитические выражения для колебательных статистических сумм и средних колебательных квантовых чисел.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ДЛЯ ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ

Теперь рассмотрим статистическую сумму, подходящую для невырожденного колебания, описываемого моделью осциллятора Морзе

$$Q_{vib}^{(i)}(q, p) = \sum_{v=0}^N \exp(-qv + pv^2), \quad (13)$$

где номер колебательной моды опускаем для краткости. Основная идея вывода заключается в использовании полиномов Эрмита двух переменных

$$H_n(q, p) = n! \sum_{j=0}^{[n/2]} \frac{q^{n-2j} p^j}{j!(n-2j)!} \quad (14)$$

как набора коэффициентов производящей функции [24]

$$\exp(-qv + pv^2) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(q, p) \frac{(-v)^n}{n!}. \quad (15)$$

При $p > 0$ эти полиномы можно записать через преобразование Гаусса–Вейерштрасса [24]

$$H_n(q, p) = \frac{1}{2\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} q'^n \exp\left(-\frac{(q-q')^2}{4p}\right) dq'. \quad (16)$$

Затем уравнение (13) можно переписать более детально

$$Q_{vib}^{(i)}(q, p) = \sum_{v=0}^N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-v)^n}{n! 2\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} q'^n \exp\left(-\frac{(q-q')^2}{4p}\right) dq'. \quad (17)$$

Суммирование по n дает функцию $e^{-vq'}$ и конечную сумму по v вычислим с помощью формулы геометрической прогрессии, получая выражение для обрезанного гармонического осциллятора

$$Q(q) = \frac{1 - e^{-(N+1)q}}{1 - e^{-q}}. \quad (18)$$

Таким способом удается вывести аналитическое выражение статистической суммы осциллятора Морзе в виде интеграла

$$Q_{vib}^{(i)}(q, p) = \frac{1}{2\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(q - q')^2}{4p}\right) Q(q') dq'. \quad (19)$$

Полученная формула справедлива при всех значениях q - и p -параметров. В случае исчезающе малой ангармоничности колебаний ($p \rightarrow 0$) под интегралом появляется дельта-функция $\delta(q' - q)$ и результирующее выражение сводится к статистической сумме обрезанного гармонического осциллятора. Предел $N = \infty$ соответствует гармоническому осциллятору.

Аналогичным образом можно вывести аналитические выражения для средних колебательных квантовых чисел, записав ответ в виде интеграла

$$\langle v^n \rangle = \frac{1}{2Q_{vib}^{(i)}\sqrt{\pi p}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(q - q')^2}{4p}\right) \times \left[(-1)^n \frac{d^n Q}{dq'^n} \right] dq'. \quad (20)$$

Заметим, что производные $Q^{(n)}(q)$ можно вычислить в общем виде. Простые выкладки приводят к результату

$$(-1)^n \frac{d^n Q}{dq^n} = \sum_{k=1}^N k^n e^{-kq}. \quad (21)$$

Полученные аналитические выражения для средних колебательных квантовых чисел позволяют записать представляющие интерес термодинамические функции также в аналитическом виде, поскольку необходимые производные статистической суммы по температуре вычисляются следующим образом:

$$\frac{T}{Q_{vib}^{(i)}} \frac{dQ_{vib}^{(i)}}{dT} = q \langle v \rangle - p \langle v^2 \rangle, \quad (22)$$

$$\frac{T^2}{Q_{vib}^{(i)}} \frac{d^2 Q_{vib}^{(i)}}{dT^2} = (q^2 + 2p) \langle v^2 \rangle - 2q \langle v \rangle - 2qp \langle v^3 \rangle + p^2 \langle v^4 \rangle. \quad (23)$$

В частности, вклад i колебания в теплоемкость дается выражением

$$\frac{C_{vib}^{(i)}}{R} = q_i^2 \left(\langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2 \right) - 2q_i p_i \left(\langle v_i^3 \rangle - \langle v_i^2 \rangle \langle v_i \rangle \right) + p_i^2 \left(\langle v_i^4 \rangle - \langle v_i^2 \rangle^2 \right), \quad (24)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

Нелинейные трехатомные молекулы вращаются как асимметричные волчки. Асимметричный волчок имеет различные вращательные постоянные A , B и C . Его энергетические уровни уже нельзя представить в замкнутом виде и, следовательно, невозможно получить точное аналитическое выражение для статистической суммы. Для асимметричного волчка Уотсон [25] вывел асимптотическую формулу вращательной статистической суммы:

$$Q_{rot}(T) = \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3} \times \quad (25)$$

$$\times e^{f_1(T)} (1 + f_2(T) + f_3(T) + \dots),$$

$$f_1(T) = \frac{hc}{12k_B T} \left(2 \sum A - \sum \frac{AB}{C} \right), \quad (26)$$

$$f_2(T) = \frac{1}{90} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^2 \sum \frac{AB(C - A)(C - B)}{C^2}, \quad (27)$$

$$f_3(T) = \frac{1}{2835} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^3 \sum \frac{(C - A)(C - B)}{C^3} \times \left[(A - B)^2 C^2 + 4(A + B)ABC - 8A^2 B^2 \right], \quad (28)$$

где каждая сумма пробегает три циклических перестановки (ABC) , (BCA) , (CAB) . Заметим, что эту статистическую сумму следует разделить на число симметрии σ , равное числу одинаковых конфигураций, возникающих при вращении молекулы.

Термодинамические функции получаются дифференцированием статистической суммы по температуре. Необходимые для этой цели первую и вторую производные находим сразу

$$\frac{T}{Q_{rot}} \frac{dQ_{rot}}{dT} = \frac{3}{2} - f_1(T) - \frac{2f_2(T) + 3f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)}, \quad (29)$$

$$\frac{T^2}{Q_{rot}} \frac{d^2 Q_{rot}}{dT^2} = \frac{3}{4} + f_1(T)^2 - f_1(T) + \frac{2f_1(T)(2f_2(T) + 3f_3(T)) + 3f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)}. \quad (30)$$

Уравнения (29) и (30) позволяют записать для вклада вращений в теплоемкость следующее выражение

$$\frac{C_{rot}}{R} = \frac{3}{2} + \frac{2f_2(T) + 6f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)} - \left(\frac{2f_2(T) + 3f_3(T)}{1 + f_2(T) + f_3(T)} \right)^2. \quad (31)$$

В приближении идеального газа теплоемкость при постоянном давлении C_p равна $R + C_{rot}$. Первые слагаемые в уравнениях (29)–(31) представляют собой предел классической статистики для соответствующих выражений.

МЕТОД РАСЧЕТА

Используя развитый формализм для различных статистических сумм, запишем теперь развернутое выражение полной статистической суммы:

$$Q = \frac{1}{\sigma} Q_{tr} Q_{vib}^{(1)} Q_{vib}^{(2)} Q_{vib}^{(3)} e^{-r(\langle v \rangle)} Q_{rot}, \quad (32)$$

где $Q_e = 1$ (в 1Σ состоянии) и Q_{tr} – статистическая сумма поступательного движения

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p}, \quad (33)$$

M – масса молекулы, p – давление. Имея в наличии статистическую сумму, будем рассчитывать термодинамические функции газов, используя для этой цели известные термодинамические соотношения.

Молярная энтальпия:

$$H = \frac{RT^2}{Q} \frac{dQ}{dT}. \quad (34)$$

Для удобства применения этой формулы распишем относительную производную по температуре более подробно

$$\frac{T}{Q} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \frac{5}{2} + \frac{T}{Q_{rot}} \frac{dQ_{rot}}{dT} + \sum_{i=1}^3 \frac{T}{Q_{vib}^{(i)}} \frac{dQ_{vib}^{(i)}}{dT} - \frac{hcT}{k_B} \frac{d}{dT} \left(\frac{r(\langle v \rangle)}{T} \right), \quad (35)$$

где необходимые величины даются соотношениями (12), (22) и (29). Для того чтобы результаты, полученные здесь, можно было сравнить с литературными данными, необходимо масштабированное значение молярной энтальпии. Масштабированная величина записывается как $H(T) - H(298.15)$ [26], где $H(298.15)$ обозначает молярную энтальпию, рассчитанную при 298.15 K и давлении 0.1 МПа.

Молярная энтропия

$$S = R \ln Q + \frac{RT}{Q} \left(\frac{dQ}{dT} \right). \quad (36)$$

Свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS. \quad (37)$$

Для связи с наблюдаемыми данными масштабированная свободная энергия Гиббса определяется как $-(G - H(298.15))/T$ [26].

Молярная теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \frac{2RT}{Q} \frac{dQ}{dT} - R \left(\frac{T}{Q} \frac{dQ}{dT} \right)^2 + \frac{RT^2}{Q} \frac{d^2 Q}{dT^2} \quad (38)$$

или

$$C_p = \frac{5}{2} R + C_{rot} + \sum_{i=1}^3 C_{vib}^{(i)} - \frac{hcRT}{k_B} \frac{d^2}{dT^2} r(\langle v \rangle), \quad (39)$$

где входящие в (39) величины даются соотношениями (12), (24) и (31).

Развитый аналитический метод расчета термодинамических свойств как функции температуры и давления в качестве независимых переменных требует для своей реализации только шести спектроскопических констант, которые можно взять из экспериментальных данных или теоретических расчетов силового поля молекул. Три частоты колебаний и три вращательные постоянные можно взять из справочников или из этих расчетов. Метод не имеет подгоночных коэффициентов, которые находятся путем подгонки больших объемов экспериментальных калориметрических данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера нелинейной трехатомной молекулы рассмотрим молекулу H_2O в ее основном электронном состоянии. Вода обычно играет роль тестовой системы, как для расчета статистических сумм, так и при расчете термодинамических свойств. Из-за относительно простых и фундаментальных характеристик воды в литературе имеется множество расчетов статистических сумм и термодинамических свойств, в которых

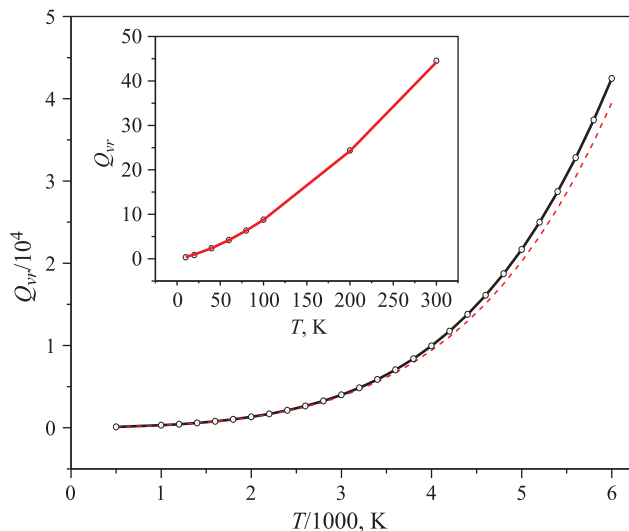


Рис. 2. Статистическая сумма Q_{vr} для воды как функция температуры в сравнении с рассчитанной Видлером и Теннисоном [29].

используются приближения различной степени сложности [15,27–29].

Проверку надежности метода начнем с главного – со статистической суммы. Колебательно-вращательная статистическая сумма, необходимая для сравнения, рассчитывалась для воды как произведение $Q_{vib}Q_{rot}$ по аналитическим формулам для невырожденных колебаний и асимметричного волчка (см. рис. 1 по поводу граничных N чисел). Необходимые спектроскопические постоянные взяты из работы [28]. Рассчитанные значения показаны на рис. 2. Для сравнения на этом рисунке приведены также результаты Видлера и Теннисона [29], полученные путем прямого суммирования с использованием экспериментальных и теоретических колебательно-вращательных уровней энергии. Принимая за основу результаты Видлера и Теннисона, мы видим, что наши значения согласуются с их значениями примерно до 4000 К. Заметная разница возникает при более высоких температурах, когда расчетные значения получаются меньше значений статистической суммы из [29]. Тщательный анализ этой ситуации показывает, что расхождение возникает только из-за способа оценки Q_{rot} , так как вклад вращений в статистическую сумму Q_{vr} становится определяющим при столь высоких температурах. Теоретический расчет уровней энергии E_{vj} становится проблематичным вблизи порога диссоциации, тогда как Q_{rot} из (25) стремится к классическому пределу при высоких температурах. В наших расчетах не учитывается раздельное суммирование по четным и нечетным значениям вращательного квантового числа, которое необходимо принимать во внимание при низких температурах. Сравнение с подходом [29], где такое суммирование

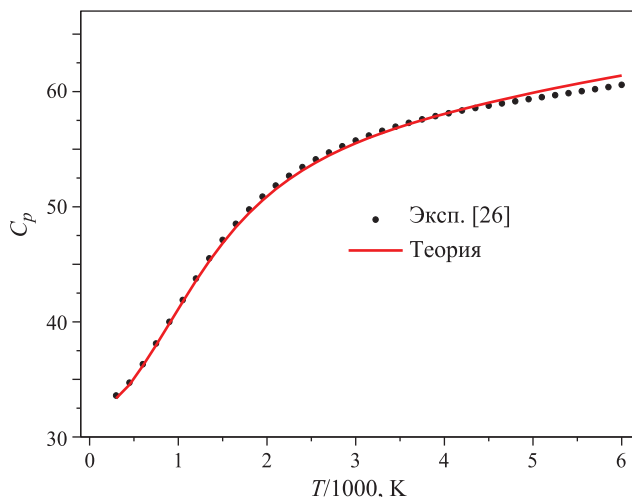


Рис. 3. Зависимость теплоемкости C_p (Дж/моль К) от температуры для воды. Прогнозируемые значения сравниваются с экспериментальными данными [26].

осуществлялось при 10–300 К, показывает незначительное влияние этого эффекта на вращательную статистическую сумму (см. вставку на рис. 2).

Среди всех термодинамических функций теплоемкость наиболее чувствительна к вводимым в расчет приближениям, главным образом, из-за ее связи со второй производной статистической суммы по температуре. Имея в наличии статистическую сумму из (32), мы рассчитали теплоемкость воды. Результаты представлены на рис. 3. Видно отличное согласие с экспериментальными данными [26]. Незначительное расхождение наблюдается вблизи 6000 К, которое не превышает 1.3%. С дальнейшим ростом температуры теплоемкость достигает максимума около 8500 К и далее убывает, стремясь к постоянному пределу. Эффект связан с конечностью колебательно-вращательного резервуара энергий. Следует отметить полезность аналитических формул для расчета теплоемкости. Для сравнения мы рассчитали несколько температурных точек на кривой зависимости $C_p(T)$ от T , используя формулы суммирования (9) и (10). По сравнению с прямым суммированием аналитические формулы экономят компьютерное время на два порядка и более.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по энтропии приведено на рис. 4. Энтропия, непрерывно возрастающая функция энергии. Во всем исследованном интервале температур расхождение с экспериментом не превышает 0.12%. Это свидетельство того, что как абсолютная величина статистической суммы, так и ее относительная производная по температуре адекватно отражают реальность в аналитическом подходе. Подтверждает этот вывод сравнение данных по

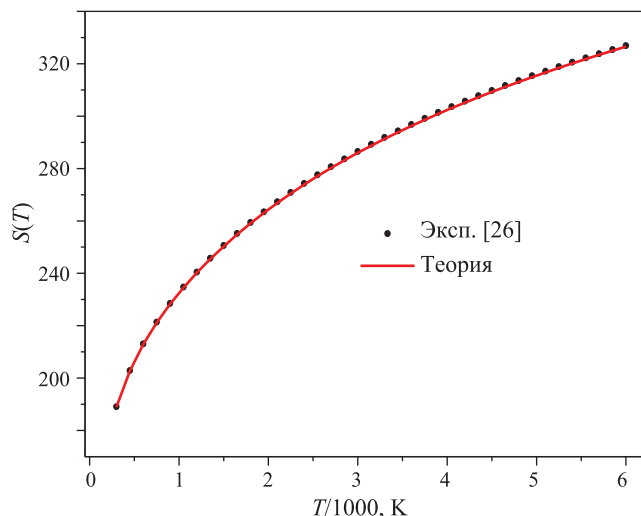


Рис. 4. Сравнение рассчитанных величин с экспериментальными данными [26] на графике молярной энтропии (Дж/(моль К)) от температуры.

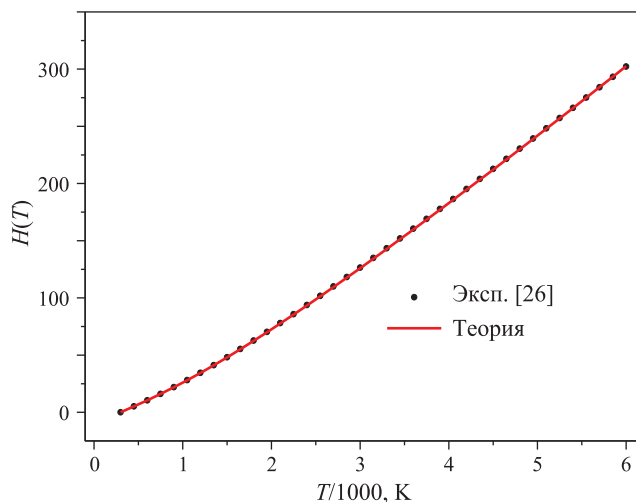


Рис. 5. Сравнение рассчитанных величин с экспериментальными данными [26] на графике молярной энthalпии $H(T) - H(298.15)$ (кДж/моль) от температуры.

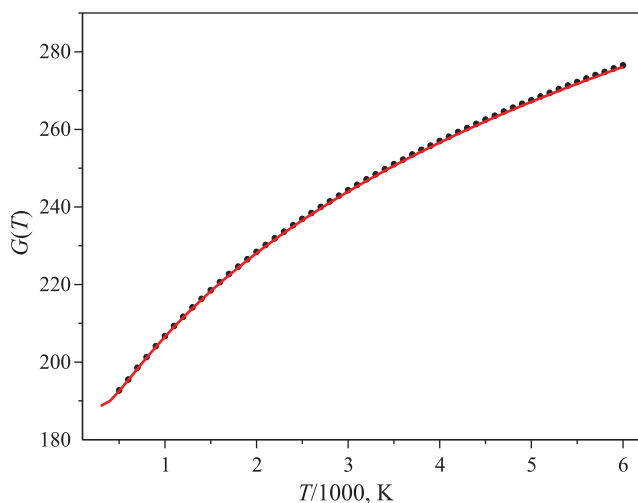


Рис. 6. Зависимость свободной энергии Гиббса $-(G(T) - H(298.15))/T$ (Дж/(моль К)) от температуры в сравнении с экспериментальными данными [26].

энтальпии, приведенное на рис. 5. Энтальпия зависит только от относительной производной Q по температуре, будучи растущей функцией температуры. Процентная разница не превышает 0.14% и в этом случае. Свободная энергия, которая линейно зависит от энтальпии и энтропии демонстрирует такой же уровень согласия с экспериментальными данными, что и отражает рис. 6.

Подведем итоги. Для нелинейных трехатомных молекул разработан строгий аналитический подход к расчету вращательно-колебательной статистической суммы в основном электронном состоянии. На примере воды убедительно показано,

что процедура факторизации в виде произведения $Q_{vib}Q_{rot}$ хорошо работает, по крайней мере до 4000 К и дает удовлетворительные результаты при еще больших температурах. Колебательная статистическая сумма рассчитывается в приближении связанных осцилляторов Морзе и дает хорошие результаты для невырожденных колебаний. Для изгибных колебаний линейных молекул это приближение не применимо и требуются дополнительные исследования. Более широкое применение метода исследуется отсутствием спектроскопических констант возбужденных электронных состояний. При наличии такой информации расчеты можно проводить в более широком диапазоне температур, практически везде, где вещество существует в виде газа без диссоциации. Понятно, что вычисление верхних границ колебательных квантовых чисел в каждом из возбужденных электронных состояний остается сложной задачей. Полезность аналитического подхода особенно очевидна при расчете теплоемкостей. Расчеты с использованием аналитических формул экономят компьютерное время на два порядка и более по сравнению с прямым методом суммирования состояний. Хотя мы рассматривали только трехатомные молекулы, полученные уроки можно распространить и на более крупные молекулы с большим числом степеней свободы, включая изгибные колебания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song X.Q., Wang C.W., Jia C.S. // Chem. Phys. Lett. 2017. V.673. P. 50.
2. Jia C.J., Zhang L.H., Wang C.W. // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 667. P. 211.

3. *Tang B., Wang Y.T., Peng X.L., Zhang L.H., Jia C.J.* // J. Mol. Structure 2020. V. 1199. P. 126958.
4. *Louis H., Ita B.I., Nzeata N.I.* //Eur. Phys. J. Plus 2019. V. 134. P. 315.
5. *Diaf A., Hachama M., Ezzine M.M.* //Mol. Phys. 2023. V. 121. P. 2198045.
6. *Onate C.A., Onyeaju M.C., Okorie U.S., Ikot A.N.* // Results in Physics 2020. V. 16. P. 102959.
7. *Стрекалов М.Л.* //Журн. физ. Химии. 2005. Т. 79. С. 571. (*Strekalov M.L.* // Rus. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. P. 483).
8. *Strekalov M.L.* //Chem. Phys. Lett. 2007. V. 439. P. 209.
9. *Strekalov M.L.* //Ibid. 2021. V. 764. P. 138262.
10. *Strekalov M.L.* // Comput. Theor. Chem. 2021. V. 1202. P. 113337.
11. *Liu G.H., Ding Q.C., Wang C.W., Jia C.S.* //J. Mol. Structure 2023.V. 1294. P. 136543.
12. *Liu G.H., Ding Q.C., Wang C.W., Jia C.S.* //Chem. Phys. Lett. 2023.V. 830. P. 140788.
13. *Wang C.W., Wang J., Liu Y.S., et al.* // J. Mol. Liquids. 2021. V. 321. P. 114912.
14. *Dong Q., Garsía Hernández H.I., Sun G.H., Toutounji M., Dong S.H.* // Proc. Roy. Soc. A 2020. V. 476. P. 20200050.
15. *Sarkar P., Poulin N., Carrington T.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 10269.
16. *Osipov V.M.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1785.
17. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
18. *Dardy P.S., Dahler J.S.* //J. Chem. Phys. 1990. V. 93.P. 3562.
19. *Prudente F.V., Riganelli A., Varandas A.J.C.* //J. Phys. Chem. A 2001.V. 105, P. 5272.
20. *Nielson H.H.* // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. P. 90.
21. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. (*Gurvich L.V., Veys I.V., Alcock C.B.* Thermodynamic Properties of Individual Substances.V. 1. 4th edn. N.Y.: Hemisphere, 1991.
22. *Qin Z., Zhao J.M., Liu L.H.* // JQSRT 2018. V. 210. P. 1.
23. *Irwin A.W.* //Astron. Astrophys. 1987. V. 182. P. 348.
24. *Wolf K.B.* Integral Transforms in Science and Engineering N.Y.: Plenum Press, 1979.
25. *Watson J.K.G.* // Mol. Phys. 1988. V. 65. P. 1377.
26. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. 2017. <http://Webbook.nist.gov/chemistry>
27. *Martin J.M.L., François J.P., Gijbels R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 7633.
28. *Harris G.J., Viti S., Mussa H., Tennyson J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7197.
29. *Vidler M., Tennyson J.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9766.

УДК:546.14

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПЕРЕНОСА ОЗОНА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

© 2024 г. А. В. Леванов^{a, *}, А. В. Лапина^b, О. Я. Исайкина^a

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^bФилиал МГУ имени М. В. Ломоносова в Баку, Баку, Азербайджан

*e-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 16.10.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

Предложен метод определения коэффициента массопереноса озона между газовой фазой и водным раствором $\text{HCl} + \text{NaCl}$. Метод основан на минимизации функционала расхождения между зависимостями удельной скорости реакции O_3 с Cl^- (aq.) от концентрации ионов водорода, определенной из эксперимента, и полученной из справочных данных. Метод позволяет также оценить значение истинной константы Генри в кислых растворах хлоридов.

Ключевые слова: озон, барботажный реактор, коэффициент массопереноса, хлорид-ион, константа Генри

DOI: 10.31857/S0044453724080044, EDN: PKQLDY

Газожидкостные реакции с участием озона очень распространены и реализуются при использовании озона для обработки жидкостей в технологических процессах и лабораторных исследованиях [1, 2]. Наряду с константами скорости взаимодействия озона с компонентами растворов, важнейшей кинетической характеристикой газожидкостных реакций является коэффициент массопереноса газообразного реагента между газовой и жидкой фазами [3–6]. Теоретические методы оценки коэффициента массопереноса развиты недостаточно, и по сути сводятся к использованию соотношений, базирующихся на эксперименте, и имеющих ограниченную область применения. Поэтому при описании кинетики газожидкостных реакций озона необходимо располагать надежными экспериментальными процедурами определения этой величины.

В литературе описано довольно много экспериментальных методов оценки коэффициента массопереноса различных газов, см. напр. [6, 7]. Для озона наиболее распространены процедуры, основанные на анализе временной зависимости его концентрации в жидкой фазе (в реакторе периодического действия) [8], или зависимости скорости сорбции O_3 от концентрации умеренно активного органического субстрата (в барботажном реакторе) [9–11]. Понятно, что эти процедуры имеют свою сферу действия, и в некоторых случаях их использование невозможно. Кроме того, необходимо

учитывать, что коэффициент массопереноса может зависеть от характеристик реактора и реакционного раствора. Поэтому данные, приведенные в литературе для конкретных экспериментальных условий, не всегда можно применять к исследованию реакций озона в иных реакторах с другими субстратами. В виду сказанного, возникает задача разработки новых методов определения коэффициента массопереноса озона, которые, в частности, хорошо работают в определенных типах реакционных растворов.

Целью настоящей работы является разработка нового метода оценки коэффициента массопереноса озона между газовой фазой и водными растворами электролита $\text{HCl} + \text{NaCl}$ в барботажном реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке, аналогичной описанной в работе [12]. Взаимодействие озона с водными растворами $\text{NaCl} + \text{HCl}$ осуществлялось в барботажном реакторе, принципиальная схема которого показана на рис. 1. В экспериментах использовали три различных реактора (см. табл. 1). Их рабочие части представляли собой стеклянные цилиндры (внутренний диаметр 2.5–3 см) с впаянным в дно фильтром из пористого стекла, через который поступал озонированный кислород. Объем реакционного раствора V_L составлял от 50

до 250 мл. При прохождении газовой смеси, высота столба жидкости в реакторе увеличивалась за счет пузырьков на 5–8% по сравнению со случаем, когда поток газа отсутствовал.

Для приготовления растворов использовали однократно дистиллированную воду, хлорид натрия «х. ч.», концентрированную хлористоводородную кислоту «х. ч.». Во всех экспериментах сумма концентраций NaCl и HCl составляла 1 М.

Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через барьерный разряд в озонаторе. Концентрация озона в озono-кислородной смеси контролировалась на входе в реактор с помощью фотометрических озонметров «Медозон 254/5», и составляла от 8.5 до 110 г/м³ в различных опытах. Скорость потока кислорода во всех экспериментах $v = 21 \text{ л/ч} = 5.83 \times 10^{-3} \text{ л/с}$ (ст. у.).

Концентрацию молекулярного хлора, $C(\text{Cl}_2)$, моль/л, в выходящих из реактора газах определяли после термического разложения остаточного озона, методами либо фотометрической иодометрии [13, 14], либо прямой спектрофотометрии Cl_2 [15]. Из этих данных рассчитывали значения скорости выделения хлора, отнесенной к объему реакционного раствора (r_{Cl_2} , моль л⁻¹с⁻¹), в стационарном режиме функционирования реактора:

$$r_{\text{Cl}_2} = \frac{v}{V_L} C(\text{Cl}_2).$$

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПЕРЕНОСА ОЗОНА В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

Объемный коэффициент массопереноса $k_L a$ (*volumetric mass transfer coefficient*) применяется для выражения скорости растворения (абсорбции) озона на основе феноменологического закона, утверждающего, что эта скорость пропорциональна разности между максимально возможной концентрацией растворенного озона, $[\text{O}_3]_{\text{max}}$, и его реальной концентрацией в растворе, $[\text{O}_3]$ [3–6]:

$$r_{\text{abc}} = k_L a ([\text{O}_3]_{\text{max}} - [\text{O}_3]). \quad (1)$$

В настоящей работе, все концентрации выражены в моль/л, скорости растворения и химических реакций – в моль л⁻¹с⁻¹; единица измерения $k_L a$ равна с⁻¹. Выражение (1) корректно, когда химические реакции озона в растворе не очень быстрые, и мы рассматриваем именно такой случай.

Максимально возможная концентрация озона в растворе представляется законом Генри,

$$[\text{O}_3]_{\text{max}} = H_{\text{O}_3} C(\text{O}_3),$$

где H_{O_3} – безразмерная константа Генри, равная отношению молярных объемных концентраций O_3

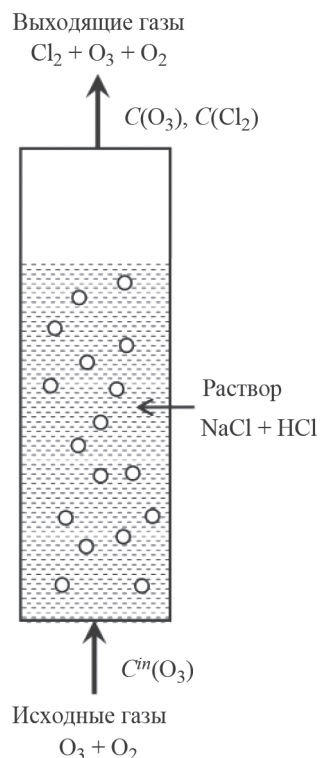


Рис. 1. Принципиальная схема барботажного реактора в экспериментах настоящей работы.

в жидкости и газовой фазе в условиях равновесия, выраженных в одних и тех же единицах, $C(\text{O}_3)$ – концентрация озона в газовой фазе, контактирующей с жидкостью. Поэтому выражение (1) скорости растворения можно записать в виде

$$r_{\text{abc}} = k_L a (H_{\text{O}_3} C(\text{O}_3) - [\text{O}_3]). \quad (2)$$

Следует отметить, что коэффициент $k_L a$ равен произведению коэффициента массопереноса в жидкой фазе, k_L (*liquid phase mass transfer coefficient*) и удельной поверхности раздела фаз $a = A/V_L$,

$$k_L a = k_L A / V_L,$$

где A – общая площадь поверхности контакта газ–жидкость, V_L – объем жидкой фазы в реакторе. Величина k_L преимущественно определяется физико-химическими и гидродинамическими параметрами реакционного раствора, в то время как значение a зависит от размера и количества пузырьков и продолжительности межфазного контакта [5]. Подразумевается, что сопротивление массопереносу локализуется в основном со стороны жидкофазной области межфазной границы, что справедливо для малорастворимых газов [16], в число которых входит озон. Коэффициент k_L

Таблица 1. Условия экспериментов в различных реакторах и оптимальные оценки параметров $k_L a$ и H_{O_3} (d – диаметр реактора, h – высота столба жидкости при отсутствии потока газа)

Реактор	d , см	V_L , мл	h , см	$T \pm 0.3$, °C	$C^{\text{in}}(\text{O}_3)$, г/м ³	H_{O_3}	$k_L a$, с ⁻¹
№ 1	~2.7	250	45	20	90–110	0.20	0.22
№ 2	~3	180	25	24	10.0	0.16	0.15
№ 3	~2.5	50	10	25	8.5–10.0	0.15	0.21

связан с коэффициентом диффузии озона в жидкости, однако формула этой связи зависит от принятой модели массопереноса в межфазной границе, подробнее см. [3, 4, 6]. Далее в настоящей работе рассматривается только коэффициент $k_L a$, для которого используется термин «коэффициент массопереноса».

Опишем кратко метод определения $k_L a$, основанный на измерении расхода озона в реакции с субстратом В в растворе, причем В обладает умеренной реакционной способностью по отношению к O_3 [9–11]. Будем считать, что расходование озона происходит только за счет взаимодействия с В, скорость которого представляется выражением

$$r_{\text{хим}} = k_2[\text{O}_3][\text{В}], \quad (3)$$

где $[\text{O}_3]$ и $[\text{В}]$ – концентрации в реакционном растворе, моль/л, k_2 – константа скорости химической реакции, л моль⁻¹с⁻¹. Скорость расходования озона, $r_{\text{расх}}$, моль л⁻¹с⁻¹, можно найти по разности концентраций в газовом потоке на входе и выходе из реактора:

$$r_{\text{расх}} = \frac{\nu}{V_L}(C^{\text{in}}(\text{O}_3) - C(\text{O}_3)), \quad (4)$$

где ν – объемная скорость потока озонированного кислорода, л/с, $C^{\text{in}}(\text{O}_3)$ и $C(\text{O}_3)$ – концентрации озона на соответственно на входе и выходе из реактора, моль/л. Удельный расход озона определим следующим образом:

$$R_{\text{O}_3} = \frac{r_{\text{расх}}}{C(\text{O}_3)} = \frac{\nu}{V_L} \frac{C^{\text{in}}(\text{O}_3) - C(\text{O}_3)}{C(\text{O}_3)}. \quad (5)$$

Барботажный реактор будем рассматривать как реактор идеального перемешивания с двумя фазами – жидкой и газовой. Тогда распределение концентраций озона внутри реактора является однородным: концентрация в растворе равна $[\text{O}_3]$, в газовых пузырьках и в газовой фазе сверху реактора – $C(\text{O}_3)$.

В стационарном режиме функционирования реактора, все три скорости (2–4) равны друг другу:

$$r_{\text{расх}} = r_{\text{абс}} = r_{\text{хим}}. \quad (6)$$

Решение системы алгебраических уравнений (6) позволяет получить выражение удельного расхода озона

$$R_{\text{O}_3} = \frac{k_L a \cdot H_{\text{O}_3} \cdot k_2 \cdot [\text{В}]}{k_L a + k_2 \cdot [\text{В}]}. \quad (7)$$

Можно заметить, что соотношение (7) определяет величину R_{O_3} как функцию концентрации В, причем ее числовые значения при различных величинах $[\text{В}]$, $R_{\text{O}_3, \text{эксп}}([\text{В}]_i)$, измеряют в эксперименте с помощью формулы (5). Параметрами зависимости $R_{\text{O}_3} = f([\text{В}])$ являются $k_L a$, k_2 и H_{O_3} . Как правило, значения константы Генри озона H_{O_3} известны из литературы. Тогда неизвестные параметры, коэффициент массопереноса $k_L a$, а также и константу скорости k_2 , можно найти путем минимизации функционала расхождения

$$\Phi(k_L a, k_2) = \sum_i [R_{\text{O}_3, \text{эксп}}([\text{В}]_i) - R_{\text{O}_3}([\text{В}]_i; k_L a, k_2)]^2 \rightarrow \min,$$

причем в ходе минимизации значения $R_{\text{O}_3}([\text{В}]_i; k_L a, k_2)$ вычисляются по формуле (7).

В настоящей работе мы предлагаем новый метод определения коэффициента массопереноса озона, основанный на измерении скорости выделения из реактора газообразного продукта взаимодействия озона с компонентом реакционного раствора. Предпосылки и допущения этой процедуры аналогичны изложенным выше при описании метода по расходу озона. Весьма существенными в новом методе являются требования к реакции в растворе. Они следующие: реакция медленная; ее константа скорости определена с высокой точностью; в ходе реакции образуется газообразный продукт; концентрацию продукта в выходящем газовом потоке можно измерить с приемлемой точностью; из эксперимента можно надежно определить зависимость скорости реакции от концентрации какого-либо компонента раствора. Нам известна только одна реакция, которая подходит под упомянутые критерии – это реакция озона с хлорид-ионом в кислых водных растворах с образованием молекулярного хлора, выделяющегося в газовую фазу. Эта реакция

сложная, ее механизм и значения константы скорости представлены в наших предшествующих исследованиях [12, 15, 17]. Для водных растворов HCl + NaCl с ионной силой 1 М, которые использованы в настоящей работе, значения константы даются формулой

$$k_{O_3+Cl^-} \text{ (л моль}^{-1}\text{с}^{-1}\text{)} = \frac{\left(5.10 \times 10^{10} \exp(-9020/T) + 13.5 \exp \times \right.}{1 + 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T)[H^+][Cl^-]} \times (-1120/T) 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T)[H^+] \quad (8)$$

Рассмотрим кинетические уравнения для стационарного режима барботажного реактора, в котором идет реакция O₃ с Cl⁻(aq). Будем считать, что расходование озона происходит только за счет этой реакции. Это справедливо, поскольку в кислых растворах скорость самопроизвольного разложения O₃ весьма мала. Скорость выделения хлора равна скорости реакции в растворе:

$$r_{Cl_2} = k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] [O_3]. \quad (9)$$

В стационарном режиме, скорости выделения хлора, расходования и растворения озона равны другу другу:

$$r_{расх} = r_{абс} = r_{Cl_2}. \quad (10)$$

С помощью системы уравнений (10), можно выразить скорость выделения хлора r_{Cl₂} через надежную измеряемую в таких экспериментах величину – концентрацию озона в газовом потоке на входе в реактор Cⁱⁿ(O₃):

$$r_{Cl_2} = k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] [O_3] = \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] H_{O_3} C^{in}(O_3)}{1 + \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-]}{k_L a} + k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] \frac{V_L}{\nu} H_{O_3}}$$

Удельную скорость выделения хлора определим следующим образом:

$$R_{Cl_2} = \frac{r_{Cl_2}}{C^{in}(O_3)} = \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] H_{O_3}}{1 + \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-]}{k_L a} + k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] \frac{V_L}{\nu} H_{O_3}}. \quad (11)$$

В экспериментах настоящей работы концентрация хлорид-ионов поддерживалась постоянной,

а концентрация ионов водорода варьировалась. Константа скорости k_{O₃+Cl⁻} зависит от концентрации H⁺ согласно выражению (8). Таким образом, формула (11) определяет величину R_{Cl₂} как функцию концентрации H⁺, причем ее параметрами являются коэффициент массопереноса k_La, а также константа Генри озона H_{O₃}:

$$R_{Cl_2} = f([H^+]; k_L a, H_{O_3}).$$

Числовые значения удельной скорости выделения хлора вычисляются на основе измеренных в эксперименте концентраций хлора на выходе из реактора и озона на входе в реактор по формуле

$$R_{Cl_2, \text{эксп}} = \frac{\nu C(Cl_2)}{V_L C^{in}(O_3)}. \quad (12)$$

Если мы располагаем истинными значениями параметров k_La и H_{O₃}, то теоретическая зависимость R_{Cl₂} = f([H⁺]; k_La, H_{O₃}) по формуле (11) должна совпадать с экспериментальными величинами (12) в пределах погрешности. Таким образом, оценки истинных значений k_La и H_{O₃} можно найти путем минимизации функционала расхождения между теоретической и экспериментальной зависимостями R_{Cl₂} от [H⁺]:

$$\Phi(k_L a, H_{O_3}) = \sum_i [R_{Cl_2, \text{эксп}}([H^+]_i) - R_{Cl_2}([H^+]_i; k_L a, H_{O_3})]^2 \rightarrow \min.$$

В данной работе оптимальные значения параметров k_La и H_{O₃} находили с помощью процедуры Fit программы Maple [18]. Входными данными являлась таблица значений R_{Cl₂},_{эксп} при различных концентрациях [H⁺], теоретические значения R_{Cl₂} = f([H⁺]; k_La, H_{O₃}) вычисляли по формулам (11) и (8).

Следует подчеркнуть, что данный метод оценки k_La и H_{O₃} применим только для водных растворов NaCl + HCl и использует установленную в экспериментах закономерность, состоящую в том, что растворимость озона в растворах NaCl + HCl определяется общей концентрации электролитов и не зависит от соотношения NaCl: HCl. Для k_La принимается аналогичное допущение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденные в настоящей работе оценки коэффициента массопереноса и константы Генри озона в различных реакторах приведены в табл. 1. На рис. 2 показаны экспериментальные значения R_{Cl₂},_{эксп} использованные для вычислений, а также расчетные зависимости R_{Cl₂} = f([H⁺]) при оптимальных значениях параметров k_La и H_{O₃}.

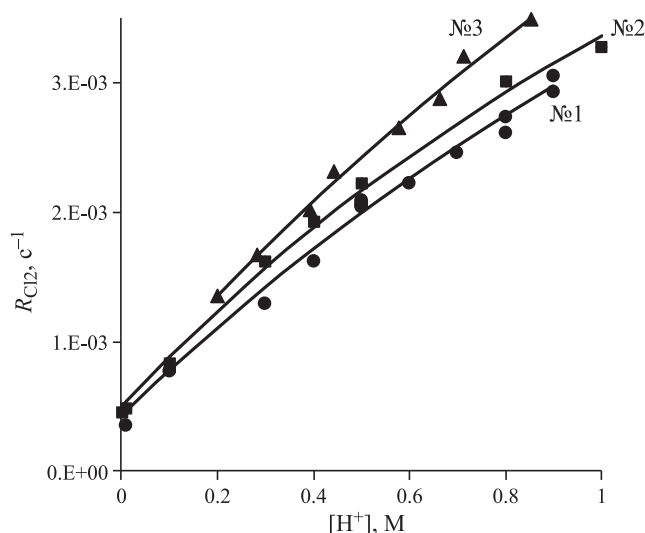


Рис. 2. Зависимости удельной скорости выделения хлора от концентрации ионов водорода в различных реакторах. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по формуле (11) при оптимальных значениях параметров, обозначения кривых см. табл. 1.

Относительная погрешность оценок $k_L a$ и H_{O_3} составляет около 30%.

Полученные значения H_{O_3} очень хорошо согласуются с надежными литературными данными по коэффициенту растворимости озона в растворах хлоридов [12]; в частности, они демонстрируют убывающую температурную зависимость, характерную для озона.

Разброс полученных значений $k_L a$ достаточно велик. Важнейшая причина этого – вариации удельной поверхности межфазного контакта из-за изменения количества и диаметра пузырьков при переходе от одного реактора к другому [19, 20]. В наших предшествующих работах [10, 11], с помощью метода измерения расхода озона в реакции с муравьиной кислотой, в реакторе № 1 при $V_L = 200$ мл определена величина $k_L a = 0.10 \pm 0.04$. Отличие от результата настоящей работы может быть обусловлено разницей состава реакционных растворов, которая приводит к изменению характеристикам пузырьков.

В целом можно заключить, что оценки коэффициента массопереноса $k_L a$ в сходных по конструкции реакторах №№ 1–3 хорошо согласуются на полуколичественном уровне. Количественные различия при переходе от одного реактора к другому обусловлены изменением свойств пузырьков. Следует отметить, что теоретические методы расчета таких различий нам неизвестны, и значения $k_L a$ приходится находить с помощью экспериментальных процедур.

В итоге, в настоящей работе предложен новый метод определения коэффициента массопереноса

$k_L a$ озона, основанный на использовании надежно установленной зависимости константы скорости реакции O_3 с $Cl^-(aq)$ от концентрации ионов водорода. Также метод позволяет оценить величину константы Генри озона в растворах $NaCl + HCl$. Входными экспериментальными данными метода является значения удельной скорости выделения хлора при озонировании растворов $NaCl + HCl$ с различной концентрацией ионов водорода. Оценки истинных значений параметров $k_L a$ и H_{O_3} находят путем минимизации функционала расхождения между расчетной и экспериментальной зависимостями удельной скорости выделения хлора от концентрации H^+ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
2. Beltran F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Boca Raton (Florida, USA): Lewis Publishers, CRC Press LLC, 2004.
3. Астарута Д. Массопередача с химической реакцией. М.: Химия, 1971.
4. Данквертс П.В. Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973.
5. Карелин Я.А., Жуков Д.Д., Журов В.Н., Пенин Б.Н. Очистка производственных сточных вод в аэротенках. М.: Стройиздат, 1973. С. 66.
6. Charpentier J.-C. Mass-Transfer Rates in Gas-Liquid Absorbers and Reactors. in Adv. Chem. Eng./T.V. Drew, et al., Editors. New York: Academic Press, 1981. 133 p.
7. Aroniada M., Maina S., Koutinas A., Kookos I.K. // Biochem. Eng. J. 2020. P.155: 107458. DOI: 10.1016/j.bej.2019.107458
8. Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benitez F.J., Beltrán-Heredia J. //Water Res. 1989. V.23. № 10. P.1246. DOI: 10.1016/0043-1354(89)90186-3
9. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1641. DOI: 10.7868/S0044453717100259
10. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Гасанова Р.Б., Лунин В.В. // Там же. 2017. Т. 91. № 8. С. 1307. DOI: 10.7868/S0044453717080179
11. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Харланов А.Н. // Там же. 2020. Т. 94. № 11. С. 1616. DOI: 10.31857/S0044453720110217
12. Levano A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 43. P. 14355. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03371
13. Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б., и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 147.
14. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., и др. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496.

15. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 835.
DOI: 10.1134/S0044453719060189
16. Doran P.M. Bioprocess Engineering Principles. London: Academic Press, 2013. P. 379.
17. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1328.
DOI: 10.1134/S0044453719090115
18. Maple 2022 (computer program). Waterloo, Ontario: Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., 2022.
19. Fan L.-S., Matsuura A., Chern S.-H. // AIChE J. 1985. V.31. № 11. P. 1801.
DOI: 10.1002/aic.690311106
20. Kantarci N., Borak F., Ulgen K.O. // Process Biochemistry. 2005. V. 40. № 7. P. 2263.
DOI: 10.1016/j.procbio.2004.10.004

УДК 544.478

АДСОРБЦИОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Fe/MgAl₂O₄-КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ СО, ПРОМОТИРОВАННОГО САМАРИЕМ

© 2024 г. Г. В. Панкина^{a, b, *}, А. Н. Харланов^{a, **}, П. А. Чернавский^{a, b, c}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119992, Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

^cИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия

* e-mail: pankina5151@inbox.ru

**e-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 09.10.2023 г.

Принята к публикации 24.10.2023 г.

Исследованы модифицированные самарием Fe-содержащие катализаторы на носителе – алюмо-магниевого шпинели (MgAl₂O₄). Сопоставлены данные по адсорбционным и восстановительным свойствам катализаторов магнитным методом *in situ* и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показало, что основной формой Fe, образующего связь с СО, в не промотированном Fe/MgAl₂O₄, являются катионы Fe²⁺ как на поверхности оксида, так и на поверхности зародышей металлической фазы, а вклад комплексов с атомами Fe⁰ незначителен. Установлено, что промотирование самарием в соотношении Sm: Fe = 1:100 в катализаторе способствует эффективному восстановлению оксидов железа. Показано, что степень восстановления железа максимальна для катализатора, полученного нанесением самария на поверхность Fe-содержащего катализатора.

Ключевые слова: промотирование, самарий, Fe-нанесенные катализаторы, алюмо-магниевого шпинель, адсорбция, ИК-спектроскопия адсорбированного СО, магнитный метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453724080052, **EDN:** PKLSKY

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) считается ключевой технологией в химической промышленности, в процессе которого синтетический газ превращается в углеводороды с длинной цепью [1–3]. Железосодержащие композиты, как одни из наиболее эффективных катализаторов, востребованы благодаря своей достаточной устойчивости, высокой активности и селективности по СО₂ и относительно низкой стоимости [4,5] Они должны отвечать таким основным требованиям, как, развитая удельная поверхность, высокая способность к восстановлению и оптимальный размер частиц металла.

Известно, что многие металлы оказывают промотирующее действие для железо нанесенных катализаторов. Например, присутствие калия в составе катализатора повышает активность и температуру начала восстановления Fe-содержащих катализаторов [6]. Промотирование марганцем повышает адсорбционную способность СО, что способствует образованию активных центров реакции

гидрирования СО, а именно, карбида железа Fe₃C₂, активного центра СФТ [7].

В последние годы появились работы по использованию в качестве промоторов редкоземельных металлов. Результаты показали, что промоторы – оксиды редкоземельных металлов, таких как La, Ce, Nd, Eu и Th – могут увеличивать дисперсность и стабильность катализаторов на основе железа [8]. Введение небольших количеств редкоземельного металла положительно сказывается на производительности Fe-содержащих катализаторов, тогда как чрезмерное содержание промотора значительно ингибирует процесс СФТ [9,10].

Ряд исследований было проведено с Sm и In в качестве промоторов Со- и Fe-содержащих катализаторов процесса восстановления СО₂ до метана и углеводородов. Так, присутствие In (в количестве 3 мас. %) усиливало адсорбцию СО₂ и повышало конверсию СО₂ [11,12]. Причем, процесс In₂O₃ → In → In₂O₃ оказал существенное влияние

на окисление и карбонизацию α -Fe в ходе предварительного восстановления и в процессе реакции [12].

Промотирующий эффект самария в концентрации 10 мас. % Ni-SBA-15 катализатора реформинга метана исследовали в работе [13]. Результаты РФА и БЕТ показали, что при добавлении более 0.5 мас. % Sm уменьшалась площадь поверхности катализатора и размер частиц, однако, повышалась активность и стабильность катализатора [13]. Среди промотированных катализаторов наибольшую каталитическую активность и стабильность показал 3 мас. % Sm-10Ni-SBA-15. Анализ методом ТПВ образца 3 мас. % Sm-10Ni-SBA-15 показал, что добавление Sm усиливает взаимодействие частиц NiO с носителем и способствует диспергированию частиц NiO, но также увеличивает количество отложившегося кокса [13].

В работе [14] исследованы FeMn-содержащие катализаторы СФТ, промотированные самарием методом соосаждения. Обнаружено, что по сравнению с не промотированным катализатором, FeMnSm-содержащий катализатор демонстрировал высокую удельную площадь поверхности. Кроме того, Sm может способствовать образованию Fe_5C_2 , который является активной фазой синтеза ФТ. Самарий также может повышать основность катализаторов и подавлять способность к адсорбции H_2 , что ингибирует реакцию гидрирования и превращение олефинов в парафины. При оптимальном отношении Sm к Fe, составившим 1%, наблюдали повышение конверсии CO с 63.4 до 70.4% [14].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния Sm на поверхностные, адсорбционные и магнитные свойства катализаторов на основе Fe/MgAl₂O₄ реакции гидрирования CO, приготовленных различными методиками введения промотора в состав катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методами последовательной и совместной пропитки носителя – алюмо-магниевого шпинели – растворами Fe(NO₃)₃·9H₂O и Sm(NO₃)₃·6H₂O. Концентрация железа в получаемых сложных системах была постоянной и составляла 15 мас. %.

В качестве носителя использовали алюмо-магниевого шпинели вида Al_xMg_yO_z фирмы “SASOL Germany GmbH” марки Puralox MG 30, Spinel(S) с $S_{уд.} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ фракции с размером частиц $<0.08 \text{ мкм}$ [15].

Катализаторы сушили при 80°C в течение 1 ч в роторном испарителе, а затем прокаливали в токе азота в программируемом режиме в течение

4 ч при 450°C (объемная скорость потока азота 1200 ч⁻¹, скорость нагрева 8°C/мин). Процедуру сушки и отжига повторяли после каждого акта пропитки солями нитратов соответствующих металлов.

Методом последовательного нанесения были приготовлены две группы образцов. В первой группе железо наносилось на предварительно модифицированную самарием поверхность алюмо-магниевого шпинели (далее в тексте – нанесение железа поверх самария), во второй группе самарий наносился на поверхность готового железа содержащего катализатора (далее в тексте – нанесение самария поверх железа). В первом случае модифицированный носитель готовили следующим образом: алюмо-магниевого шпинель MgAl₂O₄ пропитывали водным раствором Sm(NO₃)₃·6H₂O заданной концентрации (из расчета 0.15 мас. % самария в готовом катализаторе). Затем носитель сушили в роторном испарителе в описанных выше условиях, после этого высушенный носитель помещали в кварцевый реактор с целью разложения нитрата самария. Прокаливание проводили в муфельной печи с использованием контроллера температуры при 450°C в течение 3 ч в температурно-программированном режиме (скорость нагрева 7°C/мин) в атмосфере азота (скорость потока газа составляла 10 мл/с). Приготовленный таким образом носитель затем пропитывали раствором Fe(NO₃)₃·9H₂O из расчета 15 мас. % Fe с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Полученный таким методом катализатор обозначен как Fe/0.15Sm/S.

Не содержащий самария катализатор был приготовлен пропитыванием алюмо-магниевого шпинели раствором Fe(NO₃)₃·9H₂O из расчета 15 мас. % Fe в готовом катализаторе также с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Катализатор обозначен как Fe/S.

При нанесении самария поверх железа катализатор Fe/S пропитывали раствором Sm(NO₃)₃·6H₂O из расчета 0.15 мас. % самария, сушили и прокаливали в тех же режимах. Катализатор обозначен как 0.15Sm/ Fe/S.

При совместном методе нанесения железа и самария носитель MgAl₂O₄ пропитывали смесью водных растворов Fe(NO₃)₃·9H₂O и Sm(NO₃)₃·6H₂O заданной концентрации (из расчета содержания Sm – 0.15 или 1.5 мас. %, железа 15 мас. %), сушили в роторном испарителе и прокаливали в описанном выше режиме. Катализаторы обозначены как (Fe+0.15Sm)/S, (Fe+1.5Sm)/S, соответственно.

Согласно данным [14] существует оптимальная концентрация модифицирующего элемента и увеличение его концентрации в системе может ухудшать ее адсорбционные и каталитические свойства. Для сравнения в дополнение к образцу

с концентрацией самария 1.5% (совместным нанесением самария и железа на носитель) был приготовлен образец дополнительным нанесением 0.15% самария на поверхность системы (Fe+0.15Sm)/S. Этот образец обозначен как 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S. Суммарная концентрация самария составила 0.3 мас. %.

Все образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции размером гранул < 0.08 мм.

ИК-спектральное исследование

Инфракрасные спектры диффузного отражения регистрировали на ИК- фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF₂ и прокаливали при температуре 400°C (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не хуже 5×10⁻⁵ Торр). Газообразный СО очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорбированный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS6.0 (Bruker). Для улучшения качества малоинтенсивных спектров осуществляли цифровое вычитание шума.

Магнитометрические измерения *in situ*

Магнитометрический метод включает температурно-программируемое восстановление в H₂ (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности *in situ* и магнитную гранулометрию (зависимости намагниченности от величины магнитного поля). Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* для измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [16]. Железо обладает значительным магнитным моментом, что и обуславливает намагниченность образцов. В ходе восстановления в водороде при изменении температуры во времени намагниченность (J) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени (dJ/dT), где температура линейно зависит от времени. При этом величина фиксируемой намагниченности пропорциональна концентрации ферромагнетика.

Катализаторы массой 20 мг восстанавливали в токе H₂ при нагреве до температуры 600°C и скорости нагрева 10°C/мин в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом 0.3 см³,

позволяющий изучать топохимические превращения в условиях *in situ* [16]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону – образцу железа марки «ос.ч.». После восстановления образцы охлаждали в токе газа-восстановителя H₂ со скоростью 10°C/мин. Затем при комнатной температуре снимали зависимости намагниченности J от величины магнитного поля H с целью определения намагниченности насыщения J_s , остаточной намагниченности J_r и коэрцитивной силы H_c .

Катализаторы массой 20 мг также восстанавливали в токе H₂ при нагреве до температуры 400°C и скорости нагрева 10°C/мин, а затем следили за изменением намагниченности в изотермических условиях при $T=400^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Магнитометрический метод *in situ* применяли для выяснения влияния присутствия Sm на восстановительную способность железа. При помощи метода магнитометрии можно охарактеризовать процессы, протекающие как на поверхности, так и в объеме катализатора.

На рис. 1а приведены зависимости намагниченности J от температуры T при восстановлении катализаторов Fe/S, Fe/0.15Sm/S, (Fe+0.15Sm)/S, (Fe+1.5Sm)/S, 0.15Sm/Fe/S и 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S в водороде. На рис. 1б приведены начальные участки этих зависимостей. Из представленных данных видно, что намагниченность восстановленных катализаторов, промотированных Sm, в 1.5–2 раза выше не промотированного Fe/S, а следовательно, выше и их степень восстановления. Причем, в линейке промотированных Sm катализаторов наиболее эффективно восстанавливаются катализаторы 0.15Sm/Fe/S и Fe/0.15Sm/S. Кроме того, наименьшая температура начала восстановления T и температура максимума T_{max} наблюдаются для системы 0.15Sm/Fe/S, которые составляют 267°C и 300°C соответственно (рис. 1, кривая 3, табл. 1). На рис. 2а приведены зависимости изменения степени превращения α -гематита в магнитную фазу от времени t для катализаторов, а на рис. 2б – начальные участки этих зависимостей. Примечательно, что для 0.15Sm/Fe/S имеет место ярко выраженная стадия образования вюстита – плато, следовательно, восстановление происходит по упрощенной схеме: Fe₂O₃ → FeO → Fe. Ранее показано [16], что восстановление гематита в системах с нанесенным железом традиционно происходит по схеме: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe.

Для определения магнитных характеристик систем был применен метод магнитной

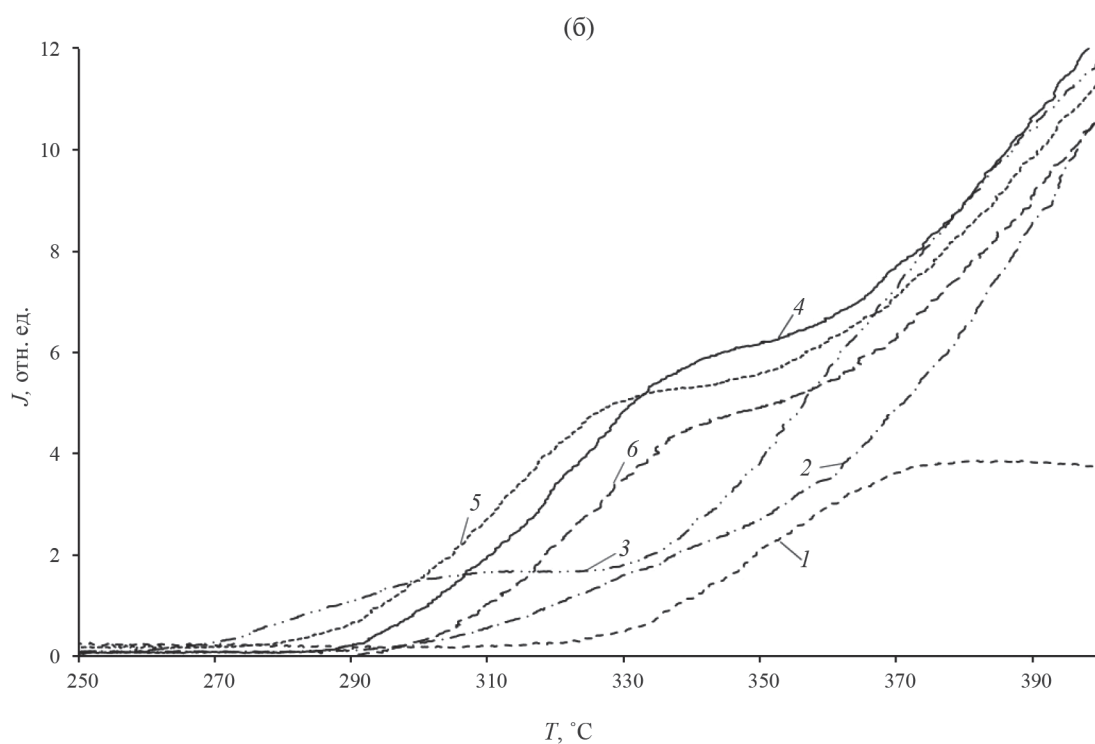
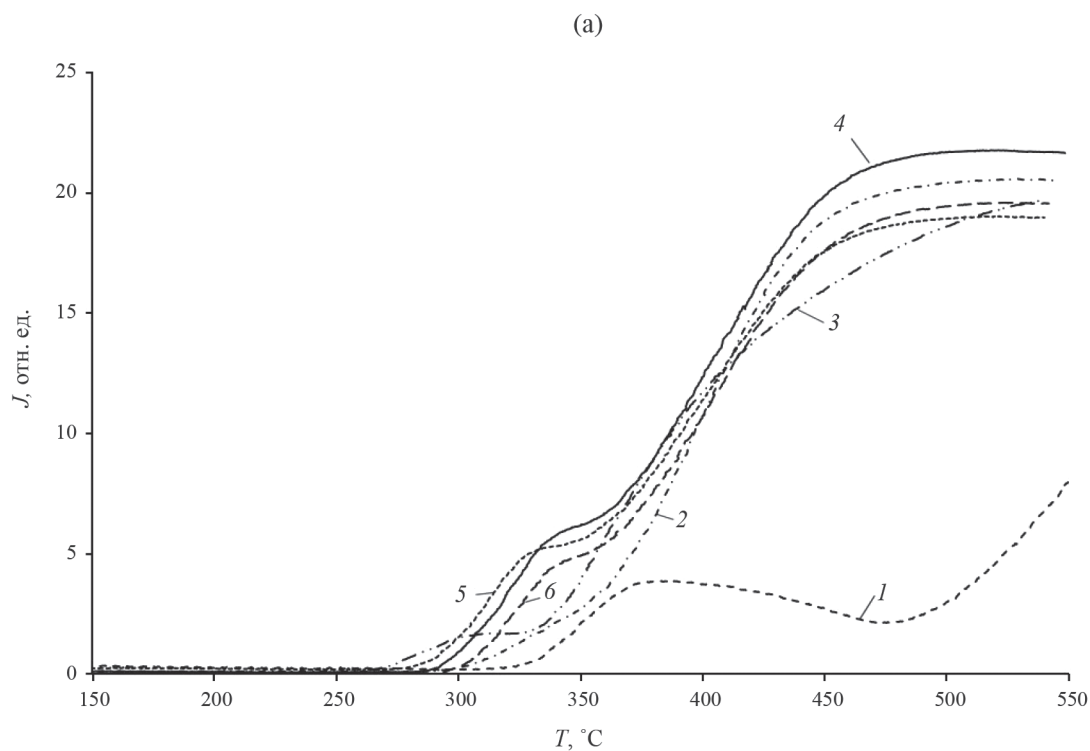


Рис. 1. Зависимости намагниченности J от температуры T при восстановлении катализаторов в водороде (а) и начальный участок этих зависимостей (б) для: Fe/S (1), (Fe+1.5Sm)/S (2), 0.15Sm/Fe/S (3), Fe/0.15Sm/S (4), (Fe+0.15Sm)/S (5) и 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S (6).

Таблица 1. Магнитные параметры исследованных катализаторов

Катализатор	T_0 , °C	T_{\max} , °C	J_s , эл. магн. ед/г	J_r , эл. магн. ед/г	H_c , Э	γ_1	γ_2
Fe/S	300	380	15.3				
(Fe+1.5Sm)/S	290	—	27.0	9.5	579	0.7	0.3
0.15Sm/Fe/S	267	300	27.7	11	639	0.8	0.2
Fe/0.15Sm/S	285	345	27.0	8.9	631	0.66	0.34
(Fe+0.15Sm)/S	278	332	22.6	8.2	598	0.73	0.27
0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S	295	345	26.9	9.0	552	0.67	0.33

Обозначения: T_0 – температура начала восстановления оксидов железа, T_{\max} – температура в точке максимума кривой восстановления, J_s – намагниченность насыщения, J_r – остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила, γ_1 – доля не суперпарамагнитных частиц в системе, равная $2J_r/J_s$, γ_2 – доля суперпарамагнитных частиц в системе, равная $1-2J_r/J_s$.

гранулометрии. Для восстановленных в H_2 катализаторов проводили измерения намагниченности от величины магнитного поля $J-H$ и имеющих вид петли гистерезиса. Из петли гистерезиса определяли коэрцитивную силу H_c , намагниченность насыщения J_s и остаточную намагниченность J_r . Величину магнитного поля H изменяли в диапазоне от 300 Э до ± 8 кЭ. Намагниченность насыщения находили путем экстраполяции намагниченности к нулевому полю и, полагая намагниченность насыщения массивного Fe $J_s = 218 \pm 2$ эл. магн. ед/г, рассчитывали содержание восстановленного железа в образце с учетом массы навески (табл. 1). Известно, что отсутствие коэрцитивной силы ($H_c = 0$) или гистерезиса свидетельствует о наличии в системе исключительно суперпарамагнитных частиц железа [16]. Ранее нами методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что для системы Fe/S (15 мас. % Fe) средний размер частиц восстановленного железа составляет 9.0 нм [17]

В работе [18] показано, что коэрцитивная сила экстремально (параболически) зависит от размера частиц Fe, причем максимуму коэрцитивной силы H_c соответствует $d_{кр.} = 20$ нм (рис. 3). При размерах частиц железа $d_{кр.} \leq 20$ нм область средних размеров частиц Fe лежит в левой части параболы, а именно, в области суперпарамагнитных и однодоменных частиц. Для таких частиц справедливо отношение:

$$\gamma = 2J_r/J_s,$$

где J_r – остаточная намагниченность, J_s – намагниченность насыщения, а γ – доля не суперпарамагнитных частиц в системе [16]. Магнитные параметры приведены в табл. 1.

Анализ этих данных показывает, что в промотированных самарием катализаторах велика доля не суперпарамагнитных частиц по отношению к доле суперпарамагнитных. Так, для 0.15Sm/Fe/S соотношение $\gamma_1:\gamma_2 = 4:1$, что свидетельствует о наличии в системе большей доли однодоменных (более

крупных) частиц с $7 \text{ нм} < d_{кр.} < 20 \text{ нм}$, процесс восстановления которых начинается раньше и протекает легче, чем мелких частиц. Показательно, что для 0.15Sm/Fe/S температура составляет 267°C и отмечена наибольшая величина $H_c = 639$ Э. Для сравнения для Fe/S $T_{\text{нач. восст.}} = 300^\circ\text{C}$. Доля крупных частиц железа растет в ряду: Fe/0.15Sm/S < 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S < (Fe+1.5Sm)/S < (Fe+0.15Sm)/S < 0.15Sm/Fe/S.

Удельную площадь поверхности железа рассчитывали по формуле:

$$S_{уд.} = 6M/\rho d,$$

где M – соответствующая масса Fe⁰ в граммах на грамм катализатора, ρ – плотность железа, равная 7.8 г/см³, $d_{кр.}$ – средний размер частиц железа, равный 9 нм [18]. Из предположения сферической формы частиц Fe при заданном условии $d = 9$ нм рассчитаны величины удельной поверхности и удельного объема, а также количество (%) восстановленного железа в H_2 в изотермических условиях $T=400^\circ\text{C}$, приведенные в табл. 2.

При промотировании самарием в концентрации 0.15 мас. % всеми использованными методами происходит увеличение как удельной поверхности, так и удельного объема металлического железа. Для наглядного представления эти данные представлены в виде гистограммы на рис. 3. При этом параметры увеличиваются максимально для способа последовательного нанесения самария поверх железа (0.15Sm/Fe/S). Для этого образца также отмечено максимальное содержание железа после его восстановления в изотермических условиях (12%), тогда как при нанесении железа поверх самария (Fe/0.15Sm/S) содержание железа после восстановления составляет 6%. При промотировании катализаторов самарием в концентрации 1.5% и 0.3% содержание железа после восстановления минимально (4%) (табл. 2).

Для определения структурного и электронного состояния катионов и атомов железа на поверх-

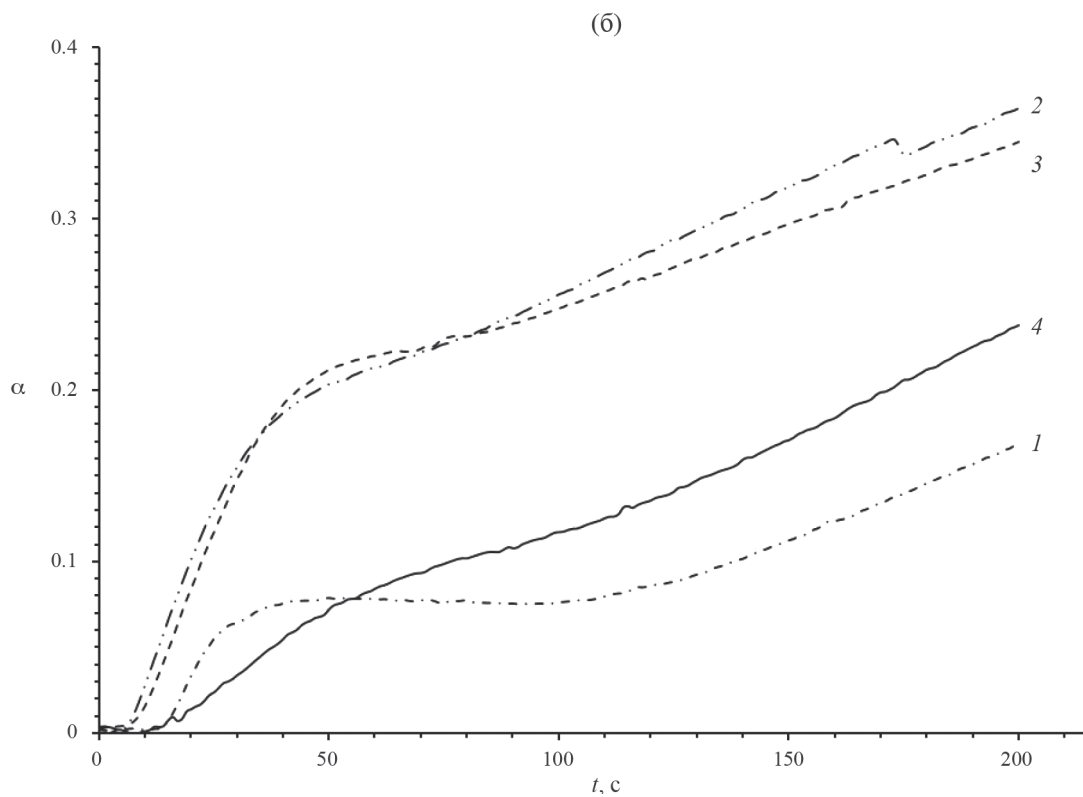
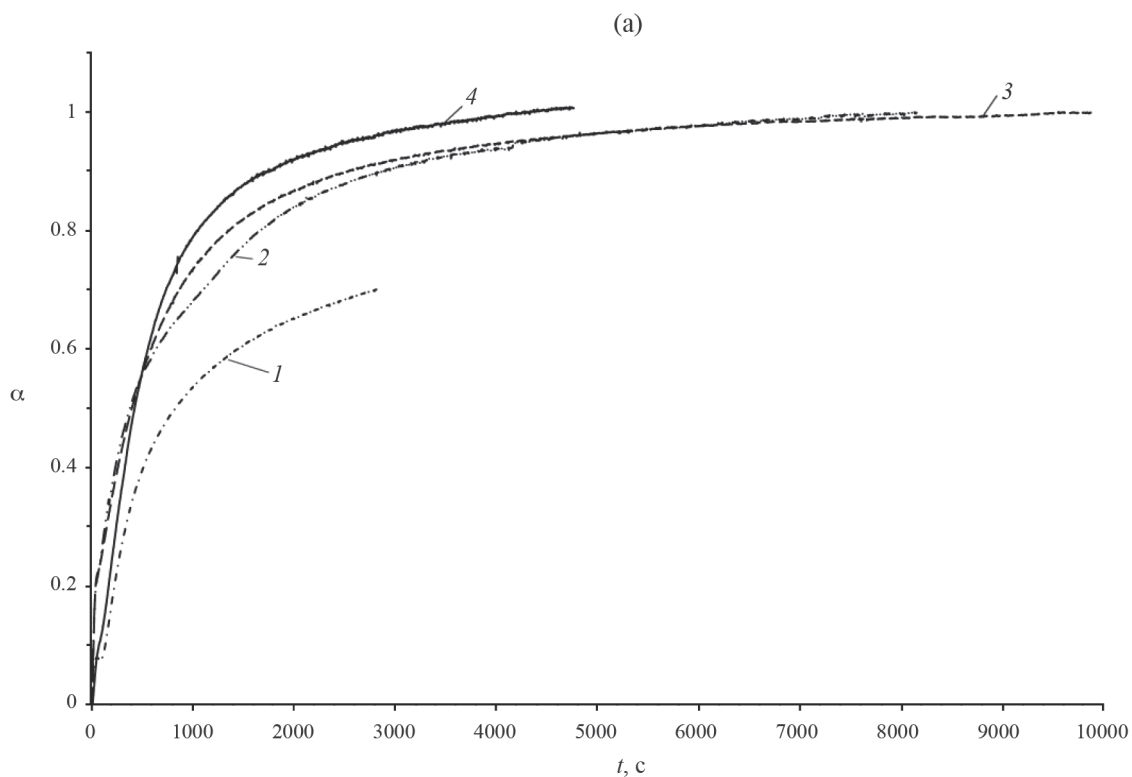


Рис. 2. Зависимости изменения степени превращения α от времени t (а) и начальный участок этих зависимостей (б) для: 0.15Sm/Fe/S (1), Fe/0.15Sm/S (2), (Fe+0.15Sm)/S (3), (Fe+1.5Sm)/S (4).

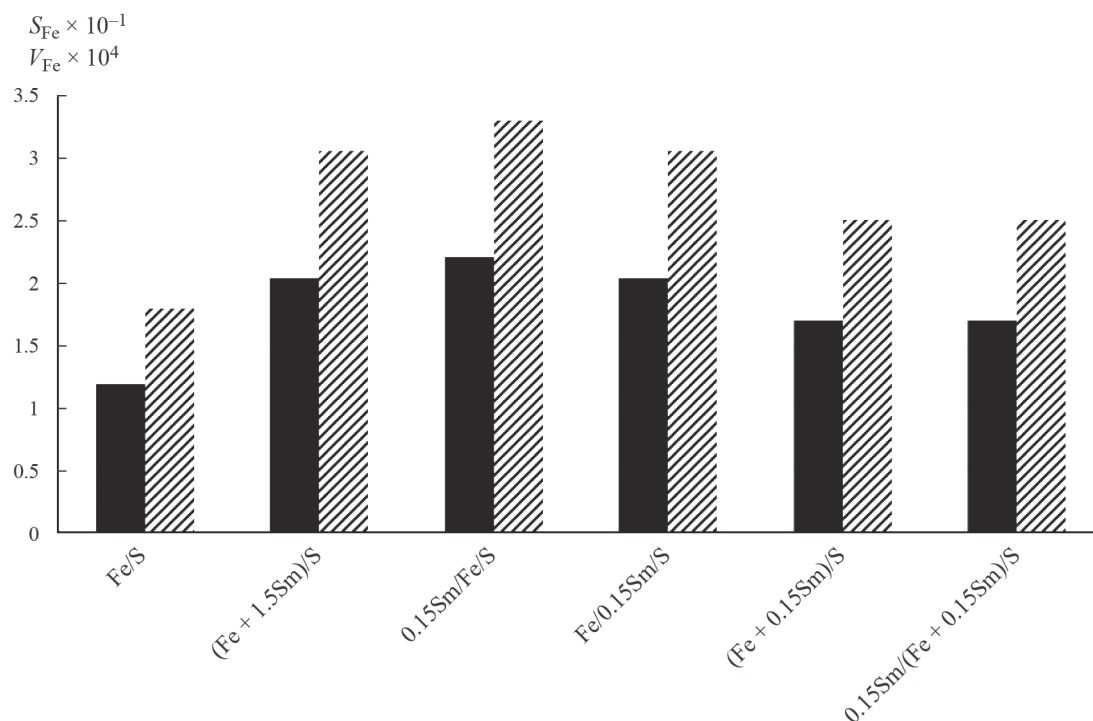


Рис. 3. Величина удельной поверхности и объем частиц металлического железа для полученных образцов: — $S_{Fe} \times 10^{-1}$ м²/г, — $V_{Fe} \times 10^4$ см³/г.

Таблица 2. Содержание и расчетные величины удельной поверхности S_{Fe} и удельного объема V_{Fe} частиц металлического железа на грамм катализатора

Катализатор	m_{Fe} , г/г	S_{Fe} , м ² /г	$V_{Fe} \times 10^3$, см ³ /г	% Fe, при $T=400^\circ\text{C}$
Fe/S	0.07	11.9	0.18	8.0
(Fe+1.5Sm)/S	0.12	20.4	0.306	4.0
0.15Sm/Fe/S	0.13	22.1	0.33	12.0
Fe/0.15Sm/S	0.12	20.4	0.306	6.0
(Fe+0.15Sm)/S	0.10	17	0.25	9.0
0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S	0.10	17	0.25	—

ности был использован метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Использование СО в качестве молекулы-зонда позволяет дифференцировать катионы в различной степени окисления, определять их электроноакцепторные свойства и оценивать их координационное окружение. Кроме того, СО является одним из реагентов в реакции СФТ, что позволяет нам используя СО одновременно как восстановитель и как зонд, чтобы исследовать начальный этап восстановления железа на поверхности катализаторов. Спектры адсорбированного при комнатной температуре СО образованы суперпозицией нескольких полос поглощения (пп). После длительной экспозиции на воздухе основной желе-

зосодержащей фазой является оксид железа Fe_2O_3 . Однако, согласно данным литературных источников [19–21], катионы Fe^{3+} не образуют карбонильных комплексов, т.к. эти катионы находятся в координационно насыщенном состоянии и не способны образовывать устойчивых при комнатной температуре комплексов с молекулами со слабыми электронно-донорными свойствами. Поэтому наблюдаемые в высокочастотной области спектра полосы поглощения относят к карбонильным комплексам с координационно ненасыщенными (КН) катионами Fe^{2+} .

На рис. 4а приведены разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре

и давлениях 5, 20 и 50 Торр на поверхности катализатора Fe/S. Спектры образованы суперпозицией нескольких групп полос поглощения (пп). В высокочастотной области спектра наблюдается суперпозиция, образованная пп 2205 см⁻¹ карбонильных комплексов с изолированными катионами Fe²⁺ [19], 2190–2187 см⁻¹ отвечающая адсорбции CO на кластерах типа [FeOFe]²⁺ [22]. Полосу 2157–2161 см⁻¹ мы относим к комплексам с катионами железа, входящими в алюминат железа [22, 23]. В низкочастотной области спектра наблюдается интенсивная суперпозиция нескольких пп с максимумом при 2119–2124 см⁻¹. Полоса 2119–2124 см⁻¹ может быть отнесена к адсорбции CO на структурах типа Fe²⁺–O в окружении атомов металлического железа [23]. Одновременно можно выделить небольшой вклад пп 2128–2130 см⁻¹, относимой к тетракарбонильным формам адсорбции на Fe+ [24]. Как было показано в [25], такое электронное состояние железа может быть стабилизировано карбонильным окружением. На склоне интенсивной пп 2119–2124 см⁻¹ выделяется слабый вклад пп 2108 см⁻¹ и 2098 см⁻¹, которые также могут быть отнесены к адсорбции на кластерах типа Fe²⁺–O в окружении атомов Fe⁰, по-видимому, отличающихся локальным окружением [25]. Малоинтенсивная пп при 2075 см⁻¹ относится к комплексам типа Fe⁰–O, а 2021–2027 см⁻¹ – к адсорбции на атомах Fe⁰ [23]. Наблюдаются также пп суб-карбонильных форм адсорбции CO с частотами 1960–1967 и 1930–1935 см⁻¹ [19].

Таким образом основной формой железа, образующей связь с CO, являются катионы Fe²⁺ как на поверхности оксида (пп 2205–2187 см⁻¹) так и на поверхности зародышей металлической фазы (пп 2119–2098 см⁻¹). Вклад комплексов с атомами железа Fe⁰ незначителен.

Введение самария нанесением на сформированную поверхность оксида железа (0.15Sm/Fe/S) приводит к уменьшению интенсивности всех пп карбонильных комплексов (рис. 4б). Заметно уменьшается вклад пп 2205–2206 см⁻¹ комплексов с изолированными КН Fe²⁺ и пп 2186–2191 см⁻¹ комплексов с кластерами [FeOFe]²⁺ на поверхности оксида по отношению к интенсивности пп комплексов с Fe²⁺ в металлическом окружении (суперпозиция пп 2123–2124 и 2116 см⁻¹). Полосы поглощения, характерные для комплексов с Fe⁰ и суб-карбонильные формы адсорбции вносят такой же вклад, как и для образца без самария. Следовательно, введение самария уменьшает количество

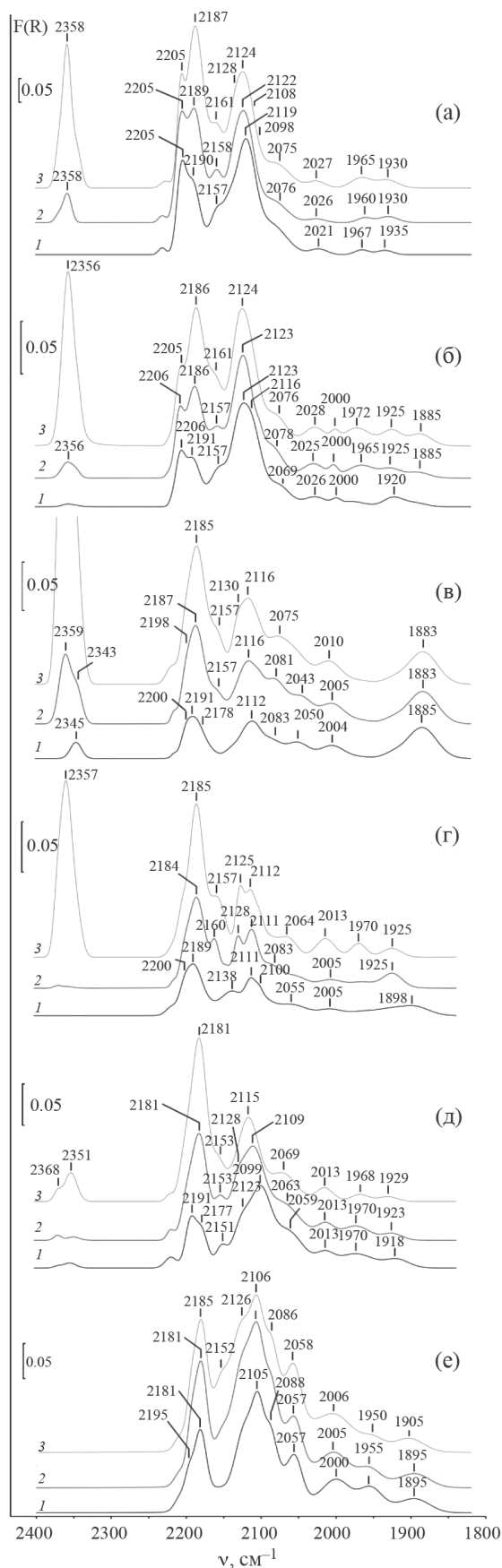


Рис. 4. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: Fe/S (а), 0.15Sm/Fe/S (б), Fe/0.15Sm/S (в), (Fe+0.15Sm)/S (г), (Fe+1.5Sm)/S (д), 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S (е). Давление CO: 5 (1), 20 (2), 50 Торр (3).

центров адсорбции, связанных с оксидом железа по отношению к количеству центров адсорбции на зародышах металлической фазы на поверхности.

Нанесение железа на предварительно модифицированный аналогичным количеством самария носитель (Fe/0.15Sm/S) приводит к значительному изменению вида спектра адсорбированного СО по сравнению с адсорбцией на Fe/S (рис. 4в). Существенно уменьшается вклад комплексов с изолированными КН катионами Fe^{2+} . Основной вклад вносят пп 2185–2191 см^{-1} комплексов с кластерами $[\text{FeOFe}]^{2+}$ и 2178 см^{-1} комплексов с кластерами $[\text{FeO}]^{2+}$ [22,25]. Можно выделить вклад пп 2157 см^{-1} , которая значительно уширена. Мы считаем, что наблюдаемая пп является суперпозицией. Полоса поглощения при 2112–1216 см^{-1} значительно уширена за счет вклада пп при 2130 см^{-1} , относимой нами к тетракарбонилам на Fe⁺. Заметно больший вклад вносят пп 2075–2081 и 2043–2050 см^{-1} , соответствующие комплексам с Fe^{2+} и Fe0 на зародышах металлической фазы соответственно, и пп 2004–2010 см^{-1} комплексов СО с атомами Fe0. Заметно больше также вклад пп субкарбонильных форм адсорбции с частотой при 1885 см^{-1} .

В итоге, для этой системы характерно меньшее количество изолированных катионов (характерных для окисленного состояния железа) и большее металлической фазы по сравнению с Fe/S и 0.15Sm/Fe/S. Уширение наблюдаемых полос поглощения указывает на неоднородность структуры поверхности. Вклад пп субкарбонильных форм адсорбции СО указывает на присутствие крупных частиц металлического железа. Это хорошо согласуется с данными магнитометрии – для этого образца наблюдается наибольшее содержание крупных частиц металлического железа после восстановления в изотермических условиях. Можно ожидать, что и в слабо восстановительной среде термовакуумной обработки доля крупных частиц восстановившегося железа для этого образца должно быть больше.

При совместном нанесении железа и самария (система (Fe+0.15Sm)/S) вклад комплексов с изолированными КН Fe^{2+} также незначителен (рис. 4г). Основной вклад вносит пп 2180–1289 см^{-1} комплексов с $[\text{FeOFe}]^{2+}$. При малых заполнениях заметна пп 2200 см^{-1} . Мы относим эту пп к комплексам с изолированными катионами Fe^{2+} , однако частота ее существенно ниже, чем для комплексов на поверхности ранее рассмотренных систем. Также присутствует пп 2157–2160 см^{-1} комплексов на алюминате железа. В низкочастотной части спектра наблюдаются две хорошо разрешенные пп 2125–2128 и 211–2112 см^{-1} , которые могут быть отнесены к тетракарбонилам на Fe⁺ и комплексам с Fe^{2+} -О на зародышах металлической фазы. В то же время вклад комплексов

с Fe0 (пп 2055–2064 см^{-1} комплексов на кластерах Fe0-О и 2005–2013 см^{-1} – комплексов с Fe0 на зародышах металлической фазы) заметно ниже. Однако вклад субкарбонильных форм адсорбции СО в спектре больше, чем для систем Fe/S и 0.15Sm/Fe/S, но меньше, чем для системы Fe/0.15Sm/S. Можно предположить, что на поверхности присутствуют частицы металлического железа более крупные, чем в первых двух образцах и менее крупные, чем в последнем. Это согласуется с данными магнитометрии.

Для всех образцов наблюдается интенсивная пп 2355–2365 см^{-1} координированных катионами Fe^{2+} молекул СО₂. Диоксид углерода может образовываться в результате окисления СО адсорбированным кислородом и кислородом гидроксильных групп [19]. Наиболее значительный вклад СО₂ наблюдается для образца Fe/0.15Sm/S.

Таким образом, модифицирование поверхности шпинели самарием перед нанесением железа, как и совместное нанесение железа и самария оказывает существенное влияние на свойства поверхности полученных систем. Отметим, что в случае нанесения железа на модифицированный носитель получается поверхность более реакционно способная в реакции окисления СО при комнатной температуре. Адсорбционные свойства системы, полученной модифицированием уже сформированной поверхности железа – 0.15Sm/Fe/S – наоборот, наиболее близки к свойствам не модифицированной системы.

Сравним катализаторы, полученные по одной методике, но различающиеся концентрацией самария в 10 раз – образцы (Fe+0.15Sm)/S и (Fe+1.5Sm)/S. Для обоих образцов вклад пп комплексов с изолированными Fe^{2+} незначителен (рис. 4д–е). Однако, для системы (Fe+1.5Sm)/S в низкочастотной области суперпозиция полос шире, и если при малых заполнениях доминирует суперпозиция пп с максимумом при 2099 см^{-1} (преимущественный вклад карбонильных комплексов с Fe^{2+} -О), то с увеличением давления СО вклад этой пп снижается и доминирует пп при 2115 см^{-1} , которая также соответствует аналогичным структурам. Вероятно, происходит перестройка локального окружения катионов в присутствии карбонильных комплексов. Также при увеличении концентрации самария в 10 раз уменьшается вклад в спектр пп комплексов СО с Fe⁰ (пп 2065 см^{-1} и ниже).

Другой способ увеличения концентрации самария в системе – нанесение дополнительной концентрации Sm на поверхность – система 0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S – дает схожий эффект, однако для этой системы вклад пп комплексов СО с Fe-О выше, чем для (Fe+1.5Sm)/S. Эти результаты согласуются с данными магнитометрии – доля

восстановленного железа после восстановления в изотермических условиях для этих двух образцов минимальна. Интенсивность пп координированного поверхностью CO_2 для этих образцов также заметно ниже.

Дополнительную информацию об изменении основных свойств кислорода поверхности под воздействием модифицирования можно получить из анализа продуктов реакции CO . Заметим, что одновременно с появлением полос поглощения карбонильных комплексов при адсорбции CO появляются новые пп в области ниже 1700 см^{-1} . Эти пп характеризуют колебания связей в поверхностных карбонатно-карбоксилатных соединениях, которые формируются в результате реакции адсорбированного на поверхности CO при комнатной температуре (рис. 5). Согласно данным [22] возможно несколько путей образования карбонатоподобных структур на поверхности: через диссоциацию CO на небольших частицах FeO , через реакцию CO с гидроксильными группами с образованием CO_2 [$\text{CO} + \text{OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{H}_2$] или через образование формиата [$\text{CO} + \text{OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{HCOO}_{\text{ads}}$] [26]. Формирование карбонатов, как правило, не влияет на спектр карбонильных комплексов [27].

Поскольку карбонаты образуются в результате реакции CO на поверхности, интенсивность наблюдаемых полос поглощения зависит как от концентрации поверхностного кислорода, так и от реакционной способности поверхности. Поэтому значимой для нас информацией является только соотношение интенсивностей полос, которое корректно отражает соотношение концентраций различных форм кислорода поверхности, вступающих в реакцию.

Так как в спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения CO_2 , координированного катионами поверхности, можно предположить, что основным путем образования карбонатов является взаимодействие адсорбированного диоксида углерода с анионами кислорода поверхности. В то же время, нельзя исключать, что еще одним путем образования карбонатов является образование карбоксилат-иона на частицах металлического железа с последующей его миграцией на поверхность оксида.

При взаимодействии формируются несколько типов карбонатоподобных структур (табл. 3). Взаимодействие с сильноосновным кислородом сопровождается образованием симметричных карбонатов, для которых характерна одна пп при $1420\text{--}1425 \text{ см}^{-1}$. Кроме этого, формируются еще несколько типов карбонатов: мондентатный с расщеплением между компонентами $\Delta\nu \sim 100\text{--}190 \text{ см}^{-1}$ и бидентатные карбонаты, характеризующиеся расщеплением между компонентами: $\Delta\nu \sim 220\text{--}250 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu \sim 320\text{--}440 \text{ см}^{-1}$ (табл. 3). С уменьшением основности

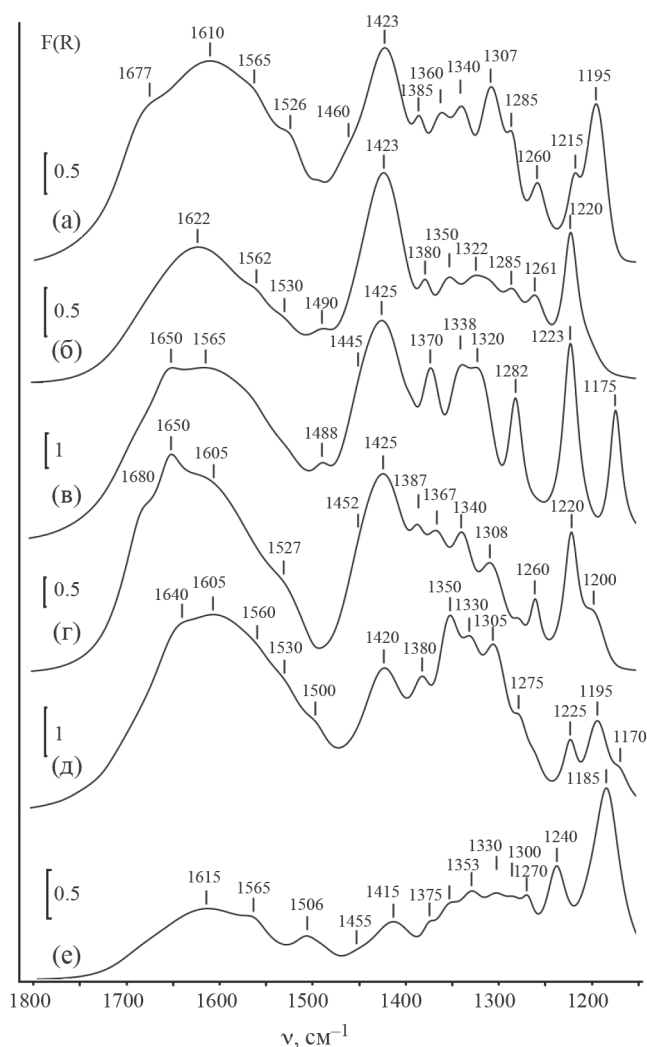


Рис. 5. Разностные ИК-спектры карбонатоподобных структур, возникающих в атмосфере CO : Fe/S (а), $0.15\text{Sm}/\text{Fe/S}$ (б), $\text{Fe}/0.15\text{Sm}/\text{S}$ (в), $(\text{Fe}+0.15\text{Sm})/\text{S}$ (г), $(\text{Fe}+1.5\text{Sm})/\text{S}$ (д), $0.15\text{Sm}/(\text{Fe}+0.15\text{Sm})/\text{S}$ (е). Давление CO – 50 Торр.

кислорода поверхности увеличивается величина расщепления в дублете [19, 27, 28].

Нанесение самария на сформированную поверхность оксида железа сопровождается увеличением относительного вклада симметричных карбонатов и уменьшением вклада мондентатных, что свидетельствует об усилении основных свойств кислорода поверхности. Введение самария путем предварительного модифицирования носителя и совместным нанесением не оказывает значимого влияния на основные свойства. С другой стороны, введение самария в концентрации 1.5 мас. % или нанесение дополнительного его количества наоборот, несколько понижает основные свойства поверхности.

Таблица 3. Спектральные проявления и типы карбонатных соединений, образующихся на поверхности катализаторов

Положение полос дублета ν , см^{-1}	Расщепление $\Delta\nu$, см^{-1}	Интерпретация
Fe/S		
1423 1460, 1385 1526*, 1340–1360 1565*, 1307 1610*, 1195–1290 1640	75 166–186 258 320–445	симметричный монодентатный –“– бидентатный –“– бикарбонат***
0.15Sm/Fe/S		
1423 1490, 1380 1530*, 1350 1562*, 1322 1622*, 1220–1285	110 150 240 337–402	симметричный монодентатный –“– бидентатный –“–
Fe/0.15Sm/S		
1425 1488, 1370 1565*, 1320–1338 1610*, 1175–1282 1650	118 227–245	симметричный монодентатный бидентатный –“– бикарбонат***
(Fe+0.15Sm)/S		
1425 1452, 1387 1527*, 1340–1367 –, 1308 1605*, 1200–1260 1650–1680	65 160–187 – 344–400	симметричный монодентатный –“– бидентатный** –“– бикарбонат***
(Fe+1.5Sm)/S		
1420 1500, 1380 1530*, 1330–1350 1560*, 1305 1605*, 1170–1275 1640	120 180–200 225 330–435	симметричный монодентатный –“– бидентатный –“– бикарбонат***
0.15Sm/(Fe+0.15Sm)/S		
1415 1453, 1375 1565*, 1330–1353 1615*, 1270–1185	78 212–235 345–430	симметричный монодентатный бидентатный –“–

*Наблюдаемую широкую полосу мы рассматриваем как суперпозицию нескольких полос.

**Положение одной из компонент дублета определить невозможно, отнесение сделано по аналогии с другими образцами.

***Присутствие бикарбонатов подтверждается одновременным появлением в спектре слабой полосы ОН-групп при 3615–3620 см^{-1} .

Таким образом, для Fe-содержащих катализаторов, промотированных самарием последовательным и совместным способами введения показано, что при соотношении Sm: Fe = 1:100 процесс восстановления оксидов железа до железа протекает более полно. Степень восстановления максимальна для 0.15Sm/Fe/S катализатора. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показало, что основной формой Fe, образующей связь с СО после термовакуумной обработки в не промотированном Fe/S, являются КН катионы Fe^{2+} как на поверхности оксида, так и на поверхности зародышей металлической фазы, а вклад комплексов с атомами железа незначителен. Введение Sm нанесением на сформированную поверхность железа (0.15Sm/Fe/S) приводит к уменьшению количества оксида железа по отношению к количеству зародышей металлической фазы на поверхности катализатора, отношение $\gamma_1:\gamma_2 = 4:1$. и H_c составляет 639 Э

Для образца, полученного нанесением железа на модифицированную самарием шпинель (Fe/0.15Sm/S) наблюдается уменьшение вклада комплексов с изолированными КН катионами Fe^{2+} и основной вклад вносят комплексы с кластерами $[FeOFe]^{2+}$ и $[FeO]^{2+}$. Уширение пп указывает на неоднородность структуры поверхности. Модифицирование поверхности шпинели самарием с последующим нанесением железа оказывает более заметное влияние на свойства поверхности катализаторов. Количество восстановившегося железа для этого образца наибольшее как по данным магнитометрии, так и по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Отношение $\gamma_1:\gamma_2 = 2:1$. и H_c составляет 631 Э.

Согласно полученным данным, как магнитным методом *in situ* так и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что промотирование самарием системы Fe/шпинель способствует восстановлению железа независимо от способа его введения. Однако, на основании данных табл. 1, очевидно, восстановление катализаторов, полученных совместным и последовательным промотированием самария, эффективнее за счет имеющего место процесса адсорбции водорода.

Основными центрами адсорбции СО являются КН катионы железа и атомы металлического железа. Магнитометрические данные в основном подтвердили результаты метода ИК-спектроскопии. Однако, следует учитывать, что полученные методом ИК-спектроскопии данные соответствуют начальному этапу восстановления в относительно мягких условиях термовакуумной обработки и отражают процессы исключительно на поверхности и в приповерхностном слое катализаторов. В то же время данные метода магнитометрии способны отражать процессы, происходящие также в объеме системы. Введение Sm в систему Fe/S влияет на текстуру катализаторов, а именно увеличивает как

удельную площадь поверхности, так и удельный объем частиц Fe.

Положительное влияние самария на способность железа к восстановлению можно объяснить следующим образом: присутствие Sm усиливает диссоциативную адсорбцию СО и ингибируют адсорбцию H_2 . Очевидно, перенос электронов между самарием и железом помогает увеличить поверхностную плотность заряда атомов железа [14]. Самарий также может способствовать образованию – карбида Хэгга Fe_5C_2 в реакции гидрирования СО, что приводит к высокой активности процесса [7]. Присутствие Sm, видимо, увеличивает плотность поверхностного заряда железа, что усиливает связь Fe-C и способствует стабильности и диссоциированной адсорбции СО. Введение оптимального количества Sm повышает основность катализаторов, что способствует образованию более легких олефинов [14].

Таким образом, данные по адсорбционным и восстановительным свойствам катализаторов магнитным методом *in situ* и методом ИК-спектроскопии показало сопоставимые результаты по способности к восстановлению активной фазы катализатора и, как следствие, зависимости от поверхностных свойств, в частности, от адсорбционных свойств катализаторов процесса гидрирования СО. Промотирование самарием катализирует процесс восстановления Fe/S в водороде. Свойства поверхности, в частности, адсорбционные свойства катализатора, сильно влияют на способность к восстановлению активной фазы катализатора и, как следствие, на каталитическую активность и селективность процесса гидрирования СО.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» при Химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госбюджетной темы: «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» ААА-А21-121011990019-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garcilaso V., Barrientos J., Bobadilla L.F. et al. // Renewable Energy. 2019. V.132. P. 1141.*
2. *Janardanarao M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V.29. P. 1735.*
3. *Schulz H. // Appl. Catal. A. 1999. V.186. P. 3.*
4. *Liu Q.-Y., Shang C., Liu Z.-P. // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V.13. № 15. P. 3342.*
5. *Liu B., Li W., Zheng J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V.8. P. 5288.*
6. *Ngantsouehoc W., Zhang Y.Q., O'Brien R. J. et al. // Appl. Catal. A. 2002. V.236. P. 77.*
7. *Li J.B., Ma H.F., Zhang H.T. et al. // Fuel Process. Technol. 2014. V.125. P. 119.*

8. Wang D.Z., Cheng X.P., Huang Z.E. et al. // Appl. Catal. 1991. V.77. P. 109.
9. Han W., Wang L., Li Z. et al. // Appl. Catal. A. 2019. V.572. P. 158.
10. Zhou X.-L., Felcher G.P., Chen S.-H. // Phys. B. 1991. V.173. P. 167.
11. Bavykina A., Yarulina I., Gevers L. et al. // ACS Catal. 2019. V.9. N.8. P. 6910
12. Lin J., Li B., Cao J. et al. // J. of CO₂ Utilization. 2022. V.65. P. 102243.
13. Taherian Z., Yousefpour M., Tajally M., Khoshandam B. // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V.251. P. 9
14. Han Z., Qian W., Ma H. et al. // RSC Advances. 2019. V.9. P. 32240.
15. Панкина Г.В., Шумянцева А.В., Черняк С.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 665.
16. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6, С. 605.
17. Chernavskii P.A., Pankina G.V., Kazantsev R.V. et al. // Energy Technology. 2020. V.8. N.5. P. 1901327.
18. Sort J., Surinach S., Munoz J.S. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. V.68. P.014421
19. Davydov A. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Wiley. 2003. 668 p.
20. Angell C., Schaffer P.C. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1413.
21. Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G. // Inorg. Chem. 1979. V.18. P. 558.
22. Couble J., Bianchi D. // Applied Catalysis A: Gen. 2011 V. 409–410. P. 28.
23. Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.C.A. et al. // J. Catal. 1989. V.117. P.1.
24. Mihaylov M., Ivanova E., Chakarova K. et al. // Applied Catalysis A: Gen. 2011 V.391. P. 3.
25. Fellah M.F. // J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. P. 1940.
26. Bianchi D., Chafik T., Khalfallah M., Teichner S.J. // Appl. Catal. A: Gen. 1993 V.105 P. 223.
27. Давыдов А.А., Шепотко М.Л., Будиева А.А. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 299.
28. Davydov A.A., Shepotko M.L., Budneva A.A. // Catalysis Today. 1995. V.24. P. 225.

УДК:544.4

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO_2 НА НАНЕСЕННЫХ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ MO_y/SiO_2 И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{CrO}_x\text{MO}_y/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$)

© 2024 г. М. А. Тедеева^{a, *}, П. В. Прибытков^{a, b}, К. Б. Калмыков^a, К. А. Береснев^a,
С. Ф. Дунаев^a, А. Л. Кустов^{a, b, **}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119991 Москва, Россия

^bИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: maritedeeva@mail.ru

**e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 05. 11. 2023 г.

После доработки 05. 11. 2023 г.

Принята к публикации 20. 11. 2023 г.

В реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 были исследованы нанесенные монометаллоксидные M/SiO_2 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}$) и биметаллоксидные MCr/SiO_2 каталитические системы в диапазоне температур 600–700°C. Каталитические системы охарактеризованы методами ТГ-ДТГ-ДТА, СЭМ-РСМА, УФ-ВИД-спектроскопии диффузного отражения. Выявлено, что добавление второго металла приводит к снижению конверсии пропана до 32%, при этом селективность по пропилену увеличивается до 75% на образце $3\text{Zn}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ при температуре 600°C.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, оксиды металлов, силикагель, дегидрирование пропана в присутствии CO_2 , получение пропилена, диоксид углерода, утилизация диоксида углерода, УФ-спектроскопия диффузного отражения, сканирующая электронная микроскопия, ТГА

DOI: 10.31857/S0044453724080067, EDN: PKIVXM

ВВЕДЕНИЕ

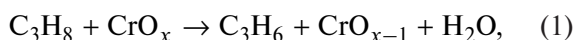
Пропилен является исходным веществом для производства ряда ценных химических продуктов, основным из которых является полипропилен, спрос на который значительно вырос во время пандемии COVID-19 ввиду увеличения производства медицинской защитной продукции [1–3]. Основным источником пропилена является паровой крекинг нефти, который не удовлетворяет значительно растущий спрос на пропилен. Большое внимание привлекает прямое дегидрирование пропана [4–7], однако данный способ термодинамически ограничен: реакция протекает только при высоких температурах, что приводит к низкой селективности по пропилену. Перспективным способом получения пропилена является окислительное дегидрирование пропана в присутствии мягкого окислителя, такого как CO_2 (ОДП- CO_2) [8,9].

CO_2 является одним из основных парниковых газов, эмиссия которого увеличивается с каждым годом. В настоящее время проводятся исследования, направленные на поиск путей сокращения

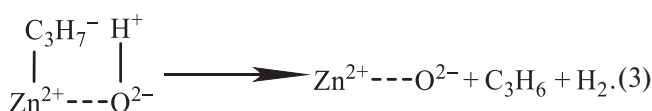
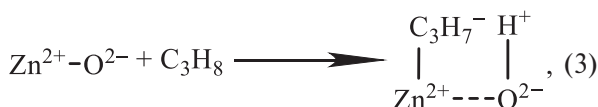
выбросов CO_2 в атмосферу [10]. Утилизация CO_2 путем его конверсии в ценные продукты является одной из важнейших и актуальных задач катализа [11–17]. CO_2 является мягким окислителем, что позволяет избежать полного окисления углеводородов до оксидов углерода. Кроме этого, в ходе реакции образуется синтез-газ, который может быть в дальнейшем использован либо для получения углеводородов по механизму Фишера–Тропша [18,19], либо для гидроформилирования пропилена [20]. Поэтому использование CO_2 в качестве мягкого окислителя в реакции дегидрирования алканов в олефины является перспективным способом его утилизации [16, 21–23]. Большим преимуществом использования CO_2 также является его доступность, нетоксичность и низкая стоимость.

Основным недостатком использования CO_2 в качестве химического реагента является его низкая реакционная способность. Поэтому для дегидрирования пропана в присутствии CO_2 необходим катализатор, способный активировать молекулу CO_2 . Каталитические системы на основе хрома [24, 26] и галлия [27] были определены как наиболее

перспективные катализаторы процесса окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . Нанесенные хромоксидные каталитические системы являются перспективными катализаторами для данного процесса, ввиду их низкой стоимости и высокой активности. В предыдущей нашей работе было выявлено, наиболее высокой активностью обладают хромоксидные катализаторы, нанесенные на SiO_2 с высокой площадью поверхности [28]. Недостатком хромоксидных катализаторов является быстрая дезактивация катализатора и токсичность хрома [29–32]. Поэтому актуальной задачей остается разработка высокоэффективных катализаторов для крупномасштабного производства пропилена методом дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . Активность хромоксидных катализаторов связана с их окислительно-восстановительной способностью в процессе ОДП- CO_2 [33–36]:



Тогда как, дегидрирование пропана на катализаторах на основе оксида цинка протекает по бифункциональному механизму: пропан диссоциирует адсорбируясь на оксиде цинка, с последующим разложением полученного продукта путем одностадийного отщепления C_3H_6 и H_2 :



Энергия активации реакции элиминирования сильно зависит от взаимного расположения ионов $[\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ и присоединенных ионов H^+ . Присутствие кислых протонов в катализаторе способствует регенерации активных центров катализатора, приводя к увеличению его активности [35].

Также изучалось влияние добавок меди к хромоксидным катализаторам, в том числе нанесенным катализаторам [37]. Биметаллические системы обеспечивают за счет синергизма компонентов улучшение каталитических свойств, таких как селективность по целевому продукту [34].

Данная работа является продолжением работы [38], в которой были исследованы моно- и биметаллоксидные каталитические системы, содержащие хром, железо, никель и кобальт. В данной работе были исследованы моно- и биметаллоксидные каталитические системы, содержащие оксиды хрома и цинка или меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Каталитические системы синтезировали методом пропитки по влагеомкости из водных растворов нитратов хрома, цинка и меди. Более подробная методика приготовления катализаторов описана в работе [38]. Предварительно высушенный SiO_2 марки Acros пропитывали водными растворами $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимой концентрации. Биметаллоксидные катализаторы были приготовлены методом совместной пропитки по влагеомкости. Монометаллоксидные катализаторы содержали 3, 5, 7 мас. % хрома, цинка или меди, а биметаллоксидные катализаторы 3 мас. % хрома и 0,5, 1, 3 мас. % второго металла, меди или цинка.

Методы исследования

С помощью прибора Derivatograph-C фирмы "МОМ" проводили термический анализ, совмещенными методами термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциально-термического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА). Исследуемый образец, массой 100 мг, помещали в тигель из алунда, затем в потоке воздуха линейно нагревали от 20 до 800°C со скоростью 10°/мин, в качестве эталона использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

УФ-ВИД спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus, оснащенный интегрирующей сферой ISR-603. Спектры регистрировали в области длин волн 200–800 нм при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя исследуемых образцов BaSO_4 . Обработку полученных спектров проводили с помощью программы UVProbe.

Морфологию и средний размер частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss, Германия), оснащенного энергодисперсионным анализатором INCA Energy 450 (Oxford Instruments, Англия) прибор позволяет задавать энергию электронам в диапазоне 200 В – 30 кВ. Катод представляет собой нагревательный элемент из гексаборида лантана LaB_6 .

Каталитические испытания

Окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO_2 исследовали при атмосферном давлении в проточной каталитической установке со стальным реактором, с внутренним диаметром 4 мм в диапазоне температур 600–700°C. Газовая смесь $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$ подавалась в реактор в объемном соотношении 1:2, общий поток газовой смеси был равен 30 мл/мин. Загрузка катализатора составляла

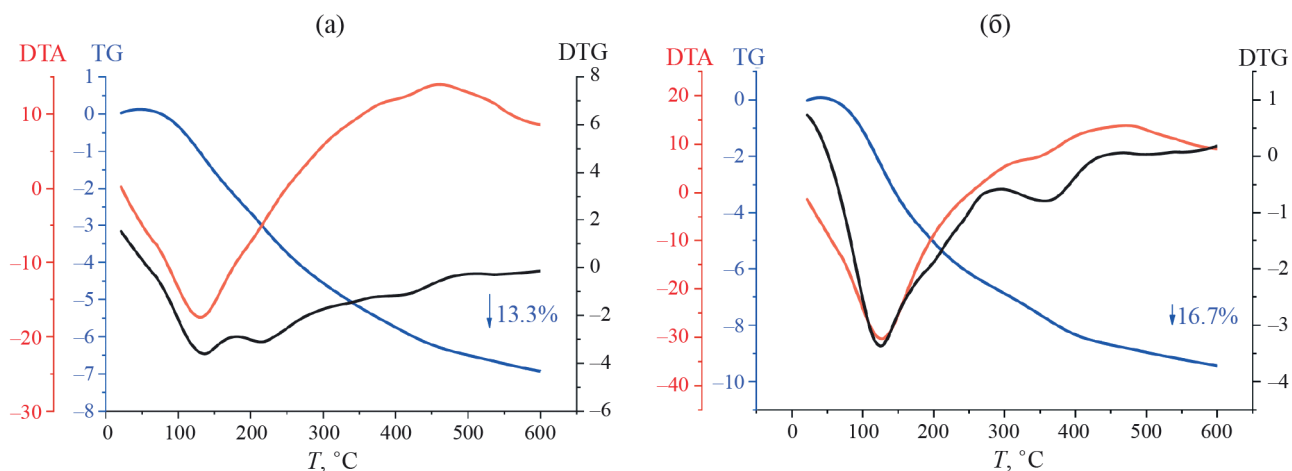


Рис. 1. Дериватограммы свежеприготовленных образцов, высушенных при 100°C: а) 3Zn/SiO₂, б) 3Cu/SiO₂.

1 г (фракция 0.25–0.5 мм). Онлайн-анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с двумя детекторами по теплопроводности, колонками М ss316 3м × 2мм, Hayesep Q 80/100 меш и молекулярными ситами СаА.

Конверсия пропана (X), селективность по продуктам (S) и выход пропилена (Y) рассчитывались по следующим формулам:

$$X = \frac{C - C_{\text{кон}}}{C} \times 100\%;$$

$$S = \frac{C_i}{C - C_{\text{кон}}} \times 100\%;$$

$$Y = \frac{X \times S}{100},$$

где X – конверсия, S – селективность, Y – выход продукта, C – исходная концентрация реагента, $C_{\text{кон}}$ – концентрация не превращенного вещества, C_i – концентрация продукта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Каталитические системы были синтезированы на основе SiO₂ микропористой структуры с удельной площадью поверхности 747 м²/г [39].

Разложение Cu(NO₃)₂·3H₂O и Zn(NO₃)₂·6H₂O на поверхности носителя исследовали с помощью метода ТГ-ДТГ-ДТА. Для этого силикагель, пропитанный раствором соответствующей соли, сушили на воздухе при температуре 100°C в течение

2 ч. Далее образец в потоке воздуха линейно нагревали от 20 до 800°C со скоростью 10°/мин. Дериватограммы разложения Cu(NO₃)₂·3H₂O и Zn(NO₃)₂·6H₂O представлены на рис. 1.

На дериватограмме образца, пропитанного нитратом цинка наблюдается эндотермический эффект при температуре около 130°C, что соответствует полному удалению воды с поверхности образца. При температуре выше 250°C наблюдается экзотермический эффект, соответствующий разложению нитрата цинка [40].

На дериватограмме образца, пропитанного нитратом меди (II) также наблюдается снижение массы образца на 16.7%, при температуре ниже 200°C что соответствует удалению воды оставшейся в наноструктуре образца, а потеря массы в диапазоне от 200 до 500°C соответствует разложению нитрата меди до CuO [37].

Морфологию и равномерность распределения активных компонентов на поверхности носителя исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), результаты представлены на рис. 2 и в табл. 1. Следует отметить, что фактическое содержание хрома в образцах незначительно отличается от номинального, тогда как поверхностная концентрация второго металла значительно превышает номинальную концентрацию, что свидетельствует о не равномерном распределении второго компонента в объеме носителя. Картирование по хрому, цинку и меди показало высокую степень дисперсности металла по поверхности носителя.

На рис. 3 представлены УФ-ВИД-спектры монометаллоксидных 3M/SiO₂ (M = Cr, Cu, Zn) и биметаллоксидных катализаторов 3Cr (0.5, 1, 3) M/SiO₂ (M = Cu, Zn), полученные до проведения каталитических испытаний. На рис. 3 для

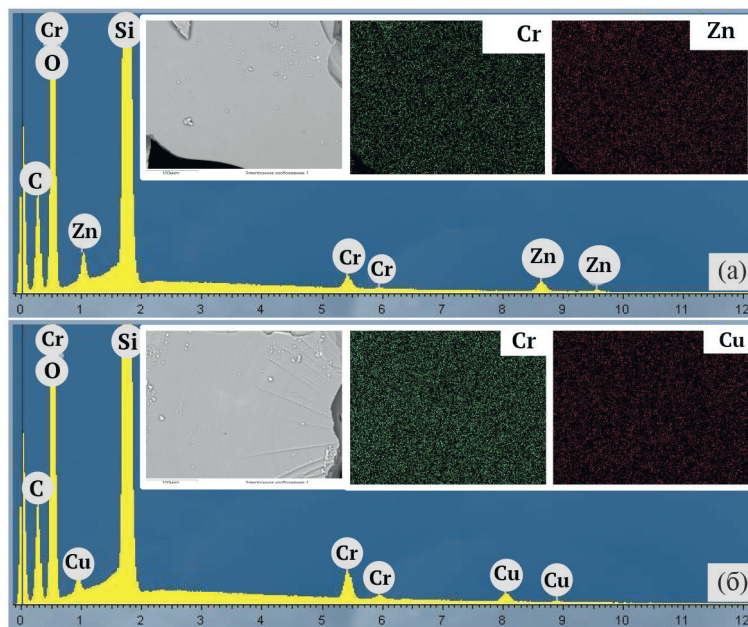


Рис. 2. СЭМ–РСМА для образцов: а) 1Zn3Cr/SiO₂, б) 1Cu3Cr/SiO₂.

Таблица 1. Результаты РСМА для образцов катализаторов

Образец	Номинальная концентрация металла, мас. %			Фактическая концентрация металла, мас. %		
	Cr	Zn	Cu	Cr	Zn	Cu
3Cr/SiO ₂	3	—	—	2.9	—	—
0.5Zn3Cr/SiO ₂	3	0.5	—	2.4	0.6	—
1Zn3Cr/SiO ₂	3	1	—	2.6	1.5	—
3Zn3Cr/SiO ₂	3	3	—	2.6	5.6	—
0.5Cu3Cr/SiO ₂	3	—	0.5	2.6	—	0.8
1Cu3Cr/SiO ₂	3	—	1	2.3	—	1.7
3Cu3Cr/SiO ₂	3	—	3	2.9	—	6.2

сравнения представлен спектр катализатора 3Cr/SiO₂, который демонстрирует две интенсивные полосы поглощения при 260 и 360 нм и более слабую полосу при 455 нм. Полосы при 260 и 360 нм соответствуют Cr(VI) в тетраэдрической координации, а полоса около 455 нм соответствует октаэдрической координации Cr(III) в кластерах Cr₂O₃ или CrO_x [41,42]. В спектрах отсутствует полоса при 600 нм, также относящаяся к октаэдрической координации Cr(III). Это свидетельствует о том, что хром в образце 3Cr/SiO₂ находится, в основном, в тетраэдрической координации Cr(VI).

УФ-ВИД-спектры медьсодержащих образцов представлены на рис. 3а. Спектр образца 3Cu/SiO₂ показывает сильную полосу поглощения с максимумом около 250 нм, что соответствует переносу

заряда O²⁻ → Cu²⁺, в хорошо диспергированном оксиде меди (II) или между кислородом носителя и Cu²⁺ [43, 44]. На рис. 3б представлены спектры Zn-содержащих катализаторов и образца 3Zn/SiO₂, на которых наблюдаются три основные полосы поглощения, расположенные на 195, 350 и 430 нм. Поглощение между 330 и 430 нм соответствует объемному оксиду цинка [44]. Полоса при 430 нм соответствует переносу заряда от лиганда O²⁻ → Zn²⁺ к металлу, связанному с шириной запрещенной зоны объемного ZnO [44].

Дегидрирование пропана в присутствии CO₂

Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ протекает по реакции:

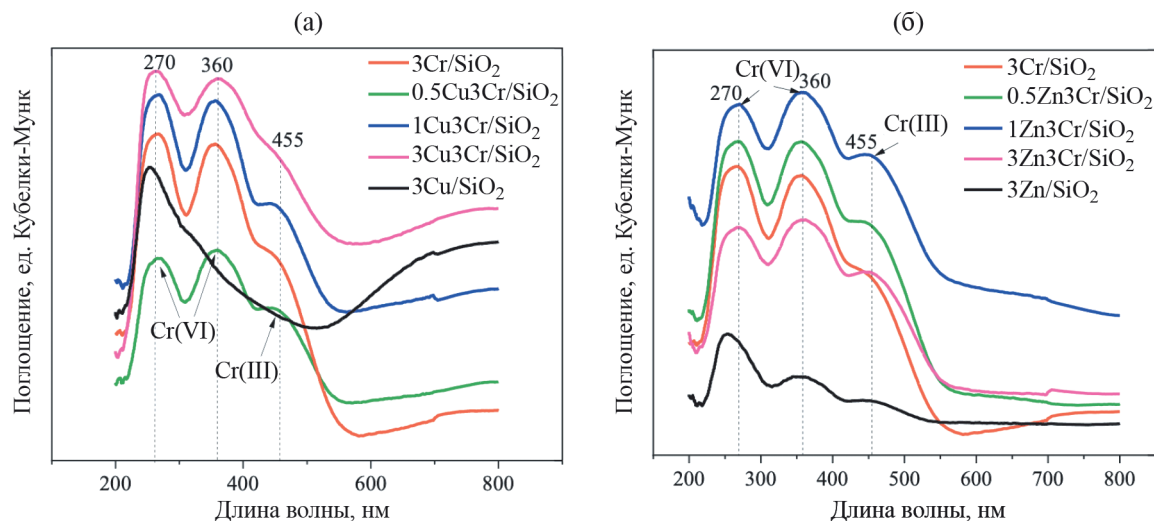
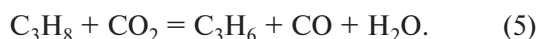


Рис. 3. УФ-ВИД-спектры диффузного отражения образцов: (0.5–3) Cu₃Cr/SiO₂ (а), (0.5–3) Zn₃Cr/SiO₂ (б).

Таблица 2. Конверсия пропана (X), селективность по продуктам (S) и выход пропилена (Y) для катализаторов в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO₂, $T = 650^\circ\text{C}$, $w = 1620 \text{ ч}^{-1}$, C₃H₈: CO₂ = 1:2, скорость потока реакционной смеси 30 мл/мин, $m_{\text{кат}} = 1 \text{ г}$

Катализатор	Конверсия C ₃ H ₈ , %	Селективность, %				Выход C ₃ H ₆ , %
		C ₃ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	
3Cr/SiO ₂	48	68	7	2	23	33
0.5Zn/SiO ₂	7	0	12	43	45	0
1Zn/SiO ₂	4	0	15	64	22	0
3Zn/SiO ₂	9	0	2	44	13	0
0.5Zn ₃ Cr/SiO ₂	37	68	10	4	18	25
1Zn ₃ Cr/SiO ₂	44	68	11	5	16	30
3Zn ₃ Cr/SiO ₂	32	69	10	6	15	22
0.5Cu/SiO ₂	8	0	3	75	22	0
1Cu/SiO ₂	7	0	49	17	34	0
3Cu/SiO ₂	4	0	2	59	39	0
0.5Cu ₃ Cr/SiO ₂	28	71	7	2	20	20
1Cu ₃ Cr/SiO ₂	45	70	7	3	20	32
3Cu ₃ Cr/SiO ₂	18	65	12	6	17	12



Также наблюдалось образование побочных продуктов, таких как метан, этан, этилен.

На первом этапе каталитических испытаний была исследована серия монометаллических катализаторов с содержанием активного компонента 0.5, 1, 3 мас. %. Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 2 и на рис. 4, 5. Видно, что каталитическая система 3Cr/SiO₂ дает наилучшие каталитические характеристики, с самой

высокой конверсией 48% и самой высокой селективностью по пропилену 68%.

Ввиду того, что SiO₂ является инертным носителем, в присутствии катализатора Zn/SiO₂ протекает крекинг пропана, что подтверждают данные селективности по побочным продуктам:



Низкая активность медьсодержащих катализаторов, возможно, связана с тем, что нанесенные

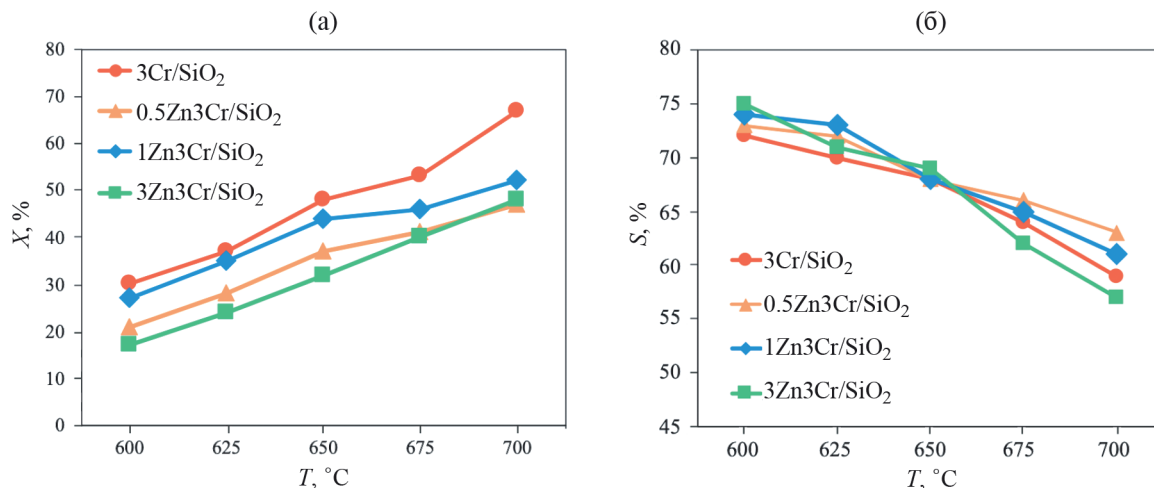


Рис. 4. Зависимости конверсии пропана (а) и селективности по пропилену (б) от температуры на образцах 3Cr/SiO₂, 0.5Zn3Cr/SiO₂, 1Zn3Cr/SiO₂, 3Zn3Cr/SiO₂.

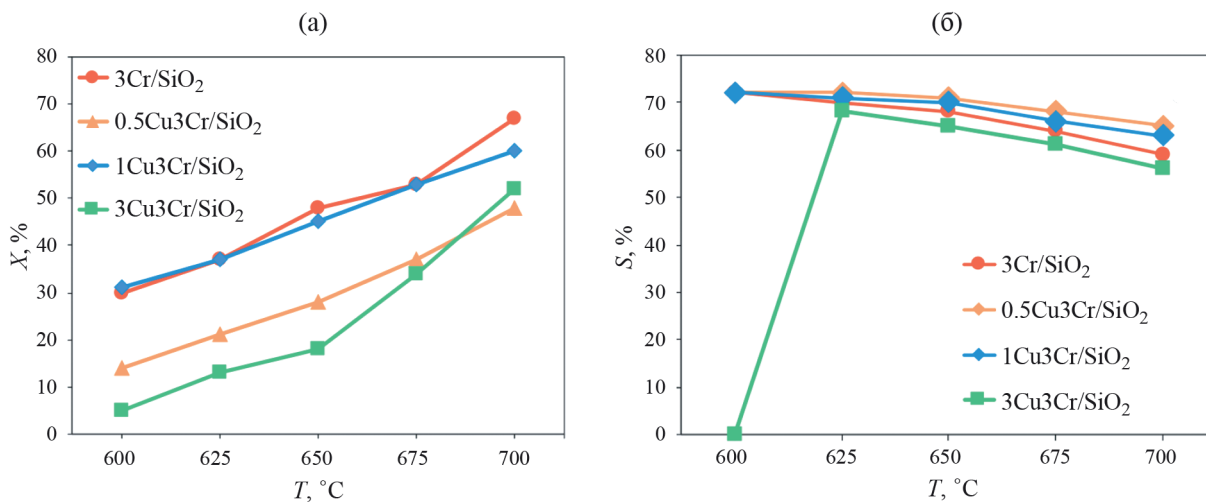


Рис. 5. Зависимости конверсии пропана (а) и селективности по пропилену (б) от температуры на образцах 3Cr/SiO₂, 0.5Cu3Cr/SiO₂, 1Cu3Cr/SiO₂, 3Cu3Cr/SiO₂.

частицы Cu существуют на поверхности SiO₂ и не создают кислородных вакансий, которые будут участвовать в процессе ОДП-CO₂. Ввиду этого в присутствии катализаторов Cu/SiO₂ протекает реакция крекинга (6), что также подтверждает результаты катализа [34].

На следующем этапе исследований были синтезированы биметаллоксидные катализаторы. В работе [28, 35] было обнаружено, что с увеличением концентрации металла на поверхности SiO₂ (Acros) более 6 мас. % активность катализатора значительно снижается, что связано с образованием крупных агломератов на поверхности носителя [28]. Поэтому концентрацию металла подбирали таким образом, чтобы суммарная концентрация

активных компонентов не превышала 6 мас. %. Были синтезированы каталитические системы содержащие 3 мас. % хрома и 0.5, 1, 3 мас. % цинка или меди.

Согласно полученным данным, при добавлении второго металла (Zn, Cu) конверсия пропана снижается, однако для образцов с содержанием 1 мас. % Zn и Cu селективность по пропилену незначительно увеличивается. Наиболее высокая селективность 75% наблюдается на образце 3Zn3Cr/SiO₂ при температуре 600°C. Следует отметить, что добавление второго металла не увеличивает выход по пропилену, наиболее высокий выход наблюдается на образце 3Cr/SiO₂, что, возможно, связано со снижением кислотности образцов

и блокированием частицами второго металла активных центров хрома.

Таким образом, выявлено, что добавление к хромоксидному катализатору оксида цинка или меди не приводит к повышению конверсии пропана, однако способствует небольшому увеличению селективности по пропилену.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00321).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lavrenov A.V., Saifulina L.F., Buluchevskii E.A., Bogdanets E.N.* // *Catal. Ind.* 2015. V. 7. № 3. P. 175.
2. *Gambo Y., Adamu S., Abdulrasheed A.A., et al.* // *Appl. Catal. A Gen.* 2021. Vol. 609.
3. *Wang Z.-Y., He Z.-H., Sun Y.-C., et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. P. 134443.
4. *Melnikov D.P., Novikov A.A., Glotov A.P., et al.* // *Pet. Chem.* 2022. V. 62. № 9. P. 1027.
5. *Melnikov D., Smirnova E., Reshetina M., et al.* // *Catalysts.* 2023. V. 13. № 5. P. 882.
6. *Gainanova A.A., Kuz'micheva G.M., Pirutko L.V., et al.* // *J. Mater. Res.* 2023. V. 38, № 2. P. 532.
7. *Zubkov A., Bugrova T., Salaev M., Mamontov G.* // *Crystals.* 2021. V. 11, № 11. P. 1435.
8. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., et al.* // *Mendeleev Commun. Elsevier Srl*, 2020. V. 30. № 2. P. 195.
9. *Mashkin M.Y., Tedeeva M.A., Fedorova A.A., et al.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol. John Wiley & Sons, Ltd*, 2023. V.98. № 5. P. 1247.
10. *Ansari M.B., Park S.-E.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 11. P. 9419.
11. *Ivashchenko A.N., Tedeeva M.A., Kartavova K.E., et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. № 12. P. 2417.
12. *Medvedev A.A., Kustov A.L., Beldova D.A., et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 2. P. 1279.
13. *Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V., et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. № 12. P. 2422.
14. *Beldova D.A., Medvedev A.A., Kustov A.L., et al.* // *Materials.* 2023. V.16. № 16. P. 5662.
15. *Mishanin I.I., Bogdan T.V., Koklin A.E., Bogdan V.I.* // *Chem. Eng. J. Elsevier B.V.* 2022. V. 446. № P3. P. 137184.
16. *Mishanin I.I., Bogdan V.I.* // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 3. P. 359.
17. *Pechenkin A., Potemkin D., Badmaev S., et al.* // *Green Process. Synth.* 2021. V. 10. № 1. P. 594.
18. *Sai Prasad P.S., Bae J.W., Jun K.-W., Lee K.-W.* // *Catal. Surv. from Asia.* 2008. V. 12. № 3. P. 170.
19. *Dry M.E.* // *Catal. Today.* 2002. V. 71. № 3–4. P. 227.
20. *Xie Z., Xu Y., Xie M., et al.* // *Nat. Commun.* 2020. V.11. № 1. P. 1887.
21. *Wang S., Zhu Z.H.* // *Energy & Fuels.* 2004. V. 18. № 4. P. 1126.
22. *Fairuzov D., Gerzeliev I., Maximov A., Naranov E.* // *Catalysts.* 2021. V.11, № 7. P. 833.
23. *Bugrova T.A., Mamontov G.V.* // *Kinet. Catal.* 2018. V.59. № 2. P. 143.
24. *Mashkin M., Tedeeva M., Fedorova A., et al.* // *Micro-porous Mesoporous Mater.* 2022. V. 338. P. 111967.
25. *Chernyak S.A., Kustov A.L., Stolbov D.N., et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V.578. P. 152099.
26. *Zolotukhina A.I., Romanova E.V., Bugrova T.A., et al.* // *Arab. J. Chem.* 2020. V.13. № 12. P. 9130.
27. *Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z.* // *J. Catal.* 2005. V.232. № 1. P. 143.
28. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. № 12. P. 2403.
29. *Liu L., Li H., Zhang Y.* // *Catal. Commun.* 2007. V. 8. № 3. P. 565.
30. *Agafonov Y.A., Gaidai N.A., Lapidus A.L.* // *Kinet. Catal.* 2018. V.59. № 6. P. 744.
31. *Michorczyk P., Ogonowski J., Zeńczak K.* // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2011. V. 349. № 1–2. P. 1.
32. *Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V., et al.* // *Molecules.* 2022. V. 27. № 18. P. 6095.
33. *Golubina E.V., Kaplin I.Y., Uzhuev I.K., et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2023. V. 97. № 9. P. 1860.
34. *Jeon N., Choe H., Jeong B., Yun Y.* // *Appl. Catal. A Gen.* 2019. V.586. P. 117211.
35. *Igonina M., Tedeeva M., Kalmykov K., et al.* // *Catalysts.* 2023. V.13. № 5.
36. *Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V., et al.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. № 11. P. 1677.
37. *Salaeva A.A., Salaev M.A., Mamontov G.V.* // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V.215. P. 115462.
38. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. № 1. P. 55.
39. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., et al.* // *Fuel.* 2022. V.313. P. 122698.
40. *Naseri M., Tahriri Zangeneh F., Taeb A.* // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. V. 126. № 1. P. 477.
41. *Botavina M.A., Agafonov Y.A., Gaidai N.A., et al.* // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry.* 2016. V. 6. № 3. P. 840.
42. *Huš M., Kopač D., Likožar B.* // *J. Catal.* 2020. V. 386. P. 126.
43. *Mehdad A., Gould N.S., Xu B., Lobo R.F.* // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 1. P. 358.
44. *Lin L., Zhang X., He N., et al.* // *Catalysts.* 2019. V. 9. № 1. P. 100.

ВЛИЯНИЕ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МЕЖДУ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ ЧАСТИЦАМИ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА МЕТКИ, МАССЫ И ИМПУЛЬСА

© 2024 г. Е. В. Вотяков^{a, *}, Ю. К. Товбин^b

^a*CYENS centre of excellence, Dimarchou Lellou Demetriadi 23, 1011 Nicosia, Cyprus*

^b*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия*

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 11. 10. 2023 г.

После доработки 11. 10. 2023 г.

Принята в печать 20. 10. 2023 г.

Исследовано влияние не прямых корреляций между ближайшими взаимодействующими частицами на скорости элементарных стадий перескоков частиц по вакансионному механизму и на коэффициенты переноса метки, массы и импульса. Расчет скорости перескока проводится в рамках теории абсолютных скоростей реакций, в которой учитывается различие между взаимодействиями частиц в основных состояниях и активированного комплекса стадии в переходном состоянии. Рассмотрена простейшая решеточная структура (однородная плоская грань (100)), для которой известно точное решение задачи многих тел. Локальные распределения частиц выполнены в рамках кластерного вариационного метода (КВМ), который позволяет выйти за пределы квазихимического приближения (КХП), отражающего эффекты только прямых корреляций (или изолированной пары (2×1) в терминологии КВМ). Проведено сравнение обсуждаемых характеристик, рассчитанных для ряда простейших базисных кластеров КВМ (2×2, 2×3, $k1s$, 3×3) и в КХП. При температурах ниже температуры конденсации частиц учитываются эффекты расслаивания системы на две сосуществующие фазы. Учет не прямых корреляций при увеличении размера базисного кластера приводит к отличию между текущим кластерным приближением и КХП. Эти отличия носят количественный характер, оставляя качественно неизменным тип концентрационных зависимостей коэффициенты переноса метки, массы и импульса в КХП.

Ключевые слова: скорости стадий, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, коэффициенты переноса

DOI: 10.31857/S0044453724080079, EDN: PKHNTI

ВВЕДЕНИЕ

Межмолекулярные взаимодействия ответственны за отличия поведения реальных систем от поведения идеальных систем [1–4]. Притяжение молекул приводит к формированию конденсированных фаз, что усложняет описание в них физико-химических процессов по сравнению с разреженными газами. В конденсированной фазе молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. Важной характеристикой таких систем служат области существования разных фазовых состояний системы, микроскопические связи между которыми описываются теорией фазовых переходов [5–9].

Скорости любых элементарных стадий в неидеальных реакционных системах зависят от способа пространственной организации реагентов и их

соседей (образующих реакционный кластер), которые влияют на величины локальных энергий активаций, напрямую зависящих от локального распределения частиц в рассматриваемой стадии [10, 11]. Потенциалы взаимодействия реагентов и соседних молекул влияют на потенциальную поверхность элементарной реакции, которая меняет свои характеристики по отношению к той же реакции в отсутствие соседей (как это имеет место в газовой фазе). Традиционно в идеальных системах скорость элементарных стадий на микроскопическом уровне описывается в рамках теории абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [12–16]. Скорость реакции в ТАСР подсчитывается как переход частицы через активационный барьер между исходным и конечным состояниями, и вероятность достижения барьера определяется из условия равновесия активированного комплекса (АК) с исходными

реагентами. Эта же модель была перенесена на неидеальные системы [10,11].

В реальных технологических процессах помимо собственно элементарных стадий химического превращения важную роль играют потоковые процессы переноса реагентов и других молекул системы в различных реакторах. Эти процессы описываются диссипативными коэффициентами, входящими в гидродинамики уравнения [17–25], которые описывают перенос импульса, энергии и массы. В основе теории процессов переноса всех свойств находится элементарный процесс (стадия) перемещения молекул в соседнее свободное пространство, что в рамках модели решеточного газа (МРГ) [10, 11, 26, 27] отражается как перескок молекул из одного узла в соседний свободный узел. Этот подход работает в диапазоне плотностей от нуля до единицы, и был использован в рамках так называемой микроскопической гидродинамики, которая описывает процессы транспорта, как в объемной фазе, так и в узких каналах пористых материалов [28].

Применение ТАСР в неидеальных системах показало важность учета эффектов корреляции взаимодействующих молекул: в отсутствие эффектов корреляции ближнего порядка отсутствует самосогласованность описания кинетики и равновесного состояния системы. Суть самосогласования заключается в том, что уравнения равновесия распределения молекул могут быть получены из динамического характера равновесия путем приравнивания скоростей стадий в прямом и обратном направлениях. Условие самосогласования ограничивает допустимые способы учета неидеальности реакционной системы, в частности, исключает все одночастичные приближения, в которых отсутствуют эффекты корреляции.

В рамках теории неидеальных систем основным корректным приближением является так называемое квазихимическое приближение (КХП), отражающее эффекты прямых парных корреляций между взаимодействующими частицами. КХП нашло широкое применение для разных интерпретаций экспериментальных данных [28–31]. Первые подходы с использованием более точного учета эффектов корреляций: учета не прямых корреляций с парной аппроксимацией вероятностей тройных конфигураций (корреляторов) и использование тройных корреляций, показали [10, 11], что они могут изменить ход кривых изотерм и скоростей элементарных стадий.

Однако более детального изучения влияния роли не прямых корреляций на равновесные и кинетические характеристики не проводилось, пока не был построен общий подход в рамках кластерного вариационного метода (КВМ) [32]. Увеличивая размер базисного кластера в КВМ, на котором

рассматриваются все возможные конфигурации взаимодействующих частиц, можно получить последовательные приближения, стремящиеся к точному решению “задачи многих тел”. Эта тенденция показана на кривых бинодалей в модели Изинга [32], которая имеет точное решение [26, 27, 33, 34]. Учитывая данные [32] был построен подход к расчету кинетических характеристик на основе ТАСР [35], к которым была разработана техника приближенных расчетов многочастичных корреляторов для любых размеров выбранных базисных кластеров (на основе так называемых геометрических корреляционных факторов). Подход [35] был использован для исследования влияния не прямых корреляций для кинетических характеристик хемосорбции [36] и физической адсорбции [37].

В данной работе продолжено изучение влияния не прямых корреляций (с помощью подхода авторов [35]) на скорости перескоков взаимодействующих частиц U_{AV} (A – символ занятого узла решеточной структуры и V – символ свободного узла или вакансии), которые отражают главную особенность концентрационного и температурного поведения диссипативных коэффициентов в однородных системах. Алгоритмы [32, 33] ориентированы на квадратную решетку – грань поверхности (100) с числом ближайших соседей $z = 4$. Это позволяет рассмотреть следующие транспортные характеристики: 1) коэффициент самодиффузии D^* , описывающий перенос метки в равновесном состоянии неидеальной системы, 2) коэффициент диффузии D_m , описывающий перенос массы в слабо неравновесных условиях, и 3) коэффициент сдвиговой вязкости η , описывающий перенос импульса.

Следует отметить физическое различие получаемых результатов для указанных характеристик в используемой версии МРГ. Мы ограничились в работах [32, 33] простейшим ее вариантом, чтобы отразить влияние пространственных распределений частиц на характеристики переноса молекул, поэтому теория включает в себя взаимодействия между частицами и взаимодействие с подложкой. Это полностью соответствует физической природе переноса массы в равновесных и неравновесных условиях (D^* и D_m). Однако для изучения переноса импульса такая модель является условной в силу того, что импульс может передаваться по нормали от решетки к частицам, находящимся на ней. Поэтому этот канал передачи импульса считается в данной работе исключенным. Другие особенности диссипативных коэффициентов, обусловленные двумя каналами переноса свойств через выделенную плотность при подсчете любых коэффициентов, обсуждаются в работе [28]. Здесь главным является то, что на примере коэффициентов переноса массы и импульса данное исследование демонстрирует влияние не прямых корреляций на концентрационные и температурные

коэффициенты переноса, которые будут проявляться во всех коэффициентах (в том числе для коэффициента переноса теплопроводности) в системах любой размерности пространства.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

МРГ и кинетическая модель перескоков

В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта i , ($\gamma_f^i = 1$, остальные $\gamma_f^j = 0$) где $1 \leq i \leq s-1$ (s – число компонентов системы), или быть свободной (вакантной) в этом случае индекс $i = s$ ($\gamma_f^s = 1$, остальные $\gamma_f^j = 0$) [10,11], θ_i – степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем $\sum_{i=1}^s \theta_i = 1$, а θ – полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы i , $1 \leq i \leq s-1$, $\theta = \sum_{j=1}^{s-1} \theta_j$, т.е. доля свободных узлов равна $\theta_s = 1 - \theta$.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Для описания встречи двух частиц-реагентов необходимо использовать парные функции распределений частиц θ_{ij} , характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которая протекает только на относительно малых расстояниях. Этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться рассмотрением пространственного распределения только z ближайших соседей. Также будем учитывать только взаимодействия между ближайшими соседями. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ϵ_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. На грани (100) для стадии перескока, которая реализуется на двух соседних узлах реакционный кластер состоит из $K_2 = 8$ узлов (две центральные частицы и все их ближайшие соседи). При рассмотрении бимолекулярных стадий на решетке $z = 4$ число ближайших соседей будет равно $2(z-1)$, которое для краткости условно обозначим как $z2$.

Согласно теории неидеальных реакционных систем [10] выражения для скоростей элементарных двух-узельных стадий $A_f + V_g \leftrightarrow V_f + A_g$ имеем выражение (здесь учтено, что параметр взаимодействия $\epsilon_{AV} = 0$)

$$U_{fg}^{AV} = K_{fg}^{AV} V_{fg}^{AV},$$

$$V_{fg}^{AV} = \langle \gamma_f^A \gamma_g^V \prod_{h=1}^{z2} \sum_{l=1}^s \gamma_h^l \exp(\beta \delta \epsilon_{fh}^{AVl}) \rangle, \quad (1)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц l по узлам h вокруг центральной пары частиц сорта AV на узлах с номерами fg ; $z2$ – число ближайших соседей центральной пары fg , $K_{fg}^{AV} = K_{fg}^{AV0} \exp(-\beta E_{fg}^{AV})$ – константа скорости двух-узельной стадии на узлах f и g , K_{fg}^{AV0} – предэкспонента константы скорости, E_{fg}^{AV} – энергия активации стадии перескока, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – константа Больцмана; V_{fg}^{AV} – концентрационная составляющая скорости двух-узельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул $V_{fg}^{AV} = \theta_f^A \theta_g^V$).

Вокруг центральных реагентов на узлах fg находятся соседние узлы $h_1 \dots h_{z2}$, содержащие ансамбль частиц $n_1 \dots n_{z2}$. По всем их конфигурациям проводится суммирование в выражении (1). Каждое слагаемое в (1) есть функция $\theta_{fgh_1 \dots h_{z2}}^{AV n_1 \dots n_{z2}}$ представляющая собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центральных узлов f и g всех их соседей $n_1 \dots n_{z2}$, ансамбля частиц сорта $ijn_1 \dots n_{z2}$. Все соседние частицы $n_1 \dots n_{z2}$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta \epsilon_{fgh}^{AVl} = \epsilon_{fgh}^{AVl*} - \epsilon_{fgh}^{AVl}$, где $\epsilon_{fgh}^{AVl*} = \epsilon_{fh}^{AVl*} + \epsilon_{gh}^{AVl*}$ и $\epsilon_{fgh}^{AVl} = \epsilon_{fh}^{AVl} + \epsilon_{gh}^{AVl}$; ϵ_{fg}^{ij*} – параметр взаимодействия активированного комплекса (АК), образованного из реагента i с соседней частицей j в узле g ($\epsilon_{AA}^* = \alpha \epsilon_{AA}$); т.е. $\epsilon_{fg}^{VA*} = \epsilon_{fg}^{AA*}$, но $\epsilon_{fg}^{AV*} = \epsilon_{fg}^{AV} = 0$. Здесь нижние индексы введены для нумерации соседних узлов, чтобы различать их заполнение ближайшими частицами.

Концентрационные составляющие скоростей перескоков (1), включают в себя все узлы реакционного кластера ($fg, h_1 \dots h_{z2}$) с двумя центральными узлами fg , и их расчет проводится в конкретном приближении, зависящем от размера базисного кластера КВМ [32]. В частном случае кластер 2×1 соответствует КХП, сохраняющем эффекты ближнего порядка. Для него выражение для скорости двух-узельной стадии U_{fg}^{AV} , протекающей на двух соседних узлах f и g однородной системы между компонентами $A + V$, согласно теории неидеальных реакционных систем [10,11], запишется следующим образом:

$$U_{fg}^{AV} = k_{fg}^{AV} \theta_{fg}^{AV} \Lambda_{fg}^{AV}, \quad (2)$$

где функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} имеет вид

$$\Lambda_{fg}^{AV} = \prod_{h \in (\tau(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (\tau(g)-1)} S_{gh}^V,$$

$$S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\epsilon_{Aj}^* - \epsilon_{Aj})). \quad (3)$$

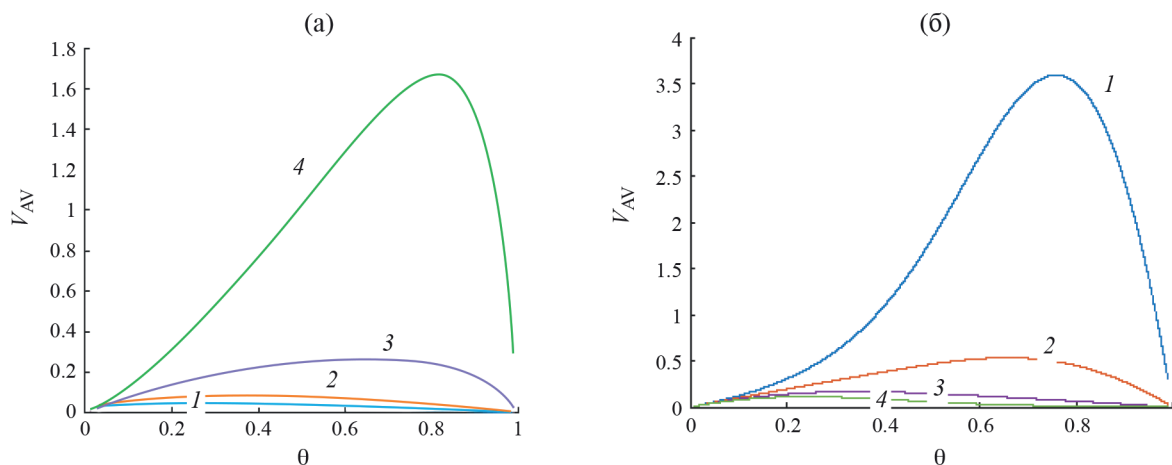


Рис. 1. Концентрационные составляющие скоростей V_{AV} , рассчитанные в КХП для притягивающихся (а) и отталкивающихся (б) частиц при $\tau = 1.2$: $\alpha = 0$ (1), $1/3$ (2), $2/3$ (3), 1 (4) в зависимости от степени заполнения решетки θ .

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^V одновременно индексы A и f в (4) заменяются на индексы V и g ; ε_{ij}^* – параметр взаимодействия АК реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j .

В выражениях (2) и (3) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij}/\theta_j^i$ – условная вероятность нахождения частицы j рядом с частицами i , здесь функции θ_{fh}^{ij} имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положении реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AB} – константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в идеальной системе. В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_i\theta_j$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнение (2) переходит в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i\theta_j$.

Чем лучше учет эффектов корреляции, тем точнее расчет пространственных молекулярных распределений, и, соответственно, тем точнее расчет термодинамических и кинетических характеристик. Это достигается использованием КВМ, практическая версия которого [32] дает возможность приблизиться к точному решению Онсагера. При расчете концентрационных составляющих скоростей элементарных стадий, следует отметить, что традиционная версия использования метода корреляционных функций [38–41] в конденсированных фазах и подход [33] несколько отличаются по способу перечисления высших корреляторов. Хотя это отличие невелико, тем не менее оно отслеживается ниже в данной работе. Модуль параметра

межчастичного взаимодействия ε_{AA} считается фиксированным. Рассматриваемая температура измеряется в единицах критической температуры (T_{cr}) для данного обсуждаемого приближения: $\tau = T/T_{cr}$. Константа скорости перескока для простоты принимается равной как в идеальной модели, поэтому в этих условиях проведения численного анализа основным молекулярным параметром остается величина $\alpha = \varepsilon_{AA}^*/\varepsilon_{AA}$, отражающая отличие взаимодействия АК с соседней частицей A ε_{AA}^* от взаимодействия ε_{AA} .

На рис. 1 показаны величины концентрационных составляющих скоростей $V_{AV} = U_{AV}/K_{AV}$ рассчитанные в КХП для притягивающихся (а) и отталкивающихся (б) частиц при варьировании параметра взаимодействия частиц с АК стадии перескока.

Варьирование параметра α меняет взаимодействие АК с соседними частицами. Чем больше α , тем больше их взаимодействие. Для притягивающихся частиц увеличение притяжения увеличивает скорость перескоков в соседние свободные узлы (а). Для отталкивающихся между собой (хемосорбированных) частиц увеличение α уменьшает вероятность перескоков частиц (б). Поэтому последовательность кривых с переменным α на полях (а) и (б) образует инверсию. Следует также отметить, что скорости перескоков отталкивающихся частиц примерно в два раза больше при одинаковом диапазоне изменения параметра α , чем для притягивающихся частиц (все остальные молекулярные параметры системы идентичны). Параметр α сильно влияет на численные значения скоростей миграции частиц, поэтому ниже в работе диапазон величин α рассматривается в области средних величин (чтобы использовать один масштаб графиков).

На рис. 2 показано влияние точности учета не прямых корреляций на концентрационные

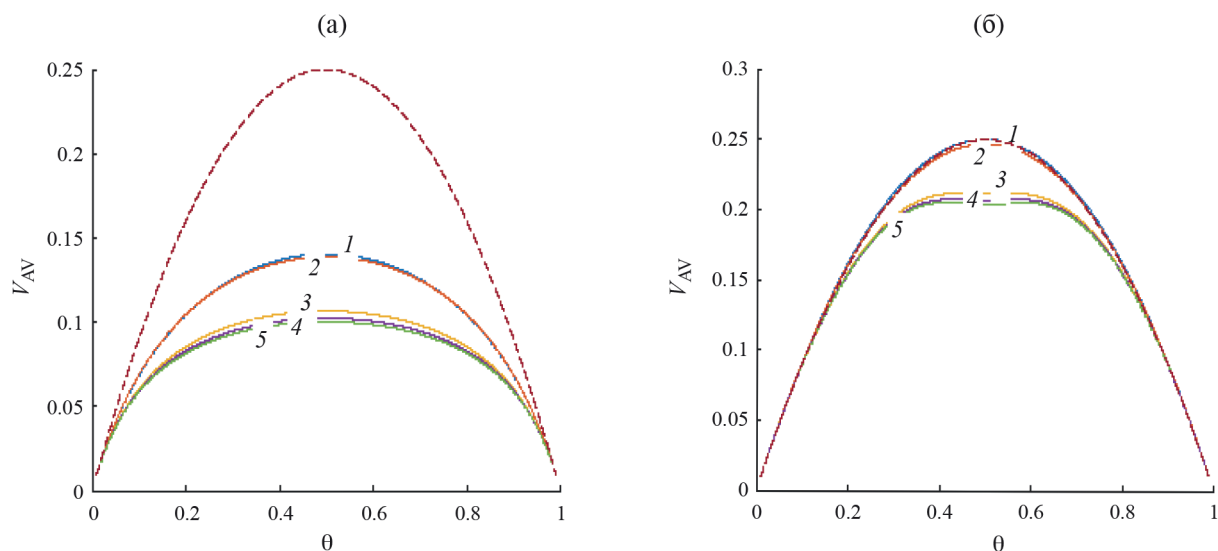


Рис. 2. Концентрационные составляющие скоростей V_{AV} , рассчитанные в разных приближениях для притягивающихся (а) и отталкивающихся (б) частиц при $\tau = 1.2$, $\alpha = 0.5$, для КХП (1) и кластеров КВМ 2×1 (2), 2×2 (3), 2×3 (4), 3×3 (5), пунктирная кривая – идеальная модель.

зависимости скоростей перескоков притягивающихся (а) и отталкивающихся (б) частиц при варьировании размера базисного кластера КВМ.

На полях рис. 2. сохраняется отмеченное выше различие примерно в два раза абсолютных значений концентрационных составляющих скоростей перескоков V_{AV} для притягивающихся (а) и отталкивающихся (б) частиц как функции плотности системы θ . Использование параметра $\alpha=0.5$ приводит к симметричному виду концентрационных кривых на обоих полях относительно плотности $\theta=0.5$. На этих двух полях кривые 1 и 2 относятся к КХП. Как указано выше, они слабо отличаются при использовании метода корреляционных функций (1) и алгоритма КВМ для кластера 2×1 (2).

Для притягивающихся частиц (а) кривые 1 и 2 в КХП резко отличаются от семейства близких между собой кривых 3–5, полученных в КВМ при увеличении размера базисного кластера от 2×2 до 3×3 . Чем более точно учитываются эффекты не прямых корреляций, тем меньше высота максимума кривой при $\theta = 0.5$. Кривая для идеальной модели в отсутствие межчастичных взаимодействий проходит значительно выше, и также имеет симметричный вид.

Для отталкивающихся частиц (б) реализуются те же закономерности: кривые симметричны, относительно точки $\theta = 0.5$, и с ростом размера базисного кластера уменьшается скорость перескоков. Однако с повышением точности учета не прямых корреляций в окрестности $\theta = 0.5$ происходит более точное описание распределения частиц и это приводит к появлению небольшого минимума

на кривой 5 по сравнению с кривой 3. В данном случае идеальная модель также дает пунктирную кривую, практически совпадающую с кривой 1 в КХП – отталкивающиеся частицы располагаются на удалении друг от друга, чтобы не испытывать взаимодействия, как в идеальной системе.

Концентрационные скорости перескоков частиц при температурах ниже критической температуры представлены на рис. 3. Кривые для отталкивающихся частиц (б) имеют иллюстративный характер, так как они выполнены без учета фазового перехода упорядочения, характерного для таких систем. Для притягивающихся частиц расчет выполнен с учетом фазового перехода расслаивания (а), т.е. кривые получаются взвешиванием по долям плотностей и разреженной фаз по правилу рычага (подробнее см. [37]).

По правилу рычага величины внутри двухфазной области остаются постоянными. При данной температуре различия между кривыми 1 и 2 не различимы (а). Различия в поведении кривых по мере увеличения точности учета не прямых корреляций приводят к уменьшению скорости перескоков. Такое поведение кривых реализуется и для отталкивающихся частиц (б). Локальное упорядочение приводит к немономонному изменению скорости перескоков вблизи области средних заполнений решетки. Отметим также, что при фиксированной величине модуля параметра взаимодействия с понижением температуры различия между величинами скоростей перескоков увеличиваются (здесь до трех раз, в отличие от примерно в два раза при $\tau = 1.2$).

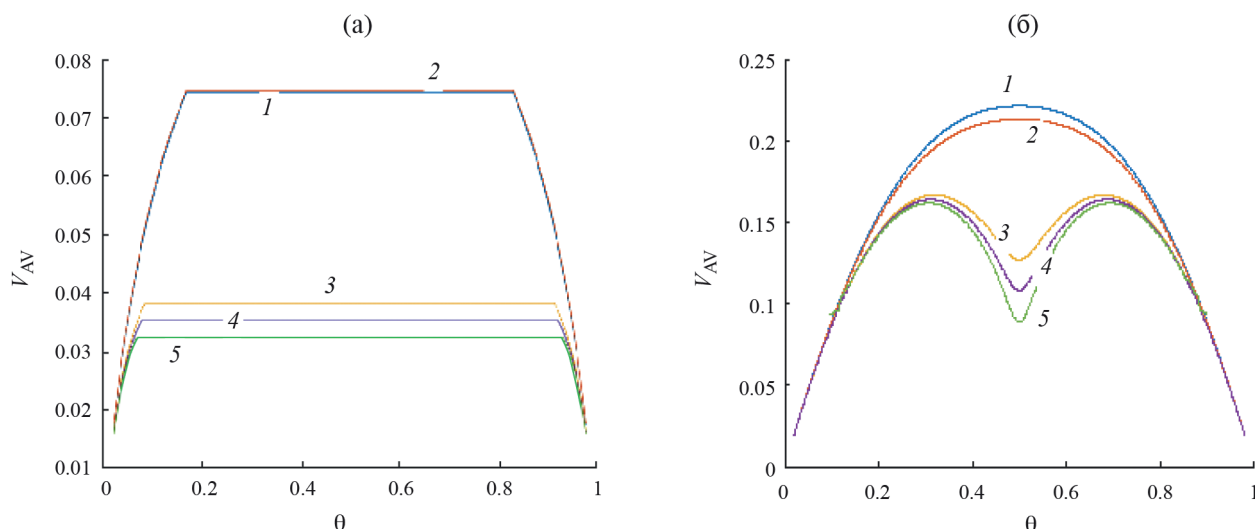


Рис. 3. Концентрационные составляющие скоростей V_{AV} , рассчитанные в разных приближениях для притягивающихся (а) и отталкивающихся (б) частиц при $\tau = 0.9$, $\alpha = 0.5$, для КХП (1) и кластеров КВМ 2×1 (2), 2×2 (3), kIs (4), 3×3 (5).

Варьирование параметра α представлено на рис. 4. Для притягивающихся частиц увеличение α смещает положение максимума зависимости $V_{AV}(\theta)$ от меньших значений θ к большим (а), тогда как для отталкивающихся частиц максимум с ростом α смещается от больших значений θ к меньшим (б).

Как отмечено выше, смена знака параметра взаимодействия приводит к различиям в скоростях примерно в два раза, однако во всех случаях увеличение точности учета непрямых корреляций уменьшает величину скорости перескока. Данные кривые иллюстрируют характеристики миграции частиц при их тепловом движении, которые используются ниже при расчете диссипативных коэффициентов.

Диссипативные коэффициенты

Для расчета кинетических коэффициентов, как обычно [2, 5, 28], выделим в пространстве некоторую плоскость θ и рассмотрим потоки частиц и переносимые ими импульсы. Будем оперировать понятием средней скорости движущихся частиц w . Проведем две плоскости параллельные плоскости θ (с $x = 0$) на расстояниях $x = \pm\rho$, где ρ – длина свободного пробега частицы, тогда свойства частиц в этих плоскостях запишутся как $S(x=\rho) = S(x=0) \pm \rho dS/dx$, где символ S означает концентрацию, импульс (в направлении y , например) или энергию частиц движущихся вдоль оси X . Поток величины S через плоскость θ складывается из двух противоположно направленных движений частиц от плоскостей $x = \pm\rho$. В нашем случае перескок

происходит в ближайший свободный узел, и величина ρ совпадает с величиной параметра решетки. Чтобы проиллюстрировать структуру получаемых выражений для диссипативных коэффициентов, здесь используется запись в КХП.

Коэффициент самодиффузии характеризует перенос меченных частиц в равновесном состоянии системы за счет теплового движения всех частиц. Результирующий поток меченных частиц складывается из их прямого и обратного потоков через выделенную плоскость, перпендикулярную направлению градиента концентрации (например, вдоль оси X). Обозначим концентрацию меченных частиц в плоскости x через $\theta^*(x)$, тогда концентрация не меченных частиц $\theta(x)$ равна $\theta - \theta^*(x)$, так как для любого сечения x полная концентрация частиц постоянна. Заметим, что величина взаимодействия частиц не зависит от того, мечены они или нет, а также скорости перескоков частиц $U(\rho)$ не зависят от координаты, так как доля вакансий везде постоянна. Поток меченных частиц вдоль оси X представим как разность чисел перескоков в единицу времени между двумя плоскостями на расстоянии ρ (здесь величина S равна $\theta^*(x)$, и выделенная плоскость находится между ними на расстоянии $\rho/2$): Λ_{fg}^{AV}

$$J = z^*(U_{AV\rightarrow} - U_{AV\leftarrow}) = z^*K_{AV} [\theta^*(-\rho/2) - \theta^*(\rho/2)]t_{AV} \Lambda_{AV}, \quad (4)$$

где z^* – число возможных перескоков между соседними слоями (или соседних узлов в соседнем слое на расстоянии ρ для каждого узла в слое x).

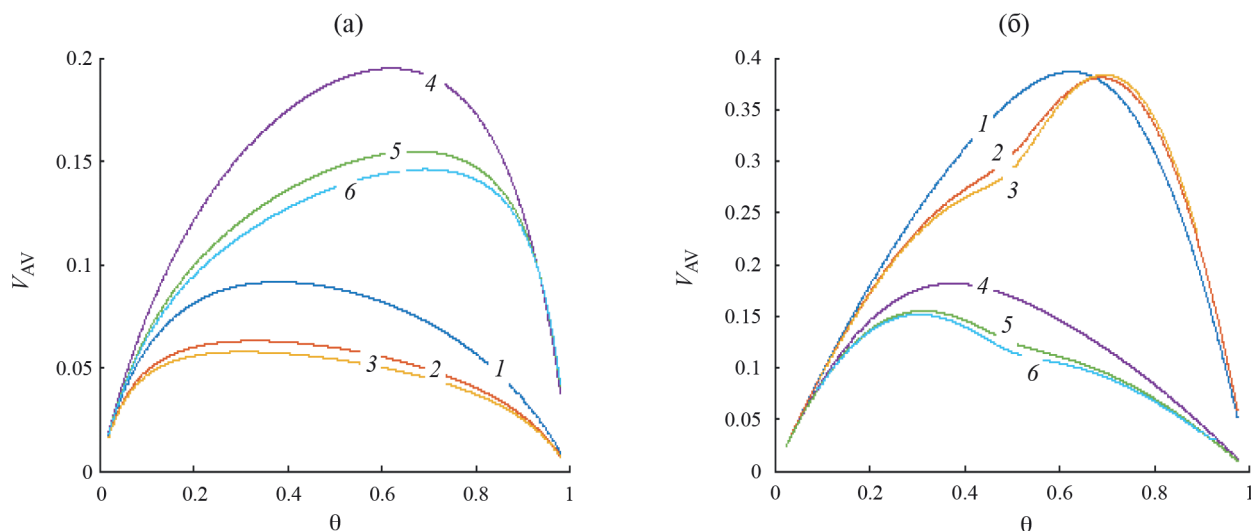


Рис. 4. Концентрационные составляющие скоростей V_{AV} , рассчитанные в разных приближениях для притягивающихся (а) и отталкивающихся (б) частиц при $\tau = 1.1$, для $\alpha = 0.4$ (1–3) и 0.6 (4–6), для КХП (1 и 4) и кластеров КВМ 2×2 (2 и 5), 3×3 (3 и 6).

Считая, что концентрации меченных частиц мало меняются между соседними плоскостями, можно записать $\theta^*(\rho/2) = \theta^*(-\rho/2) + \rho d\theta^*/dx$. Сопоставляя получающееся выражение с формулой для первого закона Фика: $J = -D^*dc^*/dx$, получим (учитывая связь между концентрациями частиц в объеме (с) и в указанных слоях (θ): $c = \rho\theta$)

$$D^*(\rho) = \rho^2 z^* K_{AV} t_{AV} \Lambda_{AV} = \lambda^2 z^* U_{AV} / \theta. \quad (5)$$

В отсутствие латеральных взаимодействий эта формула имеет вид $D^* = \rho^2 z^* K_{AV} (1 - \theta)$. Для малых концентраций при любых взаимодействиях формула (5) упрощается $D^*(\rho) = \rho^2 z^* K_{AV}$.

Коэффициент сдвиговой вязкости можно получить путем обобщения модели Эйринга [12, 28]. Это позволяет использовать единые молекулярные энергетические параметры во всей области концентраций вещества. Конечное выражение для η можно представить в виде [28]:

$$\eta = \eta_0 / K_{\phi}, \quad K_{\phi} = U_{AV} / \theta, \quad (6)$$

где $\eta_0 = (mkT/\pi)^{1/2} / (\pi\sigma^2)$ – вязкость идеального разреженного газа, m – масса атома, U_{AV} – средняя скорость перескока частицы (2).

При малых плотностях вязкость меняется линейно с изменением θ . Следует отметить изменение характера зависимости коэффициента сдвиговой вязкости от температуры для разных плотностей. При малых плотностях η зависит как $T^{1/2}$, а при больших плотностях имеем экспоненциальную зависимость от температуры, как и в традиционной модели Эйринга [12].

Коэффициент переноса массы. При наличии градиента концентрации веществ каждая плоскость или линия для поверхностной диффузии характеризуется своими значениями концентраций $\theta_f = \theta_g + \rho d\theta/dx$, где θ_f – концентрация частиц в слое f . Качественную оценку концентрационной зависимости коэффициента диффузии легко получить, рассматривая потоки частиц между двумя плоскостями, если пренебречь изменением функциональной зависимости между θ и θ_{AA} за счет градиента концентрации [10]. Выделим в выражении для скорости обмена частиц локальные вклады соседних плоскостей, и перепишем в КХП (3) в виде [10]:

$$U_{fg}^{AV} = k_{fg}^{AV} \Psi_f^A \Phi_g^V, \quad \Psi_f^A = \theta_f^A \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \\ \Phi_g^V = t_{fg}^{AV} \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^V. \quad (7)$$

Данное выражение было рассмотрено в [10], в рамках одномоментного одношагового построения выражения для потока частиц между соседними полуплоскостями с разными плотностями θ_f и θ_g . Сопоставляя его с выражением для закона Фика, при условии малости градиента концентраций, получим искомое выражение для коэффициента диффузии (перенос массы) D_m . Для его уточнения в данной работе дополнительно использовалось условие самосогласованности моделей в КХП [10], которое позволяет сохранить коррелированность заполнений узлов для центральной пары узлов fg , тогда можно получить следующее выражение:

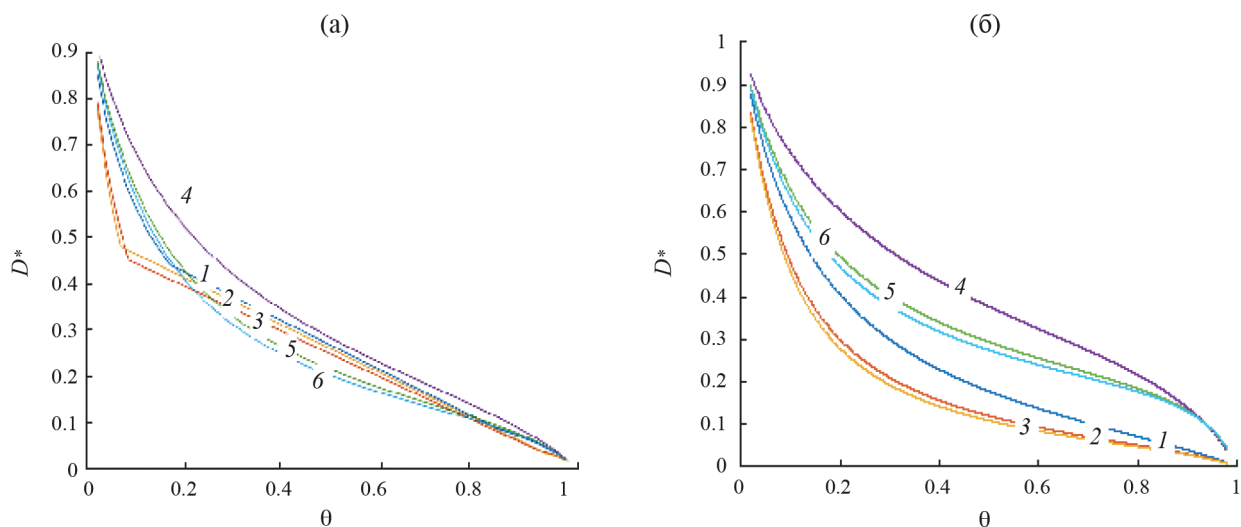


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии притягивающихся частиц в трех приближениях: КХП, КВМ 2×2 и 3×3 (а); $\alpha = 0.5$, $\tau = 0.9$ (1–3) и 1.2 (4–6) (б); $\tau = 1.1$, $\alpha = 0.4$ (1–3) и 0.6 (4–6).

$$D_m = U_{fg}^{AV} \partial \mu / \partial \theta, \quad (8)$$

где μ – химический потенциал молекул в данном приближении. Это выражение было использовано во всех приближениях КВМ [32] с соответствующими химическим потенциалом и скоростями перескоков, учитывающими не прямые корреляции.

Коэффициент самодиффузии

Коэффициент переноса самодиффузии показывает, как в равновесных условиях происходит смещение в пространстве меченной частицы, начиная с некоторого начального положения, и как это смещение увеличивается со временем за счет общего теплового движения молекул. В рассматриваемой системе (частица + вакансия) по мере увеличения концентрации частиц уменьшается доля свободных узлов и процесс смещения частицы замедляется. Это свойство отражают все кривые на рис. 5, демонстрирующие концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии, рассчитанные для трех приближений: КХП (1, 4) и КВМ 2×2 (2, 5) и 3×3 (3, 6). На рис. 5а находятся кривые для разных температур: ниже (1–3) и выше (4–6) критической для притягивающихся частиц, а на 5б – кривые, отличающиеся параметром α .

Для всех кривых на рис. 5 наблюдается резкое уменьшение коэффициента самодиффузии при малых степенях заполнения и более пологое в оставшейся части плотностей. Увеличение размера базисного кластера приводит к уменьшению величины коэффициента самодиффузии во всем

диапазоне плотностей. При температуре ниже критической реализуется двухфазное состояние вещества и в широкой области плотностей величина коэффициента меняется линейно согласно правилу рычага (5а). При температурах выше критической. Убывание коэффициента самодиффузии происходит монотонно, здесь ясно видно, что кривые с учетом не прямых корреляций заметно смещаются от кривой в КХП, и увеличение размера базисного кластера увеличивает данное смещение. Увеличение параметра α увеличивает значения коэффициента самодиффузии притягивающихся частиц. Общий ход кривых на рис. 5б подобен кривым на а.

Для отталкивающихся частиц на рис. 6 наблюдаются аналогичные расположения кривых КХП (1, 4) и КВМ 2×2 (2, 5) и 3×3 (3, 6) по мере увеличения точности учета не прямых корреляций как при разных температурах (рис. 6а), так и при увеличении параметра α (б). В то же время смена знака параметра латерального взаимодействия приводит к изменению расположения кривых с разными значениями параметра α , как на рис. 1 и 4.

Коэффициент диффузии

Коэффициент переноса массы характеризует поток частиц в неравновесных условиях при малом градиенте их плотности. Суть процесса переноса массы частиц состоит в том, что частица, переходя в свободный узел, одновременно вызывает поток вакансий в обратную сторону. Это отличает процесс переноса массы от переноса метки, когда в системе сохраняется полное

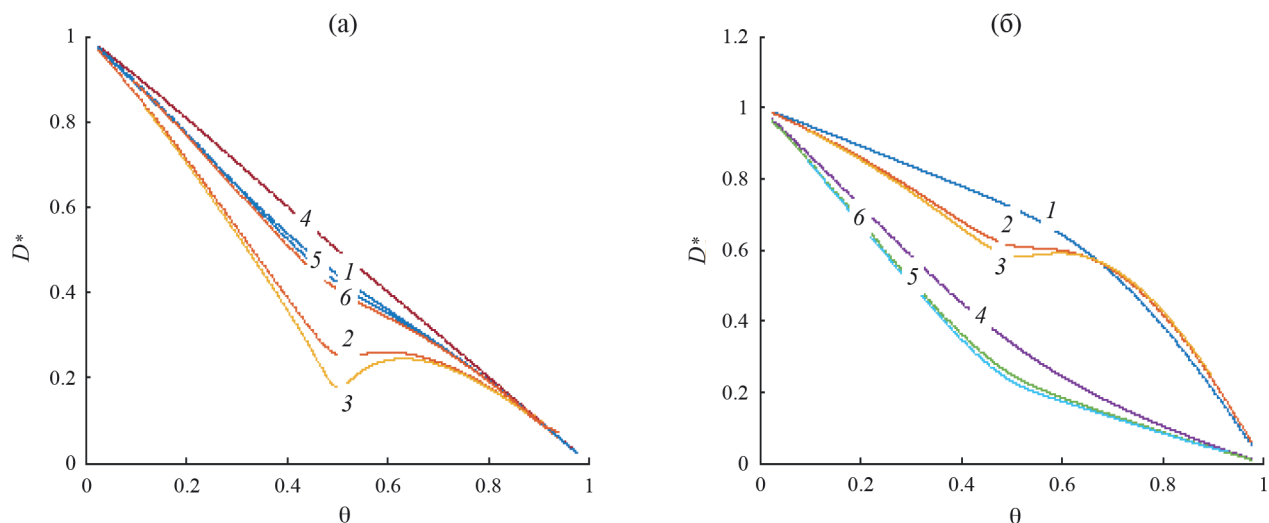


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии отталкивающихся частиц в трех приближениях КХП и КВМ 2×2 и 3×3 (а); $\alpha = 0.5$, $\tau = 0.9$ (1–3) и 1.2 (4–6) (б); $\tau = 1.1$, $\alpha = 0.4$ (1–3) и 0.6 (4–6).

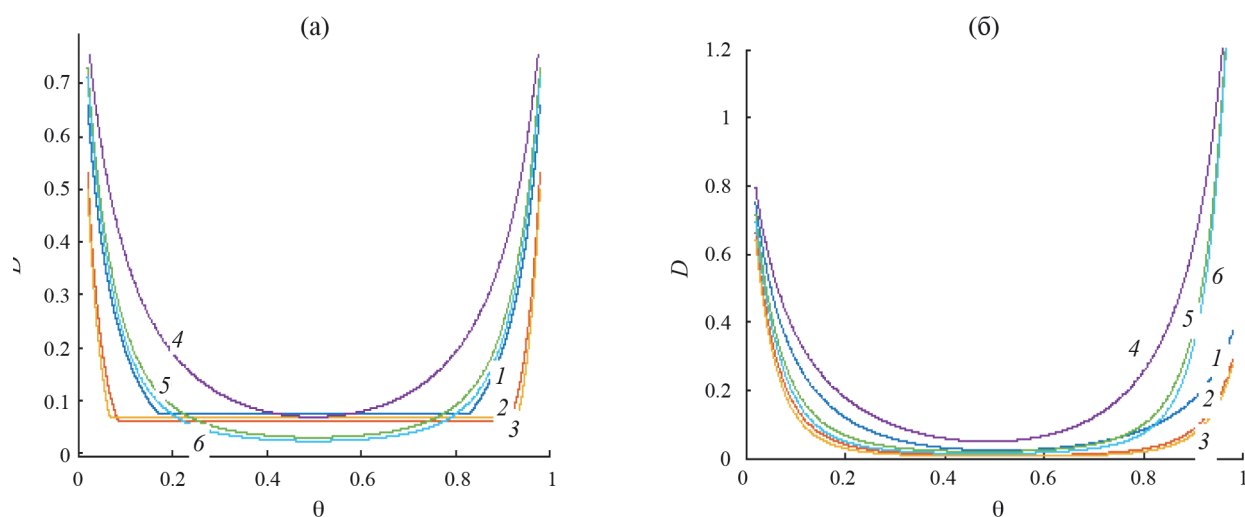


Рис. 7. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии притягивающихся частиц в трех приближениях КХП и КВМ 2×2 и 3×3 (а); $\alpha = 0.5$, $\tau = 0.9$ (1–3) и 1.2 (4–6) (б); $\tau = 1.1$, $\alpha = 0.4$ (1–3) и 0.6 (4–6).

равновесие. Можно показать, что в идеальной системе поток массы не зависит от плотности системы (см. например [10]).

Это свойство инверсии плотности частиц и вакансий отражают все кривые на рис. 7, демонстрирующие концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии, рассчитанные для трех приближений: КХП (1, 4) и КВМ 2×2 (2, 5) и 3×3 (3, 6). На рис. 7а находятся кривые для разных температур ниже (1–3) и выше (4–6) критической для притягивающихся частиц, а на б находятся кривые, отличающиеся параметром α .

Закономерности влияния размера базисного кластера на точность учета непрямых корреляций для коэффициента переноса массы полностью сохраняются как на рис. 5. Увеличение размера базисного кластера приводит к уменьшению величины коэффициента переноса массы во всем диапазоне плотностей. При температуре ниже критической реализуется двухфазное состояние вещества и в широкой области плотностей величина коэффициента диффузии остается фиксированной согласно правилу рычага (рис. 7а). В промежуточной области между сосуществующими плотностями

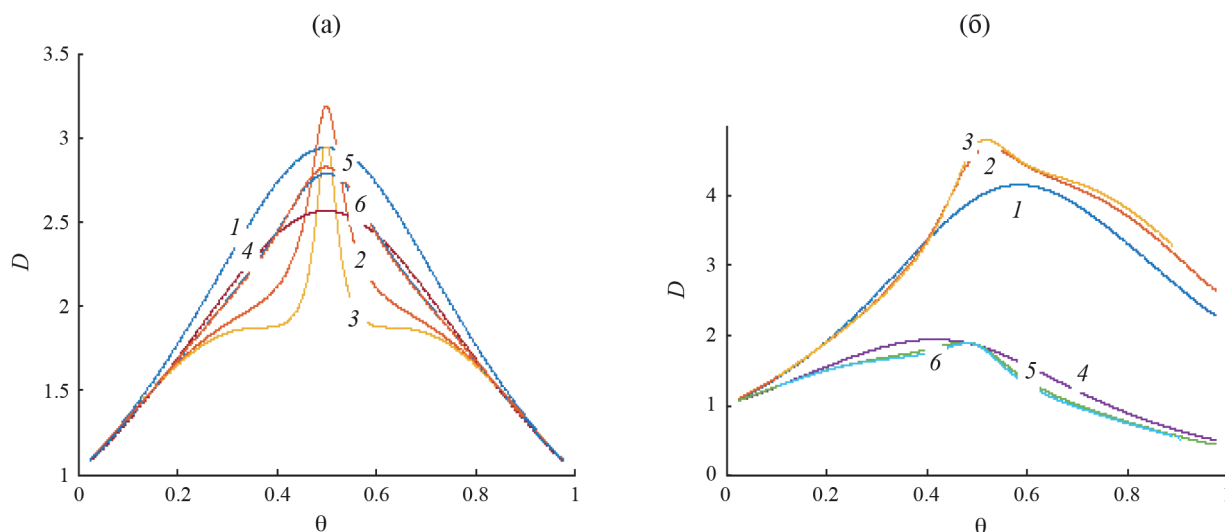


Рис. 8. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии отталкивающихся частиц в трех приближениях КХП и КВМ 2×2 и 3×3 (а); $\alpha = 0.5$, $\tau = 0.9$ (1–3) и 1.2 (4–6) (б); $\tau = 1.1$, $\alpha = 0.4$ (1–3) и 0.6 (4–6).

для плотной и разреженной фаз величина D может быть отрицательной, что соответствует тенденции притягивающихся частиц к конденсации (или сгущению) для термодинамических параметров внутри бинодали, в отличие от традиционной трактовки диффузии как расплывание исходного ансамбля (невзаимодействующих) частиц. Ранее этот факт отмечался в работах [10,11].

При температурах выше критической убывание коэффициента переноса массы происходит монотонно, здесь ясно видно, что кривые с учетом не прямых корреляций заметно смещаются от кривой в КХП, и увеличение размера базисного кластера увеличивает данное смещение. Увеличение параметра α увеличивает значения коэффициента переноса массы притягивающихся частиц. Общий ход кривых на рис. 7б подобен кривым на поле а.

Для отталкивающихся частиц на рис. 8 наблюдается аналогичные расположения кривых КХП (1, 4) и КВМ 2×2 (2, 5) и 3×3 (3, 6) по мере увеличения точности учета не прямых корреляций как при разных температурах (а), так и при увеличении параметра α (б). В то же время смена знака параметра латерального взаимодействия приводит к изменению расположения кривых с разными значениями параметра α , как на рис. 1, 4 и 6.

Коэффициент вязкости

Коэффициент переноса импульса характеризует его диссипацию в области линейных по скоростям потоков молекул. В рассматриваемой системе (частица + вакансия) по мере увеличения концентрации частиц уменьшается доля свободных узлов

и диссипация импульса увеличивается. Это свойство отражают все кривые на рис. 9, демонстрирующие концентрационные зависимости коэффициента вязкости, рассчитанные для трех приближений: КХП (1, 4) и КВМ 2×2 (2, 5) и 3×3 (3, 6). На рис. 9а находятся кривые для разных температур ниже (1–3) и выше (4–6) критической для притягивающихся частиц, а на рис. 9б – кривые, отличающиеся параметром α .

Для всех кривых на рис. 9 наблюдается практически линейное увеличение коэффициента вязкости при малых степенях заполнения и более резкое увеличение по мере увеличения плотности частиц. Увеличение размера базисного кластера приводит к увеличению величины коэффициента вязкости во всем диапазоне плотностей. При температуре ниже критической реализуется двухфазное состояние вещества и в широкой области плотностей. Величина коэффициента меняется линейно согласно правилу рычага (9а). При температурах выше критической увеличение коэффициента вязкости происходит монотонно. Здесь ясно видно, что кривые с учетом не прямых корреляций сильно смещаются от кривой в КХП, и больший размер базисного кластера увеличивает данное смещение. Увеличение параметра α уменьшает значения коэффициента вязкости притягивающихся частиц. Общий ход кривых на рис. 9б подобен кривым на поле а. Здесь отсутствуют кривые для отталкивающихся частиц, которые образуют плотные фазы при наличии сильной связи с решеткой, через которую может передаваться импульс по нормали к двумерной решетке (как указано во введении). Для притягивающихся частиц достаточно слабого притяжения с решеткой поверхности, поэтому свойства

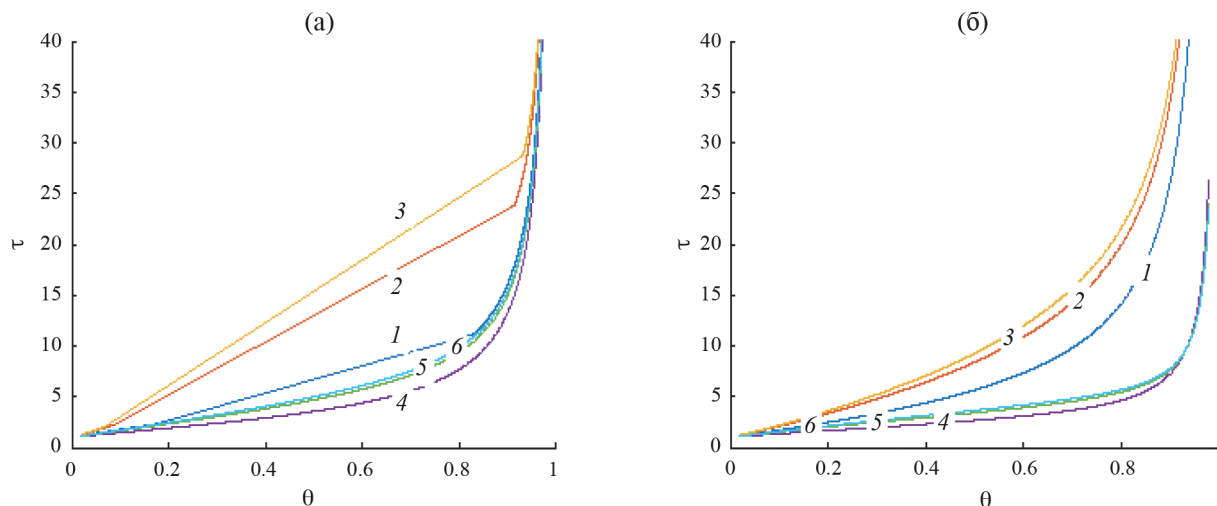


Рис. 9. Концентрационные зависимости коэффициента сдвиговой вязкости притягивающихся частиц в трех приближениях КХП и КВМ 2×2 и 3×3 (а); $\alpha = 0.5$, $\tau = 0.9$ (1–3) и 1.2 (4–6) (б); $\tau = 1.1$, $\alpha = 0.4$ (1–3) и 0.6 (4–6).

коэффициента вязкости описываются много точнее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построенные выражения в приближениях КВМ [35] для скоростей элементарных стадий в неидеальной реакционной системе в рамках теории абсолютных скоростей реакций [10,11] использованы для расчета концентрационных зависимостей коэффициентов переноса: самодиффузии (меченных частиц) и их массы, а также для переноса импульса (коэффициент сдвиговой вязкости). Теория отражает различие между взаимодействиями мигрирующих частиц, находящихся в основном и активированном состояниях, которые меняют локальные энергии активации для каждой из конфигураций соседних частиц. Расчеты скоростей перескоков и диссипативных коэффициентов выполнены в КХП и для простейших базисных кластеров КВМ (2×2 , 2×3 , $k1s$, 3×3) в системах с притяжением между частицами (характерным для физической адсорбции и для конденсирующихся молекул в объемной фазе) и с их отталкиванием (характерным для хемосорбции). Для притягивающихся частиц учтена возможность образования расслаивающихся фаз – в этом случае расчеты проводились с учетом правила рычага. Для отталкивающихся частиц процесс образования упорядоченных фаз не учитывался, так как это приводит к необходимости учета неоднородности заполнения узлов на разных подрешетках (что предполагается обсудить в дальнейшем).

Варьирование взаимодействия между частицами, находящихся в основном и активированном состояниях, заметно влияет на концентрационные

зависимости скоростей и коэффициентов переноса (варьирование параметра α было ограничено областью 0.4–0.6, чтобы кривые были в одном масштабе). Также была ограничена область температур вблизи критической температуры, в окрестности которой наиболее заметны различия между разными приближениями с учетом и без учета не прямых корреляций. Вдали от критической области значения диссипативных коэффициентов сближаются и фактор не прямых корреляций влияет косвенно через области существования разных фаз, в частности, через размеры областей расслаивания для притягивающихся частиц. Отметим, что в работе [42] обсуждается факт влияния отсутствия равновесных решений внутри кривой бинодали на возможность расчета молекулярных распределений в КВМ, что согласуется с точным решением Янга–Ли [43] (см. также [26,27]), по мере увеличения точности учета не прямых корреляций в КВМ.

Фактор учета не прямых корреляций наглядно проявляется в проведенных расчетах. Как правило, их учет уменьшает возможность теплового движения мигрирующих частиц из-за влияния соседей по сравнению с КХП, в котором учитываются только прямые корреляции. Это влияние зависит как от величины параметра α , так и от температуры и изменения фазового состояния системы. Эти отличия указывают на необходимость учета не прямых корреляций при количественном описании экспериментальных данных. Наибольшее отличие от не прямых корреляций проявляется при переходе от КХП к кластерам 2×2 . Дальнейшее увеличение размера кластера приводит к монотонному относительно небольшому последовательному увеличению отличий.

Поведенный анализ роли непрямых корреляций для коэффициентов переноса массы и импульса для простейшей решеточной структуры (грань (100)) сохраняется и при переходе на более сложные объемные системы.

Работа одного из соавторов (Товбина Ю. К.) проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд. иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, London, 1939)
2. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1954.)
3. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с. (Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961).
4. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
5. Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 400 с.
7. Хачарутян А.Г. Теория фазовых превращений и структуры твердых растворов. М.: Наука, 1974. 265 с.
8. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
10. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of Physical Chemistry Processes at a Gas–Solid Surface Processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
11. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci. 1990, V. 34. No. 1–4. P. 1–235.
12. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с. (Glasstone S., Laidler K., Eyring H., The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.)
13. Темкин М.И. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. № 2. С. 169.
14. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 308 с.
15. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
16. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
17. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. 160 с. [Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Charles C Thomas Springfield, Illinois, U.S.A., 1955]
18. де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. [de Groot S.R., Mazur P. Nonequilibrium Thermodynamics. Amsterdam. North – Holland Publ. Company. 1962.]
19. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с. [Haase R. Thermodynamik der Irreversible Prozesse. Darmstadt. Dr. Dierrich Steinkopff Verlag. 1963]
20. Чепмен С, Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с. [Chapman S. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge. The University Press. 1952]
21. Ферziger J.H., Капер Н.Г. Mathematical theory of transport processes in gases. Amsterdam-London: North-Holland publishing company. 1972.
22. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
23. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986, 733 с.
24. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974, 687 с.
25. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Физматлит, 1973. 360 с.
26. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
27. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. [Huang K. Statistical mechanics. N.Y.: Wiley H. & Sonds, Inc. 1963]
28. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.)
29. Tovbin Yu.K. Theory of adsorption – desorption kinetics on flat heterogeneous surfaces // Dynamics of Gas Adsorption on heterogeneous Solid Surfaces / Eds. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240.
30. Tovbin Yu.K. Atomic-Molecular Kinetic Theory of Physico-Chemical Processes in Condensed Phase and Interfaces// in Physico-Chemical Phenomena in thin films and at solid surfaces. / Eds by L.I. Trakhtenberg,

- S.H. Lin, and Olusegun J. Ilegbusi, Elsevier, Amsterdam, 2007, P. 349.
31. *Tovbin Yu.K.* // Processes. 2023. № 11. С. 2541.
32. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
33. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
34. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.
35. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 11. С. 1594.
36. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 98. № 4, с. 106.
37. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Там же. 2023. Т. 98. № 6. С. 116.
38. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 120 с. [*Bogolyubov N.N.* Problems of Dynamical Theory in Statistical Physics. Interscience, New York, 1962].
39. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
40. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (*Croxton S.A.* Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.)35.
41. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
42. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 5. С. 693.
43. *Yang C.N., Lee T.D.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.

ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. Ю. С. Зимин^а, *, К. А. Ахметнабиева^а, Р. З. Шайхитдинов^а, А. Г. Мустафин^а

^аУфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

*e-mail: ZiminYuS@mail.ru

Поступила в редакцию 26. 10. 2023 г.

После доработки 30. 11. 2023 г.

Принята к публикации 04. 12. 2023 г.

Изучена кинетика окислительной деструкции фенола (PhOH) в трех реакционных системах: “PhOH + H₂O₂ + H₂O”, “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” и “PhOH + H₂O₂ + волновой удар + H₂O”. Показано, что реакция фенола с пероксидом водорода в водных растворах протекает по кинетическому закону второго порядка (первого – по PhOH и первого – по H₂O₂). В интервале 313–353 К изучена температурная зависимость константы скорости второго порядка и определены активационные параметры исследованной реакции. Показано, что совместное использование H₂O₂ и O₃-O₂ смеси позволяет повышать начальные скорости расщепления PhOH в десятки-сотни раз (в 70 раз при 313 К и 195 раз при 333 К), по сравнению с воздействием одного окислителя. В то же время, одновременное использование H₂O₂ и волнового удара повышает начальную скорость расщепления PhOH более чем на 4 порядка, обеспечивая высокую степень его деградации (96%) даже при крайне малом времени воздействия (30 с) и комнатной температуре.

Ключевые слова: фенол, деструкция, пероксид водорода, озон-кислородная смесь, волновой удар

DOI: 10.31857/S0044453724080081, **EDN:** PKFJKR

Известно, что фенол и его производные являются одними из наиболее крупнотоннажных загрязнителей сточных вод. Это связано с широким применением фенольных соединений во многих отраслях промышленности. Согласно последнему отчету IMARC Group [1], объем мирового рынка фенола в 2022 году достиг 22 миллиардов долларов. Прогнозируется, что рынок фенола в ближайшие годы (2023–2028 г.г.) продолжит расти со скоростью 5.19% в год.

Фенол (PhOH), по данным Всемирной организации здравоохранения, является высокотоксичным веществом. По уровню загрязнения гидросферы PhOH занимает третье место после нефтепродуктов и тяжелых металлов [2]. Предельно допустимая концентрация фенола в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0.001 мг/л [3].

Для удаления фенола из сточных вод применяют различные методы (см., например, [2, 4–8] и цитируемую там литературу). Однако, наибольший интерес сегодня вызывают комбинированные методы, базирующиеся на совместном использовании двух разных окислителей (например, озона и пероксида водорода), окислителя и физического фактора (озона и УФ-излучения, пероксида водорода и УФ-излучения и др.) и т.д. [9–13]. В основе

этих методов лежат процессы генерации гидроксильных радикалов, обладающих крайне высокой реакционной способностью (константы скорости реакций HO• радикала с органическими соединениями в водной фазе при 298 К равны 10⁷–10¹⁰ л моль⁻¹ с⁻¹ [14, 15]). Гидроксильные радикалы, образовавшиеся в реакционных системах, способны эффективно воздействовать на органический субстрат (PhOH), приводя к его разрушению.

Перспективным, среди комбинированных методов воздействия, может оказаться совместное использование окислителя (H₂O₂) и волнового удара (ВУ), представляющего подачу в водно-пероксидные фенольные растворы высоковольтного (~30 кВ) импульсного напряжения [16]. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение кинетики окислительной деструкции фенола в трех реакционных системах (“PhOH + H₂O₂ + H₂O”, “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” и “PhOH + H₂O₂ + ВУ + H₂O”) и сравнение полученных результатов между собой.

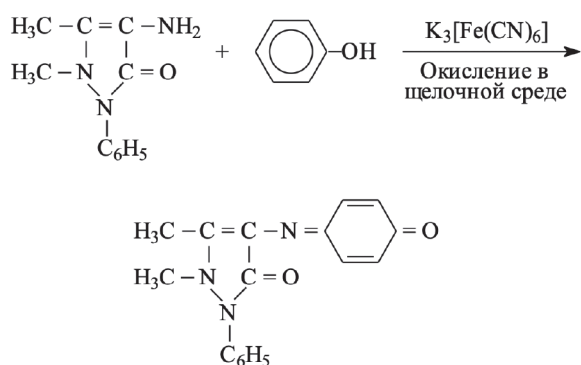
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пероксид водорода имел квалификацию “ч.д.а.”. Остальные использованные реагенты (фенол, 4-аминоантипирин, хлористый аммоний

и гексацианоферрат калия) имели квалификацию “х.ч.”. Озон-кислородную смесь получали с помощью лабораторного озонатора (концентрация O_3 в газовой смеси составляла 1–2 об.%). Растворителем служила свежеперегнанная дистиллированная вода.

Опыты с применением волнового удара проводили на установке, описанной в [16] с той отличительной особенностью, что вместо проточного реактора использовался реактор в стационарном режиме. Он представлял собой цилиндрическую емкость из нержавеющей стали диаметром 10 см и высотой 12 см, в которой через диэлектрическую вставку установлен центральный электрод; вторым электродом являлся корпус реактора.

Определение концентраций фенола в водных растворах проводили по фотометрической методике, описанной в работе [6]. В основе этой методики лежит реакция PhOH с 4-аминоантипирином с образованием окрашенного соединения [17]:



Для построения калибровочного графика в мерные колбы на 100 мл помещали 5, 10, 15, 20 и 25 мл стандартного водного раствора PhOH (1×10^{-4} моль/л). Затем в строго определенной последовательности приливали в каждую колбу 1 мл буферного раствора (200 г NH_4Cl в 1 л аммиачной воды), 1.5 мл 0.6%-го водного раствора 4-аминоантипирина, 1 мл 8%-го водного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавляли дистиллированную воду до метки. Растворы энергично встряхивали и через 5 мин с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2МП определяли оптическую плотность окрашенного в красный цвет раствора ($\lambda = 540$ нм, длина кюветы $l = 5$ см) по отношению к раствору сравнения. Последний готовили смешиванием тех же реагентов, кроме раствора 4-аминоантипирина. По полученным данным строили калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию PhOH, по оси ординат – оптическую плотность раствора.

Для определения фенола в исследуемом образце пробу анализируемого препарата (5 мл) помещали

в мерную колбу на 100 мл, прибавляли 1 мл буферного раствора, 1.5 мл 0.6%-го водного раствора 4-аминоантипирина, 1 мл 8%-го водного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, доводили объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Через 5 минут измеряли оптическую плотность раствора при $\lambda = 540$ нм и по калибровочному графику находили концентрацию фенола.

Дополнительными опытами показано, что присутствие пероксида водорода в реакционной смеси не оказывает влияния на анализ остаточных концентраций фенола в анализируемых пробах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика расходования фенола в реакции с пероксидом водорода в водных растворах

Реакцию фенола с пероксидом водорода в водных растворах проводили в стеклянном термостатируемом реакторе (температуру в реакторе поддерживали с помощью термостата LOIP LT-105a). Кинетику процесса изучали методом отбора проб, определяя остаточные концентрации PhOH через определенные промежутки времени. Начальная концентрация фенола в реакционной смеси составляла 4×10^{-5} моль/л, концентрацию пероксида водорода варьировали в пределах ($1.0\text{--}5.0$) $\times 10^{-2}$ моль/л. При этом во всех опытах поддерживался избыток пероксида водорода по отношению к фенолу.

Было установлено, что заметное разложение фенола под действием пероксида водорода наблюдается при температурах 313 К и выше. При этом кинетические кривые расходования PhOH, в условиях избытка H_2O_2 , хорошо линеаризуются в координатах уравнения реакции первого порядка (рис. 1):

$$\ln \frac{[\text{PhOH}]_0}{[\text{PhOH}]_t} = k't, \quad (1)$$

где $[\text{PhOH}]_0$ и $[\text{PhOH}]_t$ – начальная и текущая концентрации фенола, соответственно (моль/л); k' – эффективная константа скорости реакции первого порядка (мин^{-1}).

Оказалось, что эффективная константа скорости k' линейно возрастает с увеличением начальной концентрации пероксида водорода (рис. 2):

$$k' = k_0 + k[\text{H}_2\text{O}_2]_0, \quad (2)$$

где k_0 – константа скорости расходования фенола в отсутствие пероксида водорода (мин^{-1}), k – константа скорости реакции фенола с пероксидом водорода ($\text{л моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$).

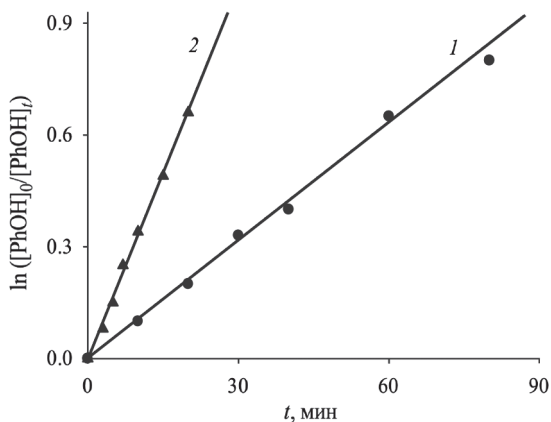


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования фенола в реакции с пероксидом водорода при 333 К (1) и 353 К (2); $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

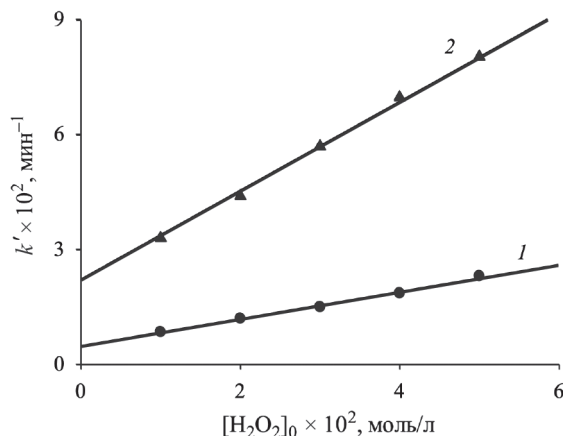


Рис. 2. Зависимость k' от $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ при 333 К (1) и 353 К (2); $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

Таблица 1. Зависимость эффективной константы скорости k' от начальной концентрации пероксида водорода при разных температурах; $[\text{PhOH}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ моль/л

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \times 10^2$, моль/л	$k' \times 10^2$, мин ⁻¹				
	313 К	323 К	333 К	343 К	353 К
1.0	0.61	0.70	0.93	1.55	3.13
2.0	0.63	0.88	1.32	2.02	4.23
3.0	0.68	0.96	1.50	2.64	5.34
4.0	0.77	1.08	1.86	3.34	6.98
5.0	0.82	1.21	2.31	4.37	8.04

Примечание. Погрешность определения k' не превышала 10%.

Таким образом, в водных растворах скорость расходования фенола в реакции с пероксидом водорода описывается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = k'[\text{PhOH}] = (k_0 + k[\text{H}_2\text{O}_2])[\text{PhOH}].$$

Полученные закономерности реакции фенола с пероксидом водорода в водных растворах достаточно хорошо выполнялись в области всех исследованных температур (313–353 К).

В настоящей работе была изучена зависимость эффективной константы скорости k' от начальной концентрации пероксида водорода при разных температурах (табл. 1).

По тангенсам углов наклона зависимости (2) были рассчитаны константы скорости k реакции фенола с пероксидом водорода, значения которых при разных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2. Температурная зависимость константы скорости k реакции фенола с пероксидом водорода в водных растворах

T , К	k , л моль ⁻¹ мин ⁻¹
313	0.056 ± 0.006
323	0.12 ± 0.01
333	0.33 ± 0.03
343	0.67 ± 0.07
353	1.26 ± 0.13

Обработка полученных результатов в координатах уравнения Аррениуса дала возможность определить активационные параметры исследуемой реакции:

$$\lg k = (10.7 \pm 0.9) (71.8 \pm 6.6)/\theta, \quad (3)$$

где $\theta = 2.303 RT$ кДж/моль.

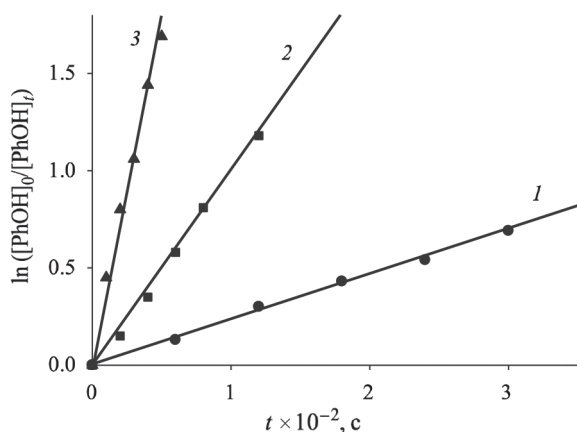


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования фенола в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” при 313 К (1), 323 К (2) и 333 К (3); [PhOH]₀ = 4 × 10⁻⁵ моль/л, [H₂O₂]₀ = 1 × 10⁻² моль/л, W_{O₃+O₂} = 6 л/ч.

Таблица 3. Температурная зависимость эффективной константы скорости *k'* расходования фенола в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O”; [PhOH]₀ = 4 × 10⁻⁵ моль/л, [H₂O₂]₀ = 1 × 10⁻² моль/л, W_{O₃+O₂} = 6 л/ч

T, К	313	323	333
<i>k'</i> × 10 ² , с ⁻¹	0.23	0.99	3.56

Примечание. Погрешность определения *k'* не превышала 10%.

Изучение совместного воздействия пероксида водорода и озона на окислительную деструкцию фенола

На следующем этапе была изучена кинетика деструкции фенола при одновременном воздействии двух окислителей (пероксида водорода и озон-кислородной смеси) в водных растворах. За кинетикой процесса следили по расходованию фенола, концентрацию которого определяли по описанной выше методике.

Опыты проводили методом “опыт – точка”. Для этого в пробирку помещали 5 мл водного раствора, содержащего определенную концентрацию фенола. Далее пробирку погружали в термостат, в котором поддерживалась заранее заданная температура. После пяти минут термостатирования в пробирку приливали пероксид водорода и подавали озон-кислородную смесь со скоростью W_{O₃+O₂} = 6 л/ч. Спустя определенный промежуток времени реакцию останавливали, помещая пробирку в охлаждающую смесь льда с водой. Затем пробу, после продувки аргоном (процедура, необходимая

для удаления озона), подвергали анализу на оставшийся фенол.

Установлено, что в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” концентрация фенола спадает по экспоненциальному закону. Подтверждением этого факта является достаточно хорошая линейаризация кинетических кривых расходования PhOH в координатах уравнения (1) (рис. 3). По тангенсам углов наклона полулогарифмических анаморфоз были рассчитаны значения *k'* при трех разных температурах (табл. 3).

Обработка данных табл. 3 в координатах уравнения Аррениуса позволила получить оценочные значения активационных параметров:

$$\lg k' = (17 \pm 2) - (119 \pm 6)/\theta \quad (4)$$

$$(\theta = 2.303RT \text{ кДж/моль}),$$

характеризующих процесс расходования фенола в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O”.

Сравнение табл. 1 и 3 позволяет сделать следующий вывод: использование дополнительной окислительной системы (O₃-O₂ смеси) приводит к достаточно резкому увеличению скоростей расходования фенола.

Изучение одновременного воздействия пероксида водорода и волнового удара на деструкцию фенола

На завершающем этапе исследований проведены опыты по влиянию ударных волн на окислительную деструкцию фенола в присутствии пероксида водорода. Для этого в водный раствор фенола с пероксидом водорода были помещены электроды, на которые налагалось высоковольтное импульсное напряжение. При прохождении импульса тока между электродами вследствие мгновенного расширения плазменного канала в жидкой среде возникают ударные волны высокого давления (до 10⁵ атм) длительностью около 1 мс. Попадая в область резкого перепада давлений, молекулы реагентов, в первую очередь, имеющие наименьшие энергии связи (например, H₂O₂), подвергаются диссоциации до высокореакционных промежуточных частиц (НО• радикалов), что, в свою очередь, должно приводить к интенсификации процесса окислительной деструкции фенола.

На рис. 4 приведены результаты исследований по окислительной деструкции фенола в присутствии пероксида водорода без использования (при 313 К) и с использованием волнового удара (при 295 К). Для сравнения на этом же рисунке приведена кинетическая кривая расходования PhOH при совместном воздействии пероксида водорода и O₃O₂ смеси (при 313 К). Следует отметить, что кинетическая кривая расходования фенола в реакционной

Таблица 4. Сравнение начальных скоростей расходования фенола в разных реакционных системах

№	Реакционная система	T, К	r ₀ , моль л ⁻¹ мин ⁻¹	Соотношение скоростей
1	“PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O”	313	6.7 × 10 ⁻⁸	$\frac{r_{0(2)}}{r_{0(1)}} = 70$
2	“PhOH + H ₂ O ₂ + O ₃ + O ₂ + H ₂ O”		4.6 × 10 ⁻⁶	
3	“PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O”	333	4.0 × 10 ⁻⁷	$\frac{r_{0(4)}}{r_{0(3)}} = 195$
4	“PhOH + H ₂ O ₂ + O ₃ + O ₂ + H ₂ O”		7.8 × 10 ⁻⁵	
5	“PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O”	295	3.7 × 10 ⁻⁷	$\frac{r_{0(6)}}{r_{0(5)}} = 2 \times 10^4$
6	“PhOH + H ₂ O ₂ + ВУ + H ₂ O”		7.8 × 10 ⁻³	

Таблица 5. Сравнение степеней разрушения фенола в разных реакционных системах

Реакционная система	T, К	t, мин (с)	$\frac{[\text{PhOH}]_0 - [\text{PhOH}]_t}{[\text{PhOH}]_0} \times 100, \%$
“PhOH + H ₂ O ₂ + H ₂ O”	333	80 мин	51.6
“PhOH + H ₂ O ₂ + O ₃ + O ₂ + H ₂ O”	333	50 с	84.2
“PhOH + H ₂ O ₂ + ВУ + H ₂ O”	295	30 с	96.0

системе “PhOH + H₂O₂ + H₂O” при 313 К получена расчетным путем на основе константы скорости, вычисленной с использованием найденных ранее активационных параметров (см. уравнение (3)).

Из рис. 4 следует, что наименьшая степень разрушения фенола наблюдается в реакционной системе “PhOH + H₂O₂ + H₂O”. Дополнительное применение O₃-O₂ смеси или волнового удара позволяет существенно повысить степень деградации токсичного органического вещества. В табл. 4 проведено сравнение начальных скоростей расходования фенола в разных реакционных системах.

Из приведенных данных следует, что дополнительное использование O₃-O₂ смеси позволяет повышать начальные скорости расходования PhOH в десятки (при 313 К) и даже сотни (при 333 К) раз. В то же время, дополнительное применение волнового удара повышает начальную скорость расходования PhOH более чем на 4 порядка.

Весьма показательными являются данные по сравнению степеней разрушения фенола в изученных нами реакционных системах (табл. 5). Из этой таблицы следует, что совместное использование пероксида водорода и волнового удара позволяет достигать высокой степени деградации фенола (96%) даже при крайне малом времени воздействия (30 с) и низкой температуре (295 К).

Таким образом, комбинированные методы воздействия позволяют существенным образом уменьшать концентрацию фенола в водных растворах. Наиболее эффективным оказался метод,

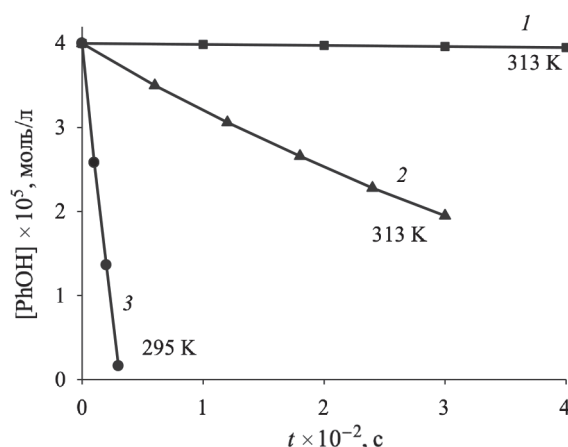


Рис. 4. Кинетические кривые расходования фенола в реакционных системах “PhOH + H₂O₂ + H₂O” (1), “PhOH + H₂O₂ + O₃ + O₂ + H₂O” (2) и “PhOH + H₂O₂ + ВУ + H₂O” (3); [PhOH]₀ = 4 × 10⁻⁵ моль/л (1, 2), [PhOH]₀ = 4 × 10⁻³ моль/л (3), [H₂O₂]₀ = 1 × 10⁻² моль/л, W_{O₃+O₂} = 6 л/ч.

основанный на одновременном воздействии пероксида водорода и волнового удара. Полученные результаты открывают перспективы для дальнейшего изучения и применения названного метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.imarcgroup.com/phenol-technical-material-market-report-3>

2. *Аминова А.Ф.* Разработка способа очистки фенолсодержащих сточных вод: Дисс. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019. 130 с.
3. Перечень рыбохозяйственных нормативов, предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 304 с.
4. *Разумовский С.Д., Раковски С.К., Шопов Д.М., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. София: Изд-во Болгарской АН, 1983. 287 с.
5. *Кульский Л.А., Строкач П.П.* Технология очистки природных вод. Киев: Вища шк. Головное изд-во, 1986. 352 с.
6. *Зимин Ю.С.* Кинетика и механизм озонированного окисления спиртов, эфиров, кетонов и олефинов в водной среде. Дисс. ... докт. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2006. 302 с.
7. *Комиссаров В.Д., Зимин Ю.С., Хурсан С.Л.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 875. [*Komissarov V.D., Zimin Yu.S., Khursan S.L.* // *Kinet. Catal.* 2006. V. 47. № 6. P. 850.] <https://doi.org/10.1134/S0023158406060061>
8. *Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкинова О.И.* // Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура. 2017. Т. 8. № 2. С. 52. <https://doi.org/10.15593/2224-9826/2017.2.05>
9. *Munter R.* // *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 2001. V. 50. № 2. P. 59. <https://doi.org/10.3176/chem.2001.2.01>
10. *Sievers M.* *Advanced Oxidation Processes.* In: Peter Wilderer (ed.) *Treatise on Water Science.* V. 4. P. 377–408. Oxford: Academic Press, 2011.
11. *Иванцова Н.А., Петрищева М.С.* // Вода: химия и экология. 2013. № 10. С. 90.
12. *Deng Y., Zhao R.* // *Curr. Pollution Rep.* 2015. V. 1. P. 167. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
13. *Ghime D., Ghosh P.* *Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds.* In: *Ciro Bustillo-Lecompte (ed.) Advanced Oxidation Processes: Applications, Trends, and Prospects.* Chapter 1. P. 3–14. Publisher: IntechOpen, 2020. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90192>
14. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. М.: Энергоиздат, 1982. 200 с.
15. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 1. С. 38. [*Denisov E.T., Denisova T.G.* // *Russ. Chem. Bull.* 1994. № 1. P. 38.]
16. *Шайхитдинов Р.З., Мустафин А.Г., Гатиятуллин Д.Т., Шайхитдинов Т.Р.* Устройство и способ очистки сточных вод от фенола: Патент на изобретение RU2712565 // Б.И. 2020. № 4.
17. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

УДК 544.726

ИОННЫЙ ОБМЕН В СИСТЕМЕ: СУЛЬФОКАТИОНИТ DOWEX 50, ВОДНЫЙ РАСТВОР НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ И FeCl_3

© 2024 г. Г. Н. Альтшулер^{a, *}, Е. В. Остапова^a, О. Г. Альтшулер^{a, b}

^aФедеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

^bКемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*e-mail: altshulerh@gmail.com

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Выполнено экспериментальное исследование равновесного распределения катионов между сульфокатионитом Dowex 50 и водным раствором никотиновой кислоты и хлорида железа в интервале значений pH раствора 1–3. Показано, что концентрация протона, катиона железа и их комплексов с никотиновой кислотой в ионите существенно зависит от pH раствора. Содержание двухзарядных комплексов железа с никотиновой кислотой в полимере может достигать значения, соответствующего полной ионообменной емкости ионита. Предложен метод расчета противоионного состава фазы сульфокатионита по константам равновесия бинарного обмена протона сульфокатионита на катион железа, протонированной формы никотиновой кислоты или двухзарядного комплекса железа с никотиновой кислотой.

Ключевые слова: сульфокатионит Dowex 50, никотиновая кислота, катионы железа, ионный обмен

DOI: 10.31857/S0044453724080096, **EDN:** PKDRAK

Пиридинкарбоновые кислоты и их производные, обладающие высокой биологической активностью, находят широкое применение в медицине и сельском хозяйстве в качестве пищевых добавок, активных противоопухолевых, антибактериальных и гипополипидемических агентов в лекарственных средствах [1, 2]. Например, никотиновая (3-пиридинкарбоновая) кислота применяется при лечении пеллагры, в комплексной терапии атеросклероза, входит в состав систем для парентерального питания [3–5]. Пиридинкарбоновые кислоты могут взаимодействовать с ионами ряда металлов, присутствующих в организме человека, включая переходные металлы. Координационные соединения переходных металлов с биологически активными веществами вызывают значительный интерес в связи с тем, что они зачастую обладают более выраженными фармакологическими свойствами, чем свободные лиганды [6–10]. Показано [11], что стабильность комплексов никотиновой кислоты в водных растворах возрастает в ряду катионов переходных металлов, достигая наибольшего значения в случае катионов железа. Железо – жизненно важный микроэлемент, который регулирует кислородный обмен, участвует в окислительно-восстановительных реакциях, синтезе гормонов и ферментов, поддерживает работу нервной и иммунной систем [12, 13].

Иммобилизация пиридинкарбоновых кислот и их комплексов с переходными металлами в полимерах создает возможность для целевой доставки биологически активных соединений в желудок или кишечник при пероральном введении, улучшения органолептических свойств пищевых добавок. Ранее с целью получения инновационных лекарственных препаратов пролонгированного действия выполнена [14] лигандная сорбция никотиновой кислоты Fe-содержащим сульфокатионитом КУ-2 из ее водных растворов при pH 3.3–3.6 и показано, что в полимерной фазе никотиновая кислота присутствует в составе комплексных катионов $[\text{FeL}]^{2+}$. Цель данной работы – исследовать зависимость противоионного состава сульфокатионита Dowex 50 от состава водного раствора смеси никотиновой кислоты и FeCl_3 в интервале pH 1–3; показать возможность расчета противоионного состава сульфокатионита по константам равновесия бинарных ионных обменов в системе, включающей сульфокатионит Dowex 50 и водный раствор смеси никотиновой кислоты с FeCl_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Сульфокатионит Dowex 50W-X4 (44473 Supelco) – сульфированный сополимер

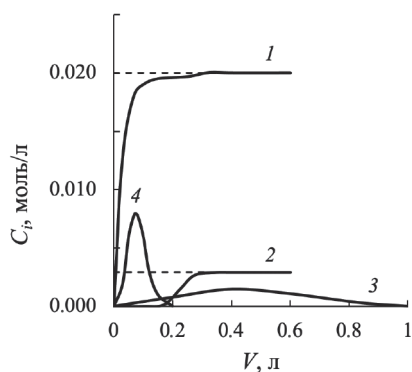


Рис. 1. Выходные кривые: 1 – сорбции никотиновой кислоты, 2 – сорбции железа (III) из водного раствора при pH 1.69 на Dowex 50, 3 – десорбции никотиновой кислоты водой, 4 – десорбции железа (III) раствором HCl.

стирола с 4 мас. % дивинилбензола – имеет гелевую структуру, содержит в виде ионогенных групп только SO_3H -группы. Полная динамическая ионообменная емкость ионита составляла 5.0 м-экв на 1 г H-формы сухого полимера или 2.0 моль однозарядных катионов на 1 л собственного объема фазы набухшего ионита. Истинный объем ионита определяли центрифугированием 5 мл слоя зерен ионита в изопиестических условиях с последующим вычитанием объема отделенного равновесного раствора [15]. Никотиновая (3-пиридинкарбоновая) кислота (“G. Amphray Laboratories”, India) содержала не менее 99.5% основного вещества. Растворы электролитов готовили из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (АО “Альфахимпром”, Россия) квалификации “чда”, HNO_3 (ООО “Михайловский завод химических реактивов”, Россия) квалификации “х.ч.”.

Методики. Равновесное распределение компонентов между водными растворами никотиновой кислоты, хлорида железа и сульфокатионитом Dowex 50 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, заполненную H-формой полимера, пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения концентрации железа (III) и никотиновой кислоты, а также pH исходного раствора и фильтрата). Составы растворов выбирались так, чтобы никотиновая кислота и железо в них находились преимущественно в виде катионов $[\text{H}_2\text{L}]^+$, $[\text{FeL}]^{2+}$, Fe^{3+} . Концентрация никотиновой кислоты в исходных растворах составляла 0.02 моль/л, концентрация хлорида железа – 2.9×10^{-3} моль/л. Значения pH исходных растворов устанавливали добавлением азотной кислоты. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию никотиновой кислоты дистиллированной водой, затем десорбцию железа 10% раствором HCl.

Концентрацию никотиновой кислоты в растворах контролировали кислотно-основным титрованием и спектрофотометрически при $\lambda = 262.7$ нм и pH 6.86 с помощью спектрофотометра СФ-46. Концентрацию железа (III) в растворах определяли методом комплексонометрического титрования.

На рис. 1 приведены выходные кривые, описывающие изменение концентрации никотиновой кислоты и железа (III) в фильтрате при их сорбции на 1 мл катионита Dowex 50 из водного раствора при pH 1.69 или в элюате при последующей десорбции. Количество кислоты и железа, сорбированное слоем ионита, соответствует площади, ограниченной штриховой линией, показывающей концентрацию компонента в исходном растворе (0.02 моль/л никотиновой кислоты и 0.0029 моль/л FeCl_3), кривыми 1 для кислоты и 2 для железа, а также осью ординат. Количество десорбированных кислоты или железа из той же ионообменной колонки соответствует площади под кривой 3 или 4. Данные по сорбции и десорбции компонентов в пределах ошибки совпадают. Погрешность экспериментально измеренных концентраций оценивалась с доверительной вероятностью 0.95.

Концентрации индивидуальных компонентов в растворах (C_i) рассчитывали с помощью программы HySS2009 (Hyperquad Simulaton and Speciation) [16]. Концентрацию компонентов в полимере (\bar{C}_i) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита.

ЭПР-спектры получены для образцов сульфокатионита Dowex 50 в Fe-форме и катионита Dowex 50, приведенного в равновесие с раствором, содержащим 0.0029 М FeCl_3 и 0.02 М никотиновой кислоты при pH 2.05. Регистрацию спектра электронного парамагнитного резонанса выполняли на ЭПР спектрометре Bruker EMX micro 6/1 (“Брукер EMX”, Германия) при комнатной температуре. Обработку спектров выполняли в рамках пакета программ Bruker WinEPR.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим термодинамическую систему, включающую сульфокатионит Dowex 50, водный раствор никотиновой кислоты и хлорида железа (III).

В водном растворе никотиновой кислоты и хлорида железа протекают обратимые реакции (1) – (6) (таблица 1). На рис. 2 приведен рассчитанный по программе HySS2009 катионный состав раствора, содержащего 0.02 моль/л никотиновой кислоты и 0.0029 моль/л FeCl_3 . Видно, что в диапазоне pH от 0 до 3.5 в растворе присутствует значительное количество протонов, а также катионы $[\text{H}_2\text{L}]^+$, $[\text{FeL}]^{2+}$, Fe^{3+} . Концентрации катионов $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ не превышают 10^{-4} и 10^{-5} моль/л соответственно. Концентрация комплексного

Таблица 1. Константы равновесия процессов комплексообразования в растворе и ионного обмена с участием никотиновой кислоты, протонов и катионов железа (III)

Реакция		lgK _i	Ссылки
$L^- + H^+ = HL$	(1)	4.72	[17]
$HL + H^+ = [H_2L]^+$	(2)	6.71	[17]
$Fe^{3+} + L^- = [FeL]^{2+}$	(3)	5.5	[17]
$Fe^{3+} + (OH)^- = [Fe(OH)]^{2+}$	(4)	-2.67	[18, 19]
$[Fe(OH)]^{2+} + (OH)^- = [Fe(OH)_2]^+$	(5)	-3.18	[18]
$[Fe(OH)_2]^+ + (OH)^- = [Fe(OH)_3]$	(6)	-1.90	[18]
$\overline{3H^+} + Fe^{3+} = \overline{Fe^{3+}} + 3H^+$	(7)	0.699	[20]
$\overline{H^+} + [H_2L]^+ = \overline{[H_2L]^+} + H^+$	(8)	0.544	[21]
$\overline{2H^+} + [FeL]^{2+} = \overline{[FeL]^{2+}} + 2H^+$	(9)	1.5±0.1	данная работа

Обозначения: HL – молекула никотиновой кислоты, L⁻ – анион депротонированной никотиновой кислоты, [H₂L]⁺ – катион протонированной никотиновой кислоты, H⁺ – протон, [FeL]²⁺ – комплекс Fe³⁺ с анионом депротонированной никотиновой кислоты, [Fe(OH)]²⁺, [Fe(OH)₂]⁺, Fe(OH)₃ – комплексы Fe³⁺ с гидроксид-анионом. Черта означает принадлежность к полимерной фазе. K₍₁₎ – K₍₆₎ – константы образования комплексов, л/моль; K₍₇₎ – K₍₉₎ – константы равновесия бинарных ионных обменов.

катиона [FeL]²⁺ имеет максимальные значения в диапазоне pH от 2.3 до 2.75. При pH ≈ 2.75 концентрации катиона [FeL]²⁺ равна концентрации катиона [H₂L]⁺.

На рис. 3 представлены ЭПР-спектры катионита в Fe-форме и катионита Dowex 50, приведенного в равновесие с раствором никотиновой кислоты и хлорида железа (III). Оба спектра содержат четкие сигналы g ≈ 2.0 и g ≈ 4.3. Согласно [22], сигнал g=4.3 возникает в присутствии изолированных ионов Fe³⁺, а сигнал g=2.0 относится к взаимодействующим Fe³⁺ центрам. Спектр образца, содержащего железо и никотиновую кислоту, отличается меньшим числом резонансных линий в области 0.25–0.30 Тл и двукратным увеличением соотношения интенсивностей основных резонансных линий при g ≈ 2.0 и g ≈ 4.3. Различия в спектрах отражает изменение окружения парамагнитных ионов Fe³⁺ в полимерной фазе вследствие образования комплексного катиона [FeL]²⁺.

Сорбционные процессы в системе, включающей сульфокатионит Dowex 50 и водный раствор смеси никотиновой кислоты и хлорида железа (III), можно описать обратимыми реакциями катионного обмена (7) – (9) с участием катионов, присутствующих в растворе в значительных количествах.

Для расчета компонентного состава фазы ионита используем систему уравнений, предложенную в работе [23] для расчета состава термодинамической системы, содержащей водный раствор пиколиновой кислоты и FeCl₃, сульфокатионит Dowex 50

$$\begin{cases} \frac{\overline{C}_{Fe^{3+}}}{(\overline{C}_{H^+})^3} = K_{Fe/H} \cdot \frac{C_{Fe^{3+}}}{(C_{H^+})^3} \\ \frac{\overline{C}_{[H_2L]^+}}{\overline{C}_{H^+}} = K_{H_2L/H} \cdot \frac{C_{[H_2L]^+}}{C_{H^+}} \\ \frac{\overline{C}_{[FeL]^{2+}}}{(\overline{C}_{H^+})^2} = K_{FeL/H} \cdot \frac{C_{[FeL]^{2+}}}{(C_{H^+})^2} \\ 3\overline{C}_{Fe^{3+}} + \overline{C}_{[H_2L]^+} + 2\overline{C}_{[FeL]^{2+}} + \overline{C}_{H^+} = E. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь L – анион никотиновой кислоты; K_{Fe/H}, K_{H₂L/H}, K_{FeL/H} – константы равновесия бинарных ионных обменов; размерность концентрации компонентов и полной ионообменной емкости катионита (E) в системе уравнений (10) – моль/л.

Путем решения системы уравнений (10) можно рассчитать концентрации катионов Fe³⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [FeL]²⁺ в сульфокатионите Dowex 50 в зависимости от концентрации этих катионов в равновесных растворах.

На рис. 4 приведены расчетные зависимости концентрации катионов в полимере (\overline{C}_i) от pH равновесного раствора, содержащего 0.02 моль/л никотиновой кислоты и 0.0029 моль/л FeCl₃. При высокой кислотности равновесного раствора (pH ≈ 0) практически все противоионы в сульфокатионите Dowex 50 представлены протонами. С увеличением pH раствора в полимере концентрации катионов Fe³⁺ и [H₂L]⁺ сначала растут, достигая максимума при pH ≈ 1, и затем падают практически до нуля при pH ≈ 3. Зависимость $\overline{C}_{[FeL]^{2+}}$ (pH)

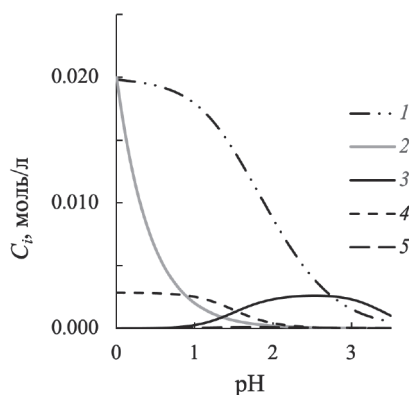


Рис. 2. Зависимости концентрации индивидуальных компонентов (C_i) от pH водных растворов, содержащих 0.02 моль/л никотиновой кислоты и 0.0029 моль/л FeCl_3 : 1 – $C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$, 2 – C_{H^+} , 3 – $C_{[\text{FeL}]^{2+}}$, 4 – $C_{\text{Fe}^{3+}}$, 5 – $C_{[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}}$.

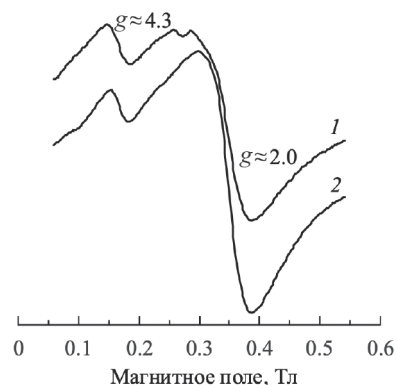


Рис. 3. ЭПР-спектры: 1 – сульфокатионита Dowex 50 в Fe-форме, 2 – сульфокатионита Dowex 50, приведенного в равновесие с раствором никотиновой кислоты и FeCl_3 при pH 2.05.

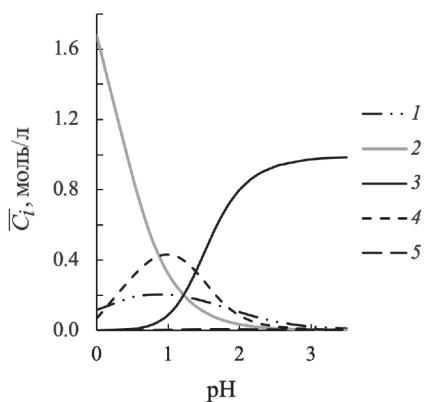


Рис. 4. Расчетные зависимости концентрации противоионов в сульфокатионите Dowex 50 от pH равновесных растворов, содержащих 0.02 моль/л никотиновой кислоты и 0.0029 моль/л FeCl_3 : 1 – $\bar{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$, 2 – \bar{C}_{H^+} , 3 – $\bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}}$, 4 – $\bar{C}_{\text{Fe}^{3+}}$, 5 – $\bar{C}_{[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}}$.

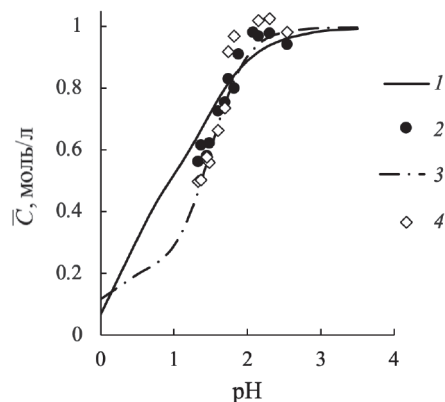


Рис. 5. Зависимости концентраций железа и никотиновой кислоты в сульфокатионите Dowex 50 от pH равновесного раствора. Линии – расчет, маркеры – эксперимент; \bar{C}_{Fe} (1, 2), \bar{C}_{Nic} (3, 4).

представлена на рисунке s-образной кривой. При увеличении pH раствора в сульфокатионите растет концентрация комплексов Fe^{3+} с никотиновой кислотой. Расчет показывает, что при $\text{pH} > 3$ концентрация $[\text{FeL}]^{2+}$ в сульфокатионите Dowex 50 соответствует полной ионообменной емкости катионита.

В изученном интервале значений pH растворов концентрация никотиновой кислоты в полимере (\bar{C}_{Nic}) равна сумме концентраций комплексных катионов $[\text{FeL}]^{2+}$ и $[\text{H}_2\text{L}]^+$, т.е. $\bar{C}_{\text{Nic}} = \bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}} + \bar{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$, а концентрация железа (III) в полимере (\bar{C}_{Fe}) равна сумме концентраций катионов Fe^{3+} и $[\text{FeL}]^{2+}$ ($\bar{C}_{\text{Fe}} = \bar{C}_{\text{Fe}^{3+}} + \bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}}$). На рис. 5 приведены концентрации никотиновой кислоты и железа (III) в ионите при различных

pH равновесного раствора, определенные экспериментально, и полученные суммированием концентраций соответствующих катионов, вычисленных по системе уравнений (10). Вид экспериментальных зависимостей \bar{C}_{Nic} и \bar{C}_{Fe} от pH аналогичен виду расчетных кривых. При увеличении pH раствора растет содержание никотиновой кислоты и железа в сульфокатионите. При $\text{pH} > 2.5$ концентрации никотиновой кислоты и железа составляют примерно 1 моль/л. Это означает, что обменные центры ионита заняты двухзарядным комплексом $[\text{FeL}]^{2+}$ и его содержание соответствует полной ионообменной емкости катионита.

Экспериментально установленные концентрации никотиновой кислоты и железа в полимере

в пределах ошибок измерений попадают в интервал расчетных составов. Среднее абсолютное отклонение ($\Delta\bar{C}$) по массиву данных рассчитали по формуле

$$\Delta\bar{C} = \sum_{k=1}^s \left| \frac{(\bar{C}_{\text{Fe}_k \text{ экс}} - \bar{C}_{\text{Fe}_k \text{ расч}})}{s} \right| + \sum_{k=1}^s \left| \frac{(\bar{C}_{\text{Nic}_k \text{ экс}} - \bar{C}_{\text{Nic}_k \text{ расч}})}{s} \right|,$$

где s – число экспериментальных точек для каждого компонента. ($\Delta\bar{C}$) для ионного обмена с участием никотиновой кислоты и железа составляет 0.05 моль/дм³ и не превышает величину абсолютной погрешности при экспериментальном определении молярности компонентов в полимере (0.05 и 0.04 моль/дм³ для 3-пиридинкарбоновой кислоты и железа соответственно). Погрешность величины $\bar{C}_{i \text{ расч}}$ не превышает 0.02 моль/дм³.

Таким образом, в системе, включающей сульфокатионит Dowex 50 и водный раствор смеси никотиновой кислоты и соли железа (III), при pH растворов от 1 до 3 сорбционные процессы могут быть описаны уравнениями ионного обмена. Что позволяет при известном составе раствора рассчитать противоионный состав сульфокатионита Dowex 50 по константам равновесия бинарных обменов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углекислотной и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углекислотной Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия, 2001. 188 с.
2. Sinthpoom N., Prachayasittikul V., Prachayasittikul S. et al. // Eur. Food Res. Tech. 2014. V. 240. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s00217-014-2354-1>
3. Cantarella L., Gallifuoco A., Malandra A., et al. // Enzyme and Microbial Technology. 2011. V. 48. № 4–5. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2010.12.010>
4. Carlson L.A. // J. Intern. Med. 2005. V. 258. P. 94. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2796.2005.01528.x>
5. Villines T. C., Kim A. S., Gore R.S., et al. // Current Atherosclerosis Reports. 2012. V. 14. № 1. P. 49. <https://doi.org/10.1007/s11883-011-0212-1>
6. Chernyavskaya A.A., Loginova N.V., Polozov G.I. et al. // Pharm. Chem. J. 2006. V. 40. P. 413. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0141-4>
7. Singh K., Barwa M.S., Tyagi P. // Eur. J. Med. Chem. 2006. V. 41. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>
8. Phaniband M.A., Dhumwad S.D. // Transit. Met. Chem. 2007. V. 32. P. 1117. <https://doi.org/10.1007/s11243-007-0295-2>
9. Yu L.C., Lai L., Xia R., Liu S.L. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 8. P. 1313. <https://doi.org/10.1080/00958970802590667>
10. Kaya A.A., Demircioglu Z., Celenk Kaya E., et al. // Heterocyclic Commun. 2014. № 20. P. 51. <https://doi.org/10.1515/hc-2013-0160>
11. Rahim S.A., Hussain S., Farooqu M. // Int. J. Chem. Sci. 2014. V. 12. № 4. P. 1299.
12. De Freitas J.M., Meneghini R. // Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. 2001. V. 475. № 1–2. P. 153. [https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(01\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(01)00066-5)
13. Goswami T., Rolfs A., Hediger M. A // Biochemistry and Cell Biology. 2002. V. 80. № 5. P. 679. <https://doi.org/10.1139/o02-159>
14. Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1194. [Altshuler G.N., Ostapova E.V., Altshuler O.G. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 8. P. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036024421080045>
15. Pepper K.W., Reichenberg D., Hale D.K. // J. Chem. Soc. 1952. V. 10. P. 3129. <https://doi.org/10.1039/JR9520003129>
16. HySS2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009. <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>
17. IUPAC Stability Constants Database; <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>.
18. Никольский Б.П. Справочник химика. М.: Медиа, 2012. Т. 3. 490 с.
19. El-Dessouky M.A., El-Ezaby M.S., Shuaib N.M. // Inorg. Chim. Acta. 1980. 46:7–14. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84161-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84161-4).
20. Никольский Б.П. Справочник химика. М.: Книга по требованию, 2013. Т. 4. 910 с.
21. Остапова Е.В., Лыршиков С.Ю., Альтшулер Г.Н. // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 8. С. 1059. [Ostapova E.V., Lyrshchikov S. Yu., Altshuler G.N. // Rus. J. of Applied Chem. 2022. V. 95. P. 1223. <https://doi.org/10.1134/S1070427222080195>
22. Snockaert V., Maes K., Bellemans I. et al. // J. of Non-Crystalline Solids. 2020. V. 536. P. 120002. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120002>
23. Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Лыршиков С.Ю., и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 10. С. 1488. [Altshuler G.N., Ostapova E.V., Lyrshchikov S. Yu., et al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 10. P. 2282. <https://doi.org/10.1134/S0036024423100035>

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

© 2024 г. Н. С. Богатищева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, Россия

e-mail: Bogatishcheva@mail.ru

Поступила в редакцию 10. 11. 2023 г.

После доработки 27. 12. 2023 г.

Принята к публикации 29. 12. 2023 г.

Измерены коэффициенты температуропроводности растворов 1,2-пропандиол / вода, дипропиленгликоль / вода при атмосферном давлении в интервале температур от 303 К до 353 К и в полном диапазоне концентраций. Измерения температуропроводности выполнены методом лазерной вспышки на установке LFA-457 (Netzsch, Германия). Получено уравнение для расчета коэффициентов температуропроводности исследуемых систем в зависимости от весовой концентрации компонентов и температуры.

Ключевые слова: температуропроводность, полипропиленгликоли, водные растворы, метод лазерной вспышки

DOI: 10.31857/S0044453724080103, EDN: PJVQMO

Повышенный интерес к изучению теплофизических свойств пропиленгликолей и их водных растворов обусловлен их широким применением в различных отраслях промышленности. Благодаря высокой растворяющей способности, гигроскопичности и бактерицидным свойствам, пропиленгликоли активно используются в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности [1]. Способность пропиленгликолей образовывать с водой растворы, характеризующиеся низкой температурой плавления и высокой температурой кипения, позволяет использовать их в качестве антифризов, гидравлических жидкостей и теплоносителей [2]. Причем, в отличие от этиленгликолей, они имеют низкую токсичность, что делает их пригодными для применения как в промышленном, так и бытовом теплообменном оборудовании. Для повышения эффективности работы данных систем, оптимизации состава и условий использования теплоносителей требуется знание их теплофизических свойств в широком диапазоне изменения параметров.

Исследованию теплофизических свойств пропиленгликолей и их водных растворов посвящено большое количество работ. Экспериментальные данные по плотности и теплопроводности водных растворов монопропиленгликоля (1,2-пропандиола), дипропиленгликоля и трипропиленгликоля в широком интервале температур (от 295 до 440 К) приведены в статье [3]. Работа [4] содержит данные о теплопроводности водного раствора

1,2-пропандиола при атмосферном давлении при более низких температурах (от 253.15 до 373.15 К). В монографии [5] представлены прямые измерения температуропроводности 1,2-пропандиола, а также изобарной теплоемкости шести членов гомологического ряда пропиленгликолей. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости 1,2-пропандиола и его водного раствора были собраны и подробно проанализированы в работах [6, 7].

Прямые измерения коэффициента температуропроводности водных растворов пропиленгликолей, вероятно, никогда не проводились. Имеющиеся литературные данные позволяют выполнить расчеты для чистых компонентов исследуемых систем по известной формуле $a = \lambda / (\rho C_p)$, где λ – теплопроводность, ρ – плотность, C_p – изобарная теплоемкость вещества. Косвенная оценка температуропроводности растворов произвольного состава осложнена тем, что экспериментальные данные по теплофизическим свойствам приведены в разных температурных диапазонах и для ограниченных концентраций.

Целью настоящей работы являлось измерение коэффициентов температуропроводности растворов 1,2-пропандиол / вода, дипропиленгликоль / вода в широком интервале температур и в полном диапазоне концентраций.

Используемый для измерения температуропроводности исследуемых образцов метод лазерной

Таблица 1. Объекты исследования

Название вещества	Химическая формула	CASRN	Чистота (мол. %)	<i>M</i> , г/моль
Пропиленгликоль (1,2-пропандиол)	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6	0.995	76.09
Дипропиленгликоль	C ₆ H ₁₄ O ₃	25265-71-8	0.99	134.17

Примечание. Чистота – содержание основного вещества (мол. %) в образцах в соответствии с сертификатом производителя (Sigma Aldrich).

вспышки имеет ряд достоинств, среди которых следует отметить бесконтактность, высокую воспроизводимость результатов эксперимента и широкий диапазон температур измерения. Малая продолжительность проведения единичного измерения (менее 1 с) и небольшой объем исследуемого вещества (50–80 мкл) позволяет получить экспериментальные данные, не искаженные влиянием конвекции и термодиффузии в опытах с жидкими растворами.

Второй целью работы являлось исследование температурной и концентрационной зависимостей теплопроводности бинарных систем. Ранее, в работах по изучению теплообмена в бинарных жидких растворах [8,9] было обнаружено, что введение в систему второго компонента способствует появлению дополнительного термического сопротивления, о чем свидетельствует отрицательное отклонение концентрационной зависимости теплопроводности от аддитивного значения. Было предположено, что существование избыточного термического сопротивления в системах вызвано рассеянием гипер акустических волн на флуктуациях концентрации [10]. Учитывая, что величина отклонения от аддитивности зависит от разности теплопроводности исходных компонент λ_1 и λ_2 , Л. П. Филиппов предложил формулу для расчета теплопроводности бинарного раствора: $\lambda = \lambda_1 w + \lambda_2 (1 - w) - \alpha |\lambda_1 - \lambda_2| w (1 - w)$, где w – концентрация первого компонента, α – коэффициент, характеризующий отклонение теплопроводности бинарных растворов от аддитивности [8].

В данной работе используется аналогичное уравнение для описания теплопроводности водных растворов пропиленгликолей. Полученное уравнение позволяет рассчитать теплопроводность исследуемых систем в зависимости от температуры для любой концентрации компонентов, не прибегая к дополнительным измерениям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Список объектов исследования и чистота образцов в соответствии с сертификатом производителя приведены в табл. 1. В эксперименте использовались образцы веществ производства фирмы Sigma Aldrich с чистотой не менее 99 мол. %. Растворы

изготавливались на основе бидистиллированной воды. Весовая концентрация пропиленгликолей в растворе составляла 0, 25, 50, 75, 100%. Навеска образцов проводилась на электронных весах Sartorius “SE224-C”. Масса образцов определялась с точностью ± 0.01 г. Приведенная неопределенность концентрации составила ± 0.1 мас. %.

Методика эксперимента. Измерения коэффициента теплопроводности были выполнены методом лазерной вспышки с помощью установки LFA-457 Netzsch. Контейнер с исследуемой жидкостью помещался в держателе внутри высокотемпературной электропечи. После установления заданной температуры, которая измеряется термопарой, контейнер снизу нагревается с помощью твердотельного импульсного лазера на иттрий-алюминиевом гранате, легированном ионами неодима, с длиной волны излучения 1064 нм. В экспериментах с жидкостями длительность импульса составляла 0.3 мс. Теплопроводность определяется по зависимости изменения температуры от времени верхней поверхности контейнера, регистрируемой высокочувствительным ИК-детектором МСТ (ртуть-кадмий-теллурид). Для расчета коэффициента теплопроводности исследуемого вещества проводился анализ трехслойной системы, основанный на теории Ли [11]. С этой целью использовалось поставляемое вместе установкой программное обеспечение Netzsch.

Для работы с жидкими соединениями были изготовлены контейнеры из нержавеющей стали, каждый из которых представляет собой цилиндрическую емкость с тонким дном и углублением в центре крышки [12]. Теплопроводность материала контейнера предварительно исследовалась в отдельных экспериментах. Одним из основных факторов, влияющих на погрешность измерений теплопроводности методом лазерной вспышки жидких соединений, является толщина слоя исследуемой жидкости [13]. Конструкция контейнера позволяет создать плоскопараллельный слой жидкости известной толщины, величина которого не меняется в ходе эксперимента. В опытах использовались два контейнера с разной толщиной: 0.40 мм и 0.48 мм. Оценка параметра подобия Рэлея, который определяет поведение жидкости под действием градиента температуры, позволила

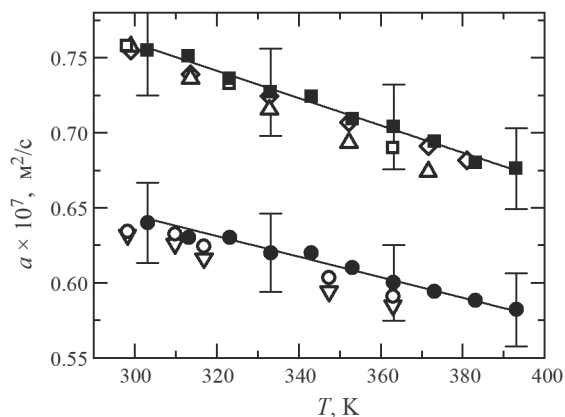


Рис. 1. Температуропроводность чистых пропиленгликолей в зависимости от температуры: 1,2-пропандиол: ■ – настоящая работа, □ – [5]; Δ – [3,17]; ◇ – [3,6]; Дипропиленгликоль: ● – настоящая работа, ○ – [3,5], ▽ – [3,17].

исключить возникновение конвективных потоков при выбранных параметрах эксперимента.

Для отработки методики и оценки точности измерений температуропроводности жидких веществ методом лазерной вспышки с помощью описанного выше оборудования, предварительно были выполнены измерения температуропроводности толуола, н-тетрадекана и н-гексадекана в температурном диапазоне 303–343 К. Для веществ, взятых в качестве эталонных, максимальные отклонения полученных результатов от литературных данных, представленных в источниках [14–16], не превышали 4%.

Измерения температуропроводности пропиленгликолей выполнены при атмосферном давлении в температурном диапазоне 303–393 К в статической инертной атмосфере (Ar, 99.998 мол. %). В эксперименте использовалось три – четыре образца каждого вещества, для которых осуществлялось два прохода по температуре с шагом 10 К (с повышением и понижением температуры). Погрешность определения температуры составляла ± 0.5 К. При каждой температуре было выполнено 12 измерений, которые затем усреднялись. При этом разница между экспериментальными данными, полученными при работе с разными образцами исследуемых растворов, не превышала 2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чистые вещества. Результаты измерения температуропроводности 1,2-пропандиола и дипропиленгликоля представлены на рис. 1. Зависимость температуропроводности пропиленгликолей от температуры в исследованном температурном

Таблица 2. Коэффициенты (1) и (3) для расчета температуропроводности водных растворов

Коэффициент	1,2 – Пропандиол	Дипропиленгликоль
$b_0 \times 10^7, \text{ м}^2/\text{с}$	1.03	0.85
$b_1 \times 10^{11}, \text{ м}^2/(\text{с К})$	–9.1	–6.9
$MAD, \%$	0.9	1.4
$AAD, \%$	0.5	0.6
k	0.6	0.6
MAD	1.5	1.7
AAD	0.7	0.8

Примечание.

$$MAD = \max\left(\frac{|a^{\text{exp}} - a^{\text{calc}}|}{a^{\text{exp}}}\right), AAD = (100/N) \sum \left(\frac{|a^{\text{exp}} - a^{\text{calc}}|}{a^{\text{exp}}}\right).$$

диапазоне в пределах погрешности измерений может быть представлена линейной функцией:

$$a_{PG}(T) = b_0 + b_1 \left(\frac{T}{K}\right), \quad (1)$$

где T в К; $a_{PG}(T)$ в $\text{м}^2\text{с}^{-1}$.

Значения коэффициентов b_i даны в табл. 2.

Температуропроводность воды в интервале температур 303–343 К в пределах погрешности измерений описывается полиномом второй степени ($a_W(T), \text{ м}^2\text{с}^{-1}; T, \text{ К}$):

$$a_W T = -1.830 \times 10^{-7} + 1.735 \times 10^{-9} T - 2.14 \times 10^{-12} T^2 \quad (2)$$

Среднее абсолютное процентное отклонение экспериментальных данных от результатов расчета по (1), рассчитанное по формуле $AAD = (100/N) \sum (|a^{\text{exp}} - a^{\text{calc}}|/a^{\text{exp}})$ составляет 0.5% для пропиленгликоля и 0.6% для дипропиленгликоля. Здесь a^{exp} и a^{calc} – экспериментальные и рассчитанные по уравнению значения температуропроводности, N – число экспериментальных точек.

Коэффициенты температуропроводности пропиленгликолей и воды, рассчитанные по (1) и (2), в зависимости от температуры приведены в табл. 3. (1) и (2) допускают экстраполяцию в обе стороны по шкале температур, соответствующих жидкому состоянию вещества при атмосферном давлении.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, сравниваются с результатами прямых измерений температуропроводности, представленных в источнике [5] и с результатами

расчета на основе литературных данных по изобарной теплоемкости, теплопроводности и плотности. Для расчета температуропроводности пропиленгликолей были использованы данные по теплопроводности и плотности, представленные в источнике [3], поскольку они даны в более широком температурном диапазоне и находятся в хорошем согласии с данными других авторов [4]. Анализ литературы показал, что результаты измерения изобарной теплоемкости, представленные в статьях [6,7] и [17], существенно отличаются, поэтому для расчета температуропроводности использовались данные из обоих источников.

Как видно из рис. 1, результаты измерения температуропроводности пропиленгликолей, полученные в настоящей работе, завышены относительно других литературных данных. Отличие от результатов прямых измерений температуропроводности, представленных в работе [5], составляет десятые доли процента при комнатной температуре, которое, однако, увеличивается с ростом температуры, достигая максимального значения 2% в исследованном температурном диапазоне. Наибольшее отклонение от наших данных, составляющее 3%, наблюдается для температуропроводности, рассчитанной на основе экспериментальных данных по изобарной теплоемкости С. К. Ли и др. [17]. Для воды отклонение полученных результатов от литературных данных (NIST) [18] не превышает 2% в исследованном температурном диапазоне.

Растворы. Результаты измерения температуропроводности водных растворов пропиленгликолей в зависимости от температуры приведены в табл. 4. Весовая концентрация пропиленгликолей в растворе составляла 25, 50, 75%.

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента температуропроводности системы 1,2-пропандиол / вода. Параметром являлась весовая концентрация 1,2-пропандиола в растворе.

На рис. 3 представлены результаты измерений коэффициента температуропроводности системы 1,2-пропандиол / вода при температурах 303 и 343 К в зависимости от весовой концентрации 1,2-пропандиола в растворе. Пунктирные линии соответствуют аддитивным значениям температуропроводности исследуемой системы, рассчитанным по экспериментальным данным для исходных компонентов. Наблюдается отрицательное отклонение концентрационной зависимости коэффициента температуропроводности раствора от аддитивного значения. Анализ концентрационных зависимостей температуропроводности исследуемых смесей показал, что величина отклонения от аддитивного значения увеличивается с возрастанием разницы между температуропроводностью компонентов раствора, существенно зависит от

Таблица 3. Температуропроводность (a) чистых компонентов исследуемых растворов (сглаженные данные)

T, K	$a \times 10^8, m^2/c$		
	1,2 – Пропандиол	Дипропиленгликоль	Вода
303	7.5	6.4	14.6
313	7.5	6.3	15.0
323	7.4	6.3	15.4
333	7.3	6.2	15.7
343	7.2	6.2	16.0
353	7.1	6.1	
363	7.0	6.0	
373	6.9	5.9	
383	6.8	5.9	
393	6.7	5.8	

Таблица 4. Температуропроводность водных растворов пропиленгликолей, w – массовая концентрация пропиленгликоля в растворе

T, K	$a \times 10^7, m^2/c$		
	$w=25\%$	$w=50\%$	$w=75\%$
1,2 – пропандиол/вода			
303	1.19	1.00	0.85
313	1.21	1.01	0.85
323	1.23	1.02	0.84
333	1.25	1.02	0.84
343	1.27	1.03	0.84
353	1.28	1.03	0.83
дипропиленгликоль/вода			
303	1.17	0.92	0.76
313	1.19	0.93	0.76
323	1.21	0.94	0.75
333	1.23	0.94	0.75
343	1.24	0.95	0.75
353	1.25	0.95	0.75

концентрации компонентов и слабо зависит от температуры смеси. Уравнение для расчета коэффициентов температуропроводности системы пропиленгликоль / вода в зависимости от весовой концентрации компонентов w и температуры T может быть представлено в следующем виде:

$$a(w, T) = a_{PG}w + a_W(1 - w) - k|a_{PG} - a_W|w(1 - w), (3)$$

где температуропроводность чистых компонентов является функцией температуры и описывается (1), (2) со значениями коэффициентов b_i , приведенными в табл. 2. В результате совместной

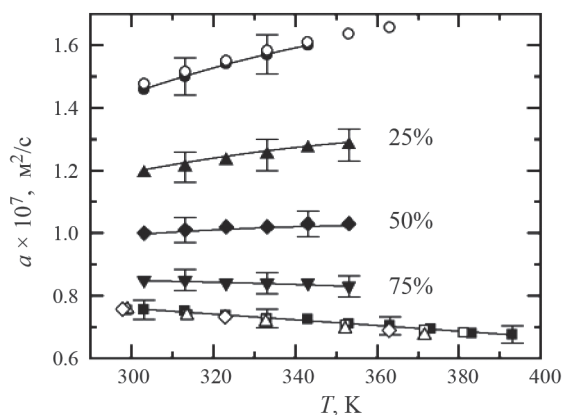


Рис. 2. Температурные зависимости температуропроводности системы 1,2-пропандиол / вода для различных весовых концентраций 1,2-пропандиола в растворе: \blacktriangle – 25%, \blacklozenge – 50%, \blacktriangledown – 75%, 100% \blacksquare – настоящая работа; \square – [5]; \triangle – [3,17]; \lozenge – [3,6]; вода \bullet – настоящая работа, \circ – [18].

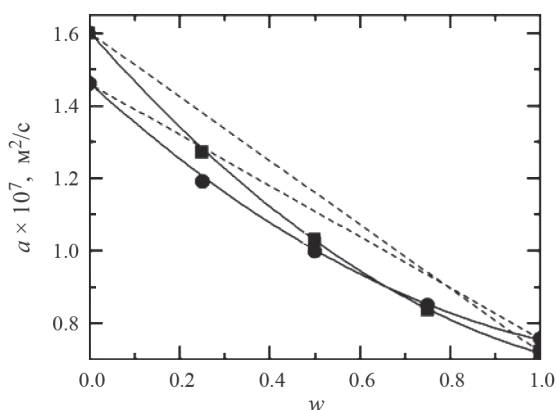


Рис. 3. Температуропроводность водного раствора 1,2-пропандиола в зависимости от массовой концентрации 1,2-пропандиола в растворе (w) при $T=303.15$ (●) и 343.15 К (■).

обработки экспериментальных данных было рассчитано значение коэффициента $k=0.6$.

Уравнение (3) со значениями коэффициентов, приведенными в табл. 2 применимо для расчета температуропроводности исследуемых систем во всем диапазоне концентраций, при этом допускает разумную экстраполяцию в обе стороны по шкале температур. Среднее и абсолютное процентные отклонения результатов расчета по (3) от экспериментальных данных приведены в табл. 2. Результатам расчета по (3) соответствуют сплошные линии на рис. 2 и 3.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные по коэффициентам температуро-

проводности растворов пропиленгликоль / вода, дипропиленгликоль / вода при атмосферном давлении в интервале температур от 303 до 353 К и в полном диапазоне концентраций. По нашим оценкам, погрешность измерения температуропроводности жидкостей методом лазерной вспышки с помощью установки LFA-457 не превышает 5%. Зависимость температуропроводности чистых пропиленгликолей от температуры в жидкой фазе описывается полиномом первой степени. Получено уравнение для расчета коэффициента температуропроводности исследуемых систем в зависимости от весовой концентрации компонентов и температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00115-П, <https://rscf.ru/project/19-19-00115>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin, A.E., & Murphy, F.H.* Glycols, Propylene Glycols. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1618151613011820.a01>.
2. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости: Справочное руководство / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1979. 359 с.
3. *Sun T., Teja A.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 1311.
4. *Deng C., Zhang K.* // Int. J. Thermophys. 2021. V. 42. № .81. <https://doi.org/10.1007/s10765-021-02837-6>.
5. *Зарипов З.И., Мухамедзянов Г.Х.* Теплофизические свойства жидкостей и растворов. Казань: Изд-во Казанского государственного технологического университета, 2008. 376 с.
6. *Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R., et al.* // J. of Molecular Liquids. 2020. V. 307. P. 112935. doi:10.1016/j.molliq.2020.112935.
7. *Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R., et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 152. P. 106270.
8. *Филиппов Л.П.* Исследование теплопроводности жидкостей. М.: МГУ, 1970. 237 С.
9. *Кравчун С.Н.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2176.
10. *Филиппов, Л.П., Кравчун С.Н.* // Там же. 1982. Т. 56. № 11. С. 2753.
11. *Lee H.J.* Thermal Diffusivity in Layered and Dispersed Composites: Ph.D. Thesis. West Lafayette, IN: Purdue University, 1975.
12. *Богатищева Н.С., Файзуллин М.З., Никитин Е.Д.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1484.
13. *Kuznetsov G., Katz M.* // Measurement Techniques. 2017. V.60. P. 1–6. doi:10.1007/s11018-017-1221-4.

14. *Tarzmanov A.A., Yuzmukhametov F.D., Gabitov F.R., et al.* // High Temperature. 2002. V. 40. № . 4. P. 524.
15. *Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А. и др.* Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
16. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
17. *Li C.-K., Soriano A.N., Li M.-H.* // Thermochim. Acta. 2009. V.487. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.01.008>
18. *Lemmon E.W., Bell I.H., Huber M.L., McLinden M. O.* // NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69/ Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899,
<https://doi.org/10.18434/T4D303>

РЕЗОНАНСНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ N-БЕНЗИЛОКСИКАРБОНИЛ-ГЛИЦИЛ-L-ПРОЛИНА

© 2024 г. М. В. Муфтахов^{а, *}, П. В. Щукин^а, Р. Ф. Туктаров^а

^аУфимский федеральный исследовательский центр РАН, Институт физики молекул и кристаллов,
450075, Уфа, Россия

*e-mail: LMSNI@anrb.ru

Поступила в редакцию 11.09.2023 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 26.01.2024 г.

Масс-спектр резонансного захвата электронов N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина демонстрирует интенсивные отрицательные ионы в диапазоне низких энергий. Зарегистрирован ион с рекордным сечением 10^{-16} см², образующийся последовательной фрагментацией молекулярного иона, инициируемой выбросом бензильного радикала и Н-сдвигом в промежуточном ионе и его декарбоксилированием. Особенности электронно-индуцированных реакций в N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролине позволяют предполагать, что его замещенные производные будут проявлять повышенную нейрорепродуктивную активность или будут обладать новыми свойствами по сравнению с производными N-фенилацетил-глицил-L-пролина.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, резонансный захват электронов, отрицательные ионы, нейропептиды, N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролин (Z-Gly-Pro), N-benzyloxycarbonyl-glycyl-L-proline

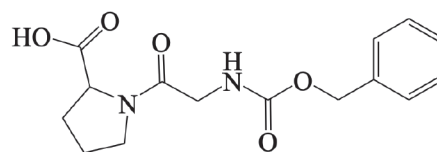
DOI: 10.31857/S0044453724080116, **EDN:** PJDAU

ВВЕДЕНИЕ

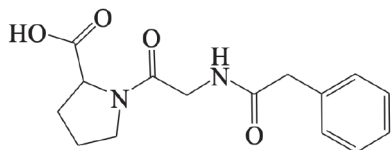
Аминокислоты и пептиды используются в современной фармакологии, поскольку имеют широкое функциональное значение. В этой связи их фундаментальное исследование представляется важной задачей. К настоящему времени изучены процессы образования отрицательных ионов при резонансном захвате электронов молекулами практически всех незаменимых аминокислот алифатического, ароматического и гетероциклического строения. Исследование электронно-индуцированных реакций в пептидах было начато позже. Для ди- и трипептидов, состоящих из остатков глицина и аланина, было показано, что фрагментация молекулярных ионов в области высоких энергий в основном происходит в реакциях простого разрыва внутренних связей [1–3]. В низкоэнергетической области наиболее интенсивными каналами распада являются процессы выброса или миграции карбоксильного Н-атома. При исследовании дипептида аспартама, состоящего из остатков аспарагиновой кислоты и метилового эфира фенилаланина, были зарегистрированы аналогичные перегруппировочные процессы с участием карбоксильного Н-атома бокового заместителя [4]. Для модифицированного дипептида каптоприла, полученного заменой аминной группы в N-концевой аминокислоте в *Cys-Pro*

на метильную группу, было установлено, что тиоловый фрагмент в боковом заместителе цистеина играет ту же роль, что и COOH-фрагмент в боковом заместителе аспарагиновой кислоты в аспартаме [5].

Каптоприл является наиболее простым по строению ингибитором ангиотензинпревращающего фермента и находит применение в медицине при лечении сердечной и почечной недостаточности. Составляющие его аминокислоты – цистеин и пролин – также используются в фармакологии. Некоторые производные глицилпролинов и пролилглицинов, активным метаболитом которых в живых организмах является нейропептид цикло-L-пролилглицин, проявляют целый спектр нейрорепродуктивной активности [6–8]. В настоящей работе объектом исследований был N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролин (Z-Gly-Pro) по своему строению очень похожий на N-фенилацетил-глицил-L-пролин, который в настоящее время рассматривается как основа для новой группы пептидных ноотропов [9]



N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролин



N-фенилацетил-глицил-L-пролин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполнен на магнитном масс-спектрометре МИ-1201В (СССР, 1987 г.), модифицированном для работы с отрицательными ионами [10]. Вкратце, электроны, эмитируемые катодом, проходят через камеру ионизации, где взаимодействуют с парами образцов, что приводит к образованию отрицательных ионов. Последние извлекаются из камеры, формируются в пучок, ускоряются, масс-анализируются, регистрируются вторично-электронным умножителем. Управление энергией электронного пучка осуществляется компьютером, в который синхронно заносится регистрируемый ионный сигнал. Для калибровки шкалы электронной энергии мы использовали максимумы кривых эффективного выхода ионов SF_6^-/SF_6 (~0 эВ) и $[M-H]^-/CH_3COOH$ (~1.55 эВ [11]). Энергии появления осколочных ионов (см. табл. 1) определялись относительно энергии появления SF_6^-/SF_6 (~0 эВ). Методика определения сечения образования фрагментных отрицательных ионов описана в работе [12].

Таблица 1. Измеренные энергии появления (AE) и максимумы (MAX) кривых эффективного выхода некоторых ионов из Z-Gly-Pro

Ионы, m/z	AE , эВ	MAX , эВ
306	~0 0.63	~0 1.02
305	0.69	0.93
229	0.6	0.88
215	0.05	0.34
198	1.21	1.5
171	~0 ~0.4	~0 0.73
155	~0 -	~0 0.73
153	0.47	0.8
150	0.9	1.06
142	1.28	1.67
111	0.8	1.21
74	0.65	0.85
71	1.62	2.0
128.2 (m_1^*)	0.96	1.31
121.4 (m_2^*)	1.28	1.6
79.6 (m_3^*)	0.61	0.96
136.1 (m_4^*)	0.09	0.4

Образец соединения N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина (Z-Gly-Pro, 99%) был приобретен в Sigma/Aldrich Chemical Co. и был исследован без дополнительной очистки. Исследуемый образец был помещен на дно камеры ионизации, откуда происходило его испарение в результате нагрева до 114⁰С. Разрешение электронного пучка по энергии составляло $\Delta E_{1/2} \sim 0.5$ эВ.

Таблица 2. Вычисленные и взятые из NIST* значения ΔH_f^0 (кДж/моль)

A	ΔH_f^0 [A]
Z-Gly-Pro	-823
HNCO	-102*
C ₆ H ₅ CH ₂	207
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-95
*C ₆ H ₅ CH ₂ OC(O)	-71
C ₆ H ₅ CH ₂ OC(O)NH ⁻	-341
C ₆ H ₅ CH ₂ OC(O)NH ₂	-314
CO ₂	-394*
	-464
	-667
	-1051
	-689
	-509
	-394
	-41

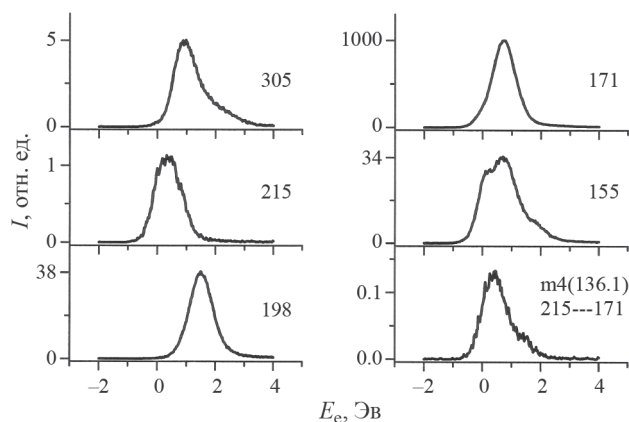
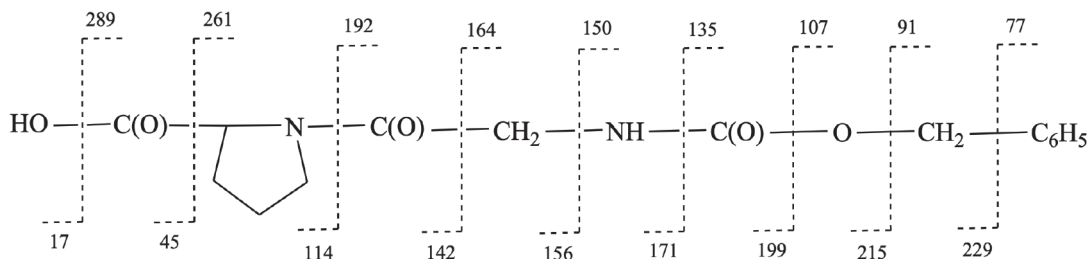


Рис. 1. Кривые эффективного выхода некоторых отрицательных ионов в функции от электронной энергии (E_e) из N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов.

Расчеты. Энергетический порог диссоциативных реакций вычислялся на основе энтальпий образования нейтральных частиц и ионов (см. табл. 2), полученных путем корректировки



На ней показаны массовые числа ионов, которые гипотетически могут образоваться простым разрывом той или иной связи в пептиде. Большинство образующихся отрицательных ионов – концевые, но есть и так называемые внутренние ионы (m/z 111, 99, 42 и др.).

Анализ экспериментальных данных привел нас к выводу, что процессы в отрицательных ионах N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина сходны с таковыми для ранее изученных нами олигопептидов и обусловлены свойствами пептидных и карбоксильной группировок. Эти процессы являются характеристичными, поскольку представляют основные направления фрагментации молекулярных ионов из любых пептидов. Для низкоэнергетической области характерны интенсивные процессы N-сдвига в молекулярных ионах N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина, и перегруппировочные ионы вносят основной вклад в полный ионный ток. Например, радикал-ион с m/z 155 образуется разрывом связи N–C $_{\alpha}$ и миграцией

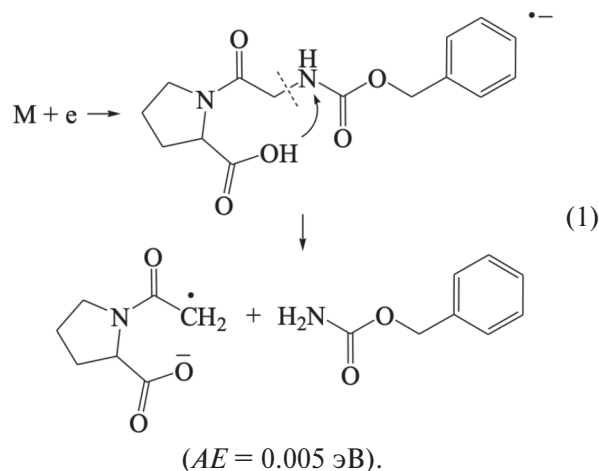
нейронным методом X1 [13] полных энергий частиц, рассчитанных методом функционала плотности B3LYP в базе 6–311+G(d, p).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отрицательные ионы из N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина зарегистрированы в диапазоне энергии ~ 0 –12 эВ, кривые эффективного выхода некоторых из них в функции от электронной энергии (E_e) представлены на рис. 1. (Полный набор кривых эффективного выхода всех ионов приведен в разделе «Дополнительные материалы».)

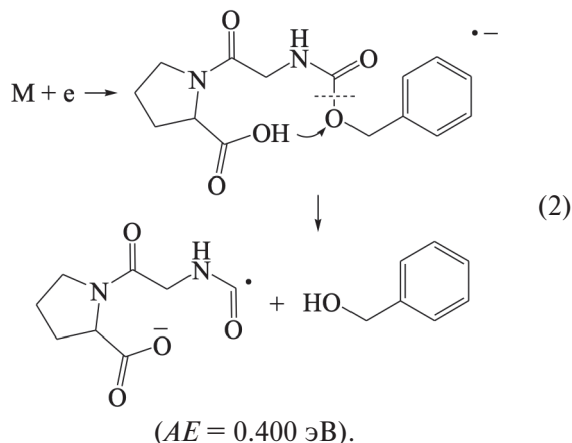
Весь диапазон E_e мы условно разделили на две области, в которых зарегистрированы резонансные пики отрицательных ионов: низкоэнергетическая ($E_e < 5$ эВ) и высокоэнергетическая ($E_e > 5$ эВ). Распад молекулярных ионов в низкоэнергетической области осуществляется по большему числу каналов и с большей эффективностью, чем в высокоэнергетической области. Основным критерием установления строения продуктов диссоциации молекулярных ионов была энергетика процессов. Для удобства изложения результатов здесь приведена схема:

N-атома COOH-группы к N-атому незаряженного фрагмента распада:



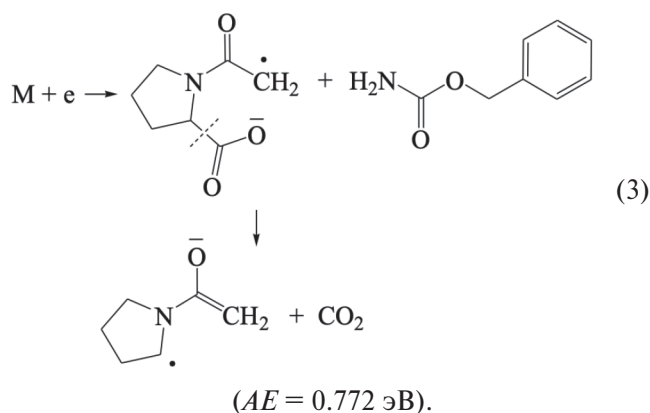
Точно так же образуется радикал-ион с m/z 198 – разрыв связи C–O сопровождается миграцией

Н-атома COOH-группы к O-атому незаряженного фрагмента распада:

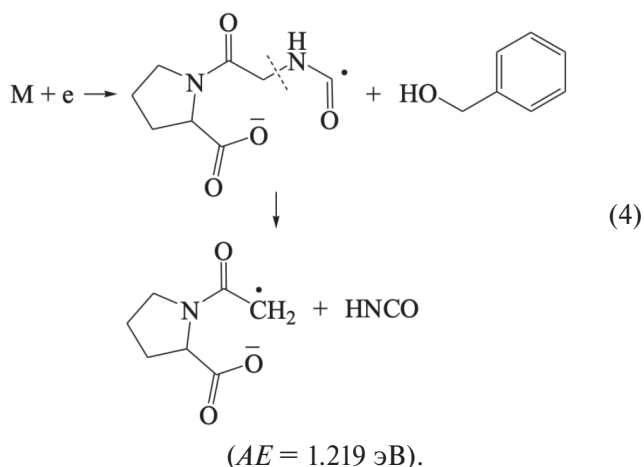


Сечение этих отрицательных ионов составляет $3.5 \cdot 10^{-18}$ см², что сравнимо с таковыми для подобных ионов в ранее исследованных пептидах. По аналогичному перегруппировочному механизму образуются менее интенсивные ионы с m/z 229, 142, 114 и др., но здесь мигрирующий Н-атом остается в составе заряженного фрагмента распада.

Некоторые фрагментные ионы нестабильны относительно фрагментации и испытывают дальнейший распад. Метастабильный пик с кажущейся m/z 79.6 в масс-спектре свидетельствует, что часть ионов с m/z 155 фрагментируют в ионы с m/z 111, рис. 2. В рамках интерпретации метастабильного распада мы предлагаем реакцию:

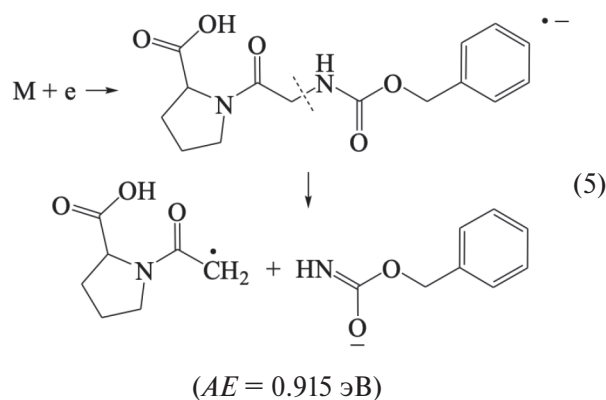


Метастабильный пик с кажущейся m/z 121.4 указывает на распад ионов с m/z 198 в ионы с m/z 155:



Отметим, что ионы с m/z 155, образующиеся в реакции (4), не являются родительскими ионами для ионов с m/z 111, образующихся в реакции (3).

В области энергии свыше 5 эВ молекулярные ионы фрагментируют в основном простым разрывом связи, и в этих реакциях образуются малоинтенсивные ионы с m/z 91, 107, 114 и др. Ион с m/z 150 образуется в реакции:

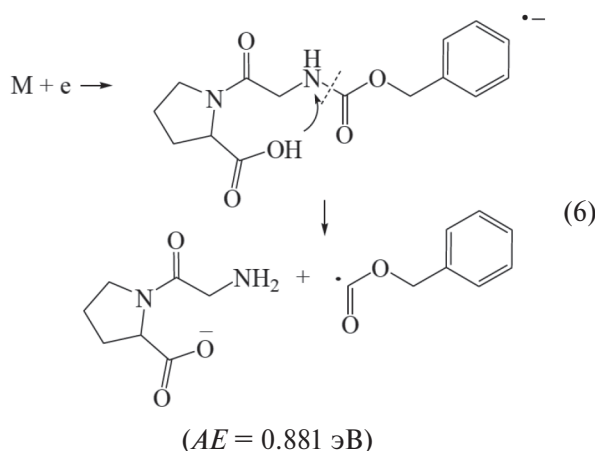


и это единственный процесс простого разрыва связи N-C_α, происходящий в низкоэнергетической области, обнаруженный нами в ранее исследованных пептидах. Интенсивность этого иона в масс-спектре вдвое меньше таковой иона с m/z 155, который является его прямым конкурентом по разрываемой связи. Согласно принципу наименьших структурных изменений в ходе реакций процесс простого разрыва связи должен быть более интенсивным, чем перегруппировочный распад при прочих равных условиях и, таким образом, соотношение интенсивностей обсуждаемых ионов должно быть противоположным наблюдаемому. Причиной этого противоречия может быть дополнительный фактор – термодинамическая стабильность отрицательных ионов, зависящая от электронного сродства соответствующих им незаряженных форм. Поскольку электронное сродство

карбоксовых радикалов превышает таковое амидных радикалов на ~ 0.8 эВ [11], то ионы с m/z 155 стабильнее ионов с m/z 150, что, по-видимому, повлияло на соотношение их интенсивностей.

С неожиданно низким выходом образуются ионы $[M-H]^-$ (m/z 305) с карбоксильной структурой, и их сечение составляет 5×10^{-19} см². В алифатических дипептидах эти ионы образуются с сечением 3×10^{-18} см² и им соответствует максимальный пик в масс-спектре; или же их относительная интенсивность сравнима с таковой перегруппировочных ионов в низкоэнергетической области. Вероятно, такое различие в интенсивностях и сечениях обсуждаемых ионов в пептидах связано с циклической структурой пролина, входящего в состав N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина в качестве С-концевой аминокислоты. Этот вывод основан на сравнении сечения образования ионов $[M-H]^-$ из пролина (2.9×10^{-19} см² [14]) с таковыми из глицина (1.3×10^{-18} см²) и аланина (1.6×10^{-18} см²) [1].

Схема образования ионов с m/z 171 в реакции:



мало чем отличается от схемы образования ионов с m/z 198 и 155 в реакциях (1, 2), но есть две странности. Во-первых, для пика с максимумом при 0.72 эВ экспериментально измеренная энергия появления ~ 0.4 эВ не соответствует пороговой энергии процесса 0.881 эВ, к тому же его кривая выхода показывает неотчетливое плечо в области тепловых энергий ($E_e \sim 0$ эВ). Во-вторых, его сечение составляет рекордное значение 10^{-16} см², что не наблюдалось в ранее исследованных пептидах, а относительная интенсивность пика в масс-спектре на полтора порядка превышает интенсивность остальных ионов. Не меньшее удивление вызывает также ион с m/z 215. Он имеет карбоксильную структуру и образуется простым разрывом связи в реакции (7). По совокупности факторов этот ион должен иметь очень высокий выход. Однако его интенсивность на полтора порядка меньше таковой ионов с m/z 198, 155 и 150.

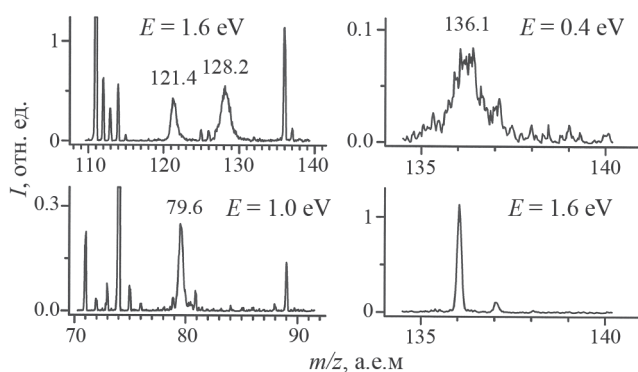
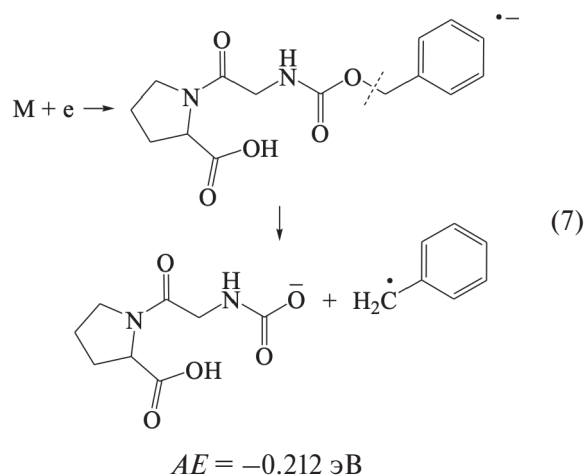


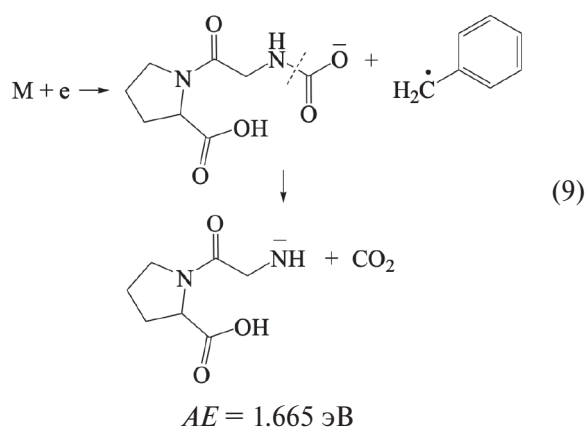
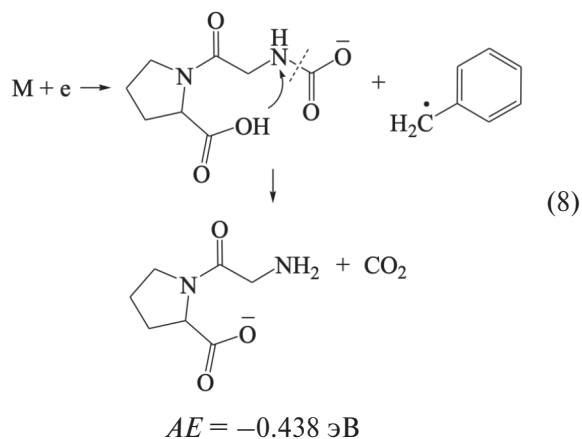
Рис. 2. Участки масс-спектра отрицательных ионов N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина, зарегистрированные при различных энергиях электронов.



Несоответствие возможной и наблюдаемой интенсивности иона с m/z 215 поддерживается результатами исследования отрицательных ионов из акриданона и его N-производных [15]. В этой работе в числе прочих объектов изучался бензиловый эфир акриданонуксусной кислоты ($ACH_2COO-CH_2Ph$, где А – акриданоновый каркас). В его масс-спектре ион ACH_2COO^- , образовавшийся простым разрывом связи, регистрировался как наиболее интенсивный ион в диапазоне электронной энергии $\sim 0-1$ эВ. По соответствующему метастабильному пику в масс-спектре было установлено, что этот ион нестабилен относительно дальнейшей фрагментации и распадается выбросом молекулы CO_2 в диапазоне электронной энергии $\sim 1-4$ эВ [16]. Молекулу N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина можно рассматривать как бензиловый эфир сложной карбоновой кислоты ($RCOO-CH_2Ph$). Аналогия в структурах этих двух объектов предполагает идентичность реакций в их отрицательных ионах. Целенаправленный поиск позволил обнаружить в масс-спектре N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина метастабильный

пик с кажущейся m/z 136.1 исчезающе малой интенсивности, рис. 2. Он свидетельствует о фрагментации ионов с m/z 215 в ионы с m/z 171 в диапазоне электронной энергии $\sim 0-1.5$ эВ, реакция (8). На основе этого был сделан вывод о том, что в диапазоне электронной энергии $\sim 0-1.5$ эВ ионы с m/z 215 образуются с большим сечением и практически полностью распадаются в ионы с m/z 171 из-за экзотермичности последнего процесса. Вместе с тем мы не исключаем возможности образования ионов с m/z 171 в двухчастичном процессе по схеме реакции (6), но сечение для них должно быть сравнимо с сечениями для ионов с m/z 198, 155, 150.

Таким образом, протекание интенсивной реакции (8) обусловлено суммой факторов. Первый фактор заключается в том, что эфирная группа N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина содержит бензильный фрагмент, а не, например, алкильный. Этот вывод следует из результатов [15], где в числе прочих объектов изучалась акриданонуксусная кислота (ACH_2COOH) и ее гексиловый эфир ($\text{ACH}_2\text{COO-C}_6\text{H}_{13}$). В последнем ионы ACH_2COO^- регистрировались в области высоких энергий с малым выходом, а в области низких энергий не были обнаружены. Причина такой избирательности в реакциях отрицательных ионов из этих эфиров неясна, — возможно, она связана с различной высотой потенциальных барьеров. В самой кислоте ионы ACH_2COO^- наблюдались только в области низких энергий с малым выходом. Второй фактор заключается в том, что пропиловый фрагмент N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина содержит COOH -группу с подвижным атомом водорода. При ее замене на COOAlk- , CONH_2 -группы и др. процесс распада молекулярных ионов эфира, амида и др. с последовательным выбросом PhCH_2 -группы и молекулы CO_2 может произойти при более высокой энергии с образованием малоинтенсивного иона аминной структуры. Основанием для этого утверждения является малоинтенсивная ступенька на кривой выхода ионов с m/z 171 в районе 2 эВ, обусловленная реакцией (9). Очевидно, что в масс-спектре, например, амида Z-Gly-Pro-NH₂ максимальную интенсивность будет иметь пик иона с m/z 214 карбоксильной структуры, аналогичной структуре иона с m/z 215 из N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина. Более того, в масс-спектре будут отсутствовать пики аналогов всех перегруппировочных ионов, обусловленных миграцией карбоксильного H-атома в N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролине.



Можно выдвинуть и некоторые предположения о возможных электронно-индуцированных реакциях в N-фенилацетил-глицил-L-пролине. Его масс-спектр должен быть похож на масс-спектр N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина, и основную роль в процессах ионообразования в области низких энергий будет играть подвижный H-атом COOH -группы. Небольшие отличия могут проявляться в относительных интенсивностях однотипных для обоих объектов ионов и расположении их кривых эффективного выхода на шкале энергии, а также в отсутствии некоторых малоинтенсивных ионов или в образовании новых видов ионов с низким выходом. Основное отличие будет заключаться в отсутствии процессов, однотипных с реакциями (7) — (9).

В масс-спектрах ранее исследованных пептидов не были обнаружены молекулярные ионы, поскольку они образуются в короткоживущих состояниях. Анионы в дипольно-связанном состоянии не доживают до регистрации в масс-спектрометрическом эксперименте из-за малой величины электронного сродства молекул, а в случае валентных резонансов электронное сродство молекул и вовсе имеет отрицательное значение. Необычностью N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина,

отличающего его от других пептидов, является факт регистрации в его масс-спектре пика с m/z 306, соответствующего молекулярному иону. Мы проанализировали несколько версий возникновения этого иона. Согласно первой версии, образец содержит примесь, в которой группа NH заменена на O-атом, или группа CH_2 заменена на группу NH. Тогда пик с m/z 306 представляет ион $[\text{M}-\text{H}]^-$ из примеси, образующийся так же, как ион $[\text{M}-\text{H}]^-$ с m/z 305 из N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина. Эксперимент по определению времени жизни иона с m/z 306 опровергает предположение о том, что он является осколочным ионом. Для обоих обсуждаемых ионов регистрировалась незаряженная компонента ионного пучка, обусловленная потерей ионами электрона во второй бесполовой области. Ее интенсивность была в 230 раз меньше интенсивности иона с m/z 305 (как и в случае нейтралей для ионов с m/z 171, 198, 155), что соответствует процессу выбивания электрона в результате столкновения ионов с молекулами остаточного атмосферного газа, а не автоотщеплению электрона. Отношение интенсивностей иона с m/z 306 и его нейтралей составляет 21, что обусловлено большим вкладом в интенсивность нейтралей процесса спонтанного выброса электрона ионами. Из этого значения было определено время жизни иона относительно автонеутрализации как в [17], учитывающей вклад изотопного пика от иона с m/z 305 и вклад от столкновительного процесса. При энергии ~ 0 эВ время жизни составляет 340 мкс и плавно уменьшается до 100 мкс при 1.5 эВ. Следовательно, первая версия несостоятельна. Согласно второй версии, образец содержит примесь вещества, имеющего одинаковый элементный состав с N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролином, но с альтернативным расположением атомов в молекуле. Строение такой молекулы может представлять π -сопряженную систему, в которой энергия низшей вакантной орбитали имеет отрицательное значение, что подразумевает положительное сродство молекулы к электрону. (Например, взаимодействие вакантных π -орбиталей фрагментов бензола и формальдегида в молекуле бензальдегида приводит к стабилизации ее низшей вакантной π -орбитали до отрицательного значения энергии [18] и обеспечивает положительное электронное сродство молекулы [19].) Опровергнуть или доказать эту версию не представляется возможным. Отметим лишь, что такая возможная примесь не внесет заметные искажения в масс-спектр N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина, поскольку относительная интенсивность осколочных ионов должна быть низкой. Это следует из результатов исследования отрицательных ионов из азобензолов, карборанов, полиароматических углеводов и др. Они образуют долгоживущие молекулярные отрицательные ионы при резонансном захвате

электронов нетепловых энергий, и в масс-спектрах этих объектов относительная интенсивность осколочных ионов на несколько порядков меньше таковой молекулярных ионов. Согласно третьей версии, π -сопряженная система реализуется в одном из многочисленных конформеров молекулы N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина. Идентифицировать этот конформер расчетным способом не представляется возможным, поскольку даже для простейшей аминокислоты глицина известно 5 устойчивых конформеров [20]. К тому же возможен вариант устойчивого молекулярного иона, не имеющего нейтрального аналога такой же структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований электронно-индуцированных реакций в модифицированном дипептиде N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролине была установлена их идентичность с реакциями в других ранее исследованных олигопептидах в аналогичных условиях. Распад молекулярных ионов в низкоэнергетической области осуществляется по большему числу каналов и с большей эффективностью, чем в высокоэнергетической области. Эти распады представляют собой реакции H-сдвига, поскольку протекание многих реакций простого разрыва связей затруднено по энергетическим причинам. Перегруппировочный механизм заключается в миграции подвижного атома водорода COOH-группы к одному из радикальных центров, возникающих при разрыве внутренних связей в молекулярном ионе, что обусловлено возможностью образования низкоэнтальпийных ионов с карбоксильной структурой. Отличительной особенностью процессов в N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролине является выделение сверхинтенсивного иона с карбоксильной структурой депротонированного глицилпролина. Эта реакция заключается в последовательной фрагментации молекулярного иона, инициируемая выбросом бензильного фрагмента с последующим H-сдвигом в промежуточном ионе и его декарбоксилированием.

Процессы генерации и деградации отрицательных ионов в электронно-молекулярных взаимодействиях в ряде случаев представляют аналогии процессов, происходящих в живых организмах. Эти аналогии могут проявляться на отдельных этапах в цепи реакций и дают ключ к пониманию их механизмов. Примером таких аналогий является перегруппировочная фрагментация молекулярных отрицательных ионов в вакууме и ферментативный гидролиз молекул пептидов. Общим в этих реакциях является диссоциация пептидной связи в молекулярной системе и прилипание внутреннего (в ионах) или внешнего (в молекулах) атома водорода к атому азота N-концевой аминокислоты.

Поэтому можно ожидать, что в живых организмах производные похожих по структуре пептидов N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролина и N-фенилацетил-глицил-L-пролина должны метаболизироваться в цикло-пролилглицин по аналогичной схеме. Вместе с тем, вышеназванная особенность электронно-индуцированных реакций в N-бензилоксикарбонил-глицил-L-пролине позволяет предполагать, что его замещенные по C-концу производные будут обладать новыми свойствами или действовать эффективнее производных N-фенилацетил-глицил-L-пролина. Но для выяснения этого необходимы исследования *in vitro* и *in vivo*.

Работа выполнена в рамках государственного задания № НИОКТР И223011200702-4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Муфтахов М.В., Шукин П.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 5. С. 875. (DOI: 10.31857/S0044453723050187) [Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2010. V.50. P. 896.]
2. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Phys.Chem.Chem. Phys. 2011. V.13. P. 4600. (<https://doi.org/10.1039/C0CP00940G>)
3. *Муфтахов М.В., Шукин П.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 3. С. 642.
4. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2016. V.30. P. 1. (DOI: 10.1002/rcm.7738)
5. *Муфтахов М.В., Шукин П.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 9. С. 1675. [Muftakhov M.V., Shchukin P.V. // Rus.Chem. Bulletin. 2019. V.68. № 9. P. 1675. (DOI: 10.1007/s11172-019-2611-3)]
6. *Gudasheva T.A., Boyko S.S., Akparov V. Kh. et al.* // FEBS Letters. 1996. V.391. P. 149. (DOI: 10.1016/0014-5793(96)00722-3)
7. *Gudasheva T.A., Boyko S.S., Ostrovskaya R.U. et al.* // European J. of Drug Metabolism and Pharmacokinetics. 1997. V. 22. № 3. P. 245. (DOI:10.1007/BF03189814)
8. *Островская Р.У., Гудашева Т.А., Воронина Т.А., Середенин С.Б.* // Эксперим. и клинич. фармакология. 2002. Т. 65. № 5. С. 66. (DOI: <https://doi.org/10.30906/0869-2092-2002-65-5-66-72>)
9. *Гудашева Т.А., Колясникова К.Н., Кузнецова Е.А., и др.* // Хим.-фарм. журн. 2016. Т. 50. № 11. С. 3. (DOI:10.30906/0023-1134-2016-50-11-3-8)
10. *Мазунов В.А., Шукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11.
11. *Muftakhov M.V., Vasil'ev Yu. V., Mazunov V.A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V.13. P. 1104. (DOI: 10.1002/(sici)1097-0231(19990630)13:123.0.co;2-c)
12. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A.* // Ibid. 2003. V.17. P. 2327. (DOI:10.1002/RCM.1197)
13. *Wu J. and Xu X.* // J. Chem. Phys. 2007. V.127. P. 214105.
14. *Муфтахов М.В., Шукин П.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 10. С. 1931.
15. *Muftakhov M.V., Vasil'ev Y.V., Khatymov R.V. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V.13. P. 912.
16. *Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Pogulay A.V.* // Int. J. Mass Spectrom. 2008. V.273. P. 1. (DOI:10.1016/j.ijms.2008.02.004)
17. *Муфтахов М.В., Шукин П.В.* // Масс-спектрометрия. 2013. Т. 1. № 10. С. 39. (DOI: 10.1134/S1061934813140086)
18. *Scheer A.M., Aflatooni K., Gallup G.A., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V.118. No.35. P. 7242. (DOI: 10.1021/jp409345m)
19. *Buonaugurio A., Zhanga X., Stokes S.T. et al.* // Int. J. Mass Spectrom. 2014. V.377. P. 278. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2014.05.006>)
20. *Nguyen D.T., Scheiner A.C., Andzelm J.W. et al.* // J. Comput. Chem. 1997. V.18. P. 1609.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ ПОЛИЕНОВ В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 г. В. В. Поддубный^{a, *}, И. О. Глебов^a

^aМосковский государственного университета имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

*e-mail: vvpoddubnyu@gmail.com

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 13.11.2023 г.

Рассмотрена точность описания геометрии полиенов в их основном электронном состоянии различными методами. Для достижения высокой точности предложено использовать метод SCS-MP2 с учетом корреляции всех электронов, включая остовные, и с использованием атомного базиса sr-pwCVTZ. Показано, что при использовании этого подхода ошибки в длинах C–C-связей не превышают 0.003 Å. Использование приближений RIJCOSX и DLPNO ускоряет расчеты без значимого увеличения ошибок длин связей, но позволяет использовать предложенный подход для описания таких крупных систем как каротиноиды.

Ключевые слова: полиены, длина связи, сопряженные связи, MP2

DOI: 10.31857/S0044453724080124, EDN: PJHMAW

ВВЕДЕНИЕ

Природные полиены – каротиноиды играют важную роль во многих биологических процессах [1]. Одним из них является нефотохимическое тушение флуоресценции, с помощью которого фотосинтезирующие организмы защищаются от избыточного облучения светом [2]. Этот процесс происходит во множестве различных фотосинтетических комплексов и по различным механизмам, но в тех случаях, когда в этом процессе участвуют каротиноиды, ключевую роль играет их низколежащее возбужденное состояние, которое не проявляется в спектрах поглощения и флуоресценции [2,3]. По этой причине для его изучения зачастую используется квантовохимическое моделирование. Было показано, что при переходе в это состояние из основного каротиноиды претерпевают изменение геометрии [4,5]. Для достоверного описания этого эффекта необходимо с высокой точностью знать геометрические характеристики каротиноидов не только в возбужденном электронном состоянии, но и в основном. Поэтому целью данной работы является выбор подхода для высокоточного описания геометрии полиенов и каротиноидов, в частности, в их основном электронном состоянии.

Для описания геометрии полиенов обычно используют один из двух подходов. В случае рассмотрения малых объектов возможно проведение расчетов с использованием высокоточных, но вычислительно сложных методов. В частности, было показано, что метод связанных кластеров CCSD(T) в пределе к полному атомному базису и с учетом

корреляции остовных электронов способен с высокой точностью воспроизводить экспериментальные данные [6–10].

При рассмотрении крупных объектов применять такие вычислительно сложные методы крайне затруднительно. По этой причине зачастую используются методы теории функционала плотности (DFT). Ключевым моментом в их использовании является выбор обменно-корреляционного функционала. К сожалению, часто этот выбор не обосновывается [11,12], а иногда выбор осуществляется на основе сравнения с данными рентгеноструктурного анализа [13,14], сравнение с которыми может быть некорректным по причине того, что экспериментально определяется распределение электронной плотности, которая может быть сдвинута относительно положения ядер. Так, уже в случае октатетраена-1,3,5,7, согласно данным рентгеноструктурного анализа [15], длины одинарных связей одинаковые, а центральные двойные связи короче, чем крайние. Это противоречит представлению о сопряжении, согласно которому центральные двойные связи должны быть длиннее, чем крайние, а центральные одинарные должны быть короче.

Несмотря на кажущуюся привлекательность применения DFT, его использование все же не является предпочтительным на наш взгляд по двум причинам. Первая заключается в том, что такой подход не может быть далее масштабируемым для описания свойств возбужденных состояний, которые имеют многоконфигурационный характер.

Так, например, для согласованного описания геометрии возбужденного состояния потребовалось бы использовать некоторый многокофигурационный метод DFT, но такие подходы на данный момент еще не получили должного уровня развития. Вторая причина состоит в том, что несмотря на кажущуюся малую вычислительную стоимость, хорошие результаты стоит ожидать при использовании двойных гибридных функционалов [16], а их вычислительная стоимость уже достаточно велика.

В заключение отметим, что зачастую выбор подхода для описания геометрии осуществляется на основе анализа разниц длин соседних одинарной и двойной связей (BLA – Bond-Length Alternation) [16,17]. Такой показатель важен, но он может воспроизводиться и благодаря компенсации ошибок, например при одновременном завышении длин обеих связей.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты проведены с помощью программы Orca [18] версии 5.0.3 [19]. С целью ускорения расчетов и уменьшения требований по памяти в расчетах с помощью пост-ХФ-методов использовалось RI-приближение, но оно не было использовано в расчетах методом Хартри-Фока за исключением случаев, где об этом указано. Все двойные связи полиенов были в *транс*-конфигурации. Расчеты оптимизации геометрии проводились с использованием повышенных критериев точности (опция Convergence tight в Orca).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О точности описания геометрии молекул. В первую очередь, перед обсуждением полученных результатов стоит определить то, к какой точности описания длин в системе сопряженных связей следует стремиться. Для этого можно рассмотреть предельные случаи: двойная связь в этилене 1.3297 Å [20] и одинарная в этане 1.522 Å [6]. Разница составляет 0.2 Å, а в полиенах из-за сопряжения связи будут иметь промежуточный порядок и длины примерно в пределах этого диапазона. Мы считаем, что 5% от этой разницы, т.е. 0.01 Å, является адекватной верхней границей погрешности расчетов. Безусловно, достижение более высокой точности являлось бы предпочтительным, но стоит заметить, что даже при использовании метода связанных кластеров CCSD(T) с экстраполяцией на полный базис, но с замороженным остовом достигается погрешность 0.003 Å [7]. С учетом этого, ставить целью получение результатов с большей точностью мы считаем нецелесообразным.

Другим важным аспектом является точность описания BLA. Кажется разумным требование, чтобы точность описания этой разницы не

превышала точность описания длин отдельно взятых связей. Высокая погрешность BLA говорит о плохом качестве описания различий двойной и одинарной связи, что указывает на неприменимость соответствующего квантовохимического метода для описания рассматриваемых объектов. Поэтому желательно, чтобы длины всех связей были бы либо все переоценены, либо все недооценены.

Стандартный вариант метода MP2. Простейшие объекты. Сперва нами была проверена точность стандартного варианта метода MP2 для описания длин одинарной и двойной связей в простейших объектах, в которых нет эффекта сопряжения. Такими объектами являются молекулы этана, этилена и пропилена, для которых известны экспериментальные величины длин связей с высокой точностью [6,20,21]. Расчеты были проведены в различных базисах семейства def2 для того, чтобы понять необходимо ли расширение диффузными и дополнительными поляризационными функциями и то, какой кратностью ζ -расщепления можно ограничиться. Расчеты проведены в приближении замороженного остова (Frozen Core – FC). Помимо FC–MP2 были проведены расчеты с помощью метода CCSD(T), который согласно литературным данным в пределе к полному базису и при учете корреляции остовных электронов способен воспроизводить экспериментальные данные [7,10]. Еще раз заметим, что пренебрежение последним эффектом приводит к завышению длины связи в этане на величину 0.003 Å [7]. Следовательно, в проведенных нами FC–CCSD(T) расчетах стоило бы ожидать сопоставимой погрешности при использовании крупных базисов.

Погрешности рассчитанных длин одинарной связи для этана относительно экспериментальных данных [6] приведены на рис. 1.

Из приведенных данных видно, что в случае использования FC–CCSD(T):

- даже в пределе к полному базису длина связи действительно завышена;
- при использовании базисов с кратностью ζ -расщепления 3 и выше расширение базиса диффузными или поляризационными функциями не приводит к повышению точности;
- расширение двукратно расщепленного базиса диффузными функциями (def2-SVP→def2-SVPD) и увеличение кратности расщепления (def2-SVP→def2-TZVP) значительно изменяет описание длин связей. Это свидетельствует о том, что def2-SVP и def2-SVPD недостаточны для качественного описания.

FC–MP2 занижает длину связи по сравнению с FC–CCSD(T), но эта ошибка в значимой степени компенсируется неучетом корреляции остовных электронов, что приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными. Схожая ситуация

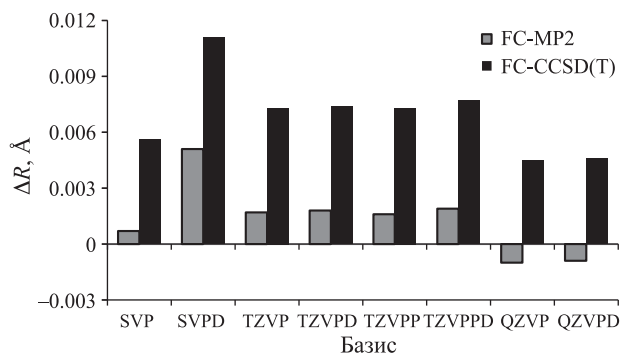


Рис. 1. Ошибки рассчитанных с помощью FC-MP2 и FC-CCSD(T) длин связей С-С в этане по сравнению с экспериментальной [6].

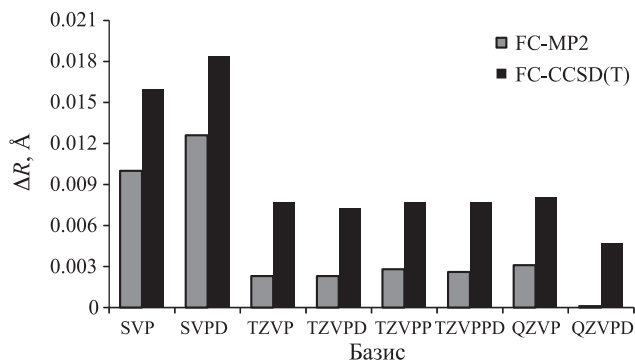


Рис. 2. Ошибки рассчитанных с помощью FC-MP2 и FC-CCSD(T) длин двойной связи С-С в этилене по сравнению с экспериментальной [20].

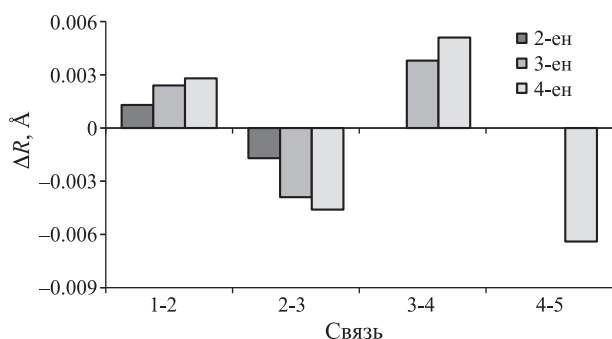


Рис. 3. Ошибки длин связей полиенов, рассчитанных с помощью FC-MP2/def2-TZVP, по сравнению с рассчитанными с помощью AE-CCSD(T)/CBS [8,9].

наблюдается и при описании двойной связи в этилене (см. рис. 2).

Единственным отличием является то, что при описании двойной связи FC-MP2 не занижает её длину по сравнению с экспериментом при использовании крупных базисов (def2-QZVP, например). Схожие результаты по описанию двойной и одинарной С-С связей были получены и для пропилена. В итоге, при использовании FC-MP2 в комбинации с def2-TZVP-базисом длины С-С-связей в простейших объектах описаны с высокой точностью – погрешность составляет всего около 0.002 Å. Однако, такая точность достигается благодаря компенсации ошибок, которая может нарушиться при рассмотрении более крупных объектов.

Стандартный вариант метода MP2. Описание эффекта сопряжения связей. Для того, чтобы понять способен ли стандартный вариант метода MP2 описывать эффект сопряжения связей с высокой точностью, были проведены расчеты для молекул бутадиена-1,3, гексатриена-1,3,5 и окта-тертена-1,3,5,7 (далее 2-ен, 3-ен и 4-ен соответственно). Выбор этих объектов обусловлен тем, что

для них имеются достоверные данные о положении минимума ППЭ [8,9]. Поскольку для 4-ена не имеется экспериментальных данных за исключением данных PCA [15], которые как описано выше не соответствуют минимуму ППЭ, в качестве эталона сравнения длин связей были выбраны результаты расчетов CCSD(T) с поправками на полный базис и на учет корреляции остоновых электронов (далее AE-CCSD(T)/CBS, где AE-All Electrons указывает на учет корреляции всех электронов) [8,9]. Заметим, что результаты таких расчетов для 2-ена и 3-ена хорошо согласуются с экспериментальными данными. Ошибки длин связей рассчитанных с помощью FC-MP2/def2-TZVP представлены на рис. 3.

Видно, что с увеличением длины сопряжения ошибки растут, а наибольшие отклонения соответствуют центральным связям. Несмотря на то, что ошибки в описании длин отдельных связей не превышают по модулю порогового значения 0.01 Å, знак ошибок для двойных и одинарных связей различен – т.е. ошибка в ВЛА превышает ошибку в длинах связей и 0.01 Å в случае 4-ена. Эти факторы и тенденция ухудшения описания при росте длины цепи сопряжения делают стандартный вариант метода MP2 непригодным для описания более крупных объектов.

Расширения метода MP2. Для решения выявленной проблемы нами были рассмотрены методы, являющиеся расширением стандартного варианта метода MP2. А именно:

- MP3, учитывающий поправку в энергии электронной корреляции более высокого порядка;
- MP2 с орбитальной оптимизацией (ОО-MP2), которая в некоторых случаях способствует улучшению описания молекул со сложной электронной структурой [22];
- SCS-MP2, в котором происходит учет различия “триплетных” и “синглетных” возбуждений [23] благодаря введению поправочных

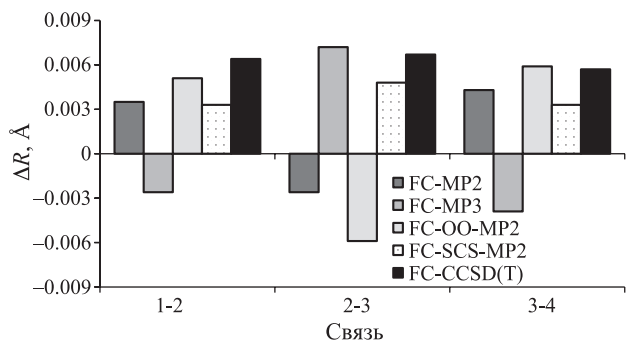


Рис. 4. Ошибки длин связей в гексатриене-1,3,5, рассчитанных с помощью разных подходов в приближении замороженного остова, по сравнению с полуэкспериментальными данными [8].

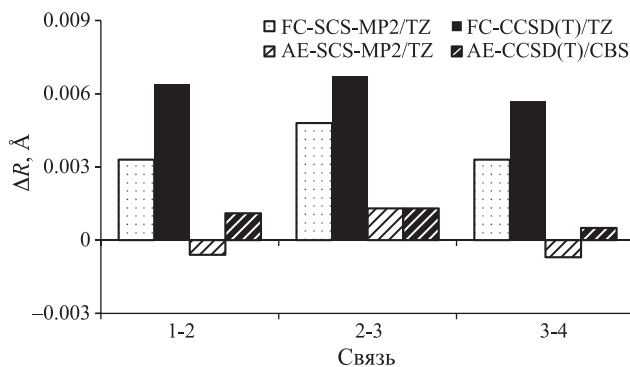


Рис. 5. Ошибки длин связей в гексатриене-1,3,5, рассчитанных с помощью разных подходов с и без использования приближения замороженного остова, по сравнению с полуэкспериментальными данными [8].

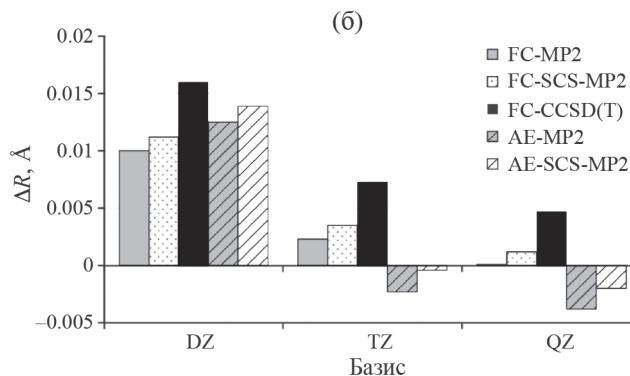
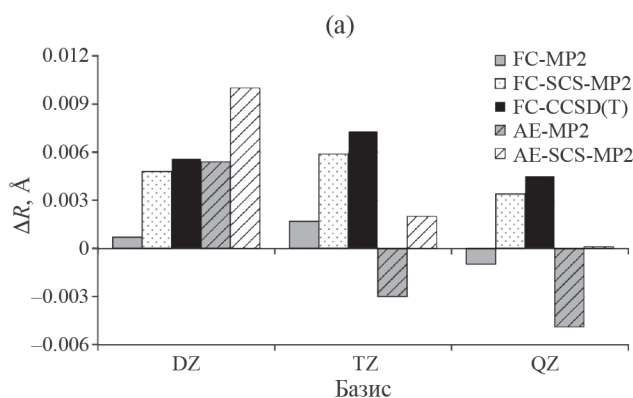


Рис. 6. Ошибки длин C-C-связей в этане (а) и этилене (б), рассчитанных с помощью разных подходов, по сравнению с экспериментальными [6, 20].

коэффициентов [24], и который согласно литературным данным улучшает описание BLA [16].

Иные расширения не были рассмотрены по причине их высокой вычислительной стоимости, которая может ограничить применимость этих подходов для описания крупных объектов.

Для рассмотрения точности пречисленных подходов были проведены FC расчеты с использованием атомного базиса def2-TZVP для 3-ена, в котором ошибки MP2 уже достаточно велики. Также был проведен расчет FC-CCSD(T) для определения того, какой максимальной точности стоило бы ожидать при использовании этих подходов. На рис. 4 приведены ошибки рассчитанных длин связей по сравнению с полуэкспериментальными данным [8].

Видно, что ни учет поправки более высокого порядка (MP3) ни орбитальная оптимизация (OO-MP2) не исправляют проблему несогласованного описания длин одинарной и двойной связей. Но при использовании SCS-MP2 все связи удлинены

по сравнению с экспериментом как и в CCSD(T). Это свидетельствует о том, что при использовании SCS варианта MP2 ошибка теории возмущений по сравнению с CCSD(T) меньше, чем в стандартном варианте, и не компенсируется ошибкой вызванной неучетом корреляции остовных орбиталей. Учет корреляции всех электронов (AE) и необходимая для этого замена базиса на cc-pwCVTZ в SCS-MP2 повышает точность до уровня, сопоставимого с точностью AE-CCSD(T)/CBS [8] (см. рис. 5).

Применимость AE-SCS-MP2. Для того, чтобы понять, является ли улучшение описания геометрии 3-ена следствием улучшения общего качества описания или же некоторой компенсацией ошибок, был проведен ряд дополнительных расчетов с использованием этого подхода. В расчетах с замороженным остовом использовались базисы семейства def2 без дополнительных диффузных и поляризационных функций. В AE расчетах были использованы базисы семейства cc-pwCVnZ

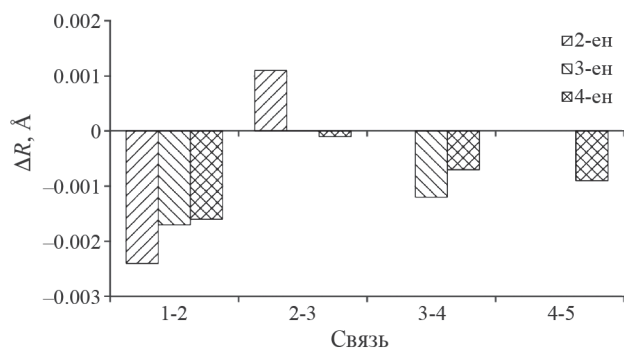


Рис. 7. Ошибки длин связей полиенов, рассчитанных с помощью AE-SCS-MP2/cc-pwCVTZ, по сравнению с рассчитанными с помощью AE-CCSD(T)/CBS [8,9].

по аналогии с тем, как были проведены подобные расчеты в литературе [8,9].

В первую очередь были рассмотрены простейшие объекты – этан и этилен.

Ошибки длин связи в расчетах с использованием разных методов в различных базисах приведены на рис. 6. В первую очередь можно заметить, что для обоих объектов в любых базисах SCS-MP2 переоценивает длину связей по сравнению со стандартным MP2. При этом полученные с помощью FC-SCS-MP2 результаты действительно ближе к результатам FC-CCSD(T) по сравнению с результатами FC-MP2. Это свидетельствует в пользу применимости SCS-MP2.

При учете корреляции остовных электронов (AE против FC), если использовать базисы с кратностью ζ -расщепления 3 и выше, длины связей сокращаются. При этом величина, на которую связи сокращаются, слабо отличается в случае стандартного и SCS вариантов MP2. Это указывает на то, что эффект этой корреляции на геометрию молекулы слабо подвержен использованию поправочных коэффициентов в SCS-MP2. Также это подтверждает необходимость использования базисов с кратностью ζ -расщепления 3 и выше.

В итоге, по сравнению с FC-MP2/def2-TZVP использование AE-SCS-MP2/cc-pwCVTZ улучшает качество описания длины двойной связи, но сохраняет такую же ошибку в описании одинарной. Если бы SCS-MP2 описывал эффект сопряжения связей также как и стандартный MP2, то следовало бы ожидать, что переход от FC-MP2 к AE-SCS-MP2 при рассмотрении 3-ена привел бы к укорачиванию двойных связей и к сохранению ошибки в описании длины одинарной связи (2–3). Первое действительно происходит, но длина одинарной связи в 3-ене увеличивается. Это указывает на то, что эффект сопряжения связей описан иначе.

Для того, чтобы понять, корректно ли описывается сопряжение при увеличении длины углеродной цепи, были проведены расчеты AE-SCS-MP2/cc-pwCVTZ для 2-ена, 3-ена и 4-ена. Ошибки длин связи относительно результатов AE-CCSD(T) в пределе к полному базису представлены на рис. 7.

В отличие от FC-MP2/def2-TZVP (см. рис. 3) ошибки в длинах связей и в BVA уменьшаются при росте длины сопряженной системы связей. Итоговые погрешности длин связей и BVA в больших системах (3-ен и 4-ен) значительно меньше, чем в случае использования FC-MP2/def2-TZVP.

В итоге, использование SCS подхода в комбинации с учетом корреляции остовных электронов позволяет решить выявленные проблемы стандартного FC-MP2 и позволяет повысить качество описания длин связей и эффекта их сопряжения, в частности. Ошибка описания длин C–C- связей не превышает 0.003 Å.

Применимость численно-упрощенных вариантов AE SCS-MP2. Использование SCS подхода не приводит к увеличению вычислительной стоимости MP2. Однако, для учета корреляции остовных электронов необходимо использовать cc-pwCVnZ атомные базисы, размерность которых выше, чем стандартных cc-pVnZ или def2. Это приводит к достаточно значимому увеличению требований по памяти и времени расчета. По этой причине кажется привлекательным использовать некоторые численные приближения, которые бы упростили задачу без внесения значимой ошибки.

Одним из таких приближений является RIJCOSX [25], которое ускоряет и процедуру SCF в методе Хартри-Фока и процедуру CP-SCF необходимую для расчета градиента в MP2.

Вторым приближением является DLPNO подход [26], который в MP2 позволяет достаточно сильно снизить и время расчета, и количество требуемой памяти при рассмотрении крупных объектов.

Для того, чтобы проверить действительно ли использование этих приближений не вносит значимой ошибки при описании полиенов, были проведены и сопоставлены результаты расчетов для 3-ена, 4-ена и 10-ена. Разности длин связей 10-ена, полученные с и без использования этих приближений, приведены на рис. 8. Аналогичные разности для 3-ена и 4-ена не превышают по модулю 0.0003 Å.

Из рис. 8 видно, что погрешности описания длин связей увеличиваются при движении к центру молекулы, но ошибка не превышает 0.001 Å. Возможно для более крупных молекул следовало бы ожидать еще больших погрешностей, но количество двойных связей в каротиноидах обычно не превышает 11, а крайние из них зачастую не находятся в сопряжении с остальными. Таким образом, при использовании этих приближений

при описании таких каротиноидов не стоит ожидать дополнительных погрешностей выше 0.001 \AA , т.е. данные приближения не снижают точности используемого метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была рассмотрена точность различных подходов для поиска минимума ППЭ основного состояния полиенов с целью дальнейшего их применения для описания каротиноидов. Было показано, что стандартный вариант MP2 при использовании базиса среднего размера (def2-TZVP) способен с достаточно высокой точностью описывать длины одинарной и двойной связей в простейших объектах. Однако это достигается за счет компенсации ошибки теории возмущений и ошибки, вызванной неучетом корреляции основных электронов. Показано, что эта компенсация ошибок нарушается при рассмотрении систем с сопряженными связями, что приводит к некорректному описанию их длин.

При рассмотрении расширенных вариантов метода MP2 было показано, что SCS-MP2 в лучшей степени описывает влияние корреляции валентных электронов на длину связи, но из-за этого указанная выше компенсация ошибок нарушается и для качественного описания необходимо проводить учет корреляции всех электронов, включая основные, и использовать специально предназначенные для этого базисные наборы. Использование численных приближений RIJCOSX и DLPNO позволяет снизить численную стоимость расчета, не внося значимых дополнительных погрешностей в рассчитанные длины связей.

В итоге для поиска геометрии минимума ППЭ основного состояния крупных систем с сопряженными связями и каротиноидов, в частности, предложено использовать метод SCS-MP2 с учетом корреляции всех электронов, с приближениями RIJCOSX и DLPNO, и атомный базис cc-pwCVTZ. На основе проведенных расчетов погрешность в описании длин связей C—C оценена в величину не более чем 0.003 \AA .

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, госбюджетная тема 121031300176-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank H.A., Cogdell R.J. // *Photochem Photobiol.* 1996. V. 63. P. 257. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1996.tb03022.x>
2. Ruban A.V. // *Plant Physiol.* 2016. V. 170. P. 1903. <https://doi.org/10.1104/pp.15.01935>
3. Wehling A., Walla P.J. // *Photosynth Res.* 2006. V. 90. P. 101. <https://doi.org/10.1007/s11120-006-9088-2>
4. Kozlov M.I., Poddubnyy V.V. // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V.124. P. 5780. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02511>
5. Khokhlov D., Belov A. // *J. Phys. Chem. A.* 2022. V.126. P. 4376. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02485>
6. Harmony M.D. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 7522. <https://doi.org/10.1063/1.459380>
7. Puzzarini C., Taylor P.R. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 54315. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1830437>
8. Craig N.C., Demaison J., Groner P., et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. P. 195. <http://dx.doi.org/10.1021/jp510237h>
9. Feller D., Craig N.C. // *Ibid.* 2009. V. 113. P. 1601. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8095709>
10. Barborini M., Guidoni L. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 508. <https://doi.org/10.1021/ct501157f>
11. Kupka T., Buczek A., Broda M.A., et al. // *J. Mol. Model.* 2016. V. 22. P. 101. <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-016-2969-1>
12. Djebaili A., Labidi N.S. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2012. V. 16. P. 437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2011.09.009>
13. Salzner U., Aydin A. // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. V. 7. P. 2568. <http://dx.doi.org/10.1021/ct2003447>
14. Donohoo-Vallett P.J., Bragg A.E. // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. P. 3583. <http://dx.doi.org/10.1021/jp512693e>
15. Baughman R.H., Kohler B.E., Levy I.J., Spangler C. // *Synth Met.* 1985. V. 11. P. 37. [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(85\)90172-9](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(85)90172-9)
16. Wykes M., Su N.Q., Xu X., et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 832. <http://dx.doi.org/10.1021/ct500986b>

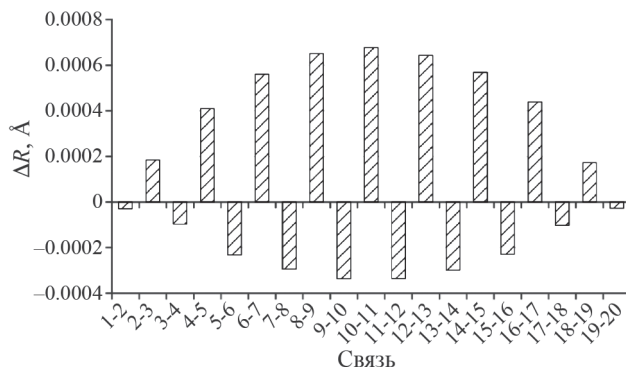


Рис. 8. Разности длин связей 10-ена, полученные с и без использования приближений RIJCOSX и DLPNO.

17. *Jacquemin D., Adamo C.* // *Ibid.* 2011. V. 7. P. 369. <http://dx.doi.org/10.1021/ct1006532>
18. *Neese F.* // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. P. 73. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.81>
19. *Neese F.* // *Ibid.* 2022. V. 12. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1606>
20. *Berry R.J., Harmony M.D.* // *Struct. Chem.* 1990. V.1. P. 49. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00675784>
21. *Vogt N., Vogt J.* *Structure Data of Free Polyatomic Molecules.* 1st ed. Cham, Switzerland: Springer Nature; 2020. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-29430-4>
22. *Neese F., Schwabe T., Kossmann S., et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2009. V. 5. P. 3060. <http://dx.doi.org/10.1021/ct9003299>
23. *Fink R.F.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. P. 184101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4966689>
24. *Fink R.F.* // *Ibid.* 2010. V. 133. P. 174113. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3503041>
25. *Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U.* // *Chem Phys.* 2009. V. 356. P. 98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>
26. *Pinski P., Riplinger C., Valeev E.F., Neese F.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 034108. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4926879>

РОЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОДВИЖНОСТЯХ ЧАСТИЦ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОСПИРТОВ

© 2024 г. М. Н. Родникова^а, И. В. Лунёв^б, А. Б. Разумова^с

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бКазанский федеральный государственный университет, Казань, Россия

^сФГБОУ Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия

e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Проведено сравнение поступательной и вращательной подвижностей молекул и частиц в водных растворах двух вицинальных алифатических аминоспиртов, обладающих пространственной сеткой водородных связей, на основании результатов, полученных методами ЯМР (спин-эхо) и широкополосной диэлектрической спектроскопией в температурном интервале 283–313 К. Результаты по концентрационной и температурной зависимости подвижностей частиц в исследованных системах позволяют сделать вывод о связанности поступательной и вращательной подвижностей молекул и частиц исследованных систем во временном интервале 10^{-11} – 10^{-9} с. Это объяснено наличием пространственных сеток Н-связей в исследованных системах, по-разному проявляющих себя в разных концентрационных интервалах водных растворов двух разных аминоспиртов. К обсуждению привлечены результаты измерения подвижностей частиц другими методами и в других временных интервалах.

Ключевые слова: водные растворы, аминоспирты, водородные связи, поступательная и вращательная подвижность молекул и частиц, метод ЯМР (спин-эхо), метод широкополосной диэлектрической спектроскопии

DOI: 10.31857/S0044453724080138, EDN: PJFJWZ

ВВЕДЕНИЕ

Пространственная сетка водородных связей в жидкостях и растворах образуется тогда, когда молекула растворителя обладает не менее двух центрами донорности протонов и двух центрами акцепторности протонов. Это трехмерная, близкая к тетраэдричности сетка. Основные свойства пространственной сетки Н-связей: устойчивость, лабильность, упругость и связь разных видов движения молекул, образующих сетку [1]. Наиболее совершенной сеткой обладает вода. В настоящей работе мы рассматриваем этот вопрос более подробно, исследуя подвижность частиц в водных растворах аминоспиртов, в которых наличие такой сетки доказано разными методами [1–3].

Аминоспирты и их водные растворы – простейшая модель белковых соединений: аминная и гидроксильная группы, связанные внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями, имеющими тетраэдрическое

направление (sp^3 -гибридизация электронных оболочек атомов О и N). Они обладают, как и вода, пространственными сетками водородных связей и смешиваются с водой во всех соотношениях, образуя смешанные сетки водородных связей. На рис. 1 показаны наиболее стабильные конформеры первых представителей алифатических аминоспиртов, с водными растворами которых мы работали. Это моноэтаноламин (МЭА) и 3-амино-1-пропанол (ЗАП).

Рассмотрение реакционной способности молекул этих аминоспиртов и физико-химических свойств их жидких фаз показывает, что наиболее большим дипольным моментом и большей электроно-донорной способностью обладает ЗАП; он имеет меньшую плотность, но большую вязкость и большую зависимость вязкости от температуры [6,7].

Аминные группы в молекулах аминоспиртов определяют их взаимодействие с водой. Энтальпии смешения аминоспирт–вода более

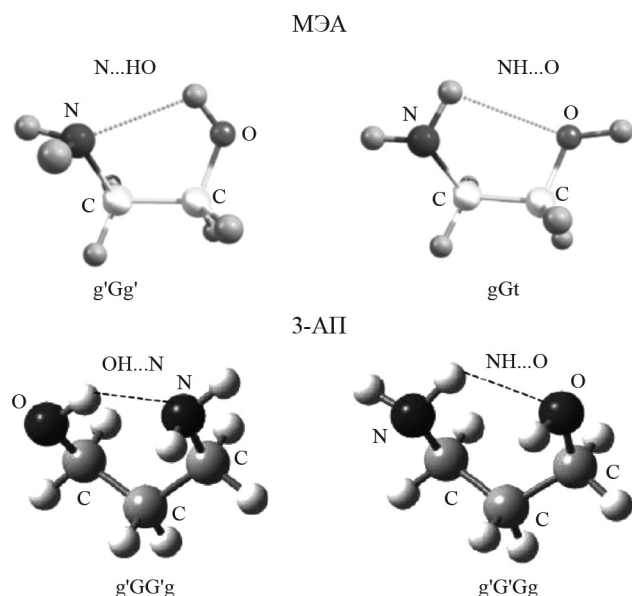


Рис. 1. Наиболее стабильные конформеры молекул МЭА и 3АП в газовой и жидкой фазах [4,5]. Подчеркнем, что это *gosh*-конформеры.

отрицательны в системе H_2O –3АП, чем в системе H_2O –МЭА [7]. Водные растворы аминспиртов обладают щелочной реакцией: pK_b 3АП равняется 4.04, а для МЭА pK_b равняется 4.75 [8]. Поэтому водные растворы аминспиртов широко исследуются и применяются для поглощения кислых газов, в частности CO_2 [9–13]. Подчеркнем, что только молекула 3АП в водном растворе переходит в конформацию *cis*- [3]. Это позволяет ей сделать третья $-\text{CH}_2$ -группа в молекуле 3АП по сравнению с молекулой МЭА. Мы приводим эти данные, чтобы понять какие частицы мы можем иметь в водных растворах аминспиртов и при каких концентрациях. Отметим, что благодаря одинаковой, близкой к тетраэдричности, направленности Н-связей в воде и в наших аминспиртах, они легко образуют смешанные пространственные сетки водородных связей – водно-аминспиртовые в разбавленных растворах и аминспиртово-водные в концентрированных [3,14]. Правда, эти данные относятся к пико-секундному интервалу времени, т.е. к V-структуре жидкой фазы [15]. Но мы работаем именно с жидкой фазой – конденсированной, но подвижной фазой. Поэтому нас интересует подвижность молекул и частиц, образующих пространственную сетку водородных связей именно в жидкой фазе. Именно трехмерные сетки водородных связей играют большую роль в биологических процессах [16,17] благодаря своей устойчивости, лабильности, упругости и связи различных видов подвижностей молекул, образующих сетку [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы исследовали поступательную и вращательную подвижность молекул и частиц в водных растворах моноаминоэтанола (МЭА) и 3-амино-1-пропанола (3АП) в интервале температур 283–313К [18,19]. Образцы готовились гравиметрически из чистых аминспиртов марки «Acros» 99% и воды – Milli-Q. Трансляционная подвижность молекул в водных растворах аминспиртов исследовалась методом ЯМР (стимулированное спин-эхо). Регистрация спектров на ядрах протонов ^1H проводилась на частоте 400МГц. Температурный интервал составлял 283–313К. Подробности эксперимента в работе [18]. Погрешность определения коэффициентов самодиффузии (КСД) отдельно молекул воды и аминспирта не превышала 10%.

Вращательная подвижность определялась методом широкополосной диэлектрической релаксации в частотном интервале 100МГц–60ГГц и в том же самом температурном интервале, что и трансляционная подвижность. Подробности эксперимента в работе [19]. Полученные времена диэлектрической релаксации молекул воды и аминспирта не удалось разделить. Мы имеем среднее время диэлектрической релаксации молекул воды и аминспирта в водных растворах. Точность определения составляет приблизительно 3%.

В указанных двух экспериментах мы измеряем два физических процесса – скорость и время. Если уравнение Аррениуса дает нам прямо коэффициент самодиффузии (макро свойство системы), то время диэлектрической релаксации, характеризующее вращательное движение частицы, усредняется по наносекундному времени измерения. В этом временном интервале мы можем судить о вращательной подвижности частицы и сравнивать ее с поступательной подвижностью. В конденсированной фазе наших систем эти две подвижности связаны. А в сетке Н-связей в жидкости, тем более. Это было показано на воде, обладающей наиболее совершенной сеткой Н-связей [20], рассмотрено и доказано с помощью автокорреляционных функций поступательной и вращательной скорости молекул воды и их спектров [21,22].

Мы проанализируем и сравним выводы двух наших работ – работу по определению поступательного движения молекул и частиц в водных растворах аминспиртов [18] и работу по определению вращательной подвижности этих же частиц [19], полученную в интервале частот 100МГц – 60ГГц. Температурный и временной интервал сравнения в этих работах один и тот же (283–313К) и (10^{-11} – 10^{-9} с). Полученные результаты – коэффициенты самодиффузии молекул и частиц, характеризующие отдельно трансляционное движение молекул воды и молекул аминспиртов, и времена диэлектрической релаксации – средние величины

Таблица 1. Энергии активации поступательного движения частиц (энергии активации подвижности молекул) в системах: вода – МЭА (ΔE_1) и вода –ЗАП (ΔE_2)

МЭА, %	ΔE_1 , кДж/моль		ЗАП, %	ΔE_2 , кДж/моль	
	МЭА	H ₂ O		ЗАП	H ₂ O
0		19.2	0		19.2
2.31	15.6	15.1	2.80	22.5	20.2
8.89	18.6	17.6	10.06	27.7	25.8
31.54	25.5	24.0	33.39	38.9	36.3
48.30	28.0	26.1	50.28	41.9	36.6
65.14	28.7	26.8	67.36	43.2	30.1
100	28.1		100	40.0	

подвижности молекул воды и молекул аминокспиртов(разделить их не удалось). Первый вывод сравнения – одинаковый активационный механизм подвижности – скачок-ожидание, основан на линейной температурной зависимости полученных коэффициентов самодиффузии молекул воды и молекул аминокспиртов в водных растворах [18] и средних времен диэлектрической релаксации молекул и частиц в тех же водных растворах [19] – уравнение Аррениуса [23]. Далее мы рассмотрим отдельно результаты метода ЯМР[18] – трансляционную подвижность, и результаты диэлектрической спектроскопии [19] – вращательную подвижность, а затем сравним выводы.

Исходя из одинакового активационного механизма подвижности поступательного и вращательного движения, определенных нами в частотном интервале 100МГц – 60ГГц, мы будем сравнивать энергии активации этих движений в исследованных нами системах: H₂O – МЭА и H₂O – ЗАП.

В табл. 1 даны величины энергий активации поступательной подвижности молекул воды и аминокспиртов в их водных растворах. В системе H₂O – МЭА они изменяются с концентрацией аминокспирта в растворе довольно синхронно до 65 мол. % МЭА в растворе. Их величины больше всего различаются при 50 и 65 мол. % МЭА. Наименьшая разница при малых добавках. В системе H₂O-ЗАП картина иная. Синхронное изменение энергии активации подвижности молекул ЗАП и воды происходит только до 33 мол. % ЗАП. Далее энергия активации молекул ЗАП продолжает расти до 70мол. % ЗАП, а энергия активации молекул воды сильно падает на 6.5 кДж/моль. При изменении концентрации от 33 мол. % до 50 мол. % ЗАП энергия активации подвижности воды почти не меняется. Это проиллюстрировано на рис. 2 и 3 [18, 19].

На рис. 2, 3 к имеющимся на них концентрационным зависимостям энергий активации трансляционной подвижности молекул воды и аминокспиртов мы добавили результаты работы [19]

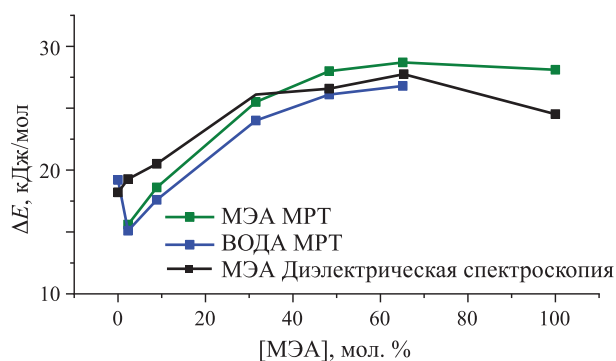


Рис. 2. Концентрационные зависимости в системе вода – МЭА.

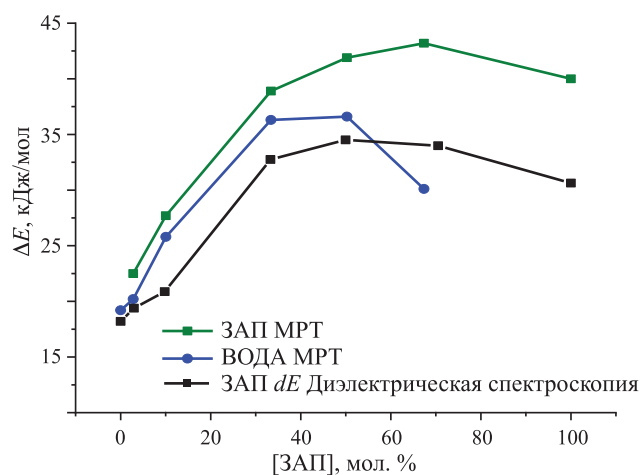


Рис. 3. Концентрационные зависимости в системе вода – ЗАП.

по концентрационной зависимости энергий активации диэлектрической релаксации в исследованных системах. Из рисунков видно, что добавленные кривые повторяют зависимости энергий

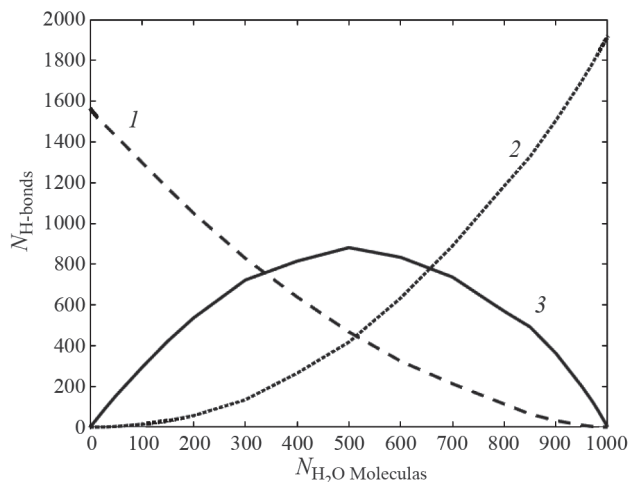


Рис. 4. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул ЗАП изображено пунктирной линией (1), количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек (2), сплошная линия (3) — это количество водородных связей между молекулой ЗАП и воды.

активации трансляционной подвижности молекул именно аминоспиртов, а подвижностей молекул воды до 65 мол. % МЭА (рис. 1) и до 33 мол. % ЗАП (рис. 2). Из приведенного анализа представленных рисунков можно сделать следующие выводы.

В системе H_2O –МЭА поступательное и вращательное движения связаны. Имеют почти одинаковую энергию активации вплоть до 70 мол. % МЭА. Это можно объяснить либо смешанной сеткой Н-связей из-за тетраэдрической направленности водородной связи в воде и в МЭА, либо образованием ассоциата МЭА· $2H_2O$, конгруэнтно плавящегося при 238К, и ассоциата МЭА· H_2O , инконгруэнтно плавящегося при 248К [7], либо всеми перечисленными образованиями вместе, переходящими друг в друга.

В системе H_2O –ЗАП картина более сложная, что связано с нежесткой структурой молекулы, конформеры которой легко переходят друг в друга [1,3,24]. Как уже указывалось, в водном растворе наиболее стабильна конформация *cis* [3]. Рисунок 3 показывает, что концентрационная зависимость энергий активации трансляционной подвижности молекул ЗАП, воды и средней вращательной подвижности ЗАП +вода идут синхронно до концентрации 33мол. % ЗАП. Затем, концентрационная зависимость трансляционной подвижности молекул ЗАП продолжает медленно увеличиваться, проходя через максимум при ~70мол. % ЗАП, а концентрационная зависимость энергии активации трансляционной подвижности молекул воды не изменяется до 50 мол. % ЗАП, а затем сильно снижается к последней измеренной точке 67.5мол. % ЗАП.

Средняя энергия активации диэлектрической релаксации молекул ЗАП +воды продолжает медленно увеличиваться, проходя через небольшой максимум при 50 мол. % ЗАП. Трудно делать выводы по этой системе. Фазовая диаграмма ее до сих пор не получена. Хотя твердая фаза, а особенно кристалл — это одно, а жидкость — другое. Мы опираемся на исследование жидкой фазы данной системы методом ИК-спектроскопии [3]. В работе [3] было показано образование ассоциата ЗАП· $2H_2O$ при 33 мол. % ЗАП. После этой концентрации воды не хватает для образования такого ассоциата и образуется ассоциат ЗАП· H_2O . ИК-спектроскопия зафиксировала молекулы свободной воды при концентрации раствора 50мол. % ЗАП и образование ассоциата ЗАП· H_2O . Зависимость энергии активации среднего времени диэлектрической релаксации молекул ЗАП и воды отчасти согласуется с этим выводом. Но она согласуется и с образованием смешанных сеток водородных связей в этой системе, наибольшая вероятность образования которых при соотношении воды и аминоспирта 1:1 [14].

Образование смешанных пространственных сеток Н-связей вода — аминоспирт показано на рис. 4 на примере системы вода — ЗАП методами молекулярной динамики и теорией графов [14].

Это описание V-структуры жидкости, временной интервал которой 10^{-12} с; (V—колебательно-усредненная структура жидкости, полученная нами молекулярно-динамическим и теорией графов расчетами) [15].

Заметим, что большие энергии активации для вращательного движения молекул можно объяснить только разрывом сетки, т.е. тем временем, когда молекула, вращаясь, совершает и трансляционное движение. Эта часть вращательного движения регистрируется временем диэлектрической релаксации в интервале частот 100МГц– 60ГГц. Начало вращательного движения может быть и из-за небольшого дефекта сетки, вызванного флуктуацией энергии, приводящей к бифуркатной водородной связи, т.е. повороту на половину тетраэдрического угла, что приводит к Н-связи протона сразу с двумя донорами электронов двух соседних молекул. Бифуркатная связь — это дефект сетки. Она регистрируется на высоких частотах и в значительно меньшем временном интервале. Это было разобрано на примере сетки Н-связей воды и доказано методом Раман-спектроскопии [23, 25]. Предложена новая модель вращательной переориентации молекул в жидкой воде. Временной интервал $<10^{-12}$ с.

То, что вращение молекулы аминоспирта многоступенчато, было показано нами в работе [26] методом спин-решеточной релаксации ЯМР на протонах. Это связано с разной вращательной подвижностью частей молекулы аминоспирта и легкостью конформационных переходов его молекулы [26–31].

Выводы данной работы основаны на сравнении энергий активации трансляционной и вращательной подвижности частиц в водных растворах двух аминспиртов во временном интервале 10^{-11} – 10^{-9} с. Это временной переход с молекулярного уровня на макро-уровень.

ВЫВОДЫ

Вода и алифатические аминспирты в жидкостях и растворах обладают пространственными сетками водородных связей, что обуславливает связь разных видов движений молекул и частиц, составляющих эти сетки. Это было показано схожестью энергий активации трансляционного и вращательного видов движений в одинаковых концентрационных и температурных интервалах исследованных водных растворов двух алифатических аминспиртов, полученных методами ЯМР (спин-эхо) на протонах и широкополосной диэлектрической релаксацией. Сетки воды и аминспиртов легко смешиваются, образуя в разбавленных растворах (до 33 мол. % аминспирта) превалирование сетки воды, в концентрированных растворах – превалирование сетки аминспирта и ассоциатов вода–аминспирт в системе (в системе H_2O – ЗАП превалирует смешанная сетка Н-связей и сетка ЗАП; а в системе H_2O – МЭА – ассоциаты МЭА· $2\text{H}_2\text{O}$ и МЭА· H_2O); в области средних концентраций – превалирование смешанных сеток вода–аминспирт, что подтверждено расчетными методами. Важно, что мы работаем с жидкостью, основным свойством которой является подвижность. Поэтому, очень важен временной интервал. Мы делаем выводы, исходя из временного интервала получаемых нами результатов 10^{-11} – 10^{-9} с. Этот временной интервал является переходом с молекулярного уровня на макро-уровень.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского государственного университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rodnikova M.N.* // A Closer Look at Hydrogen Bonds. N.Y.: Nova, 2020. P. 1.
- Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К., и др.* // Журн. физ. химии. 2021. Т.95. № 5. С. 770.
- Kononova E.G., Solonina I.A., Rodnikova M.N., Shirokova E.V.* // Mendeleev Commun. 2022. V.32. P.837.
- Novakovskaya Yu., Rodnikova M.* // Struct.Chem. 2015. V.26. P.177.
- Cacela C., Baudot A., Daurte M.L. et al.* // J.Mol. Struct. 2003. V.649. P.143.
- DiGillio R.M., Lee R.J., Schaeffer S.E. et al.* // J. Chem. Eng. Data 1992. V.37. P.239.
- Разумова А.Б.* Особенности физико-химических свойств аминспиртов и их водных растворов. дис...канд.хим.наук. Ярославль.1994.
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1983.
- Blauwhoff P.M., Versteeg G.F., Swaaij W.P.V.* // J.Eng. Data. 1984. V.39. P.207.
- Han Jing, Jin Jing, Eimer Dag A., Melaaen Morten C.* // J.Chem.Eng.Data 2012. V.57. P.1095.
- Weiland R.H., Dingman J.C., Cronin D.B., Brown-ing G.J.* // Ibid. 1998. V.43. P.378.
- Maham Y., Teng T.T., Hepler L.G. et al.* // J.Solution Chem. 1994. V.23. P.195.
- Melnikov S., Stein M.* // J.Phys.Chem.B. 2018. V.122. P. 2769.
- Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., и др.* // Журн. физ. химии. 2023. Т.97. № 8. С.1128.
- Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Наука, 1961. 280 с.
- Baudot A., Cacela C., Gaurte R., Fausto R.* // Cryobiology. 2002. V.44. P. 150.
- Cordeiro R.M., Striling S., Fahy G.M. Magalhaes J.P.* // Ibid. 2015. V.71. P. 405.
- Архинов Р.В., Родникова М.Н., Солонина И.А., Разумова А.Б.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 5. С. 673.
- Lounev I.V., Rodnikova M.N., Razumova A.B., Melnikova T.A.* // J.Mol.Liquids. 2023. V.387. № 122. P. 674.
- Eisenberg D., Kauzmann W.* The Structure and Properties of Water. Oxford: Clarendon Press, 1969. 300 p.
- Волошин В.П., Наберухин Ю.И.* // Журн. физ. химии. 2022. Т.96. № 7. С.979.
- Волошин В.П., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. № 2. С.10563.
- Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999.
- Чумаевский Н.А., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т.50. № 4. С.609.
- Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.* // J.Mol.Liquids. 2002. V.96–97. P. 31.
- Родникова М.Н., Привалов В.И., Самигуллин Ф.М., Жакова В.В.* // Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 12. С.2235.
- Cacela C., Duarte M.L., Fausto R.* // Spectrochim. Acta A. 2000. V.56. P. 1051.
- Mehl P.M.* // Cryobiology. 1990. V.27. P. 687.
- Vorobyov I., Yappert M.C., DuPre D.B.* // J. Phys. Chem. 2002. V.106. P.668.
- Wang K., Shan X., Chen X.-J.* // J.Mol. Str. (TEO-CHEM) 2009. V.909. P. 91.
- Edlund UIF, Holloway C., Levy G.* // J. Am. Chem. Soc. 1976. P. 5069.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕНЗОРА МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КЛАСТЕРОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2024 г. Г. П. Михайлов

Уфимский университет науки и технологий, 450076, Уфа, Россия

e-mail: gpmikhailov@mail.ru замена gpmikhailov@mail.ru

Поступила в редакцию 11. 10. 2023 г.

После доработки 28. 12. 2023 г.

Принята к публикации 18. 01. 2024 г.

Методом теории функционала плотности в приближении M06/6–31G(*d, p*) выполнен расчет равновесной геометрии, тензоров диамагнитной, парамагнитной и магнитной восприимчивости кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1–4, 10–16$) и супрамолекулярных комплексов $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m = 1–12$). Сделан вывод о преобладании парамагнитного вклада и значительном влиянии размеров, гидратации кластеров на значения изотропной магнитной восприимчивости. Установлены корреляционные связи и предложены уравнения регрессии между значениями изотропной магнитной восприимчивости и количеством электронов в кластерах $(\text{TiO}_2)_n$, а также, молекул воды в комплексах $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$.

Ключевые слова: кластер, диоксид титана, магнитная восприимчивость, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453724080143, **EDN:** PJCTYD

Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических диоксидов титана TiO_2 при комнатной температуре [1, 2] предполагает их перспективность для различных применений в фотокатализе, спинтронике и бионанотехнологии [3–6]. Перспективны наноконпозиты Fe– TiO_2 , которые используют Fe-фрагмент для контрастного усиления магнитно-резонансной томографии и улучшения фотодинамической терапевтической эффективности наночастиц TiO_2 [7]. На начальной стадии формирования наночастиц TiO_2 образуются молекулярные кластеры – это атомные объекты с размерами меньше 1 нм и состоящие из нескольких единиц до сотен атомов. При этом важны исследования связи магнитных свойств молекулярных кластеров типа $(\text{TiO}_2)_n$ с их строением и размерами. Магнитные свойства кластеров характеризуются прежде всего двумя характеристиками – вектором магнитного момента и тензором магнитной восприимчивости. Ранее [8] квантово-химический расчет методом теории функционала плотности (DFT) кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 2–11$) показал, что магнитный момент изменяется между минимальным $0.0337 \mu_B$ для $(\text{TiO}_2)_3$ и максимальным значением $1.9473 \mu_B$ $(\text{TiO}_2)_5$ и флуктуирует между этими значениями для других кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 2–11$). Для развития магнетохимии кластеров диоксида титана представляются важными квантово-химические расчеты тензоров диамагнитной, парамагнитной и магнитной восприимчивости

$(\text{TiO}_2)_n$, которые ранее не проводились. Цель работы – DFT расчет равновесной геометрии, тензоров магнитной восприимчивости кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ с учетом влияния водной среды и выявление магнитно-размерных корреляций. Молекулярные кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ образованы только или преимущественно поверхностными атомами, что позволяет получать информацию о проявлении поверхностных эффектов в магнитных свойствах кластеров диоксида титана.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химический расчет проводился методом DFT в приближении M06/6–31G(*d, p*) с использованием программного пакета Gaussian 09 [9]. Для построения начальной геометрии структур кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ использовались Z-матрицы, рассчитанные в приближении V3LYP/LANL2DZ и соответствующие минимумам полной энергии в ряду разнообразных изомеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1–4$) [10] и ($n = 10–16$) [11]. Спиновая мультиплетность основного состояния кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1–4, 10$) определялась по критерию минимума полной энергии с учетом энергии нулевых колебаний и отсутствию в колебательном спектре мнимых частот. При спиновых мультиплетностях, отличных от 1, расчеты проводили неограниченным методом (UM06). Расчет тензоров и значений изотропной магнитной восприимчивости (χ_{iso} , $\text{м}^3\text{молекула}^{-1}$)

Таблица 1. Изотропная магнитная восприимчивость ($-\chi_{\text{iso}} \cdot 10^{34}$, м³молек⁻¹) и усредненная для 7 тестовых молекул разница $\Delta\chi_{\text{iso}} = |(\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{calc}} - (\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{expt}}|$, рассчитанные различными функционалами в сочетании с базисом 6–31G(*d*, *p*)

Функционал	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ Cl	C ₁₀ H ₈	C ₁₀ H ₇ Cl	$\Delta\chi_{\text{iso}}$
V3LYP	2.79	3.91	4.10	11.78	15.04	20.13	23.51	0.49
PBE1PBE	2.79	3.96	4.12	11.88	15.13	20.28	23.69	0.69
M06-L	2.9	4.07	4.27	12.40	15.86	21.22	24.85	0.95
BPW91	2.79	3.92	4.04	11.61	14.81	19.89	23.22	0.36
M06-2x	2.68	3.81	3.85	11.10	14.18	18.88	22.13	0.20
M06	2.67	3.73	3.82	11.22	14.32	19.17	22.43	0.16
Эксперимент	2.74 [17]	3.93 [16]	4.14 [16]	11.4 [15]	14.5 [15]	19.1 [15]	22.5 [15]	–

проводился методом координатно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) (gauge including atomic orbitals) [12]. Для расчетов в среде растворителя вода использовалась континуальная модель сольватации SMD (Solvation Model based on Density) [13]. Визуализация и редактирование структур (TiO₂)_n проводились с помощью программы ChemCraft [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адекватность метода квантово-химического моделирования

Для выбора метода квантово-химического моделирования и оценки его адекватности в отношении расчета изотропной магнитной восприимчивости были проведены тестовые расчеты равновесной геометрии и значений χ_{iso} некоторых молекул в сравнении с экспериментом [15–17]. В табл. 1. представлены значения χ_{iso} и усредненная для семи тестовых молекул разница $\Delta\chi_{\text{iso}} = |(\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{calc}} - (\chi_{\text{iso}} \times 10^{34})_{\text{expt}}|$, рассчитанные различными функционалами в сочетании с базисом 6–31G(*d*, *p*). Применены функционалы из различных групп: V3LYP (гибридный функционал), PBE1PBE (глобальный GGA-функционал), M06-L, BPW91 (мета-GGA-функционалы) и M06, M06-2x (глобальные гибридные мета-GGA-функционалы). Наименьшая разница $\Delta\chi_{\text{iso}}$ наблюдается для гибридного мета-GGA-функционала M06, который содержит поправку на дисперсионные взаимодействия. Расчетные в приближении M06/6–31G(*d*, *p*) и экспериментальные значения изотропной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$) семи тестовых молекул хорошо коррелируют и описываются уравнением линии регрессии: $y^{\text{эксп}} = 0.98 x^{\text{расч}} + 0.303$ ($n = 7$, коэффициент детерминации $R^2 = 0.9997$). Полная оптимизация геометрии молекулы C₁₀H₈ с расширенными базисными наборами в ряду 6–311G(*d*, *p*) (–19.18), 6–311G(2*d*, 2*p*) (–18.96), 6–311(3*d*, 2*p*) (–11.69) (в скобках

приведены значения $\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$ м³молек⁻¹) не приводит к значительному улучшению соответствия расчетных и экспериментального (–19.1) значений χ_{iso} в сравнении с использованием 6–31G(*d*, *p*) (–19.17). Добавление диффузных функций в базисный набор значительно занижает значения $\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$ молекулы C₁₀H₈, а именно, 6–31+G(*d*, *p*) (–1.48) и 6–311+G(*d*, *p*) (–3.39). Поэтому с учетом разумного компромисса между точностью метода квантово-химического моделирования и затрат компьютерного времени выбор приближения M06/6–31G(*d*, *p*) для расчета изотропной магнитной восприимчивости представляется оправданным. Кроме этого, детальное тестирование функционала M06 показывает эффективность его использования для переходных металлов, металлоорганических соединений и нековалентных взаимодействий [18]. Оптимизация геометрии и расчеты полной электронной энергии с учетом энергии нулевых колебаний ($E_{\text{tot}+\text{ZPE}}$) при различных мультиплетностях кластеров (TiO₂)_n ($n = 1–4$) показывают, что большинство структур спиновых состояний нестабильны, так как для них характерно наличие одной или нескольких мнимых частот (табл. 2). Основным спиновым состоянием (TiO₂)_n (1–4) является синглетная электронная конфигурация. Для (TiO₂)₁₀ значения $E_{\text{tot}+\text{ZPE}}$ при мультиплетностях $M = 1, 3$ и 5 равны, соответственно, –9999.69 а.е., –9999.59 а.е. и –9999.48 а.е. и рассчитанные спиновые состояния стабильны. Расчеты при $M \geq 7$ затруднены вследствие плохой сходимости при оптимизации молекулярной геометрии.

Магнитная восприимчивость синглетного состояния кластеров (TiO₂)_n

Кластеры (TiO₂)_n ($n = 1–4$) имеют структуру с симметрией C_{2v} ($n = 1, 4$), C₁ ($n = 2, 3$) и содержат незамкнутые Ti–O связи (рис. 1). При $n = 10–16$ кластеры имеют квазисферическую форму с диаметром примерно 0.8 – 1 нм и при увеличении размеров (TiO₂)_n длина внутрикластерных связей

Таблица 2. Полная электронная энергия с учетом энергии нулевых колебаний ($-E_{\text{tot}+\text{ZPE}}$, а.е.) кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1-4$) в зависимости от спиновой мультиплетности (M), рассчитанные в приближении M06/6-31G(d, p) (жирным шрифтом выделено наличие одной или нескольких мнимых частот)

M	$(\text{TiO}_2)_1$	$(\text{TiO}_2)_2$	$(\text{TiO}_2)_3$	$(\text{TiO}_2)_4$
1	999.78	1999.76	2999.70	3999.73
3	999.69	1999.62	2999.58	3999.57
5	999.57	1999.54	2999.47	3999.45
7	999.41	1999.37	2999.47	3999.33
9	999.23	1999.26	2999.25	3999.23
11	998.89	1999.09	2999.09	3999.11
13	997.370	1998.89	2998.91	3998.91
15	997.369	1998.66	2998.79	3998.78

Ti-O приближается к расстоянию Ti – O в наноразмерных модификациях диоксида титана. Для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ с четным числом $n = 10, 12, 14, 16$ реализуются замкнутые структуры с связями, образованными 4-координированными атомами титана и 2-координированными атомами кислорода. Для нечетных значений $n = 11, 13, 15$ в структурах $(\text{TiO}_2)_n$ добавляются связи с участием 5- и 6-координированных атомов Ti. Кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) имеют структуру с симметрией C_1 ($n = 10, 11, 13, 16$), C_{2v} ($n = 14$), D_{2d} ($n = 12$) и C_{2h} ($n = 15$). Изотропная магнитная восприимчивость определяется значениями и направлением его главных компонент: $\chi_{\text{iso}} = (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})/3$. Значение χ_{iso} содержит диамагнитный (χ_{iso}^d) и парамагнитный (χ_{iso}^p) вклады: $\chi_{\text{iso}} = \chi_{\text{iso}}^d + \chi_{\text{iso}}^p$. Вещество является диа- или парамагнитным в зависимости от того какой из вкладов преобладает. Диамагнитный вклад всегда отрицателен, присутствует в любых веществах и не зависит от температуры. Качественно этот вклад можно объяснить взаимодействием наложенного магнитного поля с индуцированными токами, наведенными этим полем в электронных оболочках атомов вещества. Парамагнитный вклад связан с наличием в веществе свободных магнитных диполей. Для всех кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ наблюдается доминирование парамагнитного вклада в изотропную магнитную восприимчивость (табл. 3). Между значениями χ_{iso}^d и χ_{iso}^p существует функциональная зависимость, которая описывается уравнением регрессии: $\chi_{\text{iso}}^d = -0.9908 \chi_{\text{iso}}^p + 10.28$ ($n = 11$, $R^2 = 1$). Зависимости значений $\chi_{\text{iso}}^d, \chi_{\text{iso}}^p$ от общего количества электронов (N) описываются уравнениями регрессии: $\chi_{\text{iso}}^d = (-0.0179 N^2 + 1.7098 N - 201.90) \times 10^{-34}$ ($n = 11$, $R^2 = 0.978$) и $\chi_{\text{iso}}^p = (0.018 N^2 - 1.7044 N + 211.29) \times 10^{-34}$ ($n = 11$, $R^2 = 0.978$). Для изотропной магнитной восприимчивости зависимость значений χ_{iso} от количества электронов

близка к линейной и описывается уравнением регрессии: $\chi_{\text{iso}} = (0.092 N + 1.67) \times 10^{-34}$ ($n = 11$, $R^2 = 0.946$). Этот результат находится в соответствии с эмпирической линейной зависимостью молярной восприимчивости ряда полярных полупроводниковых соединений от общего количества электронов в молекуле [19]. Наблюдается также хорошая корреляция между значениями $\chi_{\text{iso}}^d, \chi_{\text{iso}}^p$ или χ_{iso} и числом n для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$: $\chi_{\text{iso}}^d = (-25.86 n^2 + 64.97 n - 201.88) \times 10^{-34}$ ($R^2 = 0.977$), $\chi_{\text{iso}}^p = (26.06 n^2 - 64.77 n + 211.29) \times 10^{-34}$ ($R^2 = 0.978$) и $\chi_{\text{iso}} = (0.2 n^2 + 0.2 n + 9.41) \times 10^{-34}$ ($R^2 = 0.979$). Для характеристики анизотропии магнитной восприимчивости иногда используют разницу между максимальным и минимальным значениями главных компонент тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\text{anis}} = \chi_{ii}^{\text{max}} - \chi_{ii}^{\text{min}}$, где индекс i обозначает компоненты x, y или z [20]. Для $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1-4$) анизотропия ($\Delta\chi_{\text{anis}} \times 10^{34}$) принимает значения 6.25 ($n = 1$), 11.1 ($n = 2$), 4.01 ($n = 3$) и 17.73 м³ молекула⁻¹ ($n = 4$), которые сравнимы, за исключением $n = 3$, с значениями $\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$. Это свидетельствует о важности анизотропии магнитной восприимчивости для малых кластеров $(\text{TiO}_2)_n$. С другой стороны, для $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) имеем следующий ряд значений $\Delta\chi_{\text{anis}} \times 10^{34}$: 2.75 ($n = 10$), 3.19 ($n = 11$), 0.3 ($n = 12$), 17.85 ($n = 13$), 9.47 ($n = 14$), 6.17 ($n = 15$) и 18.06 м³ молек⁻¹ ($n = 16$). Поэтому в случае кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ квазисферической формы с диаметром примерно 1 нм значения $\Delta\chi_{\text{anis}}$ в несколько раз меньше χ_{iso} , что указывает о преимущественно изотропном характере магнитной восприимчивости.

Влияние водной среды на магнитную восприимчивость кластеров $(\text{TiO}_2)_n$

Нанокластеры оксидов металлов в водной среде обладают физико-химическими свойствами отличными от их объемных аналогов из-за различного характера адсорбирования воды на их поверхностях. В связи с наличием большого числа поверхностных атомов кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ могут проявлять высокую химическую активность. Поэтому магнитные свойства кластеров оксидов металлов должны определяться не только свойствами кластера, но и эффектами его взаимодействия с окружающей средой. Для учета влияния хемосорбции в водной среды возможен подход на основе дискретной кластерной модели, в которой используются несколько молекул воды в первой гидратной оболочке. Другой подход состоит в использовании континуальных моделей, например, в модели сольватации SMD расчеты опираются на распределение электронной плотности объединенной системы “частица (молекула, атомный кластер или ион) + растворитель”. Растворенная частица помещается в кавитационную полость,

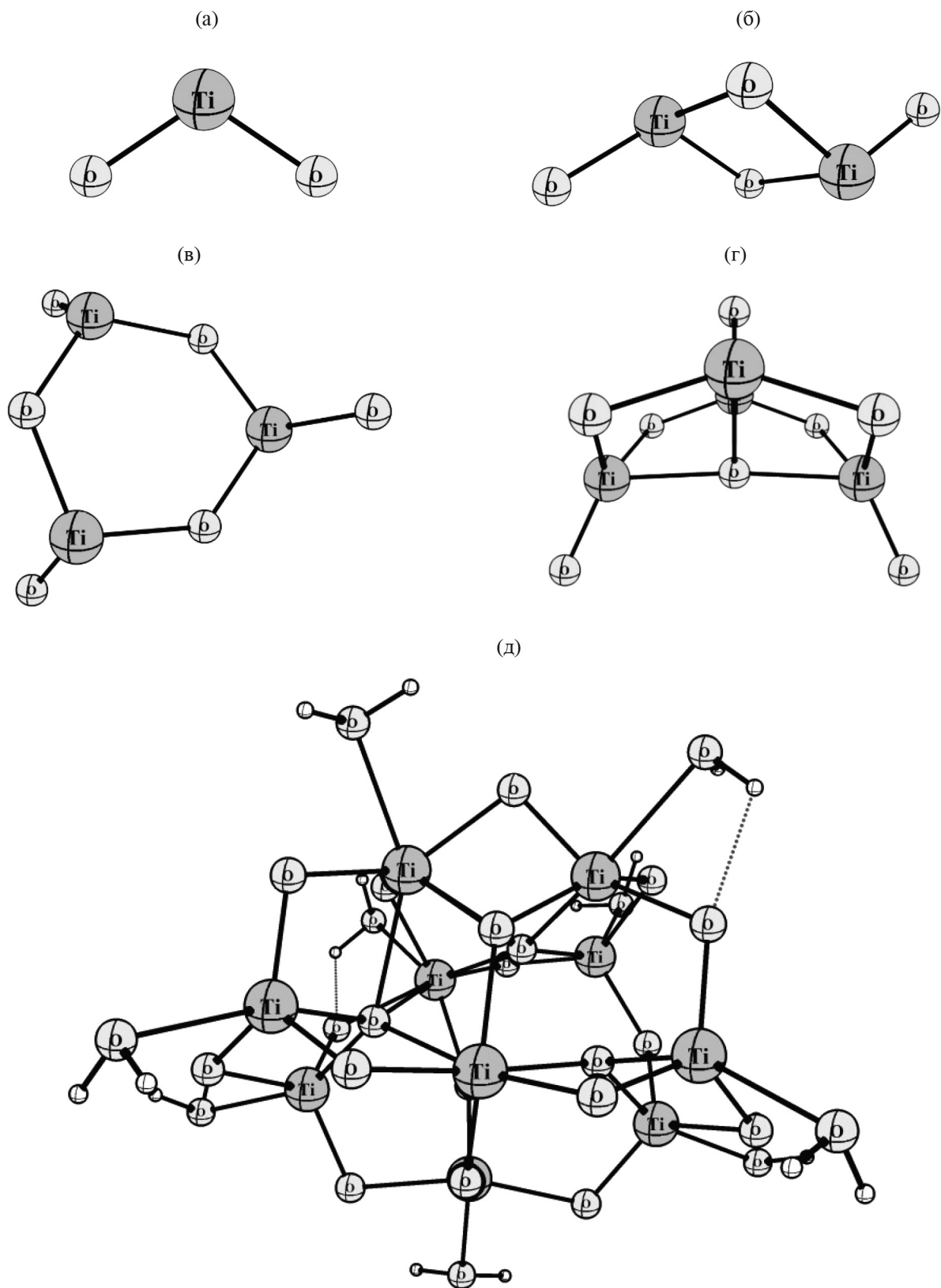


Рис. 1. Оптимизированные структуры молекулы TiO_2 (а), кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 2$ (б), 3 (в) и 4 (г)) и комплекса $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_9$ (д).

Таблица 3. Значения изотропных диамагнитного (χ_{iso}^d), парамагнитного (χ_{iso}^p) вкладов и магнитной восприимчивости (χ_{iso} , $\text{м}^3\text{молек}^{-1}$), рассчитанных в приближении M06/6–31G(d, p) для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ и $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$ (в скобках одноточечный расчет в приближении SMD/M06/6–31G(d, p))

Кластер	$-\chi_{\text{iso}}^d \times 10^{34}$	$\chi_{\text{iso}}^p \times 10^{34}$	$\chi_{\text{iso}} \times 10^{34}$
$(\text{TiO}_2)_1$	31.51	39.85	8.34
$(\text{TiO}_2)_2$	146.39	156.48	10.09
$(\text{TiO}_2)_3$	357.13	371.0	13.87
$(\text{TiO}_2)_4$	465.38	480.13	14.76
$(\text{TiO}_2)_{10}$	2126.74	2157.79	31.05
$(\text{TiO}_2)_{11}$	2598.21	2628.82	30.41
$(\text{TiO}_2)_{12}$	3277.86	3316.71	38.85
$(\text{TiO}_2)_{13}$	3503.92	3555.25	51.32
$(\text{TiO}_2)_{14}$	4657.25	4710.34	53.09
$(\text{TiO}_2)_{15}$	4306.87	4365.54	58.67
$(\text{TiO}_2)_{16}$	6286.41	6347.42	61.01
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_1$	2303.86 (2307.87)	2332.31 (2333.86)	28.45(25.97)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$	2490.81 (2494.41)	2516.44 (2517.75)	25.63 (23.35)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_3$	2646.17 (2649.42)	2669.55 (2670.67)	23.38 (21.25)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_4$	2794.57 (2797.01)	2814.81 (2815.22)	20.24 (18.21)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_5$	2958.21 (2960.51)	2976.14 (2976.47)	17.93 (15.96)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_6$	3125.44 (3127.65)	3141.03 (3141.52)	15.59 (13.87)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_7$	3301.81 (3303.97)	3313.81 (3314.40)	12.00 (10.43)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_8$	3517.82 (3519.60)	3527.95 (3528.29)	10.12 (8.69)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_9$	3641.95 (3643.62)	3648.91 (3649.09)	6.96 (5.47)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	3820.95 (3938.34)	3827.71 (3941.42)	6.76 (3.08)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}$	3948.04 (3950.78)	3951.47 (3952.89)	3.43 (2.10)
$(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	4089.08 (4092.02)	4090.43 (4092.20)	1.35 (0.18)
H_2O	3.14	0.46	– 2.68

топологически формируемую под структуру частицы. При этом учитываются электростатические и дисперсионные взаимодействия частицы с континуальной поляризуемой средой растворителя. Для более полного учета влияния среды в данной работе используется дискретно-континуальная модель, в которых супермолекулярный подход учета молекул гидратной оболочки применяется в сочетании с континуальным методом. Все выполненные к настоящему времени кластерные расчеты хемосорбции воды на металлах подтверждают экспериментальный факт связывания ее молекулы с поверхностью металла через атом кислорода. Между молекулой воды и кластером $(\text{TiO}_2)_n$ образуется химическая связь Ti–O и по мере заполнения гидратной оболочки возможно дополнительно образование водородных связей между атомом кислорода кластера $(\text{TiO}_2)_n$ и молекулой воды O...H–O [21] (рис. 1д). Химическая связь молекул воды с атомами титана в гидратной оболочке кластера $(\text{TiO}_2)_n$ приводит к изменению длин связей

Ti–O, перераспределению электронной плотности и, следовательно, изменению магнитных свойств. В табл. 3 представлены значения изотропных диамагнитного, парамагнитного вкладов и полной магнитной восприимчивости комплексов $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$, рассчитанные в приближении M06/6–31G(d, p). Для $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ в сравнении с $(\text{TiO}_2)_{10}$ характерно значительное увеличение изотропных диамагнитного, парамагнитного вкладов и уменьшение изотропной магнитной восприимчивости. При этом проявляется аддитивность изотропной магнитной восприимчивости относительно вклада молекул воды, а именно, приближенно равенство $\chi_{\text{iso}}((\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m) \approx \chi_{\text{iso}}(\text{TiO}_2)_{10} - m\chi_{\text{iso}}(\text{H}_2\text{O})$. Зависимость значений χ_{iso} от числа молекул воды в гидратной оболочке ($m = 1–12$) имеет линейный характер и описывается уравнением линии регрессии: $\chi_{\text{iso}} = (30.40 - 2.47 m) \times 10^{-34}$ ($n = 12, R^2 = 0.9943$). Учет влияния континуума молекул воды посредством расчета комплексов $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ в приближении SMD/

M06/6-31G(*d*, *p*)) (табл. 3) приводит к дополнительному, наряду с вкладом за счет гидратной оболочки, небольшому увеличению по модулю значений диамагнитного вклада χ_{iso}^d и, соответственно, уменьшению χ_{iso} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает доминирование парамагнитного вклада в магнитной восприимчивости кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1-4, 10-16$) в вакууме и водной среде с гидратной оболочкой. Установлена приближенная линейная зависимость значений χ_{iso} от числа электронов в кластерах $(\text{TiO}_2)_n$, что характерно для полярных полупроводниковых соединений. Для гидратированных $(\text{TiO}_2)_{10}$ проявляется аддитивность изотропной магнитной восприимчивости относительно вклада различных количеств молекул воды и значительное уменьшение χ_{iso} по мере заполнения гидратной оболочки. Для больших $(\text{TiO}_2)_n$ с числом внутренних атомов Ti сравнимых или превосходящих количество поверхностных атомов кластера влияние гидратации на магнитную восприимчивость будет значительно уменьшаться. Установленные корреляции для значений χ_{iso}^d , χ_{iso}^p и χ_{iso} кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ могут быть использованы для приближенной оценки изотропной магнитной восприимчивости нанокластеров при больших значениях параметра n .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong N.H., Sakai J., Poirot N. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 132404. DOI: 10.1103/PHYSREVB.73.132404.
2. Sudakar C., Kharel P., Suryanarayanan R. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 31. P. 2755. DOI:10.1016/j.jmmm.2008.06.006.
3. Chen B., Haring A.J., Beach J.A. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 35. P. 18033. DOI: 10.1039/c4ra00702f.
4. Sui Y., Liu Q., Jiang T., Guo Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 1149. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.09.197.
5. Kaleji B.K., Mirzaee S., Ghahramani S. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. P. 12351. DOI: 10.1007/s10854-018-9348-x.
6. Molochnikov L.S., Borodin K.I., Yermakov A.E. et al. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 276 (15). P. 125327. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.125327.
7. Iqbal M.Z., Luo D., Akakuru O.U. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 6623. DOI: 10.1039/D1TB01097B.
8. Rana T.H., Sahota P.K., Solanki A.K. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17B526. DOI: 10.1063/1.4799616.
9. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
10. Shenggang Li, Dixon D.A. // J. Phys. Chem A. 2008. V. 112(29). P. 6646. DOI: 10.1021/jp800170q.
11. Zheng-wang Qu and Geert-Jan Kroes. // J. Phys. Chem. C. 2007. V.111. № 45. P. 16808. DOI: 10.1021/jp073988t.
12. Ruud K., Helgaker T., Bak K.L. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 3847. DOI: 10.1063/1.466131.
13. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 6378. DOI: 10.1021/jp810292.
14. Zhurko Z.A. Chemcraft. Version 1.6 [site]. URL: www.chemcraftprog.com.
15. Шеберстов К.Ф., Чертков В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 4. С. 794. [Sheberstov K.F., Chertkov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 4. P. 794.] DOI: 10.1007/s11172-015-0935-1.
16. Cheng H., Fowler D.E., Henderson P.B. et al. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 1. P. 170. DOI: 10.1021/jp992556i.
17. Appleman B.R., Dailey B.P. // Advan. Magn. Res. 1974. V. 7. P. 231.
18. Zhao Yan, Truhlar Donald G. // Theor. Chem. Account. 2008. V. 120. P. 215. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.
19. Stepanov N.P., Nalivkin V.Y. // Rus. Phys. J. 2016. V. 59. P. 84. DOI: 10.1007/s11182-016-0741-8.
20. Rui Guo, M. Nadia Uddin, Louise S. Price et al. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. P. 1409. DOI:10.1021/acs.jpca.9b07104.
21. Chen M., Straatsma T.P., Dixon D.A. // Ibid. 2015. V. 119(46). P. 11406. DOI:10.1021/acs.jpca.5b07697.

КВАНТОВАЯ ЭВОЛЮЦИЯ И РЕЗОНАНС В ПРОСТОЙ ОДНОКАНАЛЬНОЙ МОДЕЛИ

© 2024 г. Т. Ю. Михайлова

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

e-mail: tttat@yandex.ru

Поступила в редакцию 01. 11. 2023 г.

После доработки 27. 12. 2023 г.

Принята к публикации 29. 12. 2023 г.

Задача об эволюции системы в одномерном потенциале с резонансом формы рассмотрена численно на регулярной сетке с элиминируемым краем. Отмечено, что этот подход позволяет рассматривать задачу о стоке вероятности через границу сетки в рамках полностью L^2 -техники. Для гамильтониана с модельным потенциалом Бэйна с чисто непрерывным спектром проведено численное моделирование эволюции различных начальных состояний. Показано, что состояния, наиболее долгоживущие в прямом временном смысле, отвечают L^2 -резонансам, т.е. полюсам аналитического продолжения резольвенты, решениям задачи Зигерта и т.п. Отмечено, что временные границы неэкспоненциального распада состояний общего положения оказываются значительно шире предложенных ранее в литературе и лишь эволюция состояний, приготовленных в соответствии с параметрами L^2 -резонансов, может иметь полностью экспоненциальный характер.

Ключевые слова: эволюция квантовых состояний, резонанс формы, неэкспоненциальный распад

DOI: 10.31857/S0044453724080154, **EDN:** PJBURP

ВВЕДЕНИЕ

В современной научной литературе мы можем найти множество работ, посвященных методам расчета резонансных параметров и связанным с ними чисто математическим задачам – спектральной концентрации и областям локализации резонансных полюсов на римановых поверхностях, тонкой регуляризации расходящихся резонансных волновых функций [1] (и ссылки в [1]) и т.д. Многие методы, которые долгое время были популярны в ядерной физике, в настоящее время применяются и совершенствуются для описания атомных и молекулярных проблем. Закон экспоненциального распада долгоживущего состояния был предложен Гамовым в 1928 году [2], и с тех пор сотни работ были посвящены обсуждению отклонений от этого закона, эффекту Зенона и временному масштабу неэкспоненциального поведения вероятности выживания [3–5] (и цитированная в этих работах литература). В настоящее время известны оценки t_s , t_l для временных интервалов $[0, t_s]$ и $[t_l, \infty)$ неэкспоненциальности распада на малых и больших временах [5].

ТЕОРИЯ МЕТОДА

Определения и постановка задачи. Введем следующие обозначения: $SP(t) \equiv |\langle \varphi(t) | \varphi \rangle|^2 =$

$|\langle \varphi | \exp(-iHt) | \varphi \rangle|^2$ – вероятность выживания состояния φ , под действием оператора эволюции с гамильтонианом H ; $\varepsilon = \text{Re}(E_{\text{res}})$ – положение (энергия) резонансного состояния; $\Gamma = -\text{Im}(E_{\text{res}})$ – полуширина резонансного состояния; $T \equiv$ время жизни резонансного состояния, соответствующее моменту времени t , для которого $SP(t) = 1/2$.

Два последних параметра связаны обратной пропорциональностью: для идеально экспоненциального распада $SP(t) = \exp(-2\Gamma t)$, так что $T = (-1/(2\Gamma)) \ln(1/2)$. (Здесь и всюду далее мы используем атомные единицы измерения).

Что такое резонансное состояние (оно же – долгоживущее состояние или просто резонанс)? С классической точки зрения

(i) резонанс отвечает полюсу S -матрицы или полюсу резольвенты. В строгом смысле, по определению [6], спектральная точка E^* является резонансной, если (для плотного в L_2 набора функций φ) функционалы $\langle \varphi | (E - h)^{-1} | \varphi \rangle$ и $\langle \varphi | (E - h_0)^{-1} | \varphi \rangle$ имеют аналитическое продолжение из верхней комплексной полуплоскости \mathbb{C}^+ в нижнюю \mathbb{C}^- (т.е. из области $\text{Im} E > 0$ в $\text{Im} E < 0$) и при этом $\langle \varphi | (E - h_0)^{-1} | \varphi \rangle$ регулярно в точке E^* , а $\langle \varphi | (E - h)^{-1} | \varphi \rangle$ имеет полюс в точке E^* . (Здесь h – гамильтониан рассматриваемой квантовой системы, а h_0 – гамильтониан системы сравнения.)

(ii) Или, альтернативно, резонансное состояние подразумевает граничное условие исходящей волны – так называемый резонанс Зигерта [7], который буквально определен в терминах подхода матрицы рассеяния как состояние, которому отвечают уходящие волны без падающих волн.

(iii) Или же предполагается, что резонансные точки спектра для задачи о потенциале с компактным носителем не зависят от расширения сетки далеко за пределами потенциала, другими словами, стабилизированы [8].

Все эти определения равносильны.

С точки зрения динамических подходов, рассматривающих разрешенную во времени задачу, резонанс – это состояние с необычно большим временем жизни по сравнению с соседними состояниями. Чтобы описать эволюцию такого состояния во времени, мы должны решить одну из важных задач в численном описании молекулярной эволюции, которая возникает из-за конечности используемой сетки или базиса: эволюционирующий волновой пакет отражается от границы сетки/базиса как от непроницаемой потенциальной стенки. Популярным методом обхода этой проблемы является формальное разделение координатного пространства на область взаимодействия и асимптотическую область, в которой потенциал $U(x)$ примерно равен нулю, и введение комплексного поглощающего потенциала или комплексного поворота в асимптотической области. Эта стратегия использует тот факт, что в асимптотической области оператор эволюции такой же, как и в случае свободной частицы и может быть легко оценен для любого временного шага.

В ранних работах [9,10] нами предложен самый простой метод исследования долгоживущих состояний в модельном одномерном потенциальном барьере – как для оценки положения и времени жизни резонанса (для потенциала такого вида резонанс принято называть “резонансом формы”), так и для моделирования квантовой эволюции. На данный момент, с учетом прогресса вычислительной техники, эта простая модель позволяет с желаемой точностью явно отслеживать поведение произвольного начального состояния во времени и в том числе, исследовать возможную неэкспоненциальность его распада.

Модель. Мы рассматриваем одномерное уравнение Шредингера на положительной полуоси $[0, \infty)$ в рамках трехточечной конечно-разностной схемы (FD) на регулярной сетке.

Будем считать, что барьерный потенциал $U(x)$ (см. рис. 1) не зависит от времени и быстро затухает. Таким образом, мы можем рассматривать его как потенциал конечного радиуса действия, т.е. локализованный в интервале первых M узлов сетки, если M достаточно велико. Следующие N узлов

отвечают области свободного движения и N может расти неограниченно. Другими словами, предполагается, что область $[0, M\Delta]$ отвечает локализации потенциала, а оставшаяся часть сетки $[(M+1)\Delta, N\Delta]$ – асимптотической области, где Δ – шаг регулярной сетки.

$$H(x) = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x),$$

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} \Big|_{x_n} =$$

$$= -\frac{1}{2m\Delta^2} (\Psi(x_{n+1}) + \Psi(x_{n-1}) - 2\Psi(x_n)) =$$

$$= -\gamma (\Psi(x_{n+1}) + \Psi(x_{n-1}) - 2\Psi(x_n)),$$

где $\gamma = \frac{1}{2m\Delta^2}$.

При таком разбиении тридиагональная матрица гамильтониана H_{fd} имеет блочный вид

$$H_{fd} = \begin{bmatrix} & & & 0 & 0 & 0 \\ & H & & 0 & 0 & 0 \\ & & & -\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma & & & \\ 0 & 0 & 0 & & H_0 & \\ 0 & 0 & 0 & & & \end{bmatrix},$$

размерность $H - M \times M$, а H_0 – размерности $N \times N$ – имеет вид

$$H_0 = \begin{bmatrix} 2\gamma & -\gamma & . & 0 \\ -\gamma & 2\gamma & -\gamma & 0 \\ . & -\gamma & 2\gamma & -\gamma \\ 0 & 0 & -\gamma & 2\gamma \end{bmatrix}$$

Очевидна хюккелеподобная форма матрицы асимптотического блока H_0 . Поэтому любую функцию f от такого оператора легко выразить аналитически:

$$f(H_0)_{kl} =$$

$$= \sum_{j=1}^N \frac{2}{N+1} \sin \frac{\pi kj}{N+1} \sin \frac{\pi lj}{N+1} f(2\gamma(1 - \cos \frac{\pi j}{N+1})),$$

а в пределе $N \rightarrow \infty$ как

$$f(H_0)_{kl} = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \sin kx \sin lx f(2\gamma(1 - \cos x)) dx.$$

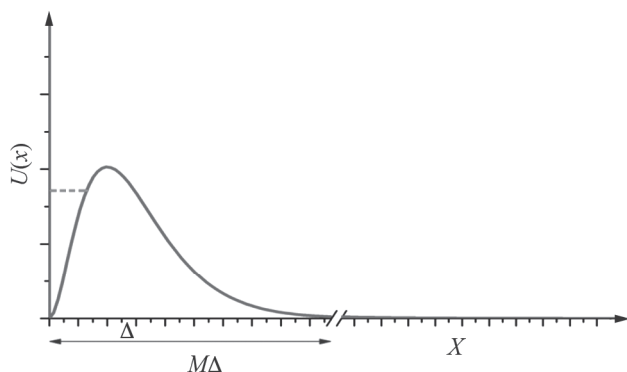


Рис. 1. Потенциал Бэйна $U(x) = 7.5x^2 \exp(-x)$ на равномерной сетке. Серой штриховой линией показано положение резонансного уровня (2). По оси абсцисс – координата в а.е., по оси ординат – энергия в а.е.

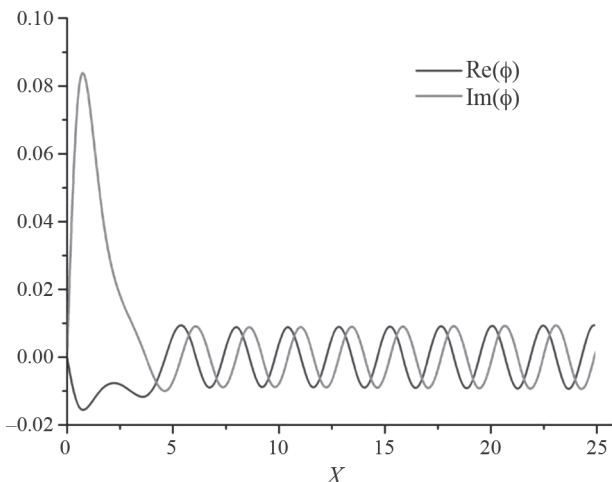


Рис. 2. Волновая функция резонансного состояния (2) в потенциале Бэйна. По оси абсцисс – координата в а.е.

Спектр H_0 лежит в пределах $[0, 4\gamma]$ для любого N и непрерывен в пределе $N \rightarrow \infty$. Погрешность конечно-разностной схемы составляет порядка (Δ^2) . Подчеркнем, что переход к пределу $N \rightarrow \infty$ критически важен в задаче о поиске резонансов среди состояний непрерывного спектра, именно он обеспечивает рассмотрение задачи на полной полуоси и отвечает за неэрмитовость эффективного гамильтониана.

Итак [9], конечно-разностной задаче на всей полуоси при начальном условии $\phi(0) = 0$ отвечает матрица гамильтониана вида:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H & V \\ V^+ & H_0 \end{bmatrix},$$

причем для матрицы V -представление особенно просто – все ее элементы, кроме одного, равны нулю. Если $|M\rangle$ – соответствующий дискретизованному представлению волновой функции единичный базисный вектор с ненулевой координатой M для задачи из блока H , а $|1\rangle$ – первый базисный вектор блока H_0 , то

$$V = |M\rangle\langle 1|(-\gamma).$$

Благодаря прозрачности такой FD-схемы, можно напрямую использовать любое из приведенных выше определений резонанса. То есть, и аналитическое продолжение матричного элемента резольвенты, и наложение граничного условия исходящей волны, и использование стабилизационной устойчивости дают [9] одно и то же уравнение для резонансных параметров:

$$H^{\text{eff}}(E) = H + |M\rangle\langle M|g(E), \quad (1a)$$

$$g(E) = \frac{1}{2}(E - 2\gamma - i\sqrt{E(4\gamma - E)}). \quad (16)$$

Подчеркнем, что переход к пределу $N \rightarrow \infty$ критически важен в задаче о поиске резонансов среди состояний непрерывного спектра, именно он отвечает рассмотрению задачи на полной полуоси и обеспечивает неэрмитовость эффективного гамильтониана.

Таким образом, расчет резонансных параметров сводится к самосогласованному поиску собственных значений для неэрмитова эффективного гамильтониана, так что $\text{Re}(E) = \epsilon$ определяет положение резонанса, а $-\text{Im}(E) = \Gamma$ определяет полуширину и время жизни. Для модельного потенциала Бэйна (рис. 1, [11,12])

$$H_B = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + 7.5x^2 \exp(-x),$$

таким способом легко вычислить параметры – энергию и полуширину – резонансного состояния:

$$\epsilon = 3.4263(30), \Gamma = 0.0127(74), \quad (2)$$

найденный корень и соответствующий собственный вектор H_{eff} показаны на рис. 1, 2.

Эволюция квантового состояния во времени. Прямое использование упомянутой стратегии возможно в рамках нашего приближения FD для одномерной квантовой задачи с потенциалом конечного диапазона $U(x)$. Зависящее от времени уравнение Шредингера для нашей модельной системы имеет вид

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H & V \\ V^+ & H_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Для заданного начального состояния $a(t_0)=a_0$ и $b(t_0)=0$ с использованием техники разделения и представления взаимодействия, приходим к следующему соотношению (при этом с корректным учетом краевых эффектов, т.е. обеспечив подавление отражений эволюционирующего волнового пакета от правой границы сетки численного интегрирования) [10]:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t) = H \mathbf{a} - i \alpha(t) | M \rangle, \mathbf{a}(t_0) = \mathbf{a}_0, \quad (4a)$$

$$\alpha(t) = \gamma^2 \int_{t_0}^t S(t - \tau) a_M(\tau) d\tau, \quad (4b)$$

$$S(t) = \gamma \exp(-2i\gamma t) J_1(2\gamma t) / t. \quad (4c)$$

Здесь $J_1(x)$ – функция Бесселя первого порядка, $a_M = \langle M | a(t) \rangle$.

Ключевые вопросы эволюции квантового состояния. Эффект Зенона и неэкспоненциальность распада на малых временах эволюции подробно обсуждаются в [3–5]. Особенности поведения $SP(t)$ в пределе малых времен связаны со значением дисперсии для начального состояния. Действительно, разложение в ряд амплитуды выживания $\langle \phi | \exp(-iHt) | \phi \rangle$ дает t^2 -зависимость для уменьшения $SP(t)$

$$SP(t) = 1 - t^2 \left(\langle \phi | H^2 | \phi \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle^2 \right).$$

Хотя формально средние значения моментов могут и не существовать (и в этих случаях распад может, например, демонстрировать на малых временах $t^{1/2}$ -зависимость [5]), однако для наших H и ϕ дисперсия определена.

В пределе больших времен t^3 зависимость распада $SP(t)$ следует из асимптотического ее разложения и отмечена еще Гольдбергером и Ватсоном [13].

Обозначив через R отношение $R = (\epsilon / (2\Gamma))$, авторы [5] предложили простые оценки временной шкалы в терминах R : значение переменной времени, которое может отвечать неэкспоненциальному поведению $SP(t)$, в пределе малых времен лежит в интервале $[0, t_s]$, где

$$t_s \approx \left(\frac{2}{\pi\Gamma} \right) \frac{1}{R^2 + R + 1/4},$$

а в пределе больших времен в интервале $[t_1, \infty)$, где t_1 имеет вид

$$t_1 \approx C_1 \ln R + C_2.$$

здесь C_1, C_2 – численные константы, получаемые с помощью фитирования.

Для исследуемого резонанса в потенциале Бэйна (2) эти соотношения дают оценки для t_s порядка 10^{-3} а.е., для t_1 – порядка 10^3 а.е. В наших численных экспериментах мы рассматриваем интервалы времени 0.01–15 а.е., что заведомо попадает в область $[t_s, t_1]$, где ожидается чисто экспоненциальный распад состояния.

Таким образом, нам хотелось бы получить ответ на следующие вопросы.

1. Какое состояние имеет наибольшую вероятность выживания в заданном потенциале?
2. В какой степени и в каком смысле это наиболее долгоживущее состояние напоминает резонансное состояние?
3. Следует ли $SP(t)$ хорошо известному закону экспоненциального затухания? Поскольку мы имеем в виду экспоненциальный распад с временном разрешением, вопрос звучит так: в самом ли деле для любого момента t временной шкалы $SP(t) = \exp(-2\Gamma t)$ с постоянным значением Γ ? Заметим здесь, что в среднем, т.е. в смысле L^2 , экспоненциальность распада не вызывает сомнений в соответствии с теоремой Фока–Крылова [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Численные эксперименты в потенциале Бэйна. При решении задачи (4) для пошаговой аппроксимации оператора эволюции на равномерной временной сетке с шагом δ мы используем схему Кранка–Николсон [15]

$$\exp(-iH\delta) \approx (1 - iH\delta/2) (1 + iH\delta/2)^{-1}.$$

Выбор величины шага по времени и координате, конечно, должен быть согласован. При попытке, исходя из заданного Δ , оценить допустимую величину δ для описания эволюции произвольного состояния, результирующие оценки пессимистичны: шаг δ должен быть выбран настолько малым, что реально наблюдать эволюцию лишь на очень малых временах. Однако если ограничиться случаем, подразумевающим моделирование эволюции *заданного стартового вектора*, мы приходим к приемлемым оценкам, в самом худшем случае $\delta \sim \Delta^2$.

Рассмотрим эволюцию в системе с потенциалом Бэйна для трех нижеследующих классов начальных квантовых состояний.

I. Собственная функция основного состояния потенциального ящика с бесконечными стенками при разном размере ящика (рис. 3, панель I).

II. Первая нечетная собственная функция гармонического осциллятора $U(x) = kx^2/2$ для различных значений k (рис. 3, панель II).

III. Собственная функция основного состояния так называемого бэйн-ящика (представляющего

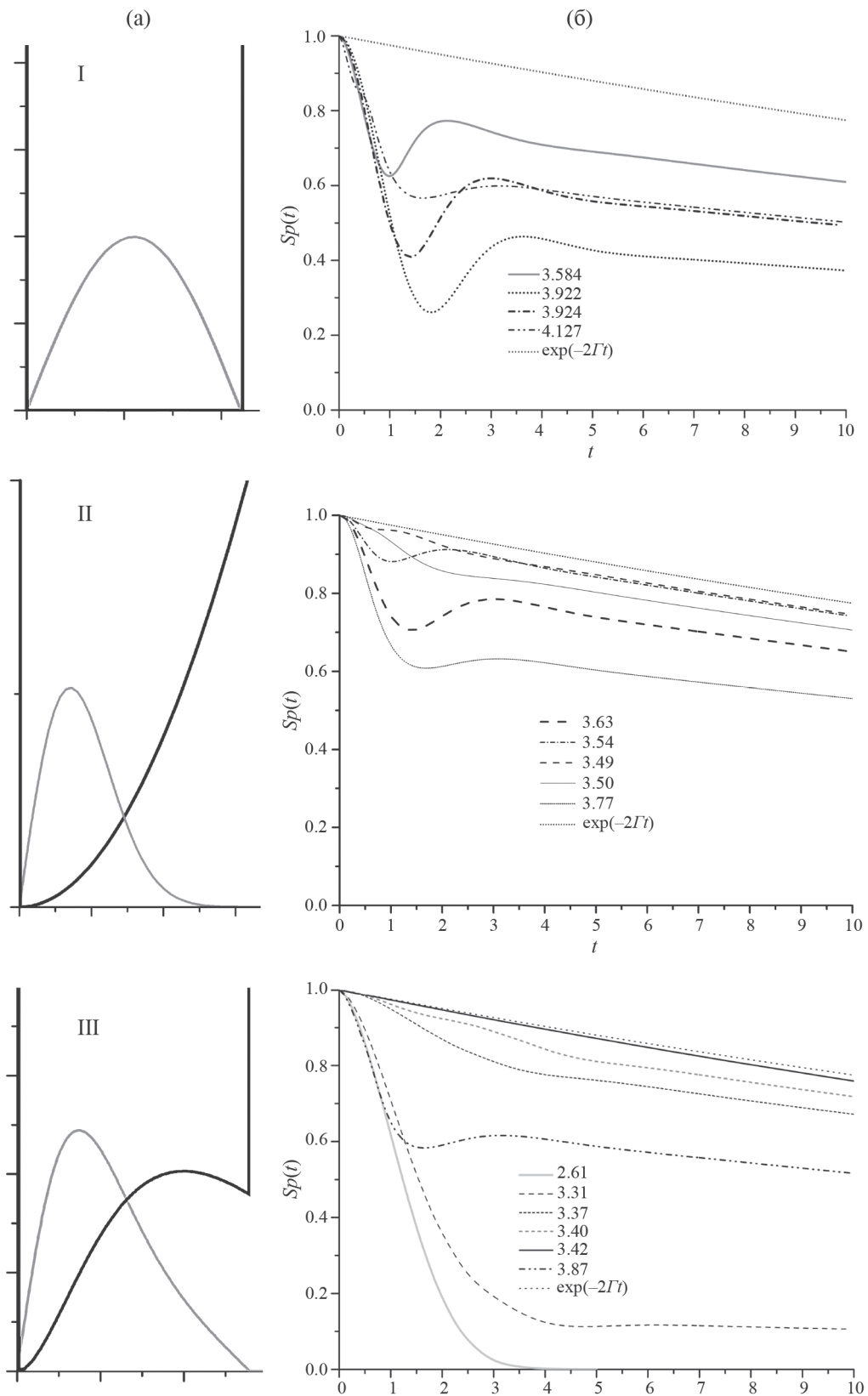


Рис. 3. Различные начальные состояния (а) и $Sp(t)$ для них (б). На левой панели жирной черной линией показан потенциал, серой сплошной линией – соответствующая этому потенциалу собственная функция, используемая как начальное состояние. Кривые на правой панели маркированы средней энергией соответствующего начального состояния.

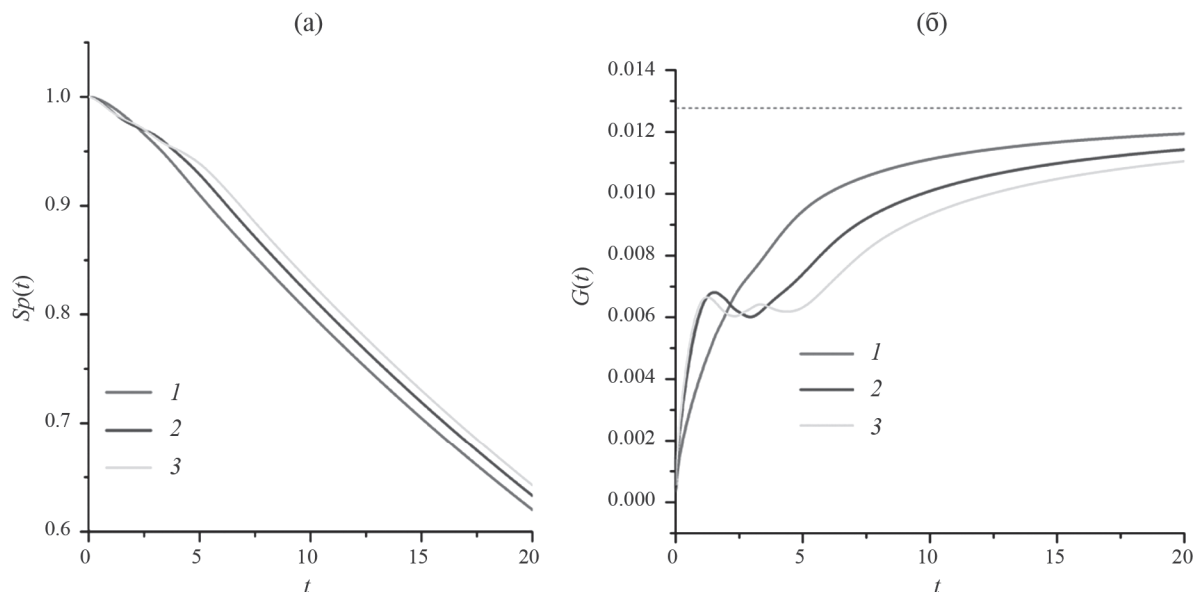


Рис. 4. Зависимости $SP(t)$ и $G(t) = -\ln(SP(t))/(2t)$ для состояний типа AR с квантовыми числами 1(1),2(2),3(3) и средней энергией $H_{\text{mean}} = 3.4263$ а.е. Ось абсцисс – время в а.е. На правой панели пунктиром показана полуширина $G(t)$ резонансного состояния (2).

собой потенциал Бэйна, обрезанный справа бесконечной потенциальной стенкой) для различных положений потенциальной стенки (рис. 3, панель III).

Варьируя параметр задачи (положение правой стенки либо силовую постоянную), мы сначала выбираем состояние с наибольшим временем жизни T в данном классе начальных состояний. Затем мы отслеживаем поведение во времени выбранных состояний.

Из численных экспериментов (см. правые панели рис. 3) ясно, что наилучшие собственные функции бэйн-ящика распадаются заметно медленнее по сравнению с функциями потенциального ящика и гармонического осциллятора. С использованием вариационных методов и теории возмущений этот факт может быть подтвержден явно аналитически для используемой FD-модели. Мы также видим, что $SP(t)$ почти для всех пробных состояний демонстрирует немонотонное убывание при сравнительно небольших временах эволюции, которые, однако, существенно больше, чем t_s . Единственными исключениями являются собственные состояния бэйн-ящика с энергией (средним значением гамильтониана), близкой к резонансному положению (2). Чем ближе значение $\langle \phi | H | \phi \rangle$ к ϵ , тем медленнее распадается ϕ . Обозначим такие состояния ϕ как AR – (approximate resonant) – приближенные резонансные состояния. Вероятность выживания у AR-функций снижается гораздо медленнее, чем у других.

Если посмотреть состояния бэйн-ящика с большим квантовым числом, мы можем выбрать

положение обрезавшей стенки таким, чтобы для каждого квантового числа у нас имелась собственная функция со средней энергией, близкой к ϵ . Рассмотрев несколько состояний такого типа, можно заметить (рис. 4), что им отвечает монотонное убывание вероятности выживания, скорость распада падает с ростом размера ящика и значения времени жизни T переоценены для широких ящиков, т.е. полуширина G таких состояний на начальном этапе осциллирует, а затем медленно стремится к постоянному асимптотическому значению G . Осцилляции связаны с перекрытием эволюционирующей и исходной функций справа от барьера. Однако, строго говоря, теория резонансного распада построена именно для начальных состояний, локализованных слева от барьера, поэтому подобный артефакт неудивителен.

Во избежание недоразумений заметим, что важным для медленного убывания $SP(t)$ является не формальная близость средней энергии гамильтониана на данном начальном состоянии к положению резонанса, а сходство волновых функций. Например, кроме AR-2 (состояния 2 на рис. 4) с энергией ϵ , в том же потенциале можно построить стартовую волновую функцию как линейную комбинацию двух окаймляющих AR-2 состояний – основного и второго возбужденного, подобрав коэффициенты разложения так, что средняя энергия гамильтониана на такой стартовой функции в точности совпадает с ϵ . Распад такой стартовой функции, оказывается, наоборот, очень ускорен,

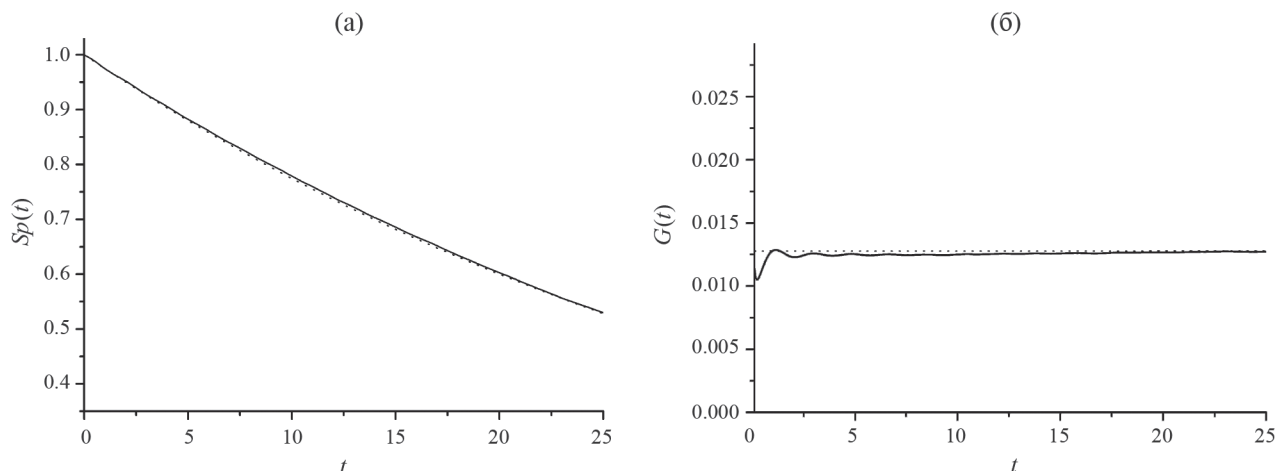


Рис. 5. Распад резонансного состояния (решения задачи(1)). Зависимости $SP(t)$ (а) и $G(t) = -\ln(SP(t))/(2t)$ (б) показаны сплошной линией. Пунктиром на левой панели показана функция $\exp(-2\Gamma t)$, а на правой – полуширина Γ резонансного состояния (2). Ось абсцисс – время в а.е.

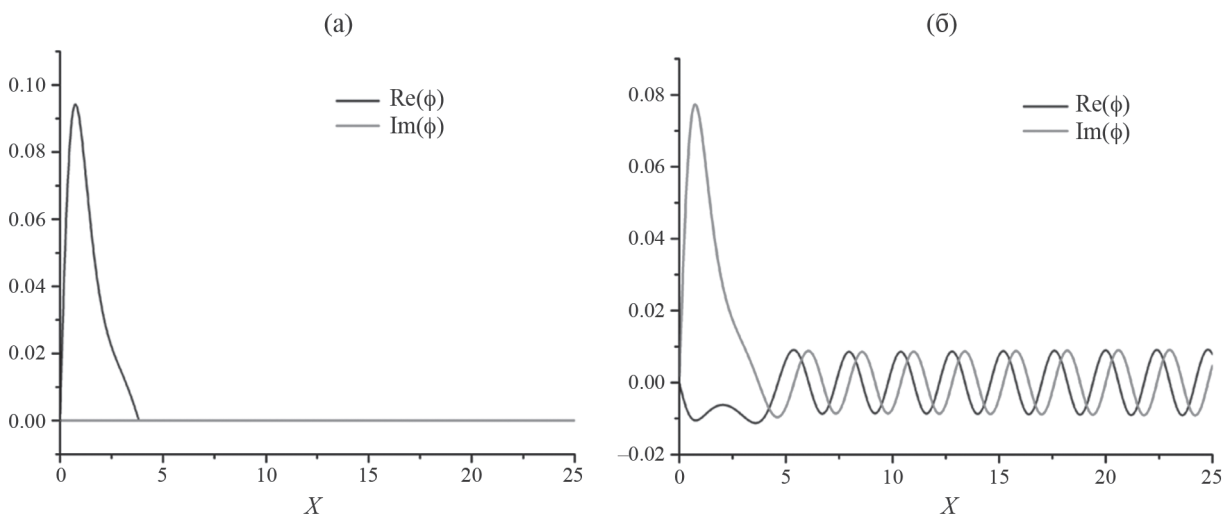


Рис. 6. Эволюция состояния AR-1: волновая функция в момент времени $t = 0$ (а) и $t = T/2$ (б). На оси абсцисс – координата в а.е.

а причина этого в том, что она по своему построению ортогональна AR.

Хотя вероятность выживания $SP(t)$ убывает для AR-состояний монотонно, в идеальном временном разрешении закон распада таких состояний отличается от экспоненциального не только на интервале $[0, t_3]$, но гораздо дольше во времени. Это ясно видно на правой панели рис. 4.

Единственное состояние, которое распадается чисто экспоненциально в смысле полного временного разрешения – это “чистый резонанс” (рис. 2), то есть, в данном случае – решение задачи (1), использованное в качестве стартового состояния для

эволюции в соответствии с соотношениями (3), (4); рис. 5а показывает его $SP(t)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнивая эволюционирующие функции, мы видим, что выбранное нами AR-1 (на рис. 6 это состояние 1 с рис. 4) похоже на резонансное состояние (рис. 2) в добарьерной области и пытается смоделировать его в области больших значений x , где резонансное состояние ведет себя как уходящая волна в полном соответствии с его определением. Однако, поскольку функция “чистого

резонанса” является собственной функцией неэрмитова гамильтониана из (1), она существенно комплексная и не может быть преобразована к вещественной. Таким образом, она вряд ли могла бы быть приготовлена в реальном эксперименте в качестве начального состояния при эволюции, то есть, на практике даже “идеальный эксперимент с высоким разрешением” всегда должен демонстрировать картину неэкспоненциального распада, по крайней мере, на малых и средних временах эволюции.

Неэкспоненциальный распад часто отмечается и подробно описан для многомерных и многоканальных моделей [16, 17], в частности, для модели Винтера [16]. Поэтому интересно отметить, что подобный эффект имеет место и в рассматриваемой простейшей одномерной одноканальной задаче.

С благодарностью хочу отметить неоценимый вклад моего безвременно ушедшего соавтора Владимира Ивановича Пупышева как в наши работы, лежащие в основе применяемого здесь подхода, так и в программную реализацию вычислительного пакета на основе такого подхода.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (1.4.1. Фундаментальные основы химии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Julve J., de Urries F.J.* // *J.Phys.A.* 2010. V.43.P.175301.
2. *Gamow G.* // *Z. Angew.Phys.* 1928. V.51. P. 204.
3. *Wang S.M., Nazarewicz W., Volya A. et al.* // *Phys. Rev.Research.* 2023. V.5. P. 023183. doi 10.1103/PhysRevResearch.5.023183
4. *Luo S., Zhang Z.* // *Lett.Math.Phys.* 2005. V.71. P. 1. doi /10.1007/s11005-004-5095-4
5. *Garcia-Calderon G., Riquer V., Romo R.* // *J.Phys.A.* 2001. V.34. P. 4155.
6. *Reed M., Simon B.* *Methods of Modern Mathematical Physics, V.3, 4,* Academic Press Inc. 1978.
7. *Siegert A.J.F.* // *Phys.Rev.* 1939. V.56. P. 750.
8. *Hazi A.U., Taylor H.S.* // *Phys.Rev.A.* 1970. V.1. P. 1109.
9. *Мухайлова Т.Ю., Пупышев В.И.* // *Опт. спектр.* 1999. Т. 87. С.35.
10. *Mikhailova T.Yu, Pupyshov V.I.* // *Rus. J. Phys. Chem.A.* 2000. V. 74. P. 30.
11. *Bain R.A., Bardsley J.N., Junker B.R. et al.* // *J. Phys.B.* 1974 V.7. P. 2189.
12. *Li S., Wang L., Liu X.J. et al* // *Chin.Phys.Lett.* 2008. V.25. P. 1255.
13. *Goldberger M.L., Watson K.M.* // *Phys. Rev.* 1964.V. 136. P.B1472.
14. *Крылов Н.С., Фок В.А.* // *ЖЭТФ.* 1947. Т. 17. С. 93.
15. *Crank J., Nicolson P.* // *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1947. V. 43. P. 50. doi.org/10.1017/S0305004100023197.
16. *Peshkin M., Volya A, Zelevinsky V.* // *Europhys. Lett.* 2014. V. 107, N. 4, P. 40001. doi.org/10.1209/0295-5075/107/40001.
17. *García-Calderón G., Romo R.* // *Phys.Rev.A.* 2019. V. 100. P. 032121. doi:10.1103/physreva.100.032121.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭНЕРГИЮ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАВАЮЩИХ СЛОЕВ И ИХ ГИСТЕРЕЗИС НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА

© 2024 г. К. С. Никитин^{a, *}, О. В. Мальцева^a, Н. Ж. Мамардашвили^a, М. А. Марченкова^b, Н. В. Усольцева^c

^aИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

^bНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

^cНИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

*e-mail: nks@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.11.2023 г.

После доработки 24.12.2023 г.

Принята к публикации 27.12.2023 г.

Изучено влияние химического строения порфиринов на энергию формирования плавающих слоев и их стабильность в циклах сжатия-растяжения. Получены и проанализированы особенности изотерм сжатия 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (I), 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (II) и 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил)порфирина (III), в том числе в трех последовательных циклах сжатия-растяжения. Показано, что модификация химической структуры у изучаемых хромофоров, приводящая к увеличению дипольного момента макроцикла, может существенно влиять на энергию формирования плавающих слоев, что проявляется в многократной разнице данной величины и сжимаемости у соединения II по сравнению с соединениями I и III. Установлено, что порфирины I и II, где в качестве заместителей выступают фенильные кольца, агрегируют до начала сжатия плавающего слоя, тогда как наличие в фенильных фрагментах длинных алифатических заместителей (соединения III) препятствует процессам агрегации.

Ключевые слова: порфирины, плавающие слои, гистерезис, надмолекулярная организация, энергия формирования плавающего слоя

DOI: 10.31857/S0044453724080168, EDN: PIAZMQ

В настоящее время порфирины в виде тонкопленочных материалов широко используются для сорбционных процессов [1–3], создания мембран [4–6], ионоселективных электродов [4–6], солнечных элементов [7–9] и органических сенсоров [10–16]. Расширить возможности использования тонкопленочных материалов на основе порфиринов позволяют ленгмюровские технологии, поскольку они способны тонко контролировать надмолекулярную организацию плавающего слоя. Стоит отметить, что порфирины не являются классическими амфифилами, которые исследовал Ленгмюр со своими коллегами в плавающих слоях [17–18]. Формируемые на основе порфиринов плавающие слои на границе раздела воздух/вода значительно отличаются от плавающих слоев классических амфифилов своей гетероструктурированностью, поскольку данные макрогетероциклические соединения обладают склонностью к агрегации [19–25]. Для

минимизации процессов агрегирования и создания новых порфиринов-содержащих полифункциональных тонкопленочных материалов с широким спектром свойств, исследования проводятся по двум направлениям. Первое направление – оптимизация технологий получения самоорганизованных тонких пленок путем изучения влияния факторов внешней среды [22–24]. Второе – направленный дизайн новых структур порфиринов с заданными физико-химическими свойствами, которые способствуют уменьшению агрегационных процессов в плавающих слоях [21–23]. Поэтому изучение влияния строения молекул порфиринов на процессы агрегации на границе раздела воздух/вода является актуальной задачей, а понимание данных процессов позволит найти пути создания малодефектных тонкопленочных материалов. В данной области с использованием ленгмюровских методов активно работают как отечественные [26–30], так

и зарубежные исследователи [31–34]. В их работах представлены примеры систем, в том числе порфиринов, формирующих при использовании ленгмюровских методов ультратонкие организованные пленки. Авторы [27] характеризуют эти примеры как “современный этап взаимосвязи смежных областей науки (коллоидной и супромолекулярной химии, нанотехнологий, сенсорики и т.д.)”.

Важным подходом в рамках ленгмюровских методов является изучение влияния особенностей структуры молекул на процессы гистерезиса их плавающих слоев. Многие авторы обращаются к данному эксперименту для получения новой информации о формировании плавающего слоя, его реорганизации, стабильности и агрегации молекул [24, 35–40]. Появление петли гистерезиса объясняется сильными межмолекулярными взаимодействиями во время сжатия плавающего слоя [24–25, 35–40]. Кроме того, наличие петли гистерезиса (рис. 1) указывает на то, что плавающий слой сохраняет свою структуру при растяжении [41]. Это возможно только для слоя с высокоупорядоченной структурой. Отсутствие петли гистерезиса означает, что-либо образуется стабильное аморфное состояние, либо исходная структура плавающего слоя восстанавливается [41].

В ряде работ изучение гистерезиса использовалось для качественной оценки агрегации молекул и стабильности плавающих слоев [24, 36–39], однако количественная оценка этих процессов не проводилась. Только после того, как в работе [35] была представлена физическая интерпретация петли гистерезиса: площадь петли пропорциональна энергии, затраченной на создание данной надмолекулярной структуры, — стали возможны количественные оценки.

Целью нашего исследования является изучение влияния особенностей химической структуры порфиринов на энергию формирования плавающих слоев, в том числе на их реорганизацию и стабильность в циклах сжатия-растяжения, на поверхности раздела воздух/вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовали коммерчески доступные порфирины 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (I) и 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил)порфирин (III) фирмы Sigma-Aldrich (рис. 2). Соединение 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (II) (рис. 2) было синтезировано в соответствии с ранее описанными методами [42,43]. Хлороформ 99% был стабилизирован амиленом (Sigma-Aldrich).

Формирование плавающих слоев. Плавающие слои порфиринов получали из раствора в хлороформе ($C = 1 \times 10^{-4}$ М) на ванне KSV 5000 фирмы

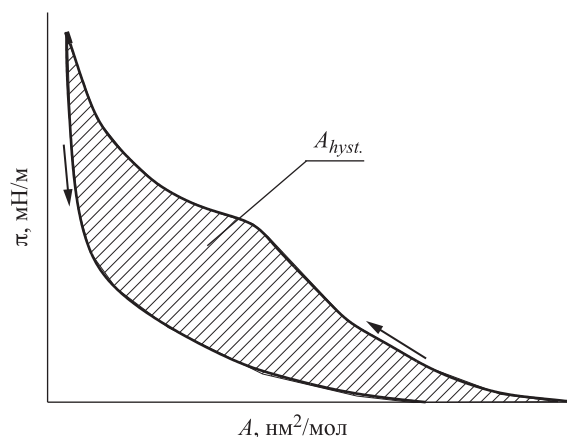


Рис. 1. Схематичное изображение цикла сжатия-растяжения плавающего слоя.

KSV Instruments (Финляндия). Раствор исследуемого соединения наносили на поверхность ультра чистой воды (18 МОм см) при температуре 20 ± 1 °С. Через 15 мин после нанесения раствора слой сжимали со скоростью $55 \text{ см}^2/\text{мин}$. Поверхностное давление измерялось при помощи весов Вильгельми с точностью $0.01 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. Исходная степень покрытия поверхности воды молекулами порфирина (c_{face}) составляла 69%.

Для определения значения объема исследуемого раствора порфирина, которое необходимо нанести на поверхность субфазы со степенью покрытия $c_{\text{face}} = 69\%$, были рассчитаны модели молекул с использованием метода DFT в программе Gaussian 09 [44] (рис. 3).

Характеристики плавающего слоя: начальная степень покрытия поверхности (c_{face}), средняя площадь на молекулу в слое (A_{mol}) и сжимаемость слоя (C) были рассчитаны по методу, описанному в работах [45,46].

Исследование процесса гистерезиса плавающего слоя. Экспериментальные данные, полученные в циклах сжатия-растяжения, регистрировались на ванне KSV 5000 фирмы KSV Instruments (Финляндия) при постоянной скорости сжатия/растяжения $55 \text{ см}^2/\text{мин}$. Начальная степень покрытия поверхности и концентрация растворов порфиринов в хлороформе составляли 69% и 10^{-4} М, соответственно, как и для π -А-изотерм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плавающие слои порфиринов. Для исследования процесса формирования плавающего слоя при помощи программы ChemCraft были определены площади проекций индивидуальных молекул порфиринов. Площадь, занимаемая молекулой на поверхности субфазы, была оценена на основе

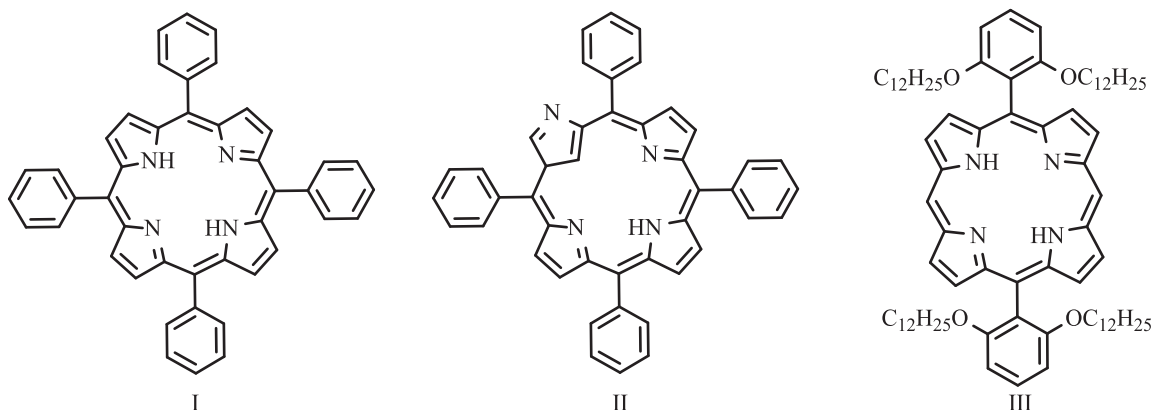


Рис. 2. Химические структуры порфиринов I, II и III.

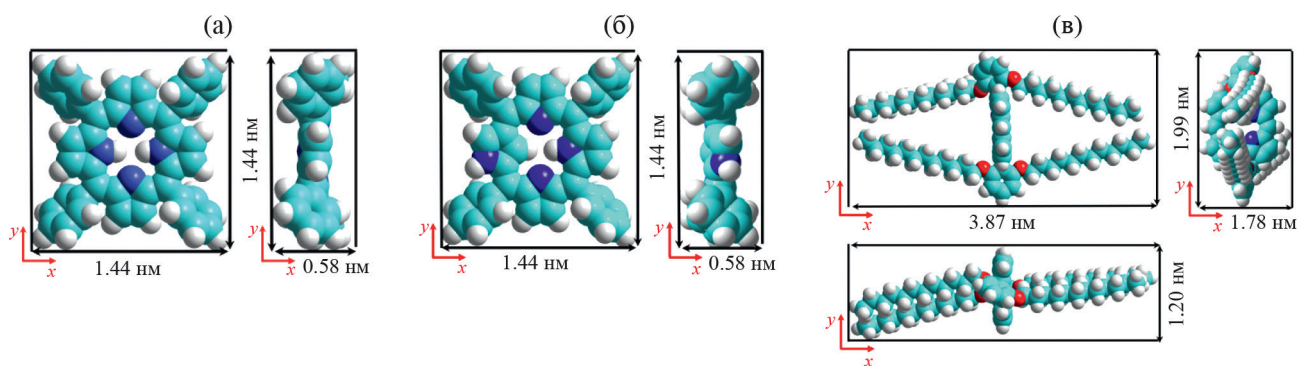


Рис. 3. Модели порфиринов I (а), II (б) и III (в), рассчитанные при помощи метода DFT в различных проекциях.

Таблица 1. Геометрические характеристики порфиринов I–III и их плотноупакованных плавающих слоев

Порфирин	$A_{\text{proj}(\text{face})}$, нм ²	$A_{\text{proj}(\text{edge-I})}$, нм ²	$A_{\text{proj}(\text{edge-II})}$, нм ²	$A_{\text{pack}(\text{face})}$, нм ² /МОЛ	$A_{\text{pack}(\text{edge-I})}$, нм ² /МОЛ	$A_{\text{pack}(\text{edge-II})}$, нм ² /МОЛ
I	1.36	0.51	—	1.96	0.70	—
II	1.40	0.51	—	1.96	0.70	—
III	2.73	1.89	1.30	4.49	1.10	0.45

представленных геометрических моделей в положениях *face-on* ($A_{\text{proj}(\text{face})}$) и *edge-on* ($A_{\text{proj}(\text{edge})}$). Свободная площадь, не занятая молекулой, была вычтена из площади описанного прямоугольника (табл. 1). Значения площадей на молекулу в плотноупакованном плавающем слое в *face-on* ($A_{\text{pack}(\text{face})}$) и *edge-on* ($A_{\text{pack}(\text{edge})}$) ориентациях относительно поверхности раздела воздух/вода, определяли с использованием подходов, опубликованных в работах [7, 47, 48]. Данные значения площадей для соединений I–III приведены в табл. 1. Ориентация молекул в плавающих слоях относительно поверхности раздела воздух/вода была определена путем сравнения

вычисленных значений $A_{\text{pack}(\text{face})}$ и $A_{\text{pack}(\text{edge})}$ с полученными экспериментально данными.

На рис. 4 приведены π - A -изотермы плавающих слоев порфиринов I–III. Как следует из сравнения $A_{\text{pack}(\text{face})}$ и $A_{\text{pack}(\text{edge})}$ с A_{mol} , формируются плавающие слои порфиринов I–III с *edge-on* ориентацией, где молекулы в слое наклонены к поверхности воды.

Общим для порфиринов I и III является резкое увеличение поверхностного давления, начиная с малых значений средней площади на молекулу в слое (рис. 4), что указывает на изменение состояния их плавающих слоев [25, 49]. Сопоставляя ход изотерм сжатия с классическими представлениями

о типах поведения плавающих слоев классических амфифилов [25], им можно приписать формирование при $0.6\text{--}0.7\text{ нм}^2/\text{мол}$ жидко-конденсированного состояния, затем переходящего в конденсированное [25, 49].

Для порфирина **II** изотерма сжатия носит более сложный характер и имеет три ярко выраженных точки перегиба, что указывает на изменение состояния плавающего слоя на границе раздела воздух/вода. Первый из них происходит при значительно большей средней площади на молекулу в слое ($1.2\text{ нм}^2/\text{мол}$), чем для порфиринов **I** и **III**. Основываясь на [25] мы можем охарактеризовать его как переход в жидко-расширенное состояние. Перегиб при среднем значении $0.8\text{ нм}^2/\text{мол}$ (рис. 4) и резкое увеличение поверхностного давления могут свидетельствовать об образовании жидко-конденсированного состояния [25, 49]. При значениях средней площади на молекулу в слое от $0.60\text{ нм}^2/\text{мол}$ до $0.33\text{ нм}^2/\text{мол}$ наблюдается плато при $\pi_{\text{const}} = 33.1\text{ мН/м}$, что указывает на образование конденсированного состояния, вероятно в качестве бислоя. На это указывает сравнение рассчитанного значения $A_{\text{pack(edge)}}$ соединения **II** со значениями средних площадей на молекулу, при которых наблюдается плато.

Цикл сжатия-растяжения плавающих слоев порфиринов. Для получения информации о процессе формирования и стабильности плавающих слоев порфиринов **I–III**, а также энергии их формирования, были реализованы три последовательных цикла сжатия-растяжения для каждого порфирина и проанализированы петли гистерезиса (рис. 5).

Проявление процесса гистерезиса является общим для исследованных порфиринов и указывает на стабильность их плавающих слоев [22]. Помимо этого, с каждым циклом происходит снижение сжимаемости плавающих слоев (табл. 2), что может указывать на их необратимые изменения в надмолекулярной организации. Однако, площади данных петель гистерезиса в первом цикле существенно зависят от структуры порфиринов **I–III**. При этом средние значения площадей на молекулу в слое (табл. 2) в последующих циклах остаются практически неизменными. Сдвиг изотерм сжатия порфиринов **I** и **II** в сторону меньших значений средних площадей на молекулу может быть объяснен склонностью данных молекул к агрегации еще до начала сжатия плавающего слоя [37, 39], что может происходить в процессе испарения растворителя с поверхности субфазы.

Как следует из данных литературы [35], площадь петли гистерезиса пропорциональна затраченной энергии на создание новой надмолекулярной структуры. Поэтому при сравнении значений площадей петель гистерезиса в первом цикле сжатия-растяжения установлено, что для создания надмолекулярной организации плавающего слоя порфирина

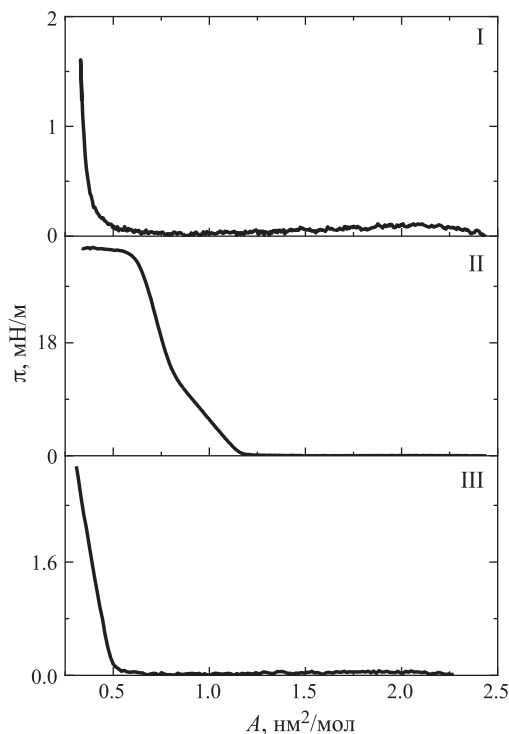


Рис. 4. π - A -изотермы сжатия плавающих слоев порфиринов **I–III**.

II необходимо затратить значительно больше энергии, чем для **I** и **III** (табл. 2). Такое явление можно объяснить тем, что, как мы отмечали выше, порфирин **II** при первом цикле сжатия-растяжения образует бислои в конденсированной фазе. Механизм его образования, согласно [19,35,49], связан с достаточно сильным сжатием плавающего слоя, чтобы он сначала образовал складчатые структуры [25+Дефлер] и затем произошло формирование бислоя, который сохраняет свою надмолекулярную организацию в процессе растяжения и в последующих циклах. В случае порфиринов **I** и **III** затрачивается намного меньше энергии ~ 100 раз. Как мы предполагаем, такое сильное различие связано с величиной дипольных моментов: у порфирина **II** она составляет 2.62 D , что значительно больше, чем у порфирина **I** (0.27 D) и **III** (1.64 D). Значения дипольных моментов порфиринов были рассчитаны нами в программе Gaussian 09.

Как следует из экспериментальных данных, во втором и третьем цикле сжатия-растяжения химическое строение порфиринов оказывает существенное влияние на площади петель гистерезиса (A_{hyst}). Для соединений **I** последовательные три цикла сжатия-растяжения демонстрируют их уменьшение (табл. 2). В случае порфирина **II** происходит уменьшение площади петли гистерезиса во втором цикле по сравнению с первым, а далее изменения данной величины в третьем цикле по сравнению со вторым

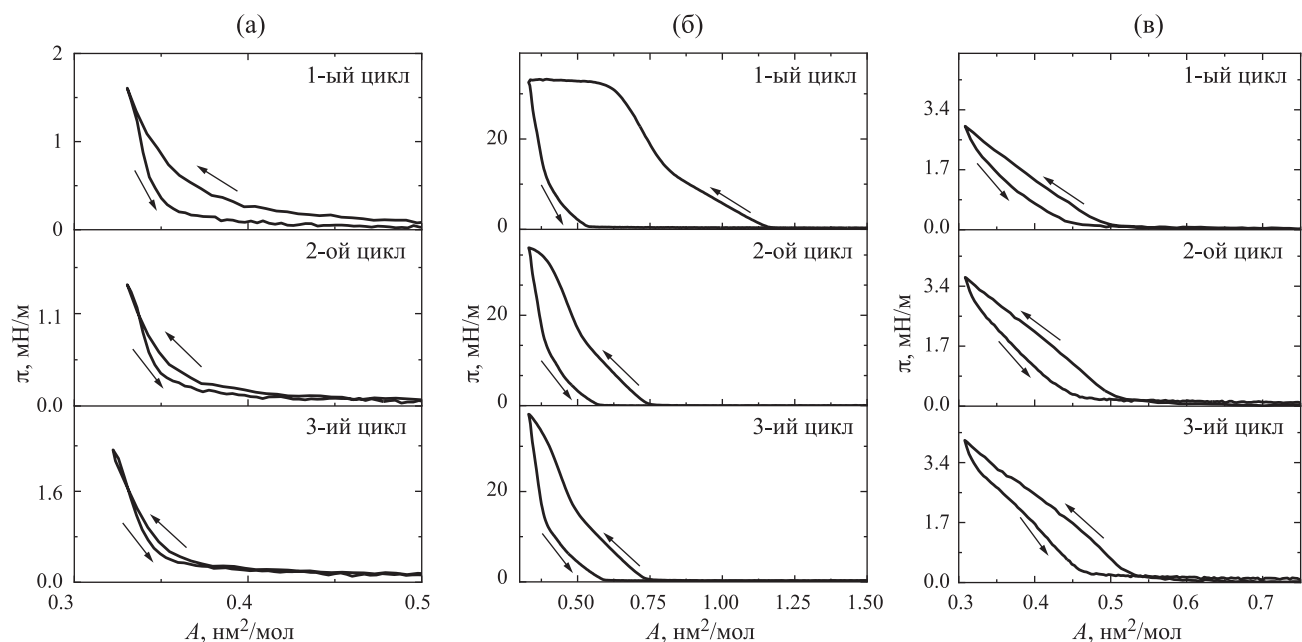


Рис. 5. Серия циклов сжатия-растяжения порфиринов: I (а), II (б) и III (в).

Таблица 2. Характеристики плавающего слоя в цикле сжатия-растяжения

Порфирин	Цикл	c_{face} , %	$A_i - A_f$, nm^2/mol	$\pi_i - \pi_f$, mN/m	A_{mol} , nm^2/mol	A_{hyst} , 10^{-21} , Дж	C , м/Н
CHCl_3 , $C = 1 \times 10^{-4}$ М, $r = 55$ cm^2/min , $T = 294$ К							
I	1	69	0.5–0.3	0.1–1.4	0.3	0.15	230
	2		0.5–0.3	0.1–1.5		0.04	190
	3		0.5–0.3	0.1–2.3		0.02	128
II	1	69	1.3–1.1	0.1–2.4	1.1	13.47	68
	2		1.3–1.1	0.1–2.5		4.63	64
	3		1.3–1.1	0.1–2.7		4.03	44
III	1	69	0.5–0.4	0.1–0.8	0.5	0.09	285
	2		0.6–0.4	0.1–1.0		0.14	221
	3		0.6–0.5	0.1–1.3		0.16	166

Обозначения: c_{face} – степень покрытия поверхности молекулами, $\pi_i - \pi_f$ – значение поверхностного давления на линейном участке $\pi A - \pi$ -изотермы, A_{mol} – значение средней площади на молекулу в плавающем слое, C – сжимаемость плавающего слоя, A_{hyst} – площадь петли гистерезиса. Значения погрешностей для величин A_{mol} , C и A_{hyst} были рассчитаны по методу, описанному в работах [44,45].

практически не происходят (табл. 2). Вероятно, у соединения II существенный вклад в характеристики процесса гистерезиса по сравнению с соединением I вносит модификация макроцикла, приводящая к усилению межмолекулярных взаимодействий.

В противоположность порфиринам I и II, у порфирина III последовательные три цикла сжатия-растяжения демонстрируют смещение изотерм сжатия в сторону больших значений средней

площади на молекулу (рис. 5) и увеличение площадей петель гистерезиса ~ 1.8 раза (табл. 2). Такое существенное отличие процессов гистерезиса порфирина III обусловлено модификацией двух фенольных заместителей четырьмя алкоксильными группами. При этом значения энергии формирования плавающего слоя в циклах сжатия-растяжения возрастают по сравнению с соединением I. Стоит отметить, что сжимаемость плавающего слоя соединения III выше, чем у соединения I (табл. 2). Мы

предполагаем, что такое отличие связано с препятствием агрегации молекул порфирина III алифатическими заместителями.

Таким образом на основании изучения процессов гистерезиса в циклах сжатия-растяжения соединений 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (I), 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (II) и 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил) порфирина (III) рассчитаны значения энергии формирования их плавающих слоев на границе раздела воздух/вода. Установлено, что модификация структуры макроцикла (порфирин II), по сравнению с не модифицированным тетрафенилпорфирином (порфирин I), увеличивает значение энергии формирования плавающего слоя, а введение алкоксильных заместителей на периферию молекулы (порфирин III) – снижает. Полученные значения по связи энергии формирования плавающих слоев со структурой порфиринов могут быть ключом к пониманию процессов самоорганизации неклассических амфифилов на поверхности раздела воздух/вода. Результаты работы могут быть востребованы для направленного дизайна структур порфиринов с заданными свойствами при разработке функциональных тонкопленочных материалов (рецепторов, детекторов, сенсоров и др.).

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук (№ 122040500043-7), Научно-исследовательского института наноматериалов Ивановского государственного университета (№ FZZM-2023-0009) и проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части получения и исследования упругих свойств плавающих монослоев коммерчески доступных порфиринов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin W.-L., Li W., Wang H.-X., et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 3. P. 107662. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107662>
2. Ding R., Liu J., Wang T., Zhang X. // Chem. Eng. J. 2022. V. 449. P. 137758. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137758>
3. Hibbard H.A.J., Burnley M.J., Rubin H.N., et al. // Inorg. Chem. Commun. 2020. V. 115. P. 107861. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107861>
4. Joon N.K., Barnsley J.E., Ding R., et al. // Sens. Actuators B Chem. 2020. V. 305. P. 127311. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127311>
5. Siwiec K., Górski Ł. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 833. P. 498. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.024>
6. Dusiło K., Wojcieszek J., Pełowski A., et al. // Microchem. J. 2022. V. 183. P. 108129. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108129>
7. Gao K., Kan Y., Chen X., et al. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 32. P. 1906129. <https://doi.org/10.1002/adma.201906129>
8. Mai C.-L., Xiong Q., Li X., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 39. P. e202209365. <https://doi.org/10.1002/anie.202209365>
9. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mozgova V.A., et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115223. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115223>
10. Ren H., Liu C., Yang W., Jiang J. // Dyes and Pigments. 2022. V. 200. P. 110117. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110117>
11. Du P., Niu Q., Chen J., et al. // Anal. Chem. 2020. V. 92. № 11. P. 7980. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01651>
12. Burger T., Winkler C., Dalfen I., et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 17099. <https://doi.org/10.1039/D1TC03735H>
13. Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Kumeev R.S., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. N5. P. 682. <https://doi.org/10.1134/S0036023618050200>
14. Chizhova N.V., Maltceva O.V., Zvezdina S.V., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. N5. P. 978. <https://doi.org/10.1134/S1070363218050249>
15. Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Ibid. 2021. V. 91. № 8. P. 1526. <https://doi.org/10.1134/S1070363221080144>
16. Maltceva O.V., Nikitin K.S., Kazak A.V., et al. // Liq. Cryst. and their Appl. 2023. V. 23. № 2. P. 29. <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2023.2.29>
17. Blodgett K.B., Langmuir I. // Phys. Rev. 1937. V. 51. № 11. P. 964. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.964>
18. Langmuir I., Schaefer V.J. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 6. P. 1351. <https://doi.org/10.1021/ja01273a023>
19. Blinov L.M. // Sov. Phys. Usp. 1988. V. 31. № 7. P. 623. <https://doi.org/10.1070/PU1988v031n07ABEH003573>
20. Hussain S.-A., Bhattacharjee D. // Modern Physics Letters B. 2009. V. 23. № 29. P. 3437. <https://doi.org/10.1142/S02179849090021508>
21. Shepeleva I.I., Shokurov A.V., Kononova N.V. et al. // Rus. Chem. Bulletin. 2018. V. 67. P. 2159. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2348-4>
22. Begletsova N.N., Mironyuk V.N., Ezhov A.V., et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. P. 012118. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012118>
23. Begletsova N.N., Mironyuk V.N., Santer S., et al. // Ibid. 2020. P. 012112. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012112>

25. *Rubinger C.P.L., Moreira R.L., Cury L.A., et al.* // Applied Surface Science. 2006. V. 253. P. 543. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.096>
26. *Адамсон, А.* Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И.Г. Абидора. Под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера. М.: Мир, 1979. 568 с.
27. *Arslanov V.V., Ermakova E.V., Kutsybala D.S., et al.* // Colloid Journal. 2022. V. 84. P. 581. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22700065>
28. *Ermakova E.V., Shokurov A.V., Menon C., et al.* // Dyes and Pigments. 2021. V. 186. P. 108967. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108967>
29. *Shokurov A.V., Meshkov I.N., Bulach V., et al.* // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 11419. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01807G>
30. *Maiorova L.A., Kobayashi N., Salnikov D., et al.* // Langmuir. 2023. V. 39. P. 3246. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02964>
31. *Karlyuk M.V., Krygin Y.Y., Maiorova-Valkova L.A., et al.* // Rus. Chemical Bulletin. 2013. V. 62. P. 471. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0066-5>
32. *Bettini S., Grover N., Ottolini M., et al.* // Langmuir. 2021. V. 37. P. 13882. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02377>
33. *Bettini S., Pagano R., Borovkov V., et al.* // J. of Colloid and Interface Science. 2019. V. 533. P. 762. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.116>
34. *Milano F., Guascito M.R., Semeraro P., et al.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 243. <https://doi.org/10.3390/polym13020243>
35. *Deya B., Chakraborty S., Chakraborty S., et al.* // Organic Electronics. 2018. V. 55. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.12.038>
36. *Petty M.C.* Langmuir–Blodgett Films: An Introduction. Cambridge Univ. Press, Cambridge. 1996, ch. 2,3.
37. *Gonçalves da Silva A.M., Viseu M.I., Malathi A., et al.* // Langmuir. 2000. V. 16. N3. P. 1196. <https://doi.org/10.1021/la990802b>
38. *Gonçalves da Silva A.M., Viseu M.I., Romão R.I.S., Costa S.M.B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 4754. <https://doi.org/10.1039/B202743G>
39. *Lobato M.D., Gámez F., Lago S., Pedrosa J.M.* // Fuel. 2017. V. 200. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.059>
40. *Pavinatto F.J., Gameiro Jr. A.F., Hidalgo A.A., et al.* // Applied Surface Science. 2008. V. 254. № 18. P. 5946. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.162>
41. *El-Nahass M.M., Zeyada H.M., Aziz M.S., Makhoul M.M.* // Optics & Laser Technology. 2007. V. 39. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.07.004>
42. *Kuropatov V.A., Nikitin K.S., Pakhomov G.L., et al.* // Surfaces and Interfaces. 2023. V. 36. P. 102539. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102539>
43. *Furuta H., Asano T., Ogawa T.* // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. 1994. V. 116. P. 767. <https://doi.org/10.1021/ja00081a047>
44. *Chmielewski P.J., Latos-Grażyński L., Rachlewicz K., Glowiak T.* // Angew. Chemie Int. Ed. English. John Wiley & Sons. 1994. V. 33. P. 779. <https://doi.org/10.1002/anie.199407791>
45. *Peterson K.A.* // J. Chem. Phys. 2003. V.119. P. 11113. <https://doi.org/10.1063/1.1622924>
46. *Berezina N.M., Vu T.T., Kharitonova N.V., et al.* // Macrocyclics. 2019. V. 12. N3. P. 282. <https://doi.org/10.6060/mhc190127b>
47. *Kharitonova N.V., Maiorova L.A., Koifman O.I.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2018. V. 22. P. 509. <https://doi.org/10.1142/S1088424618500505>
48. *Shokurov A.V., Kutsybala D.S., Kroitor A.P., et al.* // Molecules. 2021. V. 26. N14. P. 4155. <https://doi.org/10.3390/molecules26144155>
49. *Hassani S.S., Kim Y.-G., Borguet E.* // Langmuir. 2011. V. 27. № 24. P. 14828. <https://doi.org/10.1021/la201308g>
50. *Dörfler H.-D.* Grenzflächen und Kolloidchemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1994, 600 Seiten. ISBN3-527-29256-x

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

© 2024 г. О. Б. Томилин^{а, *}, О. В. Бояркина^а, А. В. Князев^б, Е. А. Родин^а

^аФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»
430005 Россия, Саранск

^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603022 Нижний Новгород, Россия

*e-mail: tomlinob@mail.ru

Поступила в редакцию 16. 10. 2023 г.

После доработки 27. 12. 2023 г.

Принята к публикации 29. 12. 2023 г.

Предложенная гипотеза об изменении спинового состояния двухцентровой двухэлектронной связи реагирующей молекулы под возмущающим действием органического радикала открывает новые возможности уточнения механизма радикального присоединения к олефинам и сопряженным диенам. Изменение спинового состояния молекулы этилена и *s-транс*-бутадиена-1,3 создает предпосылки для реализации одноэлектронного переноса в реакционной системе. Одноэлектронный перенос изменяет распределение эффективных зарядов на атомах реакционной системы, обеспечивая их кулоновское взаимодействие, что позволяет интерпретировать образование конечных продуктов в рамках фундаментального физического взаимодействия – электромагнитного взаимодействия.

Ключевые слова: радикальное присоединение, триплетное состояние, одноэлектронный перенос, кулоновское взаимодействие

DOI: 10.31857/S0044453724080175, **EDN:** PIYQSR

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные данные (см., например [1, 2]) по радикальному присоединению к алкенам и диенам демонстрируют эффективность синтезов высокофункциональных соединений, как экономичных методов получения целевых продуктов из легкодоступных исходных веществ. Экспериментально установлено, что данные реакции являются региоселективными и экзотермичными. Среди возможных факторов, влияющих на скорость реакций радикального присоединения, указываются прочность образующейся связи, стерические затруднения, электростатические эффекты и стабильность образующихся радикалов [3–5].

Результатом экспериментальных работ стало создание качественного механизма присоединения радикалов к алкенам на стадии зарождения цепи (рис. 1), согласно которому первоначально образуется π -комплекс, представляющий собой ассоциат радикала с двойной связью ненасыщенного соединения (первичный комплекс межмолекулярных столкновений) [6, 7]. Далее в ассоциате происходит взаимодействие атома радикала с каким-то

определенным атомом углерода двойной связи, при этом образуется неустойчивое σ -переходное состояние с зарождением новой связи, которое трансформируется в конечный продукт радикального присоединения.

Трансформация π -комплекса предполагает реализацию радикального механизма – взаимодействия атомов с максимальной спиновой плотностью, исходя из индекса свободной валентности. Однако это взаимодействие противоречит фундаментальному физическому взаимодействию – кулоновскому взаимодействию. Данное обстоятельство определяет неуниверсальность использования спиновой плотности на атомах в качестве индекса реакционной способности. Согласно [8, 9], реакционная способность и спиновая плотность на атомах в ряде реакций не коррелируют друг с другом. Кроме того, остается неясным, каким образом происходит распаривание π -электронов двойной связи алкена для последующего взаимодействия с неспаренным электроном радикала.

Более детальное рассмотрение механизма взаимодействия радикала с двойной связью алкена



Рис. 1. Качественный механизм радикального присоединения к алкенам.

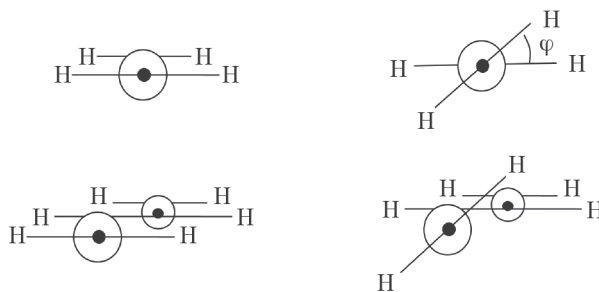
возможно только с использованием тех или иных квантово-механических моделей, описывающих электронную структуру π -комплекса и его последующую эволюцию. Постановка проблемы механизма эволюции структуры π -комплекса также инициируется значительным циклом экспериментальных работ по термической *цис-транс*-изомеризации алкенов [10–13]. Логичным механизмом термической *цис-транс*-изомеризации в газовой фазе является предположение о торсионном вращении метиленовых групп под влиянием внешних воздействий, которое должно сопровождаться изменением состояния π -электронной связи.

Для этилена плоской структуры симметрии D_{2h} (все атомы располагаются в плоскости YOZ , ось Z проходит через два атома углерода) является следующий порядок расположения электронных состояний с учетом $\pi-\pi^*$ -возбуждения электрона: основное синглетное 1A_g , низшие возбужденные триплетные $^3B_{1u}$ и синглетное $^1B_{1u}$ состояния [14].

Особенностью возбужденного синглетного состояния $^1B_{1u}$ является близкое значение его энергии с энергиями ридберговских s -, p - и d -состояний [15], что может приводить к их искусственному смешиванию. В связи с этим использование метода многоконфигурационного взаимодействия, количественного описания электронной корреляции, учет динамической поляризации σ -углеродной связи позволяют корректно установить его валентную природу [16, 17]. Так, например, определение пространственной протяженности волновой функции ϕ электронных состояний, как математического ожидания одноэлектронной матрицы плотности $\langle \phi | \sum_i x_i^2 | \phi \rangle$, показало увеличение данной величины (≈ 18) для состояния $^1B_{1u}$, по сравнению с основным 1A_g и первым возбужденным триплетным $^3B_{1u}$ состояниями (≈ 12). Для ридберговского состояния 2^1B_{1u} ($3d\pi$) величина математического

ожидания одноэлектронной матрицы плотности $\langle \phi | \sum_i x_i^2 | \phi \rangle$ равна ≈ 90 , что свидетельствует о существовании большей диффузности.

Согласно исследованиям Р. Малликена [14], вращение метиленовой группы относительно $C-C$ -связи приводит к пересечению основного синглетного 1A_g и низшего триплетного $^3B_{1u}$ электронных состояний. Частично “скрученный” этилен имеет симметрию D_2 (1A и 3B_1 – основное синглетное и низшее триплетное состояния, соответственно), который при дальнейшем повороте CH_2 -группы переходит в “перпендикулярный” этилен симметрии D_{2d} (состояния 1B_1 и 3A_2 соответственно) с ортогональным расположением метиленовых групп друг относительно друга. Для этилена симметрии D_{2d} ($\phi=90^\circ$) триплетное состояние 3A_2 становится более стабильным, чем синглетное состояние 1B_1 . Ниже показан положительный поворот атомов водорода метиленовой группы против часовой стрелки на угол ϕ :



Найденный результат открывает возможность реализации триплетного пути по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) при меньших значениях энергии в отличие от синглетного пути, активационный барьер которого равен 50–65 ккал/моль при термической *цис-транс*-изомеризации алкенов в газовой фазе [10].

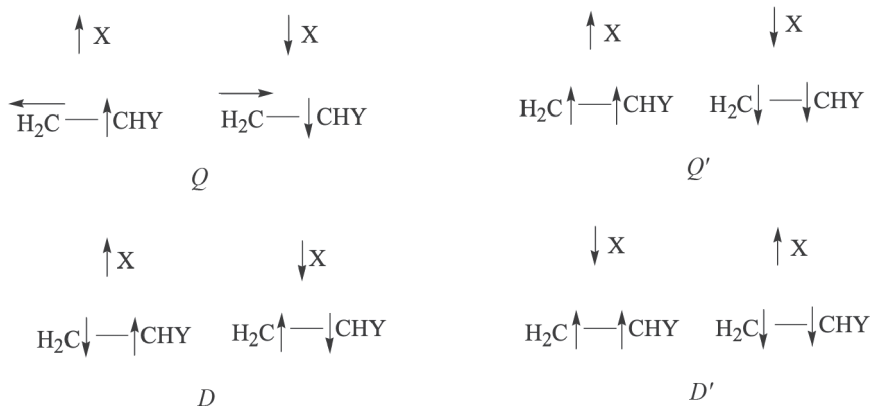
Таким образом, возникают два альтернативных механизма термической *цис-транс*-изомеризации [18]: синглетный, когда не происходит изменения спинового состояния молекулы алкена при прохождении потенциального барьера, и триплетный, когда при взаимодействии ППЭ синглетных и триплетных состояний в местах их пересечения происходит изменение спинового состояния в результате распаривания π -электронов.

Триплетный механизм важен для фотосенсибилизированной *цис-транс*-изомеризации [19]. Кроме того, термическая *цис-транс*-изомеризация алкенов катализируется парамагнитными молекулами и атомами, такими как O_2 , NO , свободные радикалы и др. [11–13]. Интерпретация этого результата заключается в том, что в присутствии парамагнитных веществ усиливается спин-орбитальное возмущение электронов, происходит смешивание триплетных и синглетных состояний молекулы.

В [20] показано для различных бирадикалов, что возникающее в результате спин-орбитального взаимодействия синглет-триплетное “смешивание” состояний должно компенсироваться изменением орбитального углового момента электронов.

Каталитическое влияние парамагнитных молекул и свободных радикалов на *цис-транс*-изомеризацию алкенов может быть рассмотрено в рамках теории спинового катализа [13]. Теория спинового катализа включает в себя две составляющие: статическую, изучающую спиновые волновые функции и спиновые состояния, и динамическую, исследующую эволюцию спиновых состояний в процессе химических взаимодействий.

Формально каталитическая *цис-транс*-изомеризация под действием свободного радикала представляет собой эволюцию трехспиновой системы триады, в которой двумя радикалами являются



Квартетные Q' и дублетные D' состояния различаются проекцией спина электронов алкена и радикала на направление внешнего магнитного поля, состояния Q и D – фазой прецессии спина. В дублетном состоянии D противоположно направленные спины π -электронов алкена прецессируют в противофазе, в квартетном состоянии Q – синфазно.

Два дублетных состояния D соответствуют синглетному состоянию π -электронной системы двойной связи исходного и конечного продуктов *цис-транс*-изомеризации, которые в результате обменного взаимодействия трансформируются в состояния D' . В этом случае эволюция спинового состояния алкена при изменении угла ϕ от 0° до 180° в присутствии катализатора – парамагнитной частицы имеет вид $D \rightarrow D' \rightarrow D$.

Торсионное вращение метиленовой группы в *s-транс*-бутадиене-1,3 не приводит к изомеризации молекулы относительно двойной связи, как в случае алкенов. Наиболее подробно изучены синглетные и триплетные возбужденные электронные состояния плоского бутадиена-1,3 [21]. В [22] исследованы ППЭ возбужденных состояний

метиленовые группы молекулы этилена с антипараллельными спинами π -электронов, третьим радикалом является парамагнитная частица с неспаренным электроном: $H_2C \uparrow - \downarrow CHY + \uparrow X$. В этой модели триплетное состояние π -электронной системы двойной связи алкена генерируется торсионным термическим вращением метиленовой группы вокруг C–C связи, которое ускоряется за счет обменного взаимодействия с неспаренным электроном катализатора X.

Полное число возможных спиновых состояний в триаде равно 8. Обменное взаимодействие приводит к расщеплению этих состояний на две группы: четыре квартетных состояния Q и Q' с полным спином $S=3/2$ и спиновыми проекциями $S_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ и четыре дублетных состояния D и D' с полным спином каждого из них $S = 1/2$ и проекциями $S_z = \pm 1/2$:

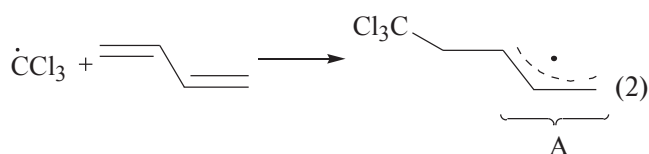
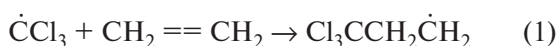
s-транс-бутадиена-1,3 в зависимости от торсионного вращения метиленовой группы и удлинения двойной связи. Было показано, что такая геометрическая релаксация энергетически выгодна для нижнего триплетного состояния *s-транс*-бутадиена-1,3. Установлено, что основной вклад в низшие синглетное и триплетное состояния *s-транс*-бутадиена-1,3 при ортогональном расположении метиленовой группы вносит конфигурация основного состояния аллильного радикала.

В связи с вышеизложенным можно предположить, что закономерности радикального присоединения к двойной связи молекулы определяются эволюцией квартетных спиновых состояний, которая может иметь два альтернативных варианта: либо распад “квартетных триад”, либо их трансформация за счет “посторонних” химических реакций [13].

В настоящей статье исследована динамика трансформации квартетных спиновых состояний реагирующих систем этилен–радикал и *s-транс*-бутадиен-1,3–радикал при пошаговом изменении координаты реакции в сечении ППЭ. В качестве радикала рассматривался радикал $Cl_3C\cdot$,

образующийся на стадии иницирования. Ради-кальное присоединение полигалогенметанов к алкенам и сопряженным диенам происходит термически в присутствии инициаторов, образующих радикалы, а именно: органических перекисей, карбониллов металлов и окислительно-восстановительных систем [3–5, 23, 24]. Температура реакции достигает 100 °C и выше.

На стадии зарождения цепи взаимодействия в реагирующих системах этилен–радикал и *s-транс*-бутадиен-1,3–радикал могут быть представлены реакциями:



где А – радикальный фрагмент аллильного типа.

При обычных температурах бутадиен-1,3 находится главным образом (> 96%) в более стабильной трансoidной конформации. Константы скорости присоединения свободных радикалов к бутадиену значительно выше, чем при присоединении к этилену, что объясняется резонансной стабилизацией образующегося радикального фрагмента аллильного типа А (2) [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизация геометрии электронных состояний систем этилен – радикал и *s-транс*-бутадиен-1,3 – радикал проводилась неограниченным вариантом метода теории функционала плотности при использовании обменно-корреляционного функционала V3LYP и базиса 6–311G(2d,2p). Как было указано выше, первое возбужденное триплетное состояние этилена, как и основное синглетное состояние, не имеет вклада от ридберговских состояний, поэтому дополнительные диффузные функции не были добавлены в базис расчета.

Для вычислений энергий диссоциации основных дублетных состояний комплексов межмолекулярных столкновений этилена и *s-транс*-бутадиена-1,3 с трихлорметильным радикалом использовался неограниченный по спину метод Хартри–Фока и корреляционно-согласованный базисный набор Даннинга aug-cc-*pVDZ*. Электронная корреляция учитывалась в рамках локального варианта метода связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений и неитерационной поправки на трехкратные возбуждения DLPNO-CCSD(T) (NormalPNO). Расчеты проводились в программном пакете Orca v. 4.0.1.2 [25].

Для всех расчетов использовались критерии сходимости для ССП и оптимизации геометрии, определенные как VeryTightSCF и VeryTightOpt.

Метод DLPNO-CCSD(T) при изучении межмолекулярных нековалентных взаимодействий различных систем сравним по точности с методом CCSD(T) [26]. Успешное применение данного метода для изучения систем с открытой оболочкой представлено в [27]. Применение метода DFT/V3LYP для изучения электронного строения би-радикалов [28] и механизмов реакций с участием триплетных состояний молекул [29, 30] показало удовлетворительные результаты.

Рассчитанные неограниченным вариантом метода теории функционала плотности DFT/V3LYP с указанным базисом геометрические параметры для молекул плоского этилена (D_{2h}) $r(\text{C}=\text{C})=1.324 \text{ \AA}$, $\angle\text{CCH}=121.7^\circ$ и *s-транс*-бутадиена-1,3 (C_{2h}) $r(\text{C}=\text{C})=1.334 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{C})=1.455 \text{ \AA}$, $\angle\text{CCH}=124.3^\circ$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [31]: 1.330 \AA , 121.5° и 1.338 \AA , 1.454 \AA , 123.6° соответственно.

Согласно проведенным расчетам, разность между вычисленными полными энергиями E плоского этилена (D_{2h}) в основном синглетном состоянии 1A_g и “перпендикулярного” этилена (D_{2d}) в основном триплетном состоянии 3A_2 , как $\Delta E=E(^3A_2)-E(^1A_g)$, составила 2.8 эВ без учета энергии нулевых колебаний (ZPE) и 2.65 эВ с добавленным значением ZPE . Полученные значения удовлетворительно согласуются с рассчитанной величиной ΔE методом CCSD(T) с базисом cc-*pVnZ* ($n = D, T, Q, 5$) [15], и экспериментально определенной величиной торсионного барьера этилена [32]. В целом отметим, что абсолютная ошибка в вычисленной энергии перехода этилена не превышает 0.2 эВ.

Исследование сечений ППЭ взаимодействия трихлорметильного радикала с молекулами этилена и *s-транс*-бутадиена-1,3 в различных электронных состояниях при пошаговом изменении координаты реакции проводилось в зависимости от торсионного угла ϕ вращения метиленовых групп молекул, валентного угла θ между углеродными атомами этилена (*s-транс*-бутадиена-1,3) и радикала $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ и расстояния R между взаимодействующими атомами молекул и радикала. Интервалы изменения каждой координаты реакции указаны в разделе обсуждения результатов. Величина изменения валентного угла при построении сечения ППЭ составила $\Delta\theta=5^\circ$, торсионного угла $\Delta\phi=1^\circ$, расстояния между взаимодействующими атомами молекулы и радикала $\Delta R=0.01 \text{ \AA}$.

Для построения внутренней координаты реакции (IRC) в масс-взвешенных координатах использовался алгоритм Морокума, реализованный в программе Orca. Кроме того, исследование ППЭ проводилось путем сканирования сечения ППЭ

вдоль координаты реакции. В каждой точке фиксированного значения координаты реакции проводилась оптимизация геометрии реакционной системы, определялись полная энергия системы E_{tot} , величины спиновой плотности p_i и эффективных зарядов δ_i на атомах, вычисленные по Малликену. Для фиксированных значений валентного θ и торсионного φ углов, длин связей C—Cl использовалась constrained оптимизация.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

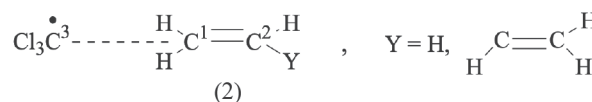
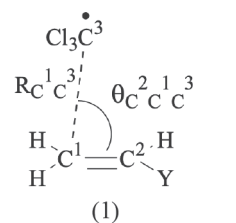
Рассмотрим первичные комплексы межмолекулярных столкновений радикала $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ с молекулами этилена (D_{2h}) и *s-транс*-бутадиена-1,3 (C_{2h}). Основным электронным состоянием данных комплексов, как и в случае *цис-транс*-изомеризации алкенов, является дублетное состояние D , возбужденными кватерными состояниями — Q и Q' (см. выше). Согласно [33] радикал $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ имеет форму пирамиды с углом $\text{ClCCl} \approx 117^\circ$. Основное электронное состояние радикала представляет собой дублет 2A_1 (C_{3v}), волновая функция которого является симметричной относительно всех операций симметрии группы C_{3v} . В комплексе межмолекулярных столкновений радикала с плоским этиленом (D_{2h}) симметрия системы понижается до точечной группы симметрии C_s . Плоскость симметрии σ в комплексе $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2h})\text{-CCl}_3$ симметрии C_s совпадает с одной из плоскостей симметрии группы C_{3v} радикала и проходит через одну из трех связей C—Cl. Обозначим основное дублетное состояние радикала как D_0 .

Волновая функция основного электронного состояния плоского этилена ${}^1A_g(D_{2h})$ симметрична относительно плоскости σ (C_s), совпадающей с σ^{xz} (D_{2h}) при условии расположения координатных осей согласно [14]. Таким образом, основное дублетное состояние комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ можно представить как ${}^1A_g \cdot D_0$ (${}^2A'$ в точечной группе симметрии C_s). Волновая функция возбужденного триплетного состояния ${}^3B_{1u}$ этилена (D_{2h}) также симметрична относительно плоскости σ (C_s), поэтому кватерное состояние комплекса $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2h})\text{-CCl}_3$ симметрии C_s имеет вид ${}^4A'$ (${}^3B_{1u} \cdot D_0$).

В “перпендикулярном” этилене (D_{2d}) волновые функции синглетного 1B_1 и триплетного 3A_2 состояний антисимметричны относительно плоскости σ (C_s), поэтому в комплексе $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2d})\text{-CCl}_3$ симметрии C_s дублетное состояние имеет симметрию ${}^2A''$ (${}^1B_1 \cdot D_0$), кватерное — ${}^4A''$ (${}^3A_2 \cdot D_0$). В комплексах столкновений $\text{C}_2\text{H}_4(D_2)\text{-CCl}_3$ ($0^\circ < \varphi < 90^\circ$) общей симметрии C_1 дублетные и кватерные состояния могут быть обозначены как 2A (${}^1A \cdot D_0$) и 4A (${}^3B_1 \cdot D_0$) соответственно.

Возможны два принципиальных вида пространственной координации радикала $\text{Cl}_3\text{C}\cdot$ по отношению к двойной углеродной связи молекулы в комплексах $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2h})\text{-CCl}_3$ и *s-транс*- $\text{C}_4\text{H}_6(C_{2h})\text{-CCl}_3$:

Схема 3



в зависимости от валентного угла $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3}$: тригональная модель **1** — радикальный центр располагается на линии, перпендикулярной связи C—C, и линейная модель **2** — радикальный центр располагается на линии связи C—C. В этих моделях трихлорметильный радикал может находиться в заслоненной или анти-конформации по отношению к C^1H_2 -группе молекулы. Структура комплекса межмолекулярных столкновений характеризовалась также изменением расстояния $R_{\text{C}^1\text{C}^3}$ между атомом C^1 этилена (*s-транс*-бутадиена-1,3) и атомом C^3 трихлорметильного радикала. Геометрические параметры варьировались в следующих интервалах: $3 \text{ \AA} \leq R_{\text{C}^1\text{C}^3} \leq 5 \text{ \AA}$ и $80^\circ \leq \theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} \leq 180^\circ$.

Исследуем устойчивость комплексов $\text{C}_2\text{H}_4(D_{2h})\text{-CCl}_3$ и *s-транс*- $\text{C}_4\text{H}_6(C_{2h})\text{-CCl}_3$ в основном состоянии. Во-первых, неограниченным вариантом метода функционала плотности было проведено сканирование ППЭ для комплексов $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ и *s-транс*- $\text{C}_4\text{H}_6\text{-CCl}_3$ в основном состоянии ${}^1A_g \cdot D_0$ (состояние ${}^2A'$ в точечной группе симметрии C_s и 2A в точечной группе симметрии C_1 соответственно) при изменении координаты реакции $R_{\text{C}^1\text{C}^3} = 5 - 3 \text{ \AA}$ для каждого фиксированного значения $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} = 80^\circ - 180^\circ$ ($\Delta\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} = 5^\circ$). Величина $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3} = 80^\circ \pm 3^\circ$ соответствует положению атома C^3 радикала над центром масс молекулы этилена.

Во-вторых, для каждой кривой ППЭ методом UHF-DLPNO-CCSD(T) была определена энергия диссоциации, аналогично определенной в [34] для комплекса этилена и кислорода в основном состоянии, как $D_e = E(5 \text{ \AA}) - E(R_e)$, где E — значения полной энергии комплекса при $R_{\text{C}^1\text{C}^3} = 5 \text{ \AA}$ и R_e — значения $R_{\text{C}^1\text{C}^3}$ в комплексе с наименьшей полной энергией в сечении ППЭ. Величины R_e в комплексах при различных значениях θ составили 3.6–4.4 Å.

Полученные результаты величины D_e основного состояния ${}^1A_g \cdot D_0$ комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ представлены на рис. 2. Согласно проведенным расчетам, величины D_e основного состояния ${}^1A_g \cdot D_0$ комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ при увеличении валентного угла $\theta_{\text{C}^2\text{C}^1\text{C}^3}$ от 80° до 95° для заслоненной и до 105° для анти-конформации увеличиваются от 6.3 кДж/моль

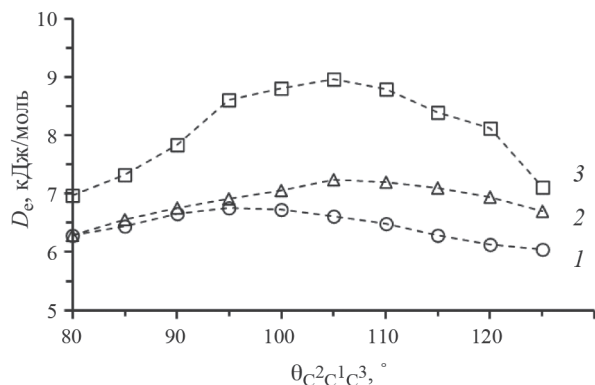


Рис. 2. Энергия диссоциации D_e комплекса столкновений $C_2H_4-CCl_3$ в основном состоянии $^1A_g \cdot D_0$ для заслоненной (1) и анти-конформации (2), в основном состоянии $^1A \cdot D_0$ при $\varphi=42^\circ$ (3) в зависимости от угла $\theta_{C^2C^1C^3}$.

($R_e = 3.82 \text{ \AA}$) до 6.7 (3.67 \AA) и до 7.2 кДж/моль (3.63 \AA) соответственно. При дальнейшем увеличении угла $\theta_{C^2C^1C^3}$ величина D_e уменьшается и при значении $\theta_{C^2C^1C^3}=180^\circ$ составляет 4.9 кДж/моль (3.94 \AA).

Таким образом, большее значение энергии диссоциации комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ обусловлено преимущественной реализацией тригональной модели 1 пространственной координации радикала по отношению к двойной связи. Изменение конформации трихлорметильного радикала по отношению к C^1H_2 -группе несущественно влияет на изменение устойчивости комплекса.

Полученные значения энергии диссоциации удовлетворительно согласуются с энергией взаимодействия комплекса этилена с ацетиленом и димера этилена, вычисленных методом CCSD(T) с базисом aug-cc-pVDZ-DK [35]. Кроме того, небольшая устойчивость комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ соответствует исследованиям комплекса плоского этилена с триплетным кислородом [34], проведенных ограниченным по спине методом Хартри–Фока с учетом конфигурационного взаимодействия в базисе 6–31G(d). В основном состоянии молекулы этилена и кислорода образуют малоустойчивый комплекс межмолекулярных столкновений, электронные характеристики которого соответствуют таковым для отдельных молекул.

Также была определена величина D_e для основного состояния $^1A \cdot D_0$ (2A в точечной группе симметрии C_1) комплекса $C_2H_4(D_2)-CCl_3$ при торсионном угле вращения $\varphi=42^\circ$. Как показано на рис. 2 (кривая 3), торсионное вращение метиленовой группы этилена в комплексе столкновений $C_2H_4-CCl_3$ приводит к увеличению энергии диссоциации D_e , которая имеет максимальное значение 9 кДж/моль при $\theta_{C^2C^1C^3}=105^\circ$ и $R_e=3.49 \text{ \AA}$.

В рассмотренных комплексах $C_2H_4-CCl_3$ плотность неспаренного электрона p_i сконцентрирована на атоме C^3 (0.76 а.е.) и атомах хлора (0.08 а.е.) трихлорметильного радикала, что соответствует распределению спиновой плотности в отдельных молекуле и радикале.

Аналогичные результаты были получены для основного состояния $^1A_g \cdot D_0$ комплекса s -транс- $C_4H_6(C_{2h})-CCl_3$ (2A в точечной группе симметрии C_1). В данном комплексе при изменении валентного угла величина D_e достигает максимального значения 9.1 кДж/моль при $\theta_{C^2C^1C^3}=100^\circ$ и $R_e=3.6 \text{ \AA}$. При вращении метиленовой группы s -транс-бутадиена-1,3 энергия диссоциации комплекса увеличивается, например, при значении угла вращения $\varphi=31^\circ$ (состояние $^1A \cdot D_0$) величина D_e имеет наибольшее значение 10.2 кДж/моль при $\theta_{C^2C^1C^3}=105^\circ$ и $R_e=3.59 \text{ \AA}$.

Рассмотрим зависимости полной энергии E_{tot} дублетных и квартетных электронных состояний комплексов столкновений $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ от торсионного угла φ при $R_C^1C^3=3.6 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Степень чистоты электронных состояний комплексов столкновений $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$, как величины среднего значения оператора квадрата спина электрона, представлена в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что для дублетных состояний при значении торсионного угла $\varphi>60^\circ$ комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ величина $\langle S^2 \rangle$ увеличивается. Это означает, что в рамках используемого неограниченного варианта метода функционала плотности происходит искусственное смешивание квазивыврожденных дублетных D и квартетных Q состояний (см. выше) при изменении фазы прецессии спинов π -электронов двойной связи этилена (s -транс-бутадиена-1,3) и их распаривании. Дальнейшее существенное увеличение значений до 1.7–1.8 свидетельствует об уменьшении полной энергии квартетных состояний Q , по сравнению с дублетными состояниями.

Отметим также полное отсутствие спинового “загрязнения” для квартетных состояний Q' : ≈ 3.75 . Как видно из рис. 3, состояния Q и Q' комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ являются изоэнергетическими (разность в значениях полной энергии не превышает абсолютную ошибку 0.2 эВ) при значениях торсионного угла 80° – 100° , что подтверждает их квартетную природу.

В отличие от процессов изомеризации алкенов, катализируемой радикалами, в реакциях присоединения радикал является участником химического процесса. В связи с этим были построены сечения ППЭ основных дублетных D - и квартетных Q -состояний комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и s -транс- $C_4H_6-CCl_3$ с различными значениями φ при уменьшении координаты реакции $R_C^1C^3$ от значения R_e

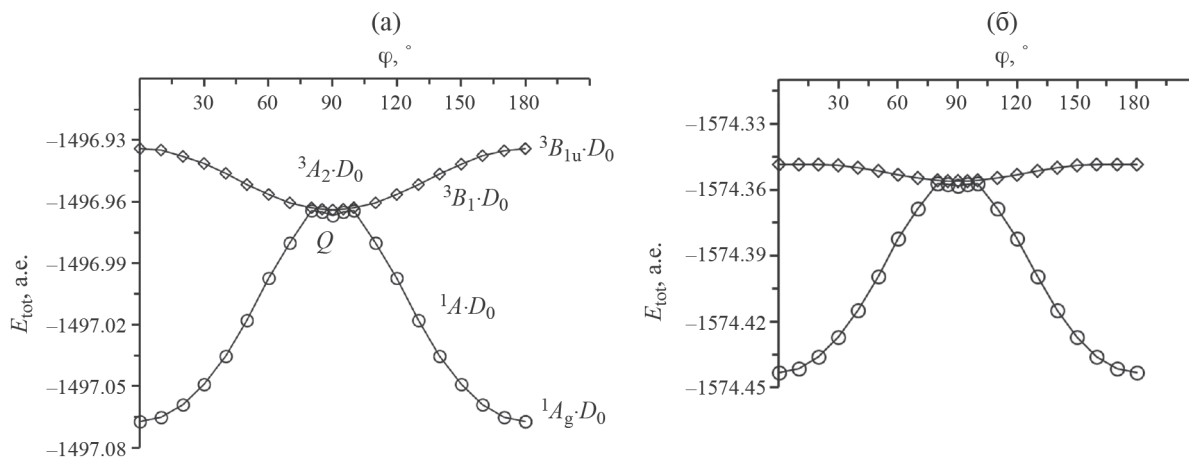


Рис. 3. Энергии E_{tot} дублетных и кватерных электронных состояний комплексов межмолекулярных столкновений $C_2H_4-CCl_3$ (а) и *s-транс*- $C_4H_6-CCl_3$ (б) в зависимости от торсионного угла ϕ при $R_C^{1C^3}=3.6 \text{ \AA}$.

Таблица 1. Среднее значение оператора квадрата спина электрона $\langle \hat{S}^2 \rangle$ электронных состояний комплексов столкновений $C_2H_4-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6-CCl_3$

$\phi, ^\circ$	0	20	40	50	60	70	80	90
$C_2H_4-CCl_3$								
Состояние $D(Q)$	$^1A_g \cdot D_0$	$^1A \cdot D_0$					Q	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.754	0.754	0.754	0.754	0.870	1.368	1.725	1.734
Состояние Q'	$^3B_{1u} \cdot D_0$	$^3B_1 \cdot D_0$					$^3A_2 \cdot D_0$	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	3.760	3.760	3.759	3.759	3.759	3.758	3.758	3.758
<i>s-транс</i> - $C_4H_6-CCl_3$								
Состояние $D(Q)$	$^1A_g \cdot D_0$	$^1A \cdot D_0$					Q	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0.754	0.754	0.754	0.755	0.981	1.455	1.748	1.760
Состояние Q'	$^3B_u \cdot D_0$	$^3A \cdot D_0$					$^3A'' \cdot D_0$	
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	3.760	3.762	3.770	3.776	3.779	3.782	3.783	3.783

(значения $R_C^{1C^3}$ в комплексе столкновений с наибольшей величиной энергии диссоциации D_e) до 1.5 \AA

Для построения сечения ППЭ основного дублетного состояния $^1A_g \cdot D_0$ комплекса плоского этилена (*s-транс*-бутадиена-1,3) и трихлорметильного радикала была определена внутренняя координата IRC. Начальное направление IRC соответствовало геометрии переходного состояния *TS* и задавалось нормальной модой с мнимой частотой. Для состояний D и Q комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6-CCl_3$ с фиксированными значениями $\phi > 0$ было осуществлено сканирование ППЭ вдоль координаты

реакции $R_C^{1C^3}$. Начальное направление сканирования задавалось геометрией комплекса межмолекулярных столкновений.

Для определения минимального угла ϕ торсионного вращения метиленовых групп в этилене и *s-транс*-бутадиене-1,3, необходимого для распаривания электронов π -связи, была определена величина энергетического барьера ΔE_{tot} в сечении ППЭ комплексов для каждого значения ϕ (табл. 2).

Величина энергетического барьера ΔE_{tot} основного дублетного состояния комплекса плоского этилена (*s-транс*-бутадиена-1,3) с трихлорметильным радикалом определялась по уравнению:

Таблица 2. Величина потенциального барьера ΔE_{tot} (кДж/моль) в сечении ППЭ

$\varphi, ^\circ$	0	20	31	42	>42
Состояние	$^1A_g \cdot D_0$	$^1A \cdot D_0$			
$C_2H_4-CCl_3$					
ΔE_{tot}	33.36	28.39	18.38	7.6	—*
<i>s-транс</i> - $C_4H_6-CCl_3$					
ΔE_{tot}	17.48	13.94	7.7	—	—

* Значение ΔE_{tot} не превышает абсолютную ошибку 7.02 кДж/моль.

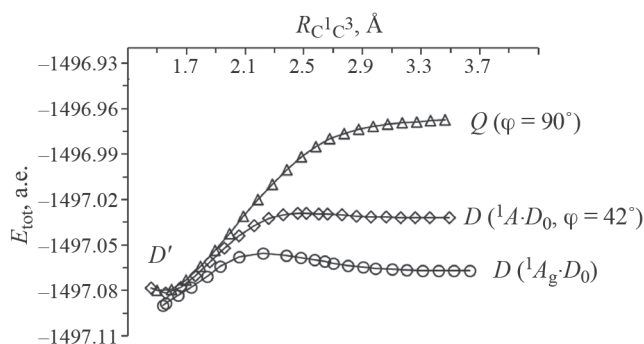


Рис. 4. Сечения ППЭ комплекса $C_2H_4-CCl_3$ для дублетных $^1A_g \cdot D_0$, $^1A \cdot D_0$ ($\varphi=42^\circ$) и квартетного Q ($\varphi=90^\circ$) состояний при изменении координаты реакции $R_C^1C^3$.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E + \Delta ZPE, \quad (3)$$

где ΔE – разность между полными энергиями E_{tot} переходного состояния TS и исходными реагентами: плоским этиленом (*s-транс*-бутадиеном-1,3) и трихлорметильным радикалом, ΔZPE – соответствующая разность в значениях энергии нулевых колебаний. Переходное состояние определялось наличием одной мнимой частоты при вычислении матрицы Гессе.

Для основных дублетного и квартетного (Q) состояний комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6-CCl_3$ при фиксированных значениях $\varphi > 0$ величина ΔE_{tot} определялась по уравнению:

$$\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(TS) - E_{\text{tot}}(\text{комплекс}), \quad (4)$$

где величина $E_{\text{tot}}(TS)$ определялась как точка в сечении ППЭ.

Из табл. 2 видно, что величина потенциального барьера ΔE_{tot} имеет максимальное значение для основных дублетных состояний $^1A_g \cdot D_0$ комплексов $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6(C_{2h})-CCl_3$ и уменьшается при торсионном вращении

метиленовой группы. Значение $\Delta E_{\text{tot}} = 33.36$ кДж/моль (7.98 ккал/моль) для комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ (состояние $^1A_g \cdot D_0$) превышает среднее значение энергии активации 6.3 ккал/моль, определенной в результате кинетических исследований в [24], на 7.02 кДж/моль (1.68 ккал/моль). Как показано в табл. 2, минимальный барьер, для которого величина ΔE_{tot} превышает абсолютную ошибку 1.68 ккал/моль, характерен для дублетных состояний $^1A \cdot D_0$ комплексов $C_2H_4(D_2)-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6(C_1)-CCl_3$ при $\varphi=42^\circ$ и 31° соответственно.

Сечения ППЭ для состояний $D(^1A_g \cdot D_0)$ и $^1A \cdot D_0$ ($\varphi=42^\circ$) и Q ($\varphi=90^\circ$) комплекса $C_2H_4-CCl_3$ при изменении координаты реакции $R_C^1C^3$ представлены на рис. 4. Определение IRC показало, что конечный продукт имеет симметрию C_s с анти-конформацией трихлорметильного фрагмента по отношению к C^1H_2 -группе и соответствует трихлорпропильному радикалу (1) в основном дублетном состоянии D' (см выше) с локализацией неспаренного электрона на атоме C^2 этиленового фрагмента ($\rho(C^2) \approx 1$ а.е.). Исходный реагент представляет собой комплекс межмолекулярных столкновений $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ в основном дублетном состоянии $^1A_g \cdot D_0$.

Сканированные сечения ППЭ дублетного $^1A \cdot D_0$ ($\varphi=42^\circ$) и квартетного Q ($\varphi=90^\circ$) состояний комплекса $C_2H_4-CCl_3$ при значении $R_C^1C^3 \approx 1.55$ А также имеют экстремум, характерный для дублетного состояния D' (рис. 4).

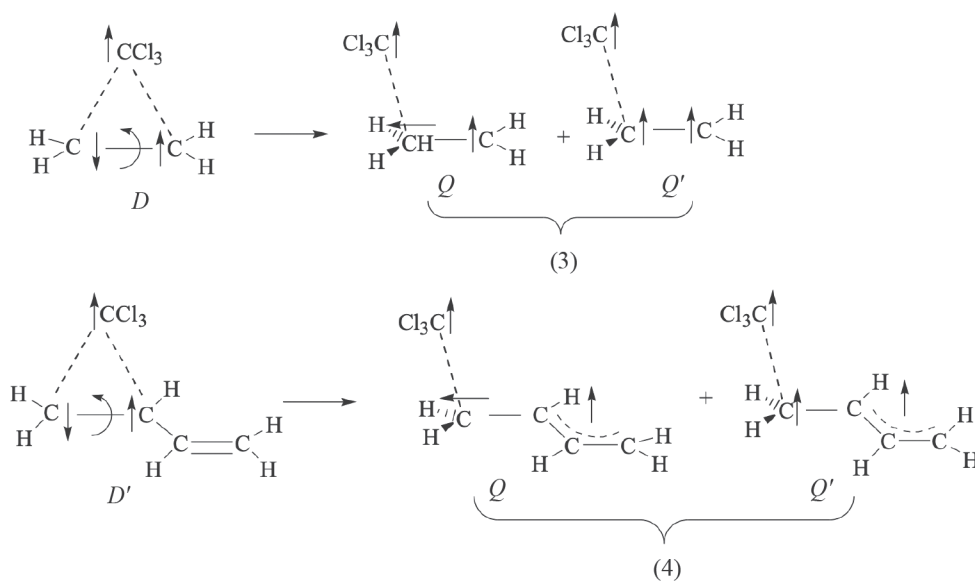
Рассмотрим изменение величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$ для дублетных $D(^1A_g \cdot D_0)$ и $^1A \cdot D_0$ и квартетного Q ($\varphi=90^\circ$) состояний в комплексах $C_2H_4-CCl_3$ и *s-транс*- $C_4H_6-CCl_3$ при уменьшении координаты реакции $R_C^1C^3$. Расчеты показывают, что в состоянии $^1A_g \cdot D_0$ комплекса $C_2H_4(D_{2h})-CCl_3$ величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$, равная 0.754 при $R_C^1C^3=3.6$ А, увеличивается до 0.777 в переходном состоянии при $R_C^1C^3=2.22$ А, а затем уменьшается до 0.754 в трихлорпропильном радикале. При торсионном вращении на угол $\varphi=90^\circ$ (состояние Q) величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ комплекса уменьшается при уменьшении координаты

реакции $R_C^1C^3$, например, 1.708, 1.008 и 0.753 при $R_C^1C^3 = 3.49, 2.6$ и 1.55 \AA соответственно. При значении угла $\varphi = 42^\circ$ в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ (состояние $^1A \cdot D_0$) величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ имеет незначительный максимум 0.810 при $R_C^1C^3 = 2.35 \text{ \AA}$, а при $R_C^1C^3 = 3.49 \text{ \AA}$ и $1.55 \text{ \AA} \approx 0.754$.

Соответствующие качественные изменения величины $\langle \hat{S}^2 \rangle$ наблюдаются и для состояний $^1A_g \cdot D_0$ и Q ($\varphi = 90^\circ$) комплекса $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ при уменьшении координаты реакции $R_C^1C^3$ до 1.5 \AA . Для состояния $^1A \cdot D_0$ ($\varphi = 31^\circ$) в комплексе $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ имеет максимальное значение 0.810 при $R_C^1C^3 = 2.3 \text{ \AA}$, а при $R_C^1C^3 = 3.59$

и 1.5 \AA величина $\langle \hat{S}^2 \rangle$ составила 0.755 и 0.780 соответственно.

Можно предположить, что в дублетных состояниях $^1A \cdot D_0$ торсионное вращение метиленовой группы в комплексах $C_2H_4-CCl_3$ и $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ обеспечивает распаривание электронов π -связи этилена и $s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3. В результате происходит трансформация дублетных состояний D ($^1A \cdot D_0$) комплексов $C_2H_4-CCl_3$ и $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ в кватертные состояния Q и Q' , которые можно представить схемой приняв, что знак полного спина системы совпадает со знаком его проекции:



На рис. 5 представлены геометрические параметры и распределение спиновой плотности на атомах комплексов $C_2H_4-CCl_3$ **3** и $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ **4** в кватертных электронных состояниях $Q' - ^3B_1 \cdot D_0$ ($\varphi = 42^\circ$) и $^3A \cdot D_0$ ($\varphi = 31^\circ$) при значении $R_C^1C^3 = 2.35 \text{ \AA}$ и 2.3 \AA соответственно. Для предотвращения распада “кватертных триад” при проведении расчетов комплексов **3** и **4** использовалась constrained оптимизация длин связей $d(C-Cl)$, значения которых соответствуют длине связи $d(C-Cl)$ в трихлорпропильном радикале.

Как видно из рис. 5, три неспаренных электрона в комплексах **3** и **4** локализуются следующим образом: один электрон на атомах трихлорметиленового радикала, один электрон на атоме C^1 этилена ($s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3), один электрон на атоме C^2 этилена (аллильном (A) плоском структурном фрагменте $s\text{-транс-}$ бутадиена-1,3).

Для исследования эволюции кватертного состояния Q' ($^3B_1 \cdot D_0$) комплекса **3** рассмотрим изменение спиновой плотности P на структурных фрагментах C^1H_2 , C^2H_2 , CCl_3 при изменении координаты реакции $R_C^1C^3 = 3.48-1.5 \text{ \AA}$ (рис. 6). Величины P

комплекса определялись суммированием величин спиновой плотности p_i каждого i -го атома структурного фрагмента.

Согласно представленным на рис. 6 результатам, при изменении $R_C^1C^3$ в интервале $3.48-2.35 \text{ \AA}$ распределение спиновой плотности трех неспаренных электронов комплекса $C_2H_4-CCl_3$ **3** соответствует рис. 5. Однако при $R_C^1C^3 < 2.35 \text{ \AA}$ отмечаются изменения в распределении спиновой плотности на структурных фрагментах (указано пунктиром на рис. 6). Существенные изменения происходят при $R_C^1C^3 < 1.86 \text{ \AA}$: величина $P(C^2H_2)$ остается равной 1 а.е., величина $P(CCl_3)$ увеличивается до 2 а.е.

Проведенные исследования показали, что соответствующее изменение спиновой плотности на структурных фрагментах наблюдается для кватертного состояний $Q' - ^3A \cdot D_0$ комплекса $s\text{-транс-}C_4H_6-CCl_3$ **4** при уменьшении координаты реакции $R_C^1C^3 < 2.3 \text{ \AA}$. Характерные изменения спиновой плотности происходят при изменении величины $R_C^1C^3 < 1.99 \text{ \AA}$: значение $P(A) \approx 1$ а.е., величина $P(C^1H_2)$ уменьшается до ≈ 0.01 а.е., величина $P(CCl_3)$ увеличивается до ≈ 2 а.е.

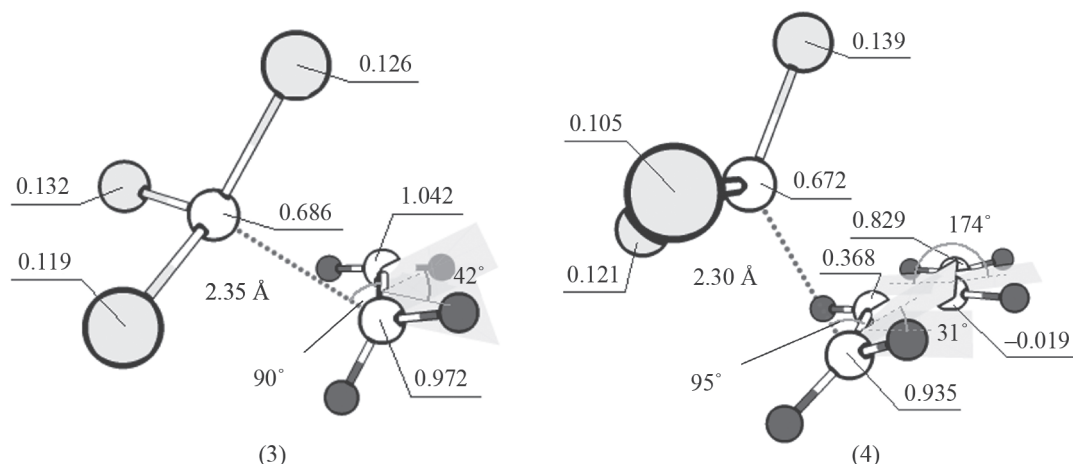


Рис. 5. Геометрические параметры и распределение спиновой плотности на атомах (а.е.) комплексов $C_2H_4-CCl_3$ **3** и $s\text{-trans-C}_4H_6(C_1)\text{-CCl}_3$ **4** в электронных состояниях ${}^3B_1\cdot D_0$ и ${}^3A\cdot D_0$ соответственно. Атомы обозначены кружками, затемненные кружки – атомы хлора, темные – атомы водорода.

Подобную трансформацию квартетных электронных состояний ${}^3B_1\cdot D_0$ комплекса $C_2H_4-CCl_3$ и ${}^3A\cdot D_0$ комплекса $s\text{-trans-C}_4H_6-CCl_3$ можно рассматривать как перенос электрона с этиленового и бутadiенового фрагментов на трихлорметильный радикал, который можно интерпретировать как “постороннюю” химическую реакцию [13]. В результате переноса электрона происходит спиновая релаксация и изменение мультиплетности реакционной системы, в результате которой один неспаренный электрон локализуется на фрагменте C^2H_2 молекулы этилена и аллильном А-фрагменте $s\text{-trans}$ -бутadiена-1,3, а пара электронов с противоположными спинами – на трихлорметильной группе.

Подобная перестройка электронной структуры обеспечивает новое распределение эффективных зарядов на взаимодействующих атомах C^1 и C^3 в комплексах **3** и **4**, что способствует образованию конечных продуктов. Как видно из рис. 7а, в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ **3** структурный фрагмент C^1H_2 имеет положительный суммарный эффективный заряд Δ , а трихлорметильный радикал – отрицательный на всем интервале изменения координаты реакции $R_{C^1C^3}$. Одноэлектронный перенос и последующее изменение мультиплетности в результате спиновой релаксации увеличивает кулоновское взаимодействие между атомами C^1 и C^3 в трихлорпропильном радикале.

Величины Δ фрагментов комплексов определялись суммированием величин эффективных зарядов δ_i каждого i -го атома структурного фрагмента. Координата $R_{C^1C^3}$ изменялась в интервале $1.86 \text{ \AA} < R_{C^1C^3} < 3.49 \text{ \AA}$ для квартетного состояния ${}^3B_1\cdot D_0$ комплекса $C_2H_4-CCl_3$ **3** и интервале

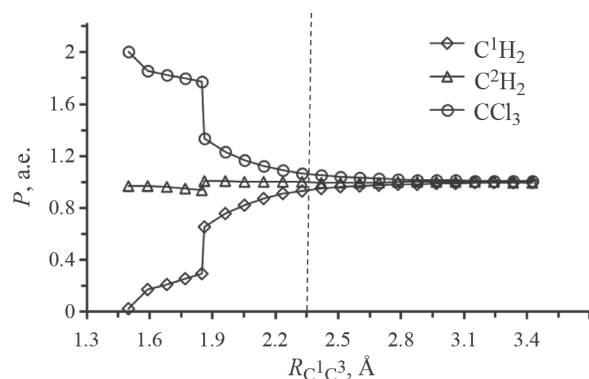
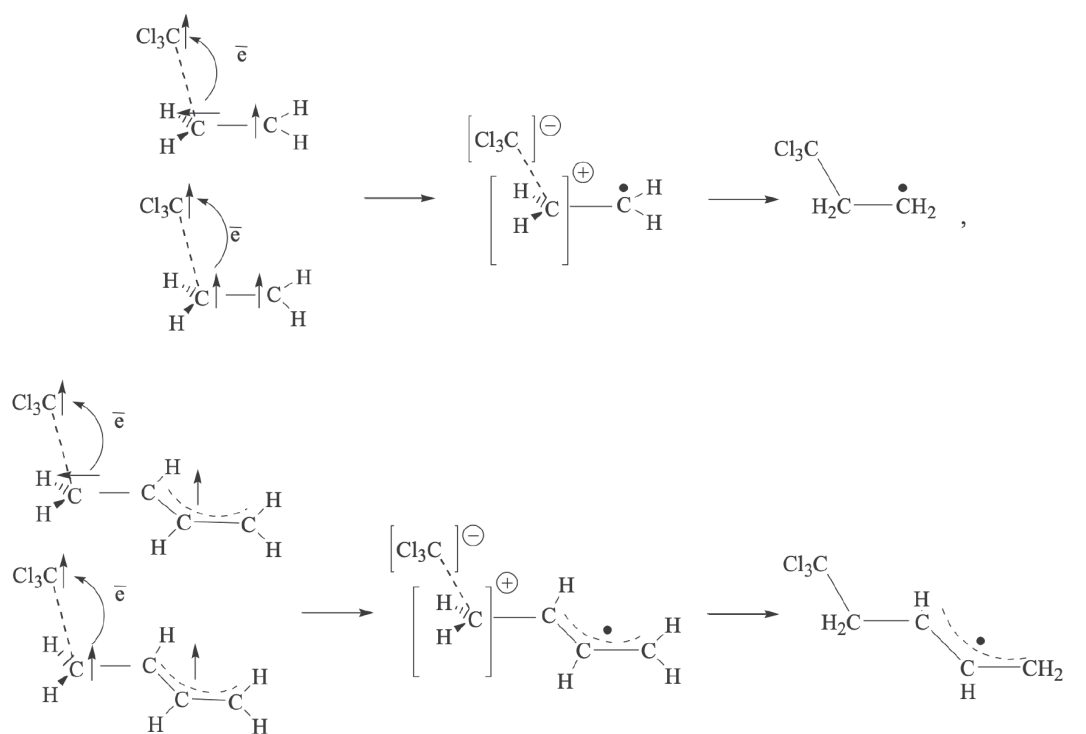


Рис. 6. Зависимости спиновой плотности P на структурных фрагментах комплекса $C_2H_4-CCl_3$ **3** в электронном состоянии ${}^3B_1\cdot D_0$ от изменения координаты реакции $R_{C^1C^3}$.

$1.5 \text{ \AA} < R_{C^1C^3} < 1.86 \text{ \AA}$ для дублетного состояния D' трихлорпропильного радикала.

Увеличение кулоновского взаимодействия в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ **3** можно проиллюстрировать зависимостью E_{tot} при изменении координаты реакции $R_{C^1C^3}$ (рис. 7б). Одноэлектронный перенос в комплексе $C_2H_4-CCl_3$ **3**, вызывающий увеличение кулоновского взаимодействия реагирующих атомов, обеспечивает выигрыш в энергии при образовании конечных продуктов.

Таким образом, трансформация квартетных состояний Q и Q' комплексов $C_2H_4(D_2)\text{-CCl}_3$ **3** и $s\text{-trans-C}_4H_6(C_1)\text{-CCl}_3$ **4** в результате одноэлектронного переноса с последующим образованием конечных продуктов может быть представлена схемами:



ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что предложенная гипотеза об изменении спинового состояния двухцентровой двухэлектронной связи реагирующей молекулы под возмущающим воздействием органического радикала открывает новые возможности уточнения механизма радикального присоединения к олефинам и диенам. Образующаяся трирадикальная реакционная система (π -комплекс) в квартетном спиновом состоянии претерпевает изменение из-за одноэлектронного переноса между ее компонентами. Дублетное

электронное состояние реакционной системы, как результат эволюции квартетного состояния, представляет собой σ -комплекс, в котором изменяются не только мультиплетность реакционной системы, но и величины распределения эффективных зарядов на ее атомах. Образующееся распределение эффективных зарядов на атомах после одноэлектронного переноса обеспечивает большее кулоновское взаимодействие между реагирующими атомами. Таким образом, образование конечных продуктов осуществляется в рамках фундаментального физического взаимодействия — кулоновского взаимодействия атомов реагирующих молекул.

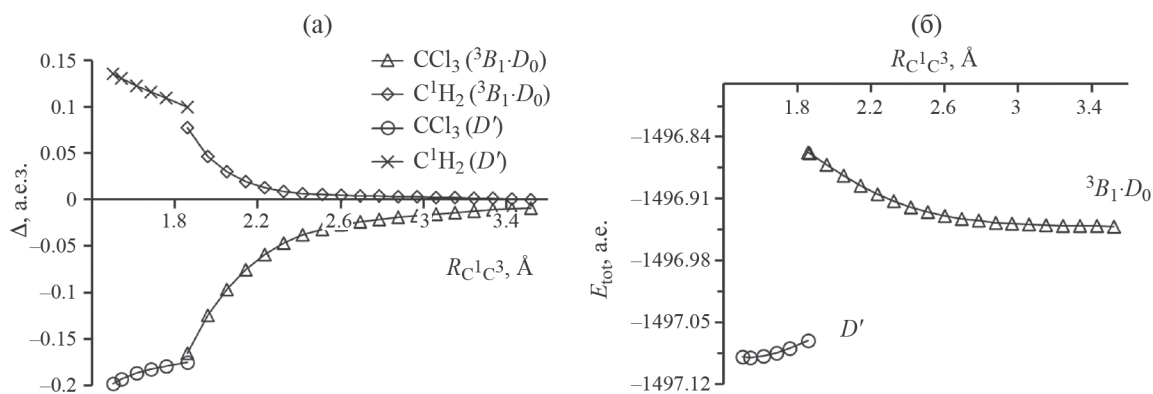


Рис. 7. Изменение суммарного эффективного заряда Δ на структурных фрагментах (а) и полной энергии E_{tot} (б) в зависимости от координаты реакции $R_{\text{C}1\text{C}3}$ для состояния ${}^3B_1\text{-}D_0$ (4A в симметрии C_1) комплекса $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CCl}_3$ **3** и дублетного состояния D' (${}^2A'$ в симметрии C_s) трихлорпропильного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim J., Sun X., van der Worp B.A. et al.* // Nature Catalysis. 2023. P. 153.
doi 10.1038/s41929-023-00914-7
2. *Park S., Jeong J., Fujita K., et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V.142. P. 12708.
doi10.1021/jacs.0c04598
3. *Афанасьев И.Б., Самохвалов Г.И.* // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 4. С. 687. [*Afanas'ev I.B., Samokhvalov G.I.* // Russ. Chem. Rev.1969. V.38. № 4. P. 318.]
4. *Энглин Б.А., Фрейдлина Р.Х.* // Докл.АНСССР. 1964. Т. 158. № 4. С. 922.
5. *Нонхибел Д., Уолтон Дж.* Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. 606 с.
6. *Stefani A.P., Chuang L.-Y.Y., Todd H.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V.92. № 14. P. 4168.
doi10.1021/ja00717a004
7. *Svetanović R.J.* // J. Chem. Phys.1959. V.30. № 1. P. 19. doi 10.1063/1.1729874
8. *Танасейчук Б.С., Томилин О.Б., Пряничникова М.К.* // ЖОрХ. 2017. V.53. № 672. [*Tanaseichuk B.S., Tomilin O.B., Pryanichnikova M.K.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. V.53. P. 679]
doi 10.1134/S1070428017050062
9. *Танасейчук Б.С., Томилин О.Б., Пряничникова М.К.* // Там же. 2017. V.53. P. 751. [*Tanaseichuk B.S., Tomilin O.B., Pryanichnikova M.K.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. V.53. P. 764.]
doi 10.1134/S1070428017050189
10. *Lifshitz A., Baue rS.H., Resler E.L.* // J. Chem. Phys. 1963. V.38. P. 2056.
doi 10.1063/1.1733933
11. *Douglas J.E., Rabinovitch B.S., Looney F.S.* // Ibid. 1955. V.23. № 2. P. 315.
doi 10.1063/1.1741959
12. *Rabinovitch B.S., Looney F.S.* // Ibid.1955. V.23. № 12. P. 2439.
doi 10.1063/1.1741898
13. *Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 11. С. 1123. [*Buchachenko A.L., Berdinsky V.L.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V.73. № 11. P. 1033.]
doi10.1070/RC2004v073n11ABEH000888
14. *Merer A.J., Mulliken R.S.* // Chem. Rev. 1969. V.69. № 5. P. 639
doi 10.1021/cr60261a003
15. *Feller D., Peterson K.A., Davidson E.R.* // J. Chem. Phys. 2014. V.141. P. 104302
doi10.1063/1.4894482
16. *Müller T., Dallos M., Lischka H.* // Ibid. 1999. V.110, P. 7176
doi 10.1063/1.478621
17. *Angeli C.* // J. Comput. Chem. 2009. V.30. № 8. P. 1319.
doi10.1002/jcc.21155
18. *Magee J.L., Shand W., Eyring H.* // J. Am. Chem. Soc. 1941. V.63. P. 677.
doi 10.1021/ja01848a012
19. *Korff M., Paulisch T.O., Glorius F. et al.* // Molecules. 2022. V.27. P. 5342.
doi 10.3390/molecules27165342
20. *Salem L., Rowland C.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1972. V.11. № 2. P. 92.
doi10.1002/anie.197200921
21. *Manna S., Chaudhuri R.K., Chattopadhyay S.* // J. Chem. Phys. 2020. V.152. P. 244105.
doi10.1063/5.0007198
22. *Bonacic-Koutecky V., Persico M., Dohnert D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V.104. P. 6900.
doi10.1021/ja00389a003
23. *Фрейдлина Р.Х., Белявский А.Б.* // Изв. АНСССР, ОХН. 1961. С. 177.
24. *Sidebottom H.W., Tedder J.M.* // Int. J. Chem. Kin. 1972. V.4. P. 249.
doi10.1002/kin.550040212
25. *Neese F.* // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V.2. P. 73.
doi 10.1002/wcms.81
26. *Liakos D.G., Guo Y., Neese F.* // J. Phys. Chem. A. 2020. V.124. № 1. P. 90.
doi 10.1021/acs.jpca.9b05734
27. *Altun A., Saitow M., Neese F. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2019. V.15. № 3. P. 1616
doi 10.1021/acs.jctc.8b01145
28. *Gallagher N.M., Bauer J.J., Pink M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V.138. P. 9377.
doi10.1021/jacs.6b05080
29. *Плехович С.Д., Зеленцов С.В., Минасян Ю.В. и др.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 1. С. 38. [*Plekovich S.D., Zelentsov S.V., Minasyan Yu.V. et al.* // High Energy Chem. 2022. V.56. № 1. P. 32]
doi 10.1134/S001814392201009X
30. *Kuzmin A.V. Shainyan B.A.* // J. Phys. Org. Chem. 2014. V.27. № 10. P. 794.
doi10.1002/poc.3338
31. *Craig N.C., Groner P., McKean D.C.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V.110. № 23. P. 7461.
doi 10.1021/jp060695b
32. *Wallace R.* // Chem Phys Letters. 1989. V.159. № 1. P. 35.
doi 10.1016/S0009-2614(89)87449-4
33. *Hudgens J.W., Johnson R.D., Tsai B.P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V.112. P. 5763.
doi10.1021/ja00171a015
34. *Minaev B.F., Kukueva V.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 11. P. 1479.
doi 10.1039/FT9949001479
35. *Jurecka P., Sponer J., Cerný J., Hobza P.* // Phys Chem Chem Phys. 2006. V.8. № 17. P. 1985.
doi: 10.1039/b600027d

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК:547.458:[544.777+544.77.051.5]

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
НАНОЧАСТИЦ L- И D-АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА

© 2024 г. К. М. Шипенко^а, Т. Н. Луговицкая^{б, *}, А. Б. Шиповская^а

^аСГУ им. Н. Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Россия

^бУРФУ им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия

*e-mail: tlugovitskaja@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Обсуждаются процессы структурообразования, протекающие в системе хитозан + L-(D-)аспарагиновая кислота + вода при самопроизвольном формировании полимерных наночастиц. Установлено, что молярная электрическая проводимость растворов L-(D-)аспарагината хитозана в координатах Кольрауша уменьшается с повышением концентрации полимера вследствие снижения подвижности ионов кислотного остатка под действием электростатического потенциала макроиона. Концентрационная зависимость удельной электропроводности и гидродинамические параметры указывают на частичную компенсацию зарядов макроцепей посредством формирования ионных пар $[\sim\text{-NH}_3^+]$ – анион. Обнаруженные закономерности являются сложной функцией ассоциации противоположно заряженных макроионов с поликатионом, приводящей к фазовой сегрегации полимерного вещества на уровне наночастиц. Эффекты противоположной конденсации и диаметр формирующихся наночастиц в значимой степени определяются мольным соотношением [кислота]: $[\sim\text{-NH}_2]$ и энантиомерной формой кислотного остатка.

Ключевые слова: хитозан, аспарагиновая кислота, энантиомеры, комплексообразование, электропроводность, вискозиметрия, противоположная конденсация

DOI: 10.31857/S0044453724080187, EDN: RHYLHZ

Явление противоположной конденсации в синтетических полиэлектролитах, движущими силами которого является ассоциация противоположно заряженных фрагментов макромолекулярной цепи, глубоко изучено теоретически и подтверждено экспериментально [1,2]. Практическое применение таких самоорганизующихся полиэлектролитных систем привело к разработке широкого круга полимерных материалов: от хемомеханических pH-чувствительных систем и суперадсорбентов до новых средств доставки лекарств, ароматизированных тканей [3–6] и др.

По всей вероятности, в полиэлектролитных системах природного происхождения, в частности, в растворах хитозана (CS), также имеет место явление противоположной конденсации. В водно-кислотной среде вследствие протонирования NH_2 -групп формируется солевая форма полимера – положительно заряженный полиэлектролит $(\sim\text{-NH}_3^+)$ с ионной проводимостью. Основной вклад в перенос электричества в таких растворах вносят свободные противоположно заряженные ионы, а также избыточные ионы гидроксония [7, 8]. Однако

в литературе имеются лишь единичные публикации, в которых упомянуты ассоциативные взаимодействия в системе CS-кислота [7, 9, 10]. Например, методами фурье-спектроскопии комбинационного рассеяния света и квантовохимического моделирования установлено, что взаимодействие между макромолекулой протонированного CS $(\sim\text{-NH}_3^+)$ и ацетат-ионом в разбавленных растворах уксусной кислоты сопровождается комплексообразованием (солеобразованием) полимера с ацетат-ионом с образованием ионных пар типа $[\sim\text{-NH}_3^+\cdot\text{CH}_3\text{COO}^-]$ [11]. Авторы [7] сообщили о стабилизации солевой формы CS с уксусной, муравьиной и пропионовой кислотами посредством сложных ион-ионно-водородных контактов. В работах [9, 10] предположили, что в солевых комплексах CS с указанными выше кислотами, а также масляной и угольной кислотой реализуются не только меж- и внутримолекулярные водородные связи, и классические кулоновские взаимодействия, но и специфические кулоновские координации в виде ионных ассоциаций, а также гидрофобные ион-дипольные контакты. Варьирование константы диссоциации CS в водных растворах

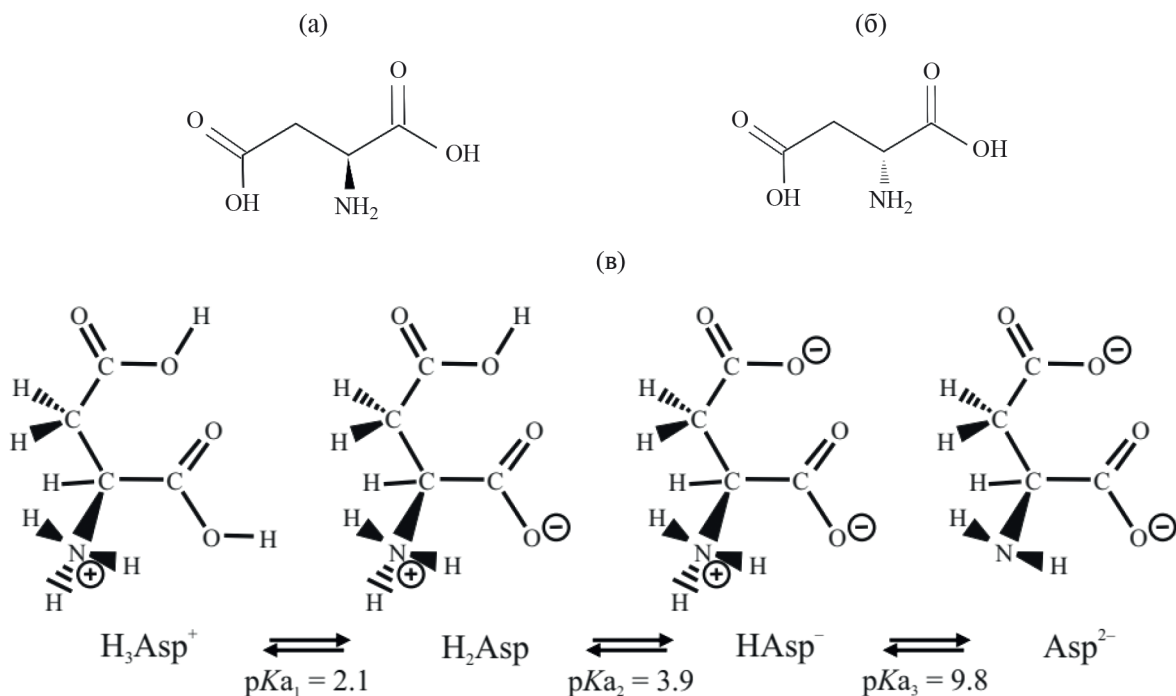


Рис. 1. Структурные формулы энантимеров L-AspA (а), D-AspA (б) и структуры ионов AspA при разном значении pH (в).

уксусной кислоты в зависимости от конформации макромолекул (спираль, клубок), обнаруженное в [12], также может служить подтверждением противоионного связывания поликатион–противоионы.

Нам представляется, что такие ассоциативные процессы, особенно на начальном этапе конденсации противоионов, могут способствовать формированию специфических наноразмерных полимерных структур, перспективных для создания систем пролонгированной доставки лекарств, трансфекции ДНК и невирусных генных векторов, тераностики, высокочувствительных биосенсоров и др. Например, в системе CS + L-аспарагиновая кислота (AspA) + H₂O могут протекать процессы противоионной конденсации, сопровождающиеся фазовой сегрегацией полимерного вещества на уровне нано- и микрочастиц [13]. Данные ассоциативные процессы наиболее интенсивны в первые 24 ч с момента приготовления раствора и усиливаются с повышением концентрации CS [14]. При этом вследствие биологической активности L-AspA ее водные растворы рассматриваются в качестве биосовместимой среды для растворения CS [15, 16].

Между тем, AspA имеет два энантиомера, отличающихся пространственной конфигурацией NH₂-групп (рис. 1а, б) и биологической функциональностью [17, 18]. L-AspA и D-AspA имеют

невысокую растворимость в воде [19] и в зависимости от pH существуют в различных пропорциях ионов водорода, катионов, диполярных ионов, анионов и дианионов (рис. 1в) [20, 21].

Наноразмерная солевая форма CS с L- и D-AspA нетоксична, гемо- и биосовместима, проявляет высокую ростостимулирующую активность в отношении тест-растений с наилучшим эффектом для солевого комплекса с D-антиподом AspA [22]. Вероятно, что подобное проявление биологической активности обусловлено не только стереоспецифическим пространственным упорядочением CS·L-AspA и CS·D-AspA, но особенностями противоионной конденсации энантиомерных солевых систем. Для подтверждения этого предположения нами выполнен комплекс физико-химических исследований системы CS + L-(D-)AspA + H₂O с применением кондуктометрического, вискозиметрического и потенциометрического методов анализа. Особое внимание уделено влиянию концентрации L-(D-)AspA на ассоциативные процессы.

Цель работы – оценка процессов структурообразования, протекающих в системе CS + L-(D-)AspA + H₂O при самопроизвольном формировании полимерных наночастиц, и влияния энантиомерной формы кислоты на физико-химические свойства растворов и размерно-морфологические характеристики наночастиц солевых комплексов CS·L-(D-)AspA.

Таблица 1. Удельная электропроводность и pH водных растворов L- и D-AspA, степень диссоциации и кажущаяся константа диссоциации L- и D-AspA в водной среде

$C_{\text{AspA}}, \text{ г/дл}$	$\kappa_{\text{уд}} \times 10^5, \text{ См/м}$		pH		$\alpha', \text{ отн. ед.}$		pKa ₂	
	L-AspA*	D-AspA	L-AspA*	D-AspA	L-AspA**	D-AspA	L-AspA**	D-AspA
0.05	42.1	51.8	3.4	3.4	0.50	0.56		
0.1	43.8	62.6	3.3	3.3	0.48	0.51		
0.2	64.5	78.3	3.1	3.2	0.27	0.33	5.49	5.47
0.4	72.6	89.1	3.0	3.0	0.17	0.24		
0.8	92.1	96.0	3.0	2.9	0.08	0.10		

* Данные работы [23]

** Данные работы [13]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и объекты исследования. Использовали CS со средневязкостной молекулярной массой $\bar{M}_n = 200$ кДа и степенью деацетилирования 82 мол. % (ЗАО “Биопрогресс”, РФ); порошки (“х.ч.”) L-AspA (ЗАО “Биоамид”, РФ) и D-AspA (ЗАО “Вектон”, РФ); NaOH (ЗАО “База № 1 Химреактивов”, РФ); KCl (АО “Химреактив”, РФ); бидистиллированную воду.

Объектами исследования выбраны водные растворы CS в L-(D-)AspA с разным мольным соотношением полимер/кислота ($[\text{AspA}]/[-\text{NH}_2]$, моль/осново-моль): свежеприготовленные и хранившиеся в условиях комнатной атмосферы в течение $t' = 7-10$ сут, и выделенные из данных растворов воздушно-сухие образцы полимерных наночастиц.

Водные растворы L-(D-)AspA концентрации $C_{\text{AspA}} = 0.05-0.8$ г/дл готовили по методике из работы [23]. Физико-химические свойства растворов представлены в табл. 1.

Растворы солей CS·L-(D-)AspA в дистиллированной воде концентрации $C_{\text{CS}} = 0.2-1.2$ г/дл получали на колбонагревателе Labdevices HMS-100D (Китай) при $50.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 400 об./мин. В колбу на 100 мл наливали 50 мл H_2O , подогревали до указанной температуры, засыпали навеску CS и перемешивали 20 мин для набухания частиц полимера. Далее в колбу вносили навеску AspA, добавляли 50 мл H_2O , перемешивали в течение 2–3 ч до растворения CS, охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через воронку Шотта-160.

Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах “Ohaus Discovery” SC2020 (США), точность взвешивания ± 0.0001 г. Водородный показатель (pH) измеряли на pH-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 pH-meter (MTD, Сингапур), точность определения ± 0.01 pH, повторность пятикратная.

Методы исследования. Электропроводность определяли измерением сопротивления (R) системы на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 при 25°C с точностью $\pm 0.5\%$. Использовали термостатированную ячейку объемом 25 мл. Удельную электропроводность ($\kappa_{\text{уд}}, \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) рассчитывали по данным трех параллельных измерений с учетом удельной электропроводности воды ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$):

$$\kappa_{\text{уд}} = K / R - \kappa_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $K = 0.1213 \text{ м}^{-1}$ – постоянная ячейки, определенная по 0.01 Н раствору KCl.

Молярную электропроводность ($\lambda, \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ см}^2$) рассчитывали по соотношению:

$$\lambda = \kappa_{\text{уд}} \times 10^3 / C_{\text{CS}},$$

где C_{CS} – молярная концентрация полимера в растворе, осново-моль/дм³.

Степень протонирования (α , мол. %) CS в водном растворе L-(D-)AspA определяли методом потенциометрии на автоматическом титраторе Mettler Toledo G20 (США) с использованием стеклянного электрода и стандарт-титра 0.06 М NaOH при 25°C по методике [24], точность определения 0.1 мол. %, повторность трехкратная. Степень диссоциации (α' , отн. ед.) и кажущаяся константа диссоциации (pKa₂) L-(D-)AspA в водном растворе определены методом кондуктометрии в условиях равновесия $\text{H}_2\text{Asp} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HAsp}^-$ с учетом основности кислоты согласно [21]. Значения α рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{[-\text{NH}_3^+]}{[-\text{NH}_3^+] + [-\text{NH}_2]} \cdot \alpha' \cdot 100 = \\ &= \frac{\alpha' \cdot 100}{1 + \left(\frac{[\text{H}^+][-\text{NH}_2]}{[-\text{NH}_3^+]} \right) / [\text{H}^+]} = \frac{\alpha' \cdot 100}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}_2}}. \end{aligned}$$

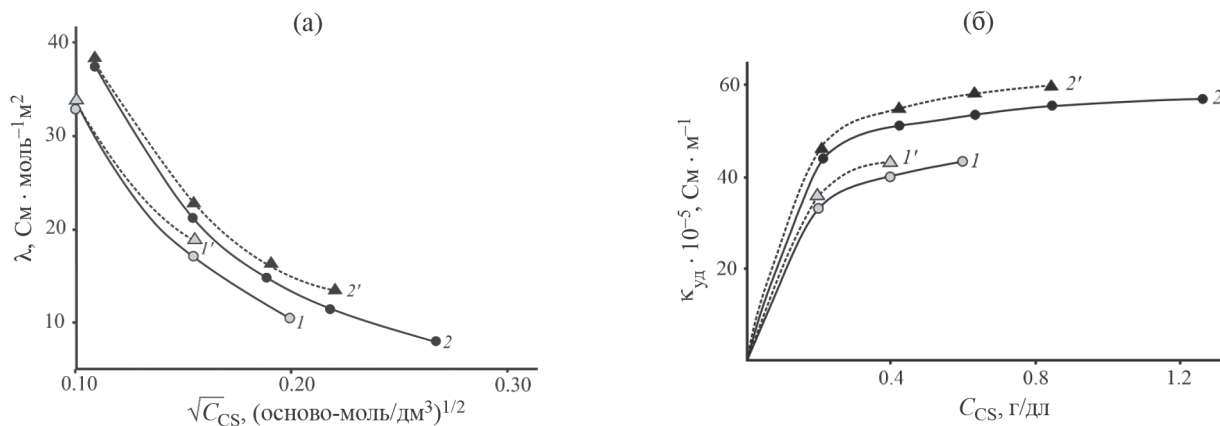


Рис. 2. Концентрационные зависимости эквивалентной (а) и удельной электропроводности (б) свежеприготовленных водных растворов CS в L-AspA (1, 2) и D-AspA (1', 2') с $C_{\text{AspA}} = 0.4$ (1, 1') и 0.8 г/дл (2, 2').

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде (РФ) с диаметром капилляра 0.56 мм при 25°C. Разведение исходного раствора полимера CS·L-(D-)AspA заданной концентрации проводили водным раствором L-(D-)AspA соответствующей C_{AspA} . Число вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C_{\text{CS}}$, дл/г) рассчитывали по соотношению:

$$\eta_{\text{уд}}/C_{\text{CS}} = (t - t_0)/(t_0 \cdot C_{\text{CS}}),$$

где t и t_0 – время истечения раствора полимера и кислоты, с; точность измерения t и t_0 составила ± 0.1 с, повторность трехкратная. Предельное число вязкости ($[\eta]$, дл/г) определяли по начальному прямолинейному участку зависимости $\ln \eta_{\text{уд}} = f(C_{\text{CS}})$ согласно работе [25]. Эффективный радиус ($R_{\text{эф}}$, нм) макромолекулярного клубка при бесконечном разбавлении рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{эф}} = \sqrt[3]{\frac{3[\eta]M}{10\pi N_a}},$$

N_a – постоянная Авогадро, моль^{-1} ; $[\eta]$ выражена в мл/г.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получали на микроскопе MIRA\LMU (Tescan, Чехия) при напряжении 30 кВ и проводящем токе 400 пА с внутрилинзовым SE-детектором In-Beam SE тёмного/яркого поля и энергодисперсионным детектором (EDX). Пробоподготовка образцов: каплю раствора с добавкой ~0.3 мас. % стабилизатора (полиолат кремния) наносили на алюминиевую подложку с поливинилформальевым покрытием и сушили 5 мин в вакууме на установке K450X Carbon Coater.

Изображения атомно-силовой микроскопии (АСМ) получали на микроскопе Интегра Спектра (ООО “НТМДТ-СИ”, РФ) в контактном режиме

с использованием NSG11 зонда с резонансной частотой 320 кГц, упругой постоянной 40 Н/мкм и кривизной острия 10 нм. АСМ-изображения обрабатывали в программе Gwyddion 2.48. Пробоподготовка образцов: каплю раствора наносили на поверхность свежего скола слюды и сушили 15 мин при 40°C в сушильном шкафу ULAB UT-4603 (Китай).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Донорно-акцепторное взаимодействие CS с L-AspA или D-AspA в водной среде сопровождается формированием солевых комплексов и макромолекулы полимера приобретают свойства катионного полиэлектролита ($\sim\text{-NH}_3^+$). При этом характер концентрационных зависимостей электропроводности CS·L-AspA и CS·D-AspA свидетельствует, что полимерные соли следует отнести к числу слабых электролитов (рис. 2). Обнаруженные нами для системы CS + L-AspA + H₂O процессы противоионной конденсации [13], когда часть противоионов HAsp^- находится в ассоциированном (связанном) состоянии с -NH_3^+ -группами макроцепи с образованием ионных пар и мультиплетных структур, проявляются и для системы CS + D-AspA + H₂O.

Анализ концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности в координатах Кольрауша показывает, что при всех исследуемых C_{AspA} значения λ растворов уменьшаются с увеличением концентрации CS (рис. 2а). Такое, противоречивое на первый взгляд, явление отражает особенности электрохимического поведения малодиссоциирующих полиэлектролитных систем. Так, с повышением C_{CS} в водном растворе закономерно увеличивается число ионогенных групп -NH_3^+ и, соответственно, количество способных к переносу заряда частиц. В свою очередь интенсификация диссоциации AspA в присутствии CS, о чем

сообщалось в [14], вызывает увеличение плотности заряда макроцепи и приводит к усилению электростатического притяжения противоионов. В результате значимо повышается степень связывания поликатионов с противоионами ($\sim\text{NH}_3^+ + \text{HAsp}^-$) и последние уже не участвуют в переносе электричества. Относительная доля связанных противоионов от общего их числа в растворе возрастет с увеличением “нейтрализованных” ионогенных групп, что и отражается в уменьшении λ .

Предложенное объяснение ассоциативно-диссоциативных процессов подтверждается и концентрационной зависимостью удельной электропроводности растворов $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-(D-)}\text{AspA}$ (рис. 2б). Для обеих энантиомерных солевых форм наблюдается увеличение $\kappa_{\text{уд}}$ с повышением C_{CS} при $C_{\text{AspA}} = \text{const}$. При этом линейная зависимость $\kappa_{\text{уд}} = f(C_{\text{CS}})$ реализуется лишь в области малых концентраций полимера, а в области высоких – отклонение от линейности тем больше, чем выше C_{CS} . Непропорциональный темп повышения $\kappa_{\text{уд}}$ с увеличением C_{CS} еще раз подтверждает процесс противоионного электростатического связывания $\sim\text{NH}_3^+$ и HAsp^- .

С увеличением концентрации $\text{L}\text{-(D-)}\text{AspA}$ удельная и эквивалентная проводимости раствора закономерно повышаются (рис. 2), но реализуемые значения λ и $\kappa_{\text{уд}}$ значимо ниже водных растворов индивидуальных энантиомеров AspA (табл. 1). Учитывая, что электропроводность определяется количеством заряженных частиц и их подвижностью [7, 8], такое поведение обусловлено, с одной стороны, солеобразованием полимер–кислота, а с другой, повышением общего количества свободных ионов (переносчиков электричества) вследствие смещения кислотно-основного равновесия в сторону кислоты.

Обращает внимание, что при $C_{\text{CS}} < 0.1\text{--}0.2$ г/дл абсолютные числовые значения λ и $\kappa_{\text{уд}}$ растворов $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-AspA}$ и $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$ слабо зависят от энантиомерной формы кислоты, а при $C_{\text{CS}} > 0.2$ г/дл – несколько выше для растворов $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$. Это указывает на интенсификацию протолиза $\text{D}\text{-AspA}$ в присутствии CS по сравнению с аналогичным процессом для $\text{L}\text{-AspA}$, приводящую к реализации более высоких значений степени протонирования $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$ (табл. 2).

Изучение гидродинамических свойств показало, что $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-AspA}$ и $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$ в водной среде проявляет свойства полиэлектролита с частично скомпенсированным зарядом. Концентрационная зависимость $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{CS}}$ отличается от классических полиэлектролитных систем, число вязкости которых возрастает с понижением концентрации полимера за счет отталкивания одноименно заряженных звеньев вследствие их

Таблица 2. Физико-химические, гидродинамические и электрохимические параметры свежеприготовленных и хранившихся растворов $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-AspA}$ и $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$

C_{AspA} , г/дл	$[\text{AspA}]/[-\text{NH}_2]^*$, моль/основомоль	pH*		α^* , мольн. %	t' , сут	[η], дл/г		$R_{\text{эф}}$, нм		$-\Delta[\eta]$, %		$-\Delta[\alpha]^*$, %		$\Delta[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^{5*}$, моль/дм ³	
		$\text{L}\text{-AspA}$	$\text{D}\text{-AspA}$			$\text{L}\text{-AspA}$	$\text{D}\text{-AspA}$	$\text{L}\text{-AspA}$	$\text{D}\text{-AspA}$	$\text{L}\text{-AspA}$	$\text{D}\text{-AspA}$	$\text{L}\text{-AspA}$	$\text{D}\text{-AspA}$		
0.2	1.01	4.3	4.3	26.8	0	13.1	15.2	74.6	78.4	3.8	19.1	–	–	0.53	0.83
					4	12.6	12.3	73.6	73.1						
0.4	2.03	3.5	3.5	16.8	0	11.4	11.6	71.1	71.6	7.0	9.5	11.1	14.9	3.40	6.34
					4	10.6	10.5	69.4	69.3						
0.8	4.06	3.1	3.0	7.5	0	8.3	8.5	64.1	64.6	4.9	8.2	5.3	7.8	23.4	28.1
					4	7.9	7.8	63.0	62.9						

* Определено для растворов $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-AspA}$ и $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$ с $C_{\text{CS}} = 0.25$ г/дл.

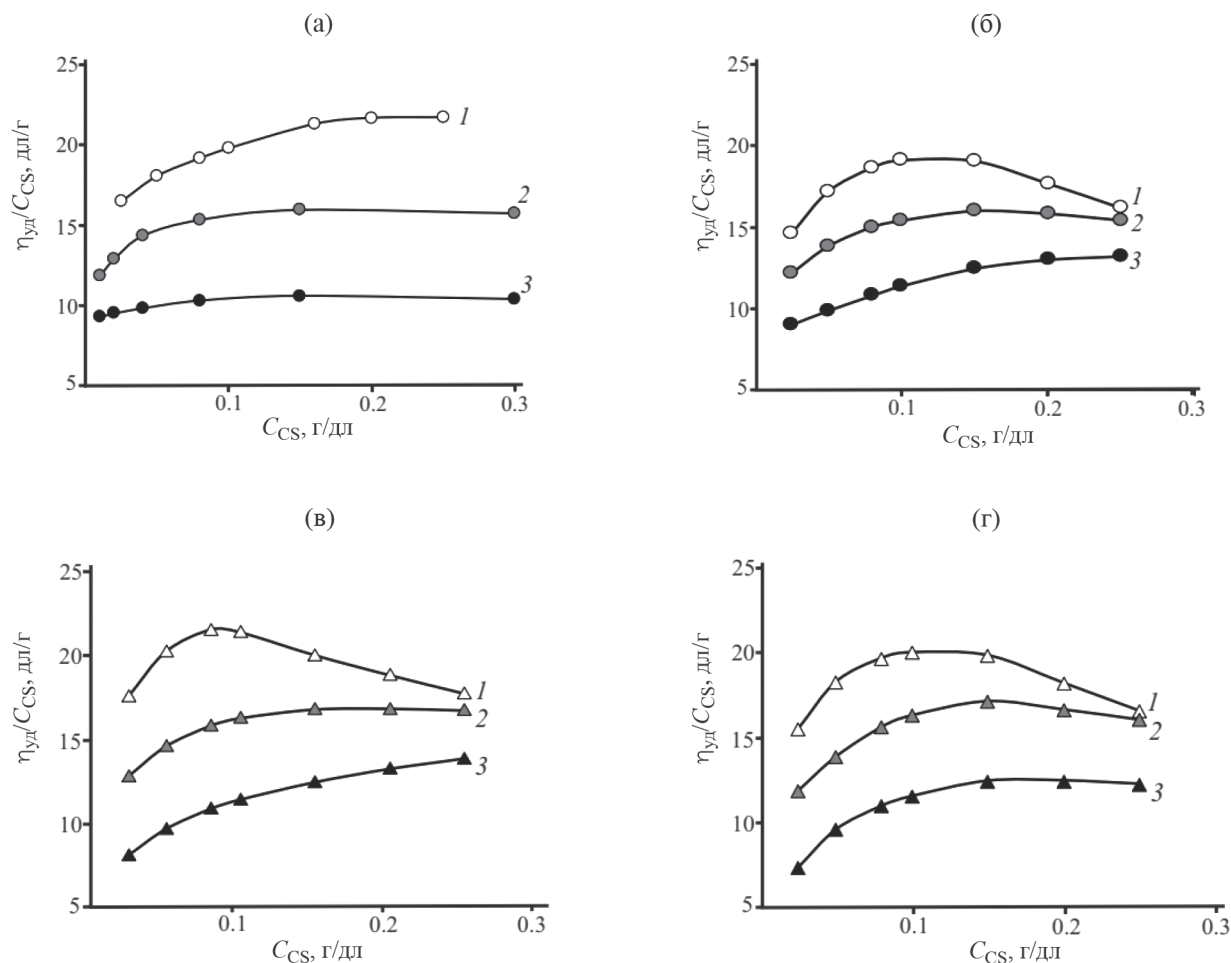


Рис. 3. Концентрационные зависимости числа вязкости водных растворов CS в L-AspA (а, б) и D-AspA (в, г) с $C_{\text{AspA}} = 0.2$ (1), 0.4 (2) и 0.8 г/дл (3): свежеприготовленных (а, в) и через 4 сут хранения (б, г).

пространственной удаленности от свободных противоионов. Функция $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{CS}} = f(C_{\text{CS}})$ растворов CS·L-AspA и CS·D-AspA имеет плато и ниспадающую ветвь, либо небольшой максимум (рис. 3а, б). Это свидетельствует о смешанном полиэлектролитно-иономерном состоянии макроцепей, когда часть противоионов кислотного остатка ассоциирована с макрокатионом. При этом соотношение между свободными и связанными формами противоионов определяется балансом их трансляционной энтропии (энтропии независимого поступательного движения) и процессом образования ионных пар между $\sim\text{-NH}_3^+$ и HAsp^- .

Доля ассоциированных противоионов (ионных пар) возрастает с увеличением концентрации L-(D-)AspA ($C_{\text{CS}} = \text{const}$) и, соответственно, мольного соотношения $[\text{AspA}]/[-\text{NH}_2]$. При этом уменьшается электростатическое отталкивание протонированных аминогрупп полимерной цепи и, следовательно, объём, занимаемый макромолекулой в растворе. На это указывает понижение

числа вязкости ($\eta_{\text{уд}}/C_{\text{CS}}$), предельного числа вязкости ($[\eta]$), эффективного радиуса макро клубка ($R_{\text{эф}}$) с повышением C_{AspA} (рис. 3а, б; табл. 2). Возможно, состояние макроцепей с частично компенсированным зарядом обусловлено природой AspA, склонной к биполярной ионизации в водной среде с формированием нескольких ионных форм при одном значении pH, что и предопределяет преобладание конденсации противоионов над диссоциацией ионогенных групп.

Высокая подвижность заряженных частиц CS·L-(D-)AspA отразилась и на кинетической стабильности растворов. Оказалось, что выдерживание полимерной системы в условиях комнатной атмосферы сопровождается значимым понижением $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{CS}}$, $[\eta]$, $R_{\text{эф}}$, $\kappa_{\text{уд}}$ и повышением pH, в отдельных случаях – трансформируется характер зависимости $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{CS}} = f(C_{\text{CS}})$ (рис. 3в, г; табл. 2). Изменения $\Delta[\eta]$ и $\Delta[\kappa]$ во времени наиболее интенсивны в растворах с $C_{\text{AspA}} = 0.2$ и 0.4 г/дл, в которых солевые комплексы характеризуются более высокой

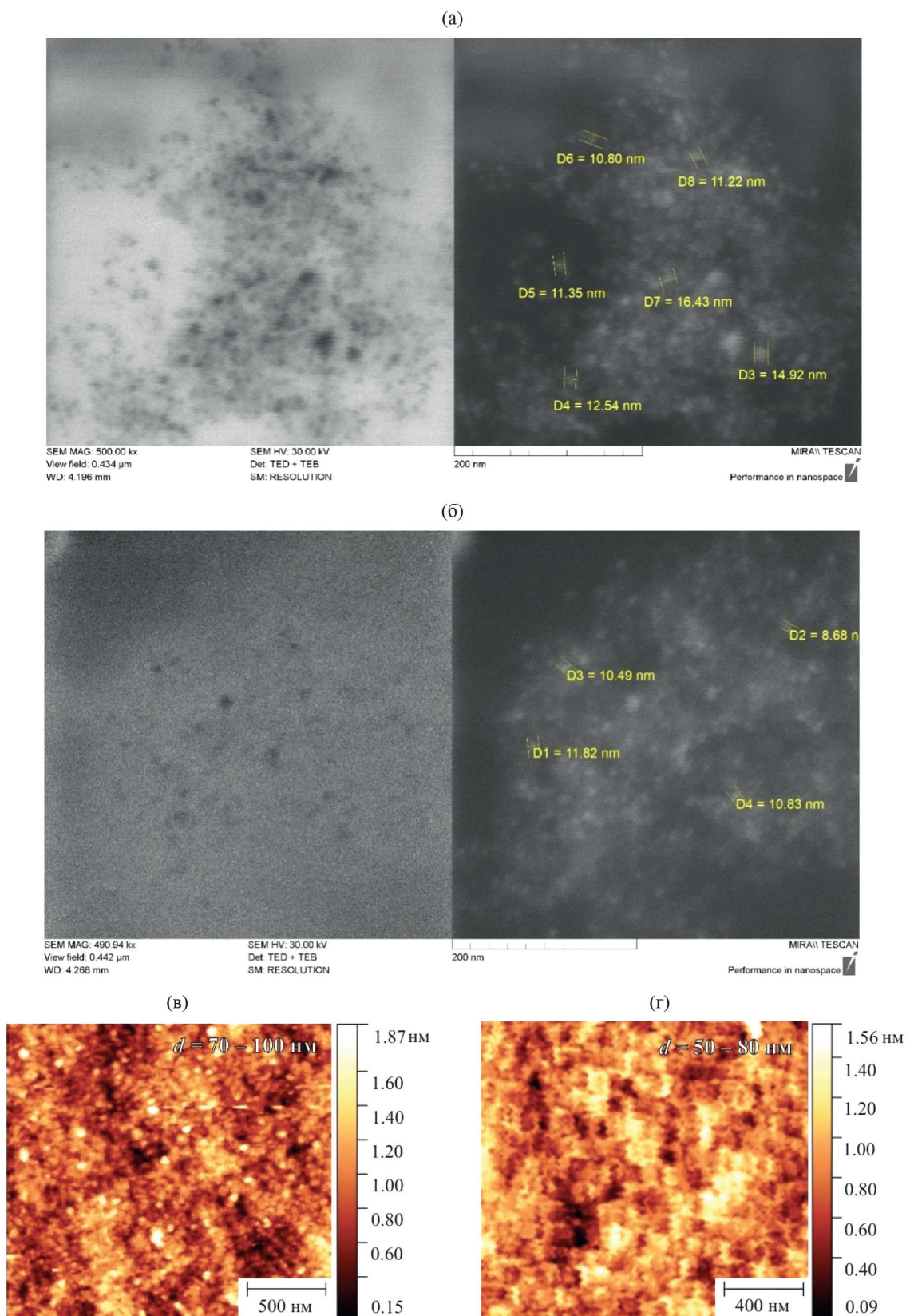


Рис. 4. СЭМ- (а, б) и АСМ-изображения наночастиц (в, г), выделенных из свежеприготовленных растворов CS в L-AspA (а) и D-AspA (б) с $C_{CS} = 0.25$ г/дл и $C_{AspA} = 0.4$ г/дл.

степенью протонирования, $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+]$ – в растворе с $C_{\text{AspA}} = 0.8$ г/дл, а также для *D*-энантиомерного комплекса полимер–кислота. На 5–6 сут выдерживания наблюдается опалесценция, при более длительном t' – фазовое разделение. Так, для системы на основе $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-AspA}$ на ~7 сут фиксируется выпадение водонерастворимого хлопьевидного осадка, а на основе $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$ на ~10 сут – водонерастворимого мелкодисперсного порошка. Наибольший временной интервал до высаживания полимерной фазы наблюдается при более высокой концентрации $\text{L}\text{-}(\text{D}\text{-})\text{AspA}$ (большем мольном соотношении $[\text{AspA}]/[-\text{NH}_2]$).

В совокупности исследования электрохимических и вискозиметрических свойств системы $\text{CS} + \text{L}\text{-}(\text{D}\text{-})\text{AspA} + \text{H}_2\text{O}$, ее кинетической стабильности подтверждают эффекты противоионной конденсации в обеих энантиомерных формах солей. Вероятно, противоионно термодинамически не выгодно находиться в свободном состоянии и они продолжают образовывать ионные пары с NH_3^+ -группами полимерных цепей, теряя трансляционную подвижность, но выигрывая в электростатическом взаимодействии с поликатионом. Это приводит к экранированию электростатического отталкивания между одноименно заряженными звеньями макроцепи и способствует диполь-дипольному взаимодействию ионных пар, их объединению в мультиплетные структуры и, как следствие, уплотнению макроклабков с формированием наноразмерных зародышей полимерной фазы.

На СЭМ-изображениях высушенных микропроб свежеприготовленного раствора $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-}(\text{D}\text{-})\text{AspA}$ визуализируются наноразмерные структуры, близкой к сферической формы, и их агрегаты (рис. 4). Элементный состав (СЭМ-EDX) наноразмерной полимерной фазы показал содержание $42.95 \pm 1.2\%$ углерода, $21.09 \pm 0.9\%$ азота и $35.96 \pm 1.0\%$ кислорода. Это подтверждает предположение, что наночастицы представлены солевой формой полимера – $\text{L}\text{-}(\text{D}\text{-})\text{аспарагинатом CS}$.

На АСМ-фотографиях проб также наблюдаются дискретные и агрегированные сферические наноструктуры. Однако, размер частиц несколько больше, что, по-видимому, обусловлено способом препарирования системы. Тем не менее, морфологическая картина СЭМ- и АСМ-изображений образцов одинаковая и во всех случаях средний эффективный диаметр (d) наночастиц $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$ меньше, чем $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-AspA}$. Это коррелирует с результатами вискозиметрических измерений растворов $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-}(\text{D}\text{-})\text{AspA}$. Несмотря на более высокие значения $[\eta]$ и $R_{\text{эф}}$ свежеприготовленных растворов $\text{CS}\cdot\text{D}\text{-AspA}$, протекающие во времени ассоциативные процессы вызывают более значимое уплотнение макроклабков, чем в растворах $\text{CS}\cdot\text{L}\text{-AspA}$ (табл. 2). Это создает наиболее благоприятные стерические условия для формирования более уплотненной структуры

и, соответственно, приводит к формированию наночастиц меньшего размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно констатировать, что кооперативные взаимодействия между фиксированными зарядами поликатиона и низкомолекулярными противоионами в системе $\text{CS} + \text{L}\text{-}(\text{D}\text{-})\text{AspA} + \text{H}_2\text{O}$ сопровождаются формированием ионных пар, мультиплетных структур и самопроизвольным формированием полимерных наночастиц. Реализующиеся эффекты в значимой степени определяются концентрацией и энантиомерной формой кислоты. Процесс первичной противоионной конденсации интенсифицируется повышением C_{AspA} , а объединение ионных пар в мультиплетные структуры при выдерживании растворов во времени – понижением. Усиление диссоциации кислоты в присутствии CS наиболее выражено в системе на основе $\text{D}\text{-AspA}$. Более интенсивное протекание ассоциативных процессов во времени реализуется для *D*-солевых комплексов полимер–кислота.

Придание наночастицам *L*- и *D*-аспарагината CS агрегативной и седиментационной устойчивости путем стабилизации поверхности защитной оболочкой является предметом дальнейших сообщений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00320, <https://rscf.ru/project/22-23-00320/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков Е.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 739.
2. Volkov, E.V., Filippova, O. E., Khokhlov, A. R. // Colloid. J. 2004. V. 66. № 6. P. 663.
3. Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R. // Polymer Sci. Ser. A. 2007. V. 49. № 9. P. 1053.
4. Schneider H.J. // Royal Society of Chemistry. 2022.
5. Ge L., Tan X., Sheng R. et al. // Colloid Interface Sci. Commun. 2022. V. P. 100603.
6. Кузьменко В.А., Русанова А.И., Одинцова О.И. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 6. С. 102.
7. Li Q., Song B., Yang Z. et al. // Carbohydr. Polym. 2006. V. 63. № 2. P. 272.
8. Бобрешова О.В., Бобылкина О.В., Кулинцов П.И. и др. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 7. С. 793.
9. Bobreshova O.V., Bobylkina O.V., Kulintsov P.I. et al. // Rus. J. Electrochem. 2004. V. 40. № 7. P. 694.
10. Endres M.B., Weichold O. // Carbohydr. Polym. 2019. V. 208. P. 108.
11. Pigaleva M.A., Portnov I.V., Rudov A.A. et al. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 16. P. 5749.

12. Михайлов Г.П., Тучков С.В., Лазарев В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 973.
13. Mikhailov, G. P., Tuchkov, S. V., Lazarev, V. V. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 936.
14. Саломатина Е.В., Маркин А.В., Климова М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 2063.
15. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shtakov S.L. et al. // Carbohydr. Polym. 2022. V. 277. P. 118773.
16. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shipenok X.M. // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. № 4. P. 20218405.
17. Луговицкая Т.Н., Зудина И.В., Шиповская А.Б. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 90.
18. Lugovitskaya T.N., Zudina I.V., Shipovskaya A.B. // Rus. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 1. P. 80.
19. Шиповская А.Б., Луговицкая Т.Н., Зудина И.В. // Микробиология. 2023. Т. 92. № 1. С. 68.
20. Shipovskaya A.B., Lugovitskaya T.N., Zudina I.V. // Microbiology. 2023. V. 92. № 1. P. 75.
21. Ayon N.J. // AIMS Molec. Sci. 2020. V. 7. № 3. P. 229.
22. Червяков А.В., Захарова М.Н., Пестов Н.Б. // Анналы клин. и эксперим. неврологии. 2014. Т. 8. № 2. С. 51.
23. Wang J., Wang J., Liu J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 4. P. 1735.
24. Sang-Aroon W., Ruangpornvisuti V. // Int. J. Quantum Chem. 2008. V. 108. № 6. P. 1181.
25. Apelblat A., Manzurola E., Orekhova Z. // J. Solution Chem. 2008. V. 37. P. 97.
26. Shipovskaya A., Shipenok X., Lugovitskaya T. et al. // Materials Proceedings. 2023. V. 14. № 1. P. 31.
27. Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 4. С. 650.
28. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B. // Rus. J. General Chem. 2017. V. 87. № 4. P. 782.
29. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. // Polymer. 1999. V. 40. № 25. P. 7029.
30. Wolf B.A. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. № 2. P. 164.

СОРБЦИЯ СМЕСИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГЛИНИСТЫМИ ПОРОДАМИ БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2024 г. И. А. Махрамов^{а, *}, А. П. Афонина^{а, **}, О. В. Бурыкина^{а, ***}

^аФГБОУ ВО Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия

*e-mail: ikram.mahramov@yandex.ru

**e-mail: madamafonina@gmail.com

***e-mail: buoksana@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.10.2022 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 18.10.2023 г.

Изучена сорбционная способность природных глинистых пород Брянской области по отношению к смеси ионов тяжелых металлов (железо, медь, цинк). Получена и классифицирована изотерма сорбции смеси ионов тяжелых металлов глинистым материалом. Выяснено, что сорбция глинистыми породами ионов железа (III), меди и цинка при их совместном присутствии в растворе колеблется от 65 до 90%.

Ключевые слова: сорбент, меловые породы, сорбция, тяжелые металлы, атомно-абсорбционный метод, сорбция

DOI: 10.31857/S0044453724080197, EDN: PHWTXV

Чистая пресная вода является необходимым условием существования всех живых организмов на планете. На долю пресной воды, пригодной к употреблению, приходится всего 3% от общего ее количества. Загрязнение природной воды происходит за счет антропогенной деятельности человека, Курская область не составляет исключение [1–3].

Поллютанты, попадая в организм человека, оказывают на него пагубное воздействие, приводящее к сильному отравлению и даже смерти, поэтому эти вещества называют ксенобиотиками – элементы чужды живому организму. К классу ксенобиотиков относят многие тяжелые металлы (ТМ), такие как железо, медь, свинец и другие. Данные металлы являются наиболее опасными и трудноудаляемыми загрязняющими веществами [4–6]. В процессе деятельности крупных заводов в пресную воду сбрасываются промышленные стоки, состав которых изобилует различного рода тяжелыми металлами [7,8].

Вещества, загрязняющие водные объекты, могут быть различного происхождения, поэтому во многом решение проблемы загрязнения будет зависеть от вида поллютанта. Разработка современных эффективных и экономичных технологий водоочистки и водоподготовки все больше приобретает актуальность, в связи с этим, многие НИРС, выполняемые на кафедре ФХиХТ ЮЗГУ посвящены этой проблеме [9–13].

Одним из эффективных методов очистки сточных вод является адсорбционная очистка, которая широко применяется для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки [14], а также в локальных установках, если загрязняющие вещества биологически не разлагаются или являются сильно токсичными [15] и их концентрация в воде невелика. Достоинством метода является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ.

Известно, что глинистые материалы обладают большой сорбционной способностью ко многим загрязняющим веществам [16]. Использование в качестве сорбентов этих минеральных пород местного происхождения позволит сделать сорбционный процесс экономически выгодным, так как затраты на транспортировку сырья, получение сорбентов и доставку потребителю будут минимальными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты глинистые материалы около деревни Осотское Брянской области с глубины 1.5 метра. Взятые пробы тщательно промыли дистиллированной водой для удаления пыли, грязи и посторонних примесей, высушили,

Таблица 1. Химический состав неподвижной формы глины

Определяемый компонент	Содержание компонента в пробе, мас. %
SiO ₂	56.12
Fe ₂ O ₃	8.13
Al ₂ O ₃	20.96

просеяли через сито ($d=0.06$ мм) для получения фракции с диаметром не более 0.06 мм. Хранили в защищенном от влаги месте.

Ранее был изучен химический состав подвижной фазы в исследуемых образцах глинистых материалов [17]. Результаты исследования показали, что в подвижной фазе, полученной из изучаемых проб, больше всего содержится ионов кальция и магния, причем содержание кальция превышает содержание магния в глине в 5.5 раза, кроме того, она содержит достаточно высокое количество натрия и железа (III).

Весовым методом в исследуемом образце глины с использованием ГОСТов [18–20] было определено содержание оксидов кремния, алюминия и железа. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

Анализ полученных данных показал, что основную часть исследуемого образца глинистого материала составляют оксиды кремния, алюминия и железа. В исследуемой пробе сорбента 1/4 от его массы составляют оксиды железа и алюминия, следовательно, можно сделать предположение о высокой сорбционной способности изучаемого образца. По количественному соотношению оксидов глинистый материал относится к легкоплавкому типу. Наличие большого количества оксидов железа и алюминия, которые обладают развитой поверхностью, дает возможность предположить, что данный материал должен обладать высокой адсорбционной способностью.

Для изучения сорбционной способности глинистых материалов использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, метод калибровочного графика). Методика высокочувствительна, и присутствие посторонних компонентов нивелируется. Для получения калибровочного графика использовали стандартные растворы солей железа, меди и цинка в следующих концентрациях: 0.5, 1.0, 5.0, 7.0 и 11 мг/мл. Измерения интенсивности поглощения проводили на пламенном атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2 со смесью газов ацетилен-воздух. В качестве фонового раствора использовали дистиллированную

воду. По результатам полученных измерений был построен калибровочный график для последующих измерений.

Для изучения сорбционной способности глиняных материалов смоделировали сточные воды с концентрацией ионов железа (III), меди и цинка 10 мг/л, что является превышением ПДК для питьевой воды ионов: железа (III) в 33 раза, меди в 10 раз, цинка в 2 раза.

Для приготовления исходного модельного раствора сточных вод, содержащих смеси ионов железа, меди и цинка в соотношении 1:1:1, в мерную колбу на 1 л помещали 50 мл дистиллированной воды и растворяли 0.0483 г FeCl₃·6H₂O, 0.0394 г CuSO₄·5H₂O, и 0.0442 г ZnSO₄·7H₂O, полученный раствор подкисляли соляной кислотой до pH 2 для предотвращения гидролиза и довели объем раствора водой до 1 л. Рабочие модельные растворы для получения изотермы сорбции готовили разбавлением исходного модельного раствора в 100, 50, 10, 5 раз.

Методом статической одноступенчатой сорбции (масса используемого сорбента составляла 1г, время сорбции 10 мин) проводили сорбирование ионов тяжелых металлов глинистым материалом. В 5 колб поместили навески глины по 1 г и в каждую прилили 100 мл рабочего модельного раствора, содержащего ионы тяжелых металлов следующих концентраций: 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 и 10 мг/л. При комнатной температуре на магнитной мешалке перемешивали в течение 10 мин. Затем отфильтровывали через складчатый фильтр (синяя лента), фильтрат использовали для определения остаточного содержания ионов тяжелых металлов на атомно-абсорбционном спектрометре относительно холодного раствора.

Для изучения зависимости степени сорбции от времени проводили статическую одноступенчатую сорбцию рабочего раствора смеси ионов тяжелых металлов с концентрацией 10 мг/л, варьируя время от 0.5 до 7 мин, с шагом 0.5 мин. Масса сорбента составляла 1 г.

При определении оптимальной массы сорбента использовали рабочий раствор с концентрацией ионов тяжелых металлов 10 мг/л. Сорбцию проводили при комнатной температуре 23°C, статическим методом в течение 5 мин (установлено кинетическими исследованиями).

Для определения влияния pH на степень сорбции сорбции ионов тяжелых металлов изучалась в статических условиях при 23°C в интервале pH от 1.5 до 11.5; 100 мл рабочего раствора смеси ионов тяжелых металлов с концентрацией 10 мг/л сорбировали 2 г глины, время сорбции составляло 5 мин. Разное значение pH создавали добавлением 0.1M растворов HCl и NaOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбцию ионов тяжелых металлов в каждом случае рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$$

где Γ – сорбционная способность, %; $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация иона тяжелого металла, мг/мл; $C_{\text{к}}$ – остаточная концентрация иона тяжелого металла, мг/мл.

Сорбцию определяли с точностью $\pm 0.01\%$. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что сорбция исследуемых ионов тяжелых металлов увеличивается с увеличением их концентрации в растворе: для иона железа с 39.00% (концентрация 0.1 мг/л) до 92.44% (концентрация 10 мг/л); для иона меди с 31.00% (концентрация 0.1 мг/л) до 85.35% (концентрация 10 мг/л); для ионов цинка с 46.00% (концентрация 0.1 мг/л) до 90.53% (концентрация 10 мг/л). Кроме того, из полученных результатов видно, что хуже всего из раствора смеси ионов тяжелых металлов сорбируются ионы меди.

По результатам ААС-анализа сорбции ионов тяжелых металлов исследуемым сорбентом были построены изотермы сорбции (рис. 1) для иона каждого металла.

Анализ различных типов изотерм адсорбции позволяет получить большое количество информации о механизме адсорбции [21].

Изучение изотерм сорбции показало, что согласно классификации Джайлса, полученные кривые соответствуют L-типу (изотерме адсорбции И. Ленгмюра), где кривая выпукла относительно оси абсцисс и достигает максимума по оси ординат. Она характерна для однородной поверхности с одним типом связывающих участков – идеальный адсорбционный слой [22].

Согласно классификации Брунауэра полученные кривые относятся к Ленгмюровскому типу (тип I), в этом случае энергия взаимодействия адсорбент–адсорбат больше энергии взаимодействия адсорбат–адсорбат. Кривые этого типа отражают мономолекулярную сорбцию, когда с увеличением доли занятых адсорбционных мест молекулам адсорбтива сложнее найти вакантное место. Такого типа изотермы присущи, в основном, микропористым образцам с относительно небольшой площадью поверхности. Предельное количество адсорбата зависит больше от доступного объема микропор, чем от площади внутренней поверхности.

Изотермы класса L характерны для случаев, когда при определённой концентрации адсорбтива адсорбция достигает предела. В изотермах первого

типа при увеличении концентрации адсорбата величина сорбции стремится приблизиться к максимальному пределу – 100%.

При изучении зависимости степени сорбции от времени сорбцию определяли с погрешностью ± 0.01 . По полученным данным построили кинетические кривые процесса сорбции ионов железа, меди и цинка глинистым материалом (рис. 2).

Анализ кинетических кривых показал равновесие в системе ион металла – сорбент достигается быстро в течении 5 мин при этом процент сорбции очень велик (для железа – 92.43%, для меди – 85.35%, для цинка – 90.54%), поэтому проводить сорбцию ионов металла сорбентов массой 1 г большее количество времени не имеет смысла.

Для определения оптимальной массы сорбента была проведена статическая одноступенчатая сорбция смеси ионов тяжелых металлов с концентрацией 10 мг/л с варьированием массы сорбента от 0.1 до 2 г. Объем модельного раствора составил 100 мл, время сорбции 5 мин. Сорбцию ионов тяжелых металлов определяли с погрешностью ± 0.01 (табл. 3).

По полученным данным была построена зависимость сорбции от массы сорбента (рис. 3).

Анализ данных рис. 3 показал, что при пятиминутной сорбции раствора смеси ионов железа (III), меди, цинка с концентрацией 10 мг/л максимальная сорбция 97.68% достигается при массе сорбента 2 г. Дальнейшее увеличение массы сорбента не влияет на степень сорбции.

Для изучения влияния pH на величину сорбции изменяли значение pH сорбируемого раствора от 1.5 до 8, добавляя необходимое количество HCl или NaOH.

Графические зависимости степени сорбции ионов тяжелых металлов от pH раствора представляются параболами (рис. 4).

Ионы железа хорошо сорбируются в кислой среде и максимальная сорбция (92.4%) наблюдалась при pH 3.5, когда ионы железа существуют в виде гидроксокаатионов FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Дальнейшее увеличение pH раствора приводит к осаждению гидроксида железа (III).

Для ионов меди и цинка максимум степени сорбции наблюдается в интервале pH 5.5–6. При дальнейшем увеличении pH происходит выпадение осадков гидроксидов меди (II) и цинка.

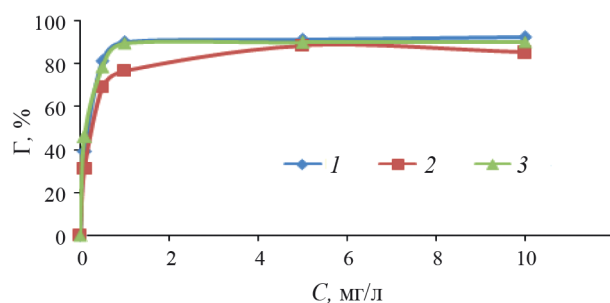
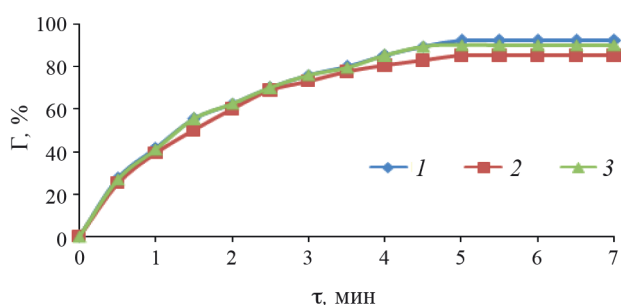
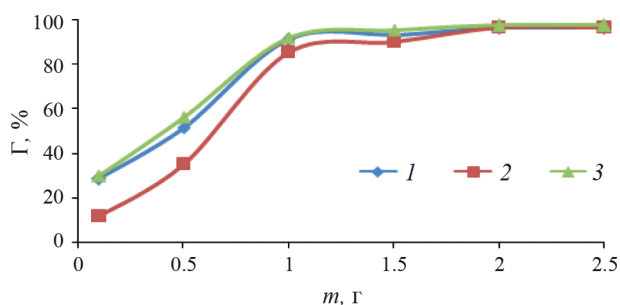
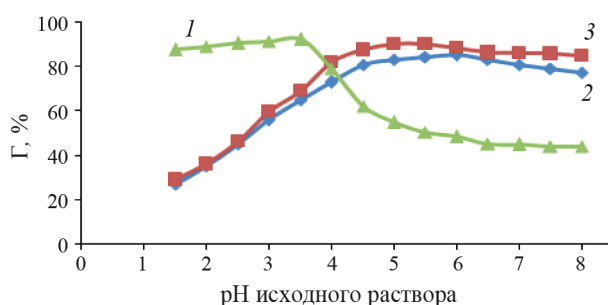
В работах [23–25] установлено, что глинистые материалы имеют большую поглощательную способность, когда ионы тяжелых металлов находятся в виде гидроксокомплексов $\text{Me}(\text{OH})_x^{n-x}$, а не в свободном виде. Кроме того, лиганды поверхности глины и координационная вода иона металла могут взаимодействовать с образованием внешнесферных комплексов, в том числе полиядерных [26, 27].

Таблица 2. Сорбция ионов ТМ глинистой породой

$C_{исх}$, мг/л	Fe		Cu		Zn	
	$C_{ост}$, мг/л	Γ , %	$C_{ост}$, мг/л	Γ , %	$C_{ост}$, мг/л	Γ , %
0	0	0	0	0	0	0
0.1	0.061	39.00	0.069	31.00	0.054	46.00
0.5	0.094	81.20	0.154	69.20	0.107	78.60
1	0.099	90.10	0.231	76.90	0.103	89.70
5	0.389	91.22	0.567	88.66	0.494	90.12
10	0.856	92.44	1.465	85.35	0.947	90.53

Таблица 3. Исследование сорбционной способности глинистой породы по отношению к раствору ТМ

$m_{сорбента}$, г	Fe		Cu		Zn	
	$C_{ост}$, мг/л	Γ , %	$C_{ост}$, мг/л	Γ , %	$C_{ост}$, мг/л	Γ , %
0.1	7.147	28.53	8.836	11.64	6.993	30.07
0.5	4.842	51.58	6.474	35.26	4.359	56.41
1	0.879	91.21	1.452	85.48	0.802	91.98
1.5	0.654	93.46	0.966	90.34	0.451	95.49
2	0.354	96.46	0.321	96.79	0.232	97.68
2.5	0.353	96.47	0.320	96.80	0.231	97.69

**Рис. 1.** Изотермы сорбции ионов Fe (1), Cu (2), Zn (3) глиной.**Рис. 2.** Кинетические кривые сорбции ионов Fe (1), Cu (2), Zn (3) глиной.**Рис. 3.** Зависимости степени сорбции ионов Fe (1), Cu (2), Zn (3) от массы глины.**Рис. 4.** Влияние pH исходного раствора на сорбцию ионов Fe (1), Cu (2), Zn (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение химического состава глинистой породы Брянской области показало, что основную часть исследуемого образца глинистого материала составляют оксиды кремния, алюминия и железа и по количественному соотношению этих оксидов изучаемый образец относится к легкоплавкому типу глин.

Полученная изотерма сорбции ионов железа, цинка и меди глинистым материалом Брянской области согласно имеющимся классификациям изотерм относится к Ленгмюровскому типу. Кривые данного типа отражают мономолекулярную сорбцию и присущи микропористым образцам

Проведенные исследования показывают, что при сорбции ионов тяжелых металлов глинистыми породами адсорбционное равновесие устанавливается быстро в течении 5 мин, при этом достигаются высокий процент сорбции от 85.4 до 92.4%, а при увеличении массы сорбента с 1 до 2 г сорбция ионов тяжелых металлов в среднем увеличивается до 96.5%.

Для всех изученных катионов тяжелых металлов сорбция возрастает с повышением рН. Возможно, это обусловлено усилением с ростом рН гидролиза ионов Me (II) с образованием гидроксокатионов, которые сорбируются более эффективно, чем негидролизованная форма.

Проведенные исследования показали, что глинистый материал быстро и эффективно сорбирует ионы цинка, железа и меди при их совместном присутствии в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nieto J.M., Sarmiento A.M., Olhas M. et al. // Environ. Int. 2007. V.33. P. 445.
2. Фатьянова Е.А., Мальцева В.С., Бурькина О.В. // Изв. Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. № 2–3. 2012. С. 270.
3. Зеленкова Т.И., Хоботова С.Н., Мальцева В.С., Бурькина О.В. // Проблемы развития аграрного сектора региона: матер. Всерос. научно-практической конференции: в 4-х частях. Курск, 2006. С. 178.
4. Черных Н.А., Баева Ю.И. // Вестн. РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2004. Т. 10. № 1. С. 125.
5. Кочарли Н.К., Гумматова С.Т., Абдуллаев Х.Д., Зейналова Н.М. // Фундаментальные исследования. 2012. № 11 (часть 2). С. 299.
6. Мочалов А.В. // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 8. С. 333.
7. Баймаханов М.Т. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии / Баймаханов М.Т., Лебедев К.Б., Антонов В.Н., Озеров А.И. М.: Металлургия, 1983. 191 с.
8. Войтов Е.Л., Сколупович Ю.Л., Цыба А.А., и др. // Экономика строительства и природопользования. 2019. Т. 71. № 2. С. 60.
9. Бурькина О.В., Мальцева В.С., Фатьянова Е.А. // Изв. Юго-Западного государственного университета. 2012. Т.43. № 4–3. С. 257.
10. Фролова Н.В., Пыхова О.О., Сазонова А.В., и др. // Молодежь и XXI век – 2012: матер. IV Междунар. молодежн. научн. конф. / Отв. ред.: А.А. Горохов. Курск. 2012. С. 231.
11. Афонина А.П., Воропаева В.В., Левина К.А., и др. // Современные проблемы экологии: докл. XXII междунар. научно-практической конф. / Под общ. редакцией В.М. Панарина. Тула. 2019. С. 19.
12. Афонина А.П., Бурькина О.В. // Формирование профессиональной направленности личности специалистов – путь к инновационному развитию России: матер. Всерос. научно-практической конф. Пенза. 2019. С. 18.
13. Ефремова А.Н., Бурькина О.В. // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: матер. Междунар. научно-практической конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. / Отв. редактор: Л.М. Миронович. Юго-Западный государственный университет. 2015. С. 195.
14. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., and Adrian D.D // Water Res. 1999. V.33. P. 2469.
15. Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W., Babel S. // Sci. Total Environ. 2006. V.366. P. 409.
16. Юсипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Агатаева А.А., и др. // Хим. журн. Казахстана. 2021. Т.73. № 1. Р. 204.
17. Махрамов И.А.О., Бурькина О.В. // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии. 2021. Сб. науч. статей Междунар. научно-практической конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Курск. 2021. С. 47.
18. ГОСТ 25542.1–2019. Глинозем. Метод определения диоксида кремния. 2019.– 8с.
19. ГОСТ 2642.4–2016. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида алюминия. 2016.– 18с.
20. ГОСТ 2642.5–2016. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида железа (III). 2016.– 15с.
21. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РП/АН, 1999. 470с.
22. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. // Экология. Сер. аналитических обзоров мировой литературы. 2012. № 99. С. 1.

23. *Bhattacharyya K.G. and Gupta S.S.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2007.V.140. P.114. doi:10.1016/j.cis.2007.12.008
24. *Jrad Ghorbel-Abid A., Nahdi K., Trabelsi-Ayadi M.* // Desalination. 2009. V. 246. № 1–3. P. 595.
25. *Zhu J., Cozzolino V., Pigna M., et al.* // Chemosphere. 2011. V.84.P.484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.020>.
26. *Jolivet J.P.* Metal Oxide Chemistry and Synthesis – From Solution to Solid State. N.Y.: John Wiley & Sons, Ltd. 2000. 321 p.
27. *Kopylovich M.N., et al.* // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. P. 163.

МАТЕРИАЛ ИЗ НИКЕЛЕВОЙ ТКАНИ С ПРИВИТЫМ СЛОЕМ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПВХ

© 2024 г. М. Р. Кобрин^{a, b, *}, А. Ю. Цивадзе^{a, b}, А. Я. Фридман^a, В. Н. Титова^a, А. А. Явич^a, Р. А. Баринов^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

*e-mail: kobrin92@ya.ru

Поступила в редакцию 30. 10. 2023 г.

После доработки 30. 10. 2023 г.

Принята к публикации 15. 11. 2023 г.

Обосновано и проведено включение карбонатных групп в поверхностных слоях нитей никелевой ткани и на ее базе синтезированы материалы из привитого к металлу слоя активного углерода с этаноламиновыми, либо натрий- или калийглицинатными производными ПВХ. Измерены их сорбционная емкость при поглощении паров бензола и гексана и их потенциалы как сорбционных электродов в щелочных растворах. Материал со слоем с этаноламиновыми производными ПВХ исследован как мостиковый биполярный электрод и как водород- или кислородпроизводящая матрица.

Ключевые слова: слой, углерод, этаноламиновые производные ПВХ, никель, карбонатные группы

DOI: 10.31857/S0044453724080206, **EDN:** PNUYNN

ВВЕДЕНИЕ

Материалы из сплетенной в ткань никелевой сетки со слоями на основе активного углерода используются как катализаторы, сенсоры, щелочные полуэлементы и сорбционные электроды [1–5]. Их синтезируют прессованием смеси активного углерода и полимеров, магнетронным напылением углерода на металлы или его осаждением с помощью электрического разряда в среде углеводородов [1–7]. Эти методы не обеспечивают химическую пришивку слоя к металлу, из-за чего материалы неустойчивы при растяжении и изгибе, а также при выделении на них газообразных продуктов, в частности водорода и кислорода и в процессе эксплуатации. Чтобы пришить слой на основе активного углерода и полимера к металлу, в частности к никелю, необходимо связать его с атомами поверхностных слоев металла, способными взаимодействовать с полимерным компонентом слоя. Согласно [8] на поверхности никелевых нитей, изготовленных холодным вытягиванием, имеется множество продольных пор и раковин. Их поверхность формируют атомы с дефицитом электронной плотности, способные координировать анионы. Для травления такой поверхности используют композиции калиевых солей комплексонов и солей с анионами, с которыми ионы

никеля образуют малорастворимые соединения [9]. В случае с карбонатом калия фронт травления могут составлять группы типа $Ni \cdot Ni^{q+} CO_3 H^-$. Через них можно пришить полимеры с $Cl-CH<$ группами, используя реакции типа $Ni^{q+} OCO-OH + ClCH< \rightarrow Ni^{q+} OCO-O-CH<$. Для синтеза материалов целесообразно пришить гель из частиц активного углерода с привитым ПВХ, который можно превратить в сорбционно-активный электропроводящий слой из активного углерода с этаноламиновыми, натрий- или калийглицинатными производными ПВХ.

Цель настоящей работы. Работа направлена на решение проблемы химической пришивки слоя к материалам из сплетенной в ткань никелевой сетки, обеспечивающих их устойчивость в процессах практического применения. Для этого целесообразно включить карбонатные группы в поверхностные слои никелевой сетки и синтезировать материалы с пришитым к металлу слоем активного углерода с этаноламиновыми, натрий- или калийглицинатными производными ПВХ, измерить их сорбционную емкость при поглощении паров бензола и гексана, а также исследовать их как щелочные сорбционные электроды, как мостиковые биполярные электроды и как водород- или кислородпроизводящие матрицы.

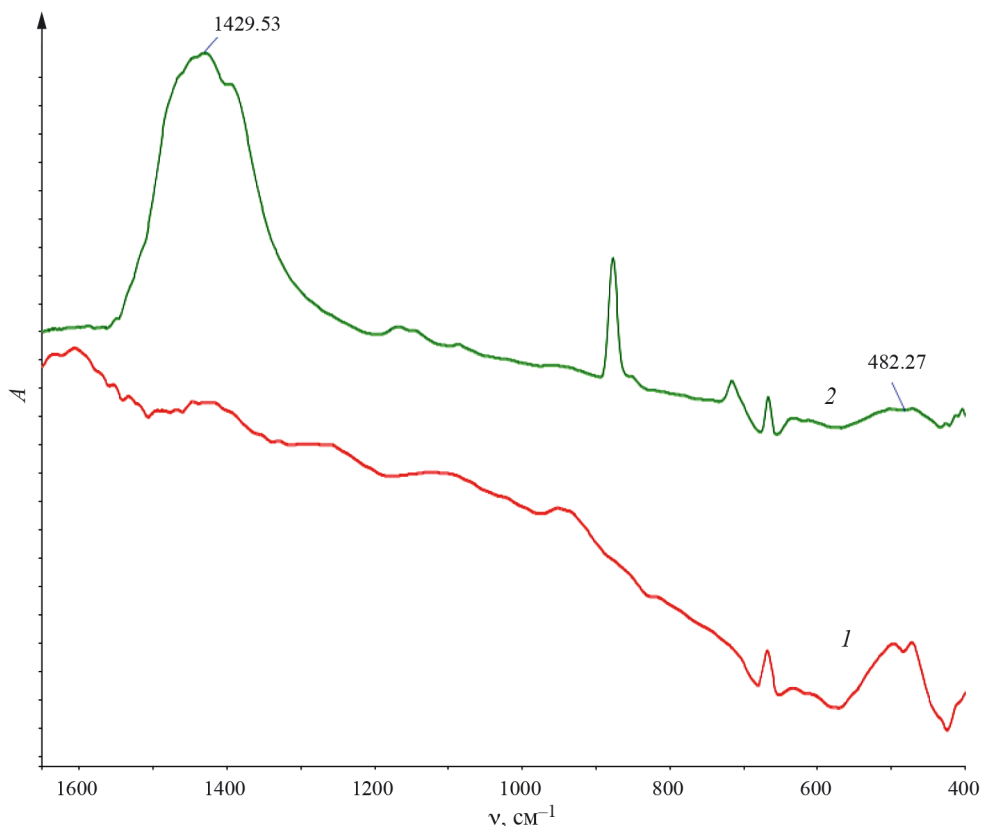


Рис. 1. ИК-спектры изначальной поверхности никеля (1) и после травления (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: никелевые нити, диаметр 0.5 мм, сплетенные в ткань по ГОСТ 6613–86.

Реактивы: суспензия частиц углерода размером 0.5–5 мкм с сорбированным ПВХ в смеси ТГФ, бензилового спирта и триэтаноламина (содержание углерода – 5%, ПВХ – 5%) [8]. Раствор травления: 0.05 моль/л тетракалиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, 0.3 моль/л трикалиевой соли нитрилотриуксусной кислоты и 0.05 моль/л калия углекислого [10,11], моноэтаноламин, глицинат натрия, глицинат калия, гидроокись натрия, (квалификации “ч.” или “х.ч.”)

Методы исследования: химический анализ, ИК-спектроскопия диффузного отражения (ИК-фурье-спектрометр PerkinElmer 2000), оптическая микротография (микроскоп Motic DMBA 300), измерение напряжения и тока (мультиметр MS8233E).

Поверхность никеля была подготовлена путем выдерживания образцов в растворе травления при 60°C в течении 3 мин с последующей промывкой водой. Контроль включения карбонатных группы проводили методом ИК-спектроскопии. На рис. 1

приведены ИК-спектры диффузного отражения поверхности исходной никелевой ткани и после травления. Видно, что в ее спектре появились широкая интенсивная полоса с максимумами при 1429 и 1380 cm^{-1} , а также полоса при 980 cm^{-1} относящиеся к частотам валентных и деформационных колебаний CO_3H -групп [12].

Синтез материалов проводили по методикам [10, 11]. Образцы ткани с карбонатными группами и без них выдерживали в суспензии, обрабатывали потоком воздуха с температурой 50–60°C до испарения ТГФ и превращения суспензии в гель, выдерживали при 110°C в течение часа, после чего обрабатывали в течение часа в 15 моль/л растворе моноэтаноламина, либо в 4 моль/л растворе глицината натрия или калия при 110°C. На последней стадии с образцов, в которых не было карбонатных групп, отслоился гель, а в образцах с карбонатными группами гель превратился в слой. Он удерживается на ткани при ее растяжении и изгибе. Образцы материала отмывали в кипящей воде и сушили. Материал со слоем этаноламиновых производных обозначен как МЭ, с натрийглицинатными производными как ГН, а с калийглицинатными производными – как ГК.

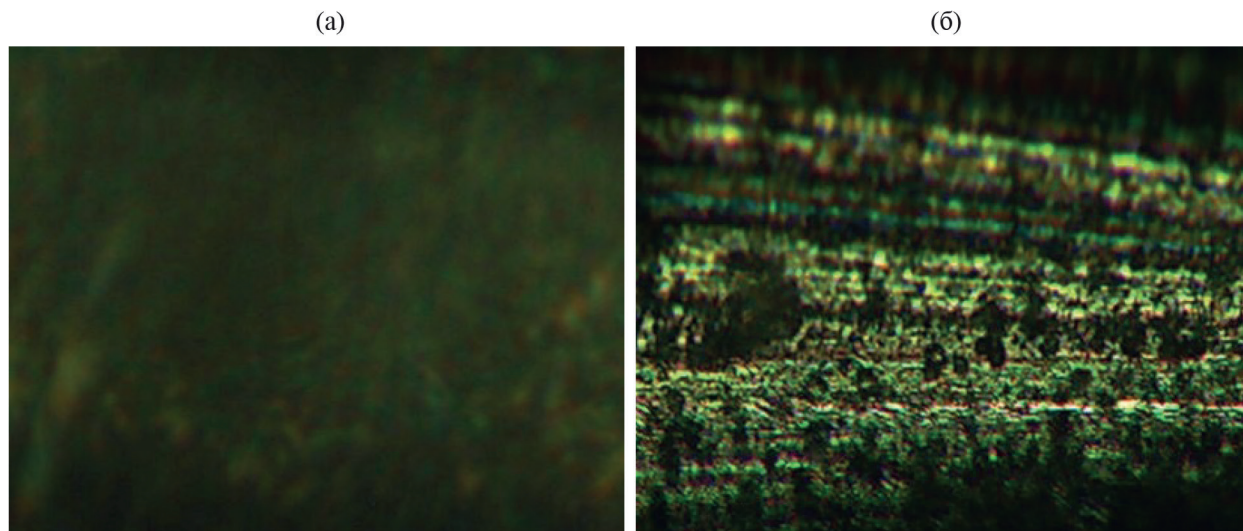


Рис. 2. Микрофотографии ткани без карбоксильных групп, после отслоения геля при действии этаноламина (а) и поверхности слоя, полученного после действия этаноламина на гель и на ткань с карбоксильными группами (б).

Таблица 1. Скорость образования водорода и кислорода в мостиковом биполярном электроде

$E, \text{ В}$	$\nu, \text{ г-экв/с } 10^7$			
	1 моль/л	2 моль/л	3 моль/л	4 моль/л
3.7	—	2.2	3.2	3.35
3.8	2.7	3.7	5.2	5.55
3.9	3.6	5.5	7.5	7.9
3.95	—	—	—	9.5
4.0	4.5	7.7	10.1	—
4.1	5.5	9.7	—	—
4.2	6.5	—	—	—
4.3	7.5	—	—	—
4.4	8.8	—	—	—
4.5	10.2	—	—	—

Массовые доли слоя в материале ($W_{\text{сл}}$) и углерода в слое ($W_{\text{уг}}$) были определены путем измерения массы исходных образцов по ходу синтеза с учетом состава суспензии. $W_{\text{сл}} = 5.8, 6.0$ и 5.4% , а $W_{\text{уг}} = 2.8, 2.8$ и 2.7% для МЭ, ГН и ГК соответственно.

Микрофотографии приведены на рис. 2 на примере МЭ.

Сорбционная емкость (G) слоев была измерена весовым методом, согласно [10,11]. $G_{\text{бенз}} = 9.31, 19.7$ и 17.4 , а $G_{\text{гекс}} = 6.55, 7.5$ и 15.0 ммоль/г для МЭ, ГН и ГК соответственно.

Исследование материалов как щелочных сорбционных электродов проводили на примере МЭ. Потенциалы (ϕ) измеряли относительно хлорсеребряного электрода с погрешностью 1 мВ. Установлено, что электрод отрицательно заряжен.

$\phi = -0.426, -0.443, -0.471$ и -0.493 В в 1, 2, 3 и 4 моль/л растворах NaOH.

Исследование синтезированных материалов как электродов проводили на примере МЭ в цепи [13], состоящей из двух сосудов с платиновыми электродами (катод и анод) и с растворами NaOH (катодит и анолит соответственно). Сосуды находились на расстоянии 2 см друг от друга и соединялись воздушным мостиком из синтезированного материала длиной 5 см, предварительно выдержанного в растворе NaOH. Задавали напряжение (E), измеряли ток (J) с погрешностью 0.05 мкА. Было установлено, что мостик работает как биполярный электрод: конец мости мостика, погруженный в катодит работает как анод, а конец, опущенный в анолит — как катод. При напряжении более 3.5 В из слоя в мостике в растворе с катодом начал выделяется кислород, а в растворе с анодом — водород. Скорость их образования рассчитывали по формуле:

$$\nu = J/F, \quad (1)$$

где F — число Фарадея. Данные измерений приведены в табл. 1.

При выделении кислорода и водорода разрушение материала не наблюдалось. Из зависимостей ν от E находили напряжение $E_{\text{п}}$, при котором начинались соответствующие процессы, а константы скорости k_1 и ускорения k_2 находили, используя уравнение [13]:

$$\nu = k_1(E - E_{\text{п}}) + k_2(E - E_{\text{п}})^2. \quad (2)$$

Найдено, что во всех случаях процесс начинается при $E_{\text{п}} = 3.5$ В, $k_1 = 0.8 \times 10^{-6}, 1.2 \times 10^{-6}, 1.3 \times 10^{-6}$

и 1.38×10^{-6} г-экв/(с В), а $k_2 = 0.7 \times 10^{-8}$, 1.0×10^{-8} , 1.3×10^{-8} и 1.6×10^{-8} г-экв/(с В²) для 1, 2, 3 или 4 моль/л растворов NaOH.

Исследование материалов как водород и кислородпроизводящих матриц проводили на примере МЭ. Использовали матрицу с поляризованным воздушным мостиком длиной 5 см, предварительно выдержанным в растворе NaOH [13], и двумя сосудами с раствором NaOH, в одном из которых был платиновый электрод. В центре мостика был закреплен проводник. Платиновый электрод соединяли с клеммой “плюс” или “минус”, а проводник – с клеммой “минус” или “плюс”. Задавали напряжение (E), измеряли ток (J) и рассчитывали скорость образования водорода или кислорода. Данные приведены в табл. 2, 3.

Величины $E_{\text{п}}$, k_1 и k_2 определяли по методике, описанной выше. Для водородпроизводящей матрицы $E_{\text{п}} = 1.68$ В вне зависимости от концентрации NaOH, $k_1 = 0.58 \times 10^{-6}$, 1.25×10^{-6} , 1.75×10^{-6} , 2.0×10^{-6} г-экв/(с В), $k_2 = 0.48 \times 10^{-8}$, 1.12×10^{-8} , 2.36×10^{-8} и 2.69×10^{-8} г-экв/(с В²) для 1, 2, 3 и 4 моль/л растворов NaOH. Для кислородпроизводящей матрицы $E_{\text{п}} = 2.25$, 1.9, 1.88 и 1.85 В, $k_1 = 0.9 \times 10^{-6}$, 2.0×10^{-6} , 2.15×10^{-6} и 2.5×10^{-6} г-экв/(с В), $k_2 = 1.0 \times 10^{-8}$, 1.09×10^{-8} , 2.33×10^{-8} и 4.5×10^{-8} г-экв/(с В²) для 1, 2, 3 или 4 моль/л растворов NaOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что включение карбоновых групп в поверхность никелевых нитей позволило синтезировать материалы с пришитыми к никелю слоями из активного углерода и производных ПВХ. Материалы устойчивы к механической деформации при их использовании как биполярных электродов и кислород- и водородпроизводящих матриц.

На нитях без карбоксильных групп после отслоения в этанолаmine видны продольные поры и раковины. Поверхность материала, как видно из рис. 2, состоит из ячеек. В некоторых из них видны просветы. На первой стадии синтеза в обоих случаях гель заполняет все поры и раковины. При термообработке происходит прививка ПВХ к углероду, а в случае металла с карбонатными группами – сшивание металла с гелем. Процесс превращения ПВХ в сетки сопровождается выдавливанием бензильного спирта из слоя [13]. В случае сшивок бензильный спирт может двигаться к поверхности по каналам, которые превращаются во внешние поры.

Стенки внешних пор полученных материалов сформированы из циклических аминов. От них в фазу полимера распространяются внутренние поры с такими же стенками, к которым добавляются поры со стенками из углеродных групп

Таблица 2. Скорость образования водорода в матрице

E, В	v, г-экв/с 10 ⁷			
	1моль/л	2моль/л	3моль/л	4моль/л
1.7	–	0.93	1.24	–
1.75	–	1.65	2.07	2.48
1.85	1.03	3.31	3.83	4.63
1.9	–	5.08	5.69	7.87
2	1.96	7.25	8.29	12.28
2.1	–	9.53	11.81	17.30
2.2	3.84	10.36	15.44	22.90
2.3	–	–	19.58	29.53
2.35	–	15.75	–	31.4
2.4	6.11	–	24.66	–
2.45	–	19.17	29.94	–
2.5	–	22.49	31.60	–
2.6	9.53	–	–	–
2.7	–	30.10	–	–
2.8	11.34	–	–	–
3	17.61	–	–	–
3.2	22.80	–	–	–
3.35	25.90	–	–	–

Таблица 3. Скорость образования кислорода в матрице

E, В	v, г-экв/с 10 ⁷			
	1моль/л	2моль/л	3моль/л	4моль/л
1.95	–	–	2.9	3.0
2.0	–	2.3	4.4	4.8
2.05	–	3.4	5.9	6.7
2.1	–	4.5	7.5	9.3
2.15	–	5.6	9.3	11.5
2.2	–	7.0	11.0	–
2.3	–	9.75	–	–
2.4	1.4	–	–	–
2.5	2.3	–	–	–
2.6	3.2	–	–	–
2.7	4.3	–	–	–
2.8	5.2	–	–	–
2.9	6.2	–	–	–
3.0	7.3	–	–	–
3.1	8.3	–	–	–
3.2	9.4	–	–	–
3.3	10.4	–	–	–

поверхностных слоев углерода и групп из атомов никеля. Поры в зоне прививки состыкованы с порами в частицах углерода. Циклы в полимерах и в переходных зонах связывают молекулы бензола и гексана в комплексы “хозяин-гость” [13]. Через них бензол и гексан эстафетно переходят в углерод. Примерно при одном и том же содержании углерода сорбционная емкость по бензолу или гексану зависит от природы заместителя. Это может

проявляться в том, что этаноловая группа может затруднять переход молекул в углерод, а глицинатная – способствовать этому переходу.

Объяснить поведение материала как сорбционного электрода и биполярного мостика можно следующим образом. Согласно [13], при поглощении NaOH из водных растворов в слое образуются многоядерные комплексы $[(\text{NaLOH}(\text{H}_2\text{O})_p)]_n \cdot [(\text{NaOH})(\text{H}_2\text{O})_q]_m$, где L – циклическая лигандная группа из стенок пор. В стенках внешних пор Na^+ координирует OH^- из раствора. Слой с избыточными OH^- становится отрицательно заряженным, а материал в растворе NaOH – сорбционно-активным и электродом. С ростом концентрации NaOH, в слое возрастает плотность избыточных OH^- и, соответственно, величина ϕ . Зависимость ϕ от активности a_{NaOH} отвечает уравнению Нернста $\phi = \phi^0 - (0.059/n)\lg a_{\text{NaOH}}$, где $\phi^0 = -0.402$ В, $n = 0.4$.

Очевидно, что в ячейке с биполярным электродом до включения тока потенциал на платиновых электродах одинаковый. При включении тока потенциал участка мостика в растворе с катодом становится более положительным, а в растворе с анодом – более отрицательным по сравнению с платиновым электродом. При $E = 3.5$ В в каждом сосуде начинается электролиз раствора NaOH: на платиновом аноде выделяется кислород, а на участке мостика, погруженного в анолит – водород и наоборот, а в слое начинается эстафетное движение OH^- из раствора с катодом к раствору с анодом. Согласно [13], электролиз растворов NaOH начинается при E около 0.8 В. Вероятно, начало процессов в биполярном электроде лимитируется движением OH^- в слое. В таком случае значения k_1 и k_2 характеризуют лимитирующую стадию. С увеличением концентрации NaOH возрастает скорость движения OH^- и, соответственно, скорость электролиза.

В матрице при поляризации мостика никель и частицы углерода в слое становятся электродом. На них в зоне пришивки и в зоне прививки происходит разложение аквакомплексов. Процессы начинаются при $E_{\text{п}}$, меньшем, чем $E_{\text{п}}$ начала процесса

в биполярном электроде. Разложение аквакомплексов инициирует движение OH^- в порах из растворов к никелю и к частицам углерода для регенерации разлагаемых комплексов. Значение $E_{\text{п}}$ образования водорода или кислорода уменьшаются, а константы скорости и ускорения всех процессов возрастают с увеличением концентрации NaOH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bard S., Schönf F., Demleitner M., Altstäd V. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 823.
2. Chen S. // *Advanced Functional Materials*. 2021. V. 31. № . 24. P. 2101199.
3. Qiu Y., Yang H., Ma L. et al. // *J. of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 581. P. 783.
4. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopkova L. // *Carbon*. 2013. V. 38(8). P. 1241.
5. Guiza M., Abdedayem A., Ghouma I., Ouederni A. // *J. of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017. V.52. P. 836.
6. Ruan C. et al. // *Progress in Organic Coatings*. 2020. V. 139. P. 105455.
7. Адамчук Ю.О., Богославский Л.З., Синчук А.В. // *Электронная обработка материалов*. 2017. Т 53(6). С. 1.
8. Фетисов Г.П. *Материаловедение и технология металлов*. М.: Высш. школа, 2000. С. 638.
9. Крестов Г.А., Фридман А.Я., Мясоедова В.В. *Неводные растворы в технике и технологии*. / М.: Наука, 1991. С. 232.
10. Shabanov M.P., Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., et al. // *Chemical Science Review and Letters*. 2018. I. 27. P. 824.
11. Shabanov M.P., Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., et al. // *Carbon – Science and Technology*. 2018. V. 10. № 3. P. 1.
12. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. /Пер с англ. М.: Мир, 1991. С. 536.
13. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Волощук А.М., и др. // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 1. С. 46.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ ПИ №ФС77-66703 от 28 июля 2016 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати

г. Дата вых.в свет

г. Формат $60 \times 88^{1/8}$ Усл. печ. л. Уч.-изд. л.

Тираж экз. Зак. Цена свободная

Учредители: Российская академия наук,
Отделение химии и наук о материалах РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрномия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из Космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика