

Том 98, номер 10

ISSN 0044-4537

Октябрь 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 10, 2024

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Последние достижения в области ароматизации бутана в присутствии гетерогенных катализаторов

А. Л. Кустов, Ч. А. Гарифуллина, А. А. Залятдинов, А. А. Шестеркина, М. А. Тедеева, С. Ф. Дунаев, Л. М. Кустов

3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика комплексообразования ионов церия(III) и лантана(III) с глицином и этилендиаминдигидратной кислотой в водных растворах

О. Н. Крутова, П. Д. Крутов, С. А. Бычкова, В. В. Черников, М. И. Базанов, Е. Е. Киптикова

9

Расчет термодинамических характеристик адсорбции метана и этана на графите методом Монте-Карло

С. Ю. Кудряшов

14

Термодинамические потенциалы малых расслаивающихся систем

Ю. К. Товбин

24

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кислотно-основные свойства и адсорбционная активность железосодержащих композитов в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей

Л. Н. Скворцова, И. А. Тихонова, К. А. Дычко, Т. С. Минакова, К. А. Болгару

32

Исследование влияния структуры носителя на активность Сг-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования пропана с участием CO₂

М. А. Тедеева, М. Ю. Машкин, Е. М. Куприкова, П. В. Прибытков, К. Б. Калмыков, А. В. Леонов, Н. А. Давшан, С. Ф. Дунаев, А. Л. Кустов

41

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимия растворения тетра-3-карбокситфалацианина меди в водных растворах КОН при 298.15 К

П. Д. Крутов, В. Е. Майзлиш, О. Н. Крутова, В. В. Черников, М. И. Базанов, Е. Е. Киптикова

49

Взаимосвязь коэффициентов активности и диэлектрической проницаемости водных растворов фторидов щелочных металлов

И. Ю. Шилов, А. К. Лященко

53

Объемные эффекты при взаимодействии L-гистидина с изомерами пиридинмонокарбоновой кислоты в водном буферном растворе

Е. Ю. Тюнина, Г. Н. Тарасова, И. Н. Межевой, Д. Р. Ставнова

57

Теплоемкость ацетона и его водных растворов при высоких температурах и давлениях

З. И. Зарипов, Р. Р. Накипов, С. В. Мазанов, Ф. М. Гумеров

66

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Гидрофобные материалы на основе солей некоторых органических кислот

Е. Н. Голубина, М. Н. Каменский

73

Кинетически контролируемое околэкваториальное алкилирование дианионов $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ <i>Э. В. Кольман-Иванов, В. А. Броцман, Н. М. Белов, Л. Н. Сидоров, Н. С. Луконина, А. А. Горюнков</i>	79
Пилларирование 2D-морденита наночастицами TiO_2 <i>М. Г. Шеляпина, Р. И. Йокуписио-Гаксиола, Г. А. Вальковский, Ю. Котолевич, В. Петрановский</i>	88

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Моделирование изотерм адсорбции воды на клиноптилолите <i>И. В. Иванов</i>	92
Удаление фосфатов из водных растворов с помощью статической сорбции на золошлаковом сорбенте. Анализ коэффициентов распределения на основе изотерм адсорбции <i>Т. Г. Короткова, А. М. Заколюкина, С. А. Бушумов</i>	97
Сорбция тритерпенового гликозида на активных углях различных марок <i>Н. В. Мироненко, В. Ф. Селеменев, И. В. Шкутина, У. С. Ищенко</i>	110

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Предсказание термодинамических характеристик новых продуктов трансформации N,N-диметилгидразина в газовой фазе <i>А. Е. Карнаева, И. В. Миненкова, О. И. Гриневич, Ю. В. Миненков, А. А. Отлёттов, А. Н. Ставрианиди, А. К. Буряк</i>	118
Загрузочные свойства капиллярных пористослойных колонок различного диаметра с силикагелевым сорбентом <i>Ю. В. Патрушев, Ж. Х. Хамидов</i>	126
Сорбция производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридазино[4,5-с]хинолина в условиях ОФ ВЭЖХ <i>С. А. Рыжкин, А. В. Капитонов, С. В. Курбатова, М. Н. Земцова</i>	132

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

ЭИС-исследование оксидного слоя в пористом тантале <i>А. В. Сюгаев, М. А. Еремина</i>	141
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Структурно-кинетический аспект управления реакцией в гомогенной среде и на границе раздела фаз <i>В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев</i>	150
---	-----

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

Диссипативные процессы в нанокompозитной системе поливиниловый спирт–серебро <i>В. А. Ломовской, Н. А. Абатурова, Н. Ю. Ломовская, Т. Б. Галушко, О. А. Хлебникова</i>	159
---	-----

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК: 544.478; 542.973

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ АРОМАТИЗАЦИИ БУТАНА
В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. А. Л. Кустов^{a, b, *}, Ч. А. Гарифуллина^c, А. А. Зялятдинов^c, А. А. Шестеркина^b,
М. А. Тедеева^b, С. Ф. Дунаев^b, Л. М. Кустов^{a, b}

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

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

^cАльметьевский государственный нефтяной институт (АГНИ), 423450 Альметьевск, Россия

e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 14.02.2024 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

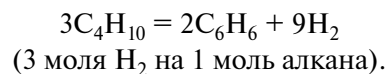
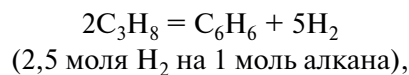
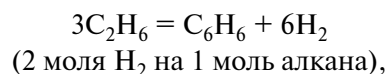
Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) являются ценными полупродуктами в химической и нефтехимической промышленности, поэтому превращение бутана в ароматические соединения является важным каталитическим процессом как с научной, так и с промышленной точки зрения. Помимо получения ароматических соединений также интерес представляет получение водорода в процессе ароматизации низших алканов. В настоящем обзоре описаны промышленные процессы и представлены основные достижения в области научных исследований процесса ароматизации бутана на гетерогенных катализаторах за последние 15 лет. Также обсуждаются текущие проблемы и возможные направления исследований в области разработки катализаторов ароматизации углеводородов C4.

Ключевые слова: ароматизация, бутан, гетерогенные катализаторы, ароматические углеводороды

DOI: 10.31857/S0044453724100014, **EDN:** NMNVBV

Ароматизация легких алканов с получением фракции бензола–толуола–ксилола (БТК) является перспективным направлением развития современной науки и техники в связи с возможностью получения углеводородов (УВ) с добавленной стоимостью [1, 2]. В последнее время интерес к изучению реакций, лежащих в основе процесса ароматизации низших алканов, возобновился в связи с новыми возможностями модернизации существующих процессов ароматизации легких УВ, а также с увеличением доступности сланцевого газа и сжиженного природного газа, а также необходимостью утилизации попутного нефтяного газа и нефтезаводских газов [3–6]. Кроме того, на установках каталитического крекинга в качестве побочного продукта получают большие объемы углеводородного газа, в котором содержится практически равное количество бутена и бутана [7, 8]. Не менее важен и другой продукт ароматизации низших алканов — водород, и ароматизация УВ рассматривается как относительно недорогой и экологически приемлемый способ получения водорода для применения в различных областях (получение энергии на топливных элементах, восстановитель в металлургических процессах,

процессы гидрирования в нефтехимии и органическом синтезе). Отметим, что в реакциях ароматизации низших алканов C2–C4 доля водорода, получаемого на моль превращенного алкана, растет от этана к бутану в соответствии с уравнениями (для упрощения в качестве продукта приведен бензол):



С учетом растущей доли водорода в продуктах ароматизации от этана к бутану и более низкой температуры реакции ароматизации бутана в сравнении с превращениями пропана и особенно бутана мы в обзоре рассмотрели, в основном, данные, полученные для ароматизации бутана, поскольку авторы рассматривают этот процесс именно

с точки зрения дешевого способа получения водорода из доступного сырья.

Ароматизация низших парафинов (в основном пропана и бутана) на цеолитсодержащих галлиевых катализаторах была разработана совместно компаниями Universal Oil Products (UOP) и British Petroleum (BP) в начале девяностых годов и известна как процесс Cyclar [9–13]. Данный процесс обеспечивает превращение попутного нефтяного газа в смесь жидких ароматических УВ в одну стадию при температуре 420–500°C и давлении 0.9–1 МПа. В процессе используется цеолитный катализатор со структурой пентасила типа MFI (ZSM-5), модифицированный галлием. В результате дегидрирования легких парафинов образуются олефины, олигомеризация которых приводит к образованию интермедиатов более высокой молекулярной массы, которые затем циклизуются в нафтенны. На последней стадии происходит дегидрирование нафтеннов с получением смеси ароматических УВ. Получаемый в процессе жидкий продукт (концентрат бензола, толуола, ксилолов – БТК), практически не содержит парафинов и может использоваться в большинстве нефтехимических процессов после простой ректификации. Выбор сырья не оказывает решающего значения на содержание БТК в продукте. С помощью процесса Cyclar можно получать смесь ароматических УВ варьированного состава путем изменения условий процесса. Жидкий продукт, полученный как из пропанового, так и из бутанового сырья, содержит примерно 91% бензола, толуола и ксилолов, 9% тяжелых ароматических соединений [14].

Известен также процесс Алифар, который является аналогом Cyclar для получения ароматических УВ из индивидуальных пропана и бутана или из их смесей. Основой технологического процесса является термокаталитическое превращение алканов при давлении 0.1–0.3 МПа и температуре 520–560°C. В качестве катализатора используется сверхвысококремнеземный цеолит, модифицированный металлом (цинк, галлий) и сформованный с оксидом алюминия. Целевыми продуктами процесса являются бензол, толуол и ксилолы. Процесс заключается в дегидроциклодимеризации исходных пропана и бутана, который протекает через промежуточные стадии дегидрирования алканов в алкены, их олигомеризацию и последующую циклизацию с отщеплением водорода.

Процесс “Z – форминг” фирмы “Mitsubishi Oil” и корпорации “Chioda” (Япония) ароматизации пентан – гексановой фракции протекает с использованием катализатора на основе металлосиликата [15].

Ароматизация низших алканов при высокой температуре является многостадийным процессом:

1) лимитирующая стадия процесса – образование алкенов из алканов;

2) быстрая стадия олигомеризации алкенов с последующей циклизацией до нафтеннов;

3) дегидрирование нафтеннов до ароматических УВ.

Высокая температура реакции (выше 500°C) необходима для осуществления первой стадии процесса. Известно, что реакция ароматизации дополнительно осложняется образованием кокса, что приводит к блокировке активных центров катализатора и последующей его дезактивации [16]. Авторами в работе [17] было показано, что проведение ароматизации в сверхкритических условиях (при 530°C и 190 атм) способствует предотвращению дезактивации катализатора. В условиях ароматизации сверхкритического бутана наблюдалась стабильная работа катализаторов на основе цеолита ZSM-5.

Известно, что наиболее эффективными для процесса ароматизации легких УВ являются бифункциональные катализаторы на основе цеолита ZSM-5, промотированного, в основном, галлием или цинком, с добавлением второго переходного металла [18, 19].

В работе [20] представлены результаты сравнительных исследований цинк-, цирконий- и цинк-цирконийцеолитных катализаторов ароматизации *n*-бутана. Авторы предполагают, что введение циркония в HZSM-5 цеолиты способствует повышению эффективности процесса ароматизации низших алканов. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1 введение 5 мас. % циркония в HZSM-5 приводит к значительным изменениям в распределении продуктов реакции. В присутствии катализатора 5% Zn/ZrO₂ + HZSM-5 конверсия *n*-бутана достигает 78% при выходе ксилолов около 21%.

В табл. 2 приведены показатели эффективности разработанного авторами цирконийцеолитного образца в сравнении с промышленными катализаторами [20].

Авторами установлено, что несмотря на незначительно меньший суммарный выход ароматических УВ (45.2%), наблюдается перераспределение продуктов в выходах жидкой фракции при заметном увеличении суммарного выхода ксилолов при температуре процесса 500°C, что на 100°C ниже, чем для известных катализаторов. Снижение температуры ароматизации, вероятно, связано с усилением дегидрирующей функции катализатора при введении циркониевого компонента.

С целью повышения выхода ароматических УВ в работе [21] был осуществлен сопряженный процесс ароматизации *n*-бутана на катализаторе Ga/H-ZSM-5 с одновременным удалением образующегося водорода из зоны реакции с использованием

Таблица 1. Сравнительные данные по превращению *n*-бутана в ароматические УВ [20]

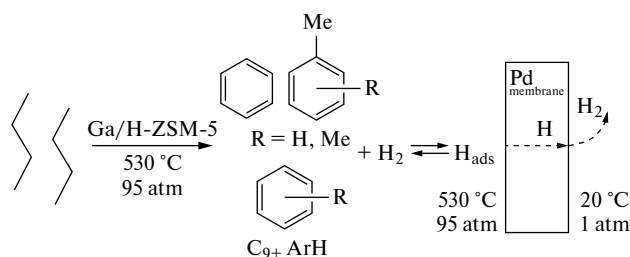
Катализатор	Состав продуктов реакции, мас. %					Конверсия, %	Выход ароматических УВ, мас. %
	бензол	толуол	Σ ксилолов	этилбензол	ΣC_9		
Zr/HZSM-5 (500°C)	18.0	48.3	34.0	0.1	0.1	92.0	45.2
Zn/HZSM-5 (600°C)	31.2	46.4	18.3	2.8	1.3	97.2	35.8
Zn/ZrO ₂ + HZSM-5 (500°C)	21.5	54.1	21.0	30.0	0.6	78.0	30.8

Таблица 2. Сравнительные показатели эффективности катализаторов ароматизации *n*-бутана [20]

Показатель	Zr-Катализатор	Cyclar (по данным UOP)	Z-Forming (по данным "Mitsubishi Oil")
Температура, °C	500	600	600
Выход ароматических УВ, %	45.2	63.5	59.5
Состав ароматических УВ, %			
- бензол	18.0	25.0	28.0
- толуол	48.3	43.0	39.0
- C ₉	34.0	23.0	31.0
- C ₉₊	0.1	9	12

палладиевой мембраны (рис. 1). Проведение процесса по такой технологии позволит удалить из реакции избыточный водород и сместить равновесие в сторону образования продуктов ароматизации, тем самым повышая селективность процесса. Было показано, что при проведении процесса при 530 °C и 95 атм при использовании мембраны, конверсия *n*-бутана увеличивалась с 63% до 87% с селективностью по БТК 23%. В то же время, выход алифатических продуктов, а именно крекинг-газа и углеводородов C₅₊, значительно снижался.

Каталитические свойства катализаторов со структурой пентасила, модифицированных цинком и галлием, в ароматизации алифатических углеводородов C₃–C₄ во многом сходны, но имеют следующие особенности. На галлийсодержащих образцах легче протекает дегидроциклизация олефинов, и в меньшей степени, чем на цинксодержащих образцах, идет крекинг парафинов C₃–C₄, поэтому селективность образования ароматических УВ в последнем случае на 5–10% ниже [22]. Промотирование галлием приводит не только к увеличению селективности образования ароматических УВ, но и повышению общей активности катализатора. В то же время, для катализаторов, промотированных цинком, приводятся данные как об увеличении общей активности [23], так и ее уменьшении [24]. Отличительной чертой катализаторов со

**Рис. 1.** Ароматизация бутана с использованием палладиевой мембраны [21].

структурой пентасила, промотированных галлием, является также зависимость их активности и селективности от состава цеолитного каркаса.

Катализаторы на основе благородных металлов также активно исследуются в ароматизации бутана. В работе [25] было показано, что превращение алканов C₃–C₄ при переработке совместно с бензиновыми фракциями в ароматические углеводороды реализуется на алюмоплатиновых катализаторах, содержащих предельно дисперсную Pt в заряженной форме. В результате исследований был установлен новый класс реакций, протекающих на алюмоплатиновых катализаторах, вероятно с участием бинарных центров, в мягких условиях

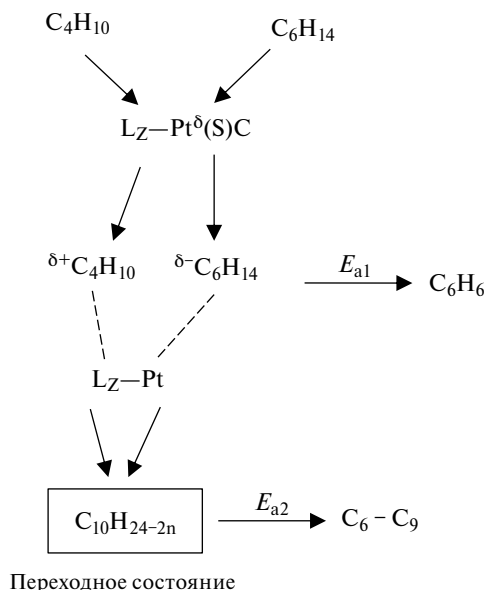


Рис. 2. Схема процесса совместной конверсии бутана и гексана [25].

совместной ароматизации легких углеводородных газов и C_6 -алканов с образованием C_{6+} -продуктов, включая ароматические УВ (рис. 2).

Анализ зависимости констант скорости реакций ароматизации (K_a) в превращении n -гексана и его смеси с бутаном от содержания Pt при 500°C показал, что реакция ароматизации протекает быстрее при совместном превращении с бутаном, чем в ароматизации n -гексана, в среднем в 1.4 раза. С увеличением содержания Pt в составе катализаторов происходит увеличение активности образцов в реакции ароматизации более чем в 2 раза в обоих случаях. Характер зависимости констант скорости реакции ароматизации и тенденции изменения в превращении гексана и его смеси с бутаном с увеличением содержания платины Pt_σ , возможно, связан с изменением природы активных центров на поверхности катализатора.

Каталитические свойства интерметаллических соединений Pt-Ga на основе цеолитов HZSM-5 были изучены в работе [22] в процессе превращения бутана в ароматические УВ при атмосферном давлении при 550°C . Авторы изучили реакцию превращения бутана в ароматические УВ на HZSM-5 с добавлением Ga, на основе реакций различных олефинов и циклических углеводородов, которые предполагаются в качестве промежуточных продуктов реакции. Исходя из соотношения между конверсией и селективностью в этих реакциях, авторами предложено несколько подробных маршрутов реакции (рис. 3).

Ключевыми этапами для селективного образования ароматических УВ было предложено считать

дегидрирование бутана в бутен и алкилциклогексена в алкилциклогексадиен. Таким образом, был сделан вывод, что при использовании цеолита HZSM-5 для обеспечения присутствия кислотных центров, улучшение дегидрогенизационной активности Ga повысит селективность по ароматическим УВ.

Предложен еще один способ повышения эффективности процесса ароматизации с получением высокого выхода ароматических УВ, который основывается на совместной подаче n -бутана и метанола в реактор [9]. Ароматизация метанола на гетерогенных катализаторах H-ZSM-5, Ga-ZSM-5 и Zn-ZSM-5 в последнее время вызывает огромный интерес, однако в этом процессе имеется ряд трудностей, связанных с эффективным контролем экзотермичности данной реакции, что приводит к быстрой дезактивации катализатора. Реакция ароматизации алканов является эндотермической, в связи с чем, интеграция обоих процессов позволит эффективно получать ароматические УВ с большей эффективностью. В интегрированном процессе возможно подавление образования сухого газа, получаемого при ароматизации n -бутана, в то время как по сравнению с процессом ароматизации метанола подавляется чрезвычайно быстрая дезактивация катализатора. Наиболее интересно, что в интегрированном процессе можно ожидать энергетической компенсации, а именно, избыточная тепловая энергия, выделяющаяся при ароматизации метанола, может быть использована для процесса ароматизации n -бутана. И, вероятно, что при оптимальных условиях может быть достигнута энергетическая нейтральность [26].

Мейер и др. [27] опубликовали результаты по получению олефинов путем комбинированного крекинга n -бутана и метанола на цеолитном катализаторе HZSM-5. Авторы предположили, что олефины, образующиеся при крекинге n -бутана, играют важную роль как в активации превращения метанола, так и в снижении образования кокса. В работе [28] было показано, что совместная подача n -бутана с метанолом подавляет дезактивацию цеолитного катализатора HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), вызванную коксованием, и в то же время уменьшает образование метана в качестве побочного продукта.

Влияние совместной подачи n -бутана и метанола на эффективность реакции в присутствии катализатора 2%Zn/(ZSM-5/ZSM-11) изучали в работе [9]. Реакцию проводили при следующих условиях: 480°C , 0.4 МПа, WHSV = 0.6 ч⁻¹. Авторы отмечают, что при подаче чистого метанола селективность по продуктам ароматизации составляла 58.5%, в то время как при ароматизации чистого n -бутана она составляет всего 20.9%, что указывает на то, что метанол ароматизируется гораздо легче по сравнению с n -бутаном. В интегрированном процессе

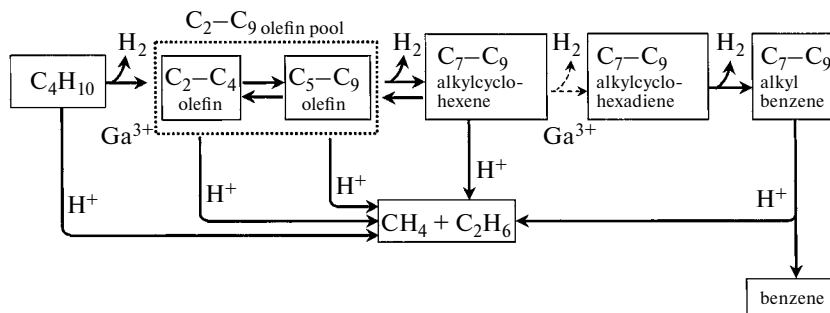


Рис. 3. Реакции превращения бутана в ароматические УВ на Ga/HZSM-5 [22].

наблюдалась полная конверсия метанола. Однако, было отмечено, что конверсия *n*-бутана снижается с увеличением содержания метанола в сырье, это означает, что добавление метанола ингибирует активацию *n*-бутана. С другой стороны, селективность образования сухого газа, который состоит главным образом из смеси CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 , возрастала с увеличением соотношения *n*-бутан/метанол, в то время как селективность по ароматическим УВ резко снижалась. Авторами было найдено оптимальное соотношение *n*-бутан/метанол в смеси равное 60/40, при котором достигалась высокая селективность образования ароматических УВ — 35% при конверсии смеси 80.8%.

В работе [29] были продолжены исследования совместной конверсии бутана и гексана. Авторами изучены кислотные свойства и каталитическая активность модифицированных платиной и галлием высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 в процессе совместной конверсии бутана и гексана. Введение модифицирующих металлов (Ga, Pt) на стадии гидротермального синтеза изменяет кислотные и каталитические свойства исходного цеолита. Наибольшую эффективность в процессе ароматизации исследуемых алканов проявил катализатор Ga-HZSM-5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Таким образом, исходя из анализа литературы можно сделать вывод, что на конверсию бутана и селективность образования ароматических соединений главным образом оказывают влияние несколько факторов, а именно, электронное состояние и дисперсность активных компонентов, кислотность и морфология носителя, промотеры и взаимодействие между носителем и активными центрами. Было показано, что активные металлические центры катализируют реакцию дегидрирования, способны ускорять десорбцию водорода с поверхности катализатора и ускоряют циклизацию промежуточных продуктов. Кислотные свойства носителей, в частности цеолитов, оказывают

большое влияние на каталитические характеристики, в частности, на конверсию легких УВ. Кроме того, структура пор носителя влияет на доступность активных центров и селективность по продуктам реакции, а использование носителей с иерархической пористой структурой позволяет создать больше возможностей для уменьшения диффузионных ограничений по промежуточным продуктам реакции и улучшения стабильности катализатора. Промотирующие добавки могут способствовать изменению кислотности носителей, повышению дисперсности активных компонентов и т.д.

В свою очередь, применение в качестве активных компонентов благородных металлов для процесса ароматизации бутана приводит к гидрогенолизу связей с образованием сухого газа, что является нежелательной побочной реакцией.

Таким образом, на основании проведенного поиска современной научной литературы наиболее перспективными каталитическими системами являются цинксодержащие катализаторы на цеолитных носителях типа ZSM-5, поскольку подобные системы характеризуются высокой устойчивостью к коксообразованию и стабильностью, однако повысить производительность процесса ароматизации позволяют проведение сопряженных процессов ароматизации бутана и метанола. Однако, разработка высокоэффективных катализаторов для процесса ароматизации бутана остается важной научной задачей с перспективой применения в промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 075-15-2023-585).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Wei L., Sun Y. et al. // Fuel Process. Technol. 2023. V. 245. P. 107739.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Нефтехимия 1994. Т. 34. С. 373–392.

3. Zeng D., Zhu G., Xia Ch. et al. // Fuel Process. Technol. 2022. V. 226. P. 107087.
4. Fang Y., Su X., Bai X. et al. // J. Energy Chem. 2017. V. 26. P. 768–775.
5. Oseke G.G., Atta A.Y., Mukhtar B. et al. // Appl. Petrochem. Res. 2020. V. 10. P. 55.
6. Geng R., Liu Y., Gao J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12, P. 4201–4210.
7. Mériaudeau P., Naccache C. // Catal. Rev.: Sci. Eng. 1997. V. 39. P. 5.
8. Yang, K., Yin, Y., Lai, S. et al. // Catal. Lett. 2018. V 148. P. 3570–3582.
9. Song C., Liu S., Li X. et al. // Fuel Process. Technol. 2014. V. 126. P. 60–65.
10. Jung W., Kim H., Ryu H.W. et al. // Energy Convers. Manag. 2023. V. 276. P. 116480.
11. Rodrigues V.O., Eon J.G., Faro A.C. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4557–4567.
12. Song C., Liu K., Zhang D. et al. // Appl. Catal. A. 2014. V. 470. P. 15–23.
13. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X. et al. // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 255. P. 131–158.
14. Mowry J.R., Martindale D.C., Hall A.H.P. // Arab. J. Sci. Eng. 1985. V. 10. P. 367–375.
15. Patent US470494A.
16. Nguyen L.H., Vazhnova T., Kolaczowski S.T. et al. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 5881–5894.
17. Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Mashchenko N.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 1277.
18. Oseke G.G., Atta A.Y., Mukhtar B. et al. // Appl. Petrochem. Res. 2020. V. 10. P. 55.
19. Frey K., Lubango L.M., Scurrrell M.S. et al. // React. Kinet. Mech. Catal. 2011 V. 104. P. 303.
20. Тагуев Д.Б., Агаева С.Б., Абасов С.И. и др. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 7.
21. Bogdan V.I., Koklin A.E., Mishanin I.I. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 230.
22. Воробьев Б.Л., Кошелев Ю.Н., Хворова Е.П. и др. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 5. С. 786.
23. Gavin B., Hutchings G.J., Williams C.D. // Catal. Lett. 1991. V. 11. № 1. P. 89–94.
24. Кустов И.И., Казанский В.Б., Ратнасами // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. Вып. 2. С. 355.
25. Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 296.
26. Lücke B., Martin A., Günschel H. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 1999. V. 29. P. 145.
27. Mier D., Aguayo A.T., Gayubo A.G. et al. // Chem. Eng. J. 2010. V.160. P. 760.
28. Aguayo A.T., Castano P., Mier D. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 9980.
29. Останина Н.В., Голинский Д.В., Белый А.С. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 22.

УДК: 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ(III) И ЛАНТАНА(III) С ГЛИЦИНОМ И ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. О. Н. Крутова^а, П. Д. Крутов^{а, *}, С. А. Бычкова^а, В. В. Черников^а, М. И. Базанов^а,
Е. Е. Киптикова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами изучены системы Ce^{3+} –глицин–этилендиаминдиантарная кислота и La^{3+} –глицин–этилендиаминдиантарная кислота в водном растворе при $T = 298.15 \text{ K}$ (KNO_3). Установлено образование смешаннолигандного комплекса, определены термодинамические характеристики ($\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $\Delta_r S$) реакции его образования.

Ключевые слова: водный раствор, комплекс, термодинамические характеристики, потенциометрические и калориметрические методы

DOI: 10.31857/S0044453724100029, **EDN:** NMKSUT

Образование смешанных комплексов лантаноидов с комплексонами и аминокислотами представляет интерес с позиции бионеорганической химии, так как ионы Ln(III) и их комплексы находят широкое применение в качестве люминесцентных меток и парамагнитных зондов в медицине при диагностике различных заболеваний. Изучение совместимости лигандов в смешанных комплексах состава MLY , где L и Y – аминокислоты и комплексоны представляет интерес в связи с их научным и практическим значением [1–3]. Информацию о факторах, влияющих на совместимость двух разных лигандов в одной координационной сфере центрального иона, можно получить из энтальпийной и энтропийной характеристик реакций. Целью настоящей работы является потенциометрическое и калориметрическое изучение процессов комплексообразования Ce^{3+} с глицином (Y^-) и этилендиаминдиантарной кислотой (L4^-) и La^{3+} с глицином (Y^-) и этилендиаминдиантарной кислотой (L4^-).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат глицин фирмы “Sigma” чистотой 99.9% дополнительной очистке не подвергали. Растворы готовили по точной навеске. Для приготовления растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ использовали препараты марки “х.ч.”, концентрации устанавливали комплексонометрически. Заданное

значение ионной силы ($I = 0.2$) поддерживали с помощью нитрата калия марки “х.ч.”. Титрантом служил 0.1 М раствор HNO_3 . 0.1 М раствор HNO_3 был приготовлен из фиксанала, концентрация устанавливали по стандартному раствору KOH . Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO_3 приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [4]. Концентрация растворов этилендиаминдиантарной кислоты (ЭДДА) изменялась от 1×10^{-2} до 2.5×10^{-3} моль/л. Исследования проводили при соотношениях $\text{M:L:Y} = 1:1:1$; $2:2:1$; $4:1:4$.

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике [5]. Температуру 298.15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью $\pm 0.10 \text{ K}$ с помощью термостата LOIP и воздушного.

Градуировку стеклянного электрода проводили по следующей методике. Для определения нернстовского коэффициента η проводили измерения ЭДС в буферных растворах с pH 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18. При расчете по методу наименьших квадратов эта величина составила $\eta = 0.05851 \text{ В/ед. pH}$. Значение $E^\circ_{\text{каж}}$ определяли по стандартному раствору соляной кислоты с концентрацией 0.01 моль/л при заданном значении ионной силы до и после каждого опыта. Если значения ЭДС различались между собой более, чем на 0.001 В, то опыт отбрасывали. Значение потенциала считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин.

Полученные при обработке значения $E^{\circ}_{\text{каж}}$ и η были использованы для расчета pH_c растворов по уравнению:

$$\text{pH}_c = \frac{E^{\circ}_{\text{каж}} - E}{\eta},$$

где $E^{\circ}_{\text{каж}}$ и E – кажущийся стандартный потенциал стеклянного электрода при $I = \text{const}$ и экспериментальное значение ЭДС соответственно.

Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе “PHMETR”, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [6]. Кривые потенциометрического титрования представлены на рис. 1 и в таблице экспериментальных данных табл. 1.

Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, снабженном реакционным сосудом объемом 60 см³, электрической градуировкой при $T = (293.15\text{--}308.15) \pm 0.01$ К и $P = 100.5 \pm 0.7$ кПа и автоматической регистрацией температуры [7]. Работу установки проверяли по интегральной энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали годной для измерения, если определяемое в ней значение $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль отличалось от нормативного $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.22 \pm 0.04$ кДж/моль на 0.3% [8]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет констант устойчивости смешанных комплексов исследуемых металлов проводили с учетом протекания следующих процессов:

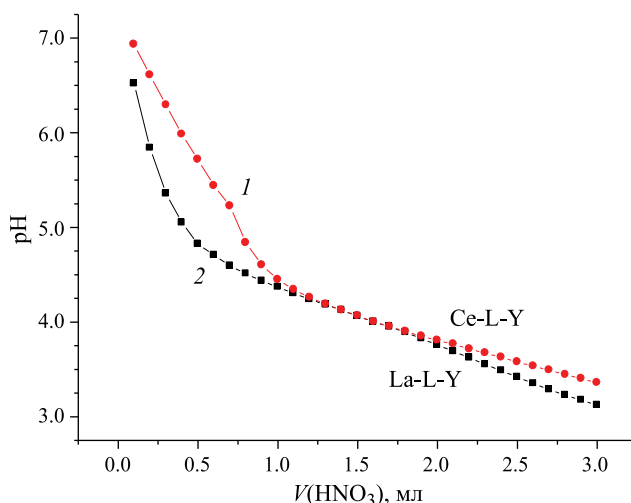
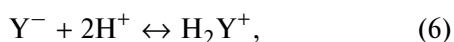
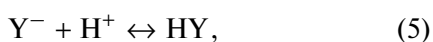
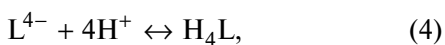
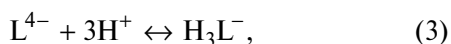
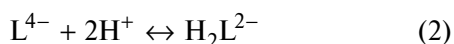
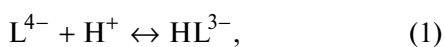
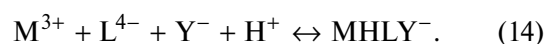
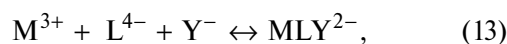
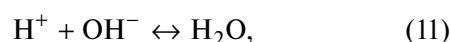
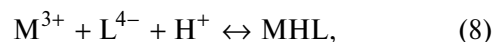


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования систем Ce–L–Y (1) и La–L–Y (2) при соотношении 2:1:2



В расчетах использовали константы диссоциации ЭДДЯ, полученные в работе [9] и пересчитанные на значение ионной силы раствора $I = 0.2$: $\text{p}K_1 = 3.00$, $\text{p}K_2 = 3.77$, $\text{p}K_3 = 6.93$, $\text{p}K_4 = 10.11$; и константы диссоциации глицина, полученные в работе [10]: $\text{p}K_1 = 2.32$, $\text{p}K_2 = 9.60$ при $I = 0.2$ (KCl). Константы устойчивости комплексов церия с глицином взяли из работы [11]: $\lg K_1 = 4.42$, $\lg \beta_2 = 7.94$. Константы устойчивости комплексов ЭДДЯ с исследуемыми металлами, которые получили в нашей лаборатории, представлены в табл. 2. Учитывали также возможность гидролиза ионов исследуемых металлов [12]. Константа ионизации воды на “фоне” KNO_3 была взята из [13].

Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными

Таблица 1. Экспериментальными данные потенциометрического титрования системы Се–ЭДДЯ–Глицин = 2-1-2

V , мл	E , В	рН	$C_{\text{ЭДДЯ}} \times 10^{-3}$	$C_{\text{Gly}} \times 10^{-3}$	$C_{\text{Ce}^{3+}} \times 10^{-3}$	$C_{\text{кон}}$	C_{HNO_3}
			моль/л				
0.1	–3.6	6.658	4.976	9.924	9.968	0.022058	0.00035
0.2	13.5	6.359	4.956	9.882	9.927	0.021966	0.000697
0.3	27.1	6.121	4.935	9.842	9.886	0.021876	0.001042
0.4	38.7	5.918	4.915	9.801	9.845	0.021786	0.001383
0.5	55.2	5.630	4.895	9.761	9.805	0.021696	0.001722
0.6	72.8	5.322	4.875	9.721	9.765	0.021608	0.002058
0.7	93.4	4.962	4.855	9.682	9.725	0.02152	0.002391
0.8	110	4.671	4.835	9.643	9.686	0.021433	0.002722
0.9	120.6	4.486	4.816	9.604	9.647	0.021347	0.00305
1	127.2	4.371	4.796	9.565	9.608	0.021261	0.003375
1.1	132.5	4.278	4.777	9.527	9.570	0.021176	0.003698
1.2	136.8	4.203	4.758	9.489	9.532	0.021092	0.004018
1.3	140.8	4.133	4.739	9.451	9.494	0.021008	0.004336
1.4	144	4.077	4.721	9.414	9.4573	0.020925	0.004651
1.5	147.4	4.017	4.702	9.377	9.419	0.020843	0.004963
1.6	150.4	3.965	4.684	9.340	9.382	0.020761	0.005273
1.7	153.4	3.913	4.665	9.304	9.346	0.02068	0.005581
1.8	156.1	3.865	4.647	9.268	9.309	0.0206	0.005886
1.9	158.7	3.820	4.629	9.232	9.273	0.02052	0.006189
2	161.5	3.771	4.611	9.196	9.238	0.020441	0.00649
2.1	163.9	3.729	4.594	9.161	9.202	0.020362	0.006788
2.2	166.4	3.685	4.576	9.126	9.167	0.020284	0.007084
2.3	168.2	3.654	4.559	9.091	9.132	0.020207	0.007378
2.4	171.6	3.594	4.541	9.056	9.097	0.02013	0.00767
2.5	173.9	3.554	4.524	9.022	9.063	0.020054	0.007959
2.6	176.5	3.509	4.507	8.988	9.029	0.019978	0.008246
2.7	179	3.465	4.490	8.954	8.995	0.019903	0.008531
2.8	181.5	3.421	4.473	8.921	8.961	0.019829	0.008814
2.9	184	3.378	4.457	8.888	8.928	0.019755	0.009095
3	186.5	3.334	4.440	8.854	8.894	0.019682	0.009373

и экспериментальными величинами рН. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента.

Расчеты показали, что в системе Се(III)–L–Y образуются комплексы CeLY^{2-} и CeHLY^- , а La(III)–L–Y – комплексы состава LaLY^{2-} , LaHLY^- и LaH_2LY . Значения констант устойчивости образующихся комплексов приведены в табл. 3.

Были определены тепловые эффекты смешения растворов комплексонов лантаноидов, содержащих фоновый электролит (нитрат калия), со щелочными растворами дополнительного лиганда (глицина) $\text{pH}_{\text{исх}}$ 10.2. Рабочие растворы глицина и ЭДДЯ готовили по точной навеске препаратов,

Таблица 2. Константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов ЭДДЯ с Ce^{3+} и La^{3+} при $T = 298.15 \text{ K}$, $I = 0.2$

Металл	$\lg\beta(\text{ML}^-)$	$\lg\beta(\text{MHL})$
Ce^{3+}	11.94	16.13
La^{3+}	10.80	15.20

для создания рН раствора добавляли необходимый объем стандартного раствора КОН. В калориметрический стакан помещали раствор нитрата церия(III) (с концентрацией 0.0049736 моль/л раствора) или нитрата лантана(III) (с концентрацией

Таблица 3. Константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов ЭДДЯ и глицина с Ce^{3+} и La^{3+} при $T = 298.15 \text{ K}$, $I = 0.2$

Металл	Соотношение	$\lg K(\text{MLY}^{2-})$	$\lg K(\text{MHLY}^-)$	$\lg K(\text{MH}_2\text{LY})$
Ce^{3+}	1:1:1	17.25 ± 0.08	—	—
	2:1:2	17.16 ± 0.09	23.71 ± 0.15	—
La^{3+}	1:1:1	19.39 ± 0.08	22.55 ± 0.08	28.84 ± 0.09
	2:1:2	19.18 ± 0.10	23.09 ± 0.10	28.55 ± 0.10
	4:1:4	—	23.50 ± 0.10	28.13 ± 0.12

Таблица 4. Тепловые эффекты взаимодействия раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в комплексоне с растворами КРер при 298 K , на фоне нитрата калия

$m_{\text{KGly}}, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}} H, \text{ кДж/моль}$	$m_{\text{KGly}}, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{dil}} H, \text{ кДж/моль}$
$I=0.2$			
0.1012	122.00 ± 0.25	0.1013	12.20 ± 0.26
0.1035	123.41 ± 0.27	0.1033	12.33 ± 0.28
0.1061	132.62 ± 0.25	0.1052	12.65 ± 0.25
0.2125	133.31 ± 0.28	0.2126	13.30 ± 0.26
0.2235	134.42 ± 0.28	0.2225	13.45 ± 0.29
0.2167	135.76 ± 0.29	0.2187	13.36 ± 0.26
0.3122	136.45 ± 0.25	0.3112	13.12 ± 0.26
0.3101	134.22 ± 0.21	0.3111	13.69 ± 0.22
0.3997	136.50 ± 0.29	0.4007	13.80 ± 0.29
0.4272	135.12 ± 0.25	0.4372	14.14 ± 0.29
0.4352	145.42 ± 0.25	0.4352	14.32 ± 0.29
0.4661	143.16 ± 0.22	0.4681	14.96 ± 0.22

0.0051736 моль/л раствора) объемом 40.02 мл с заданным значением ионной силы и растворе комплексона. В ампуле находился раствор KGly (исходной концентрации 0.4122 моль/кг раствора). Были также измерены теплоты разведения KGly в растворах фонового электролита и раствора комплексона. Экспериментальные данные по суммарным тепловым эффектам для исследуемой системы представлены в табл. 4.

На основании экспериментально полученного массива данных, рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}}) \cdot \omega_i^2 \rightarrow \min. \quad (15)$$

Экспериментальный тепловой эффект взаимодействия растворов $\text{Ce}(\text{III})$ или $\text{La}(\text{III})$, глицина и ЭДДЯ имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H = \alpha_1 \Delta_r H_{\text{MeLY}} + \sum \alpha_i \Delta_r H_i, \quad (16)$$

где $\Delta_{\text{mix}} H$ — тепловой эффект взаимодействия растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с растворами глицина и ЭДДЯ, имеющими заданное значение pH, $\Delta_{\text{dil}} H$ — теплота разведения $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в растворах фонового электролита, α_1 — полнота протекания процесса (13), $\sum \alpha_i \Delta_r H_i$ — вклад одновременно протекающих побочных процессов (1)–(12), (14) в измеряемый тепловой эффект; n — число опытов; ω_i — весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A / \sigma_i^2, \quad (17)$$

где A — произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение ω_i ; σ_i^2 — дисперсия.

По экспериментальным данным (табл. 3) были рассчитаны среднеарифметические значения тепловых эффектов по результатам трех- четырех опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH по статистике Стьюдента $t_\alpha = 3.18$ был взят при доверительной вероятности 0.95. Необходимые для расчета энтальпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах глицина и ЭДДЯ взяты из работ [14, 15]. Энтальпию образования

Таблица 5. Термодинамические характеристики реакций образования комплексов ЭДДЯ и глицина с Ce^{3+} и La^{3+} при $T = 298.15 \text{ K}$; $I = 0.2$

Процесс	$\lg \beta$	$-\Delta_r H$, кДж/моль	$-\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/(мольК)
$\text{Ce}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CeLY}^{2-}$	17.16 ± 0.09	82.33 ± 0.30	97.95 ± 0.51	52.4 ± 0.8
$\text{La}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{LaLY}^{2-}$	19.18 ± 0.10	80.21 ± 0.30	109.48 ± 0.52	98.2 ± 0.8
$\text{Ce}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CeHLY}^-$	23.71 ± 0.15	84.57 ± 0.30	135.34 ± 0.56	170.3 ± 0.8
$\text{La}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{LaHLY}^-$	23.09 ± 0.10	83.92 ± 0.30	131.79 ± 0.52	160.6 ± 0.8
$\text{La}^{3+} + \text{L}^{4-} + \text{Y}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{LaH}_2\text{LY}$	28.55 ± 0.10	85.86 ± 0.30	162.96 ± 0.52	258.2 ± 0.8

комплекса MeLY^{2-} рассчитывали по универсальной программе HEAT [16] путем минимизации критериальной функции F по искомым параметрам. Рассчитанные энтальпии приведены в табл. 5.

Катионы редкоземельных элементов могут давать достаточно прочные соединения с аминокислотами. Катионы лантаноидов проявляют высокие координационные числа, следовательно насыщение координационной емкости катиона за счет одной молекулы комплексонов достигаться не будет. Дополнительный лиганд аминокислоты, может служить элементом достройки структуры комплекса с максимальным использованием координационной емкости катиона. Изучаемые нами реакции сопровождаются экзотермическим и положительным изменением энтропии. В работах [17–20], авторы связывают аналогичные термодинамические данные с вытеснением молекул воды из внутренней координационной сферы $\text{LnEdta}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2,3$) при присоединении второго лиганда (аминокислоты). Авторы отмечают, что образование комплексов не сопровождается уменьшением дентатности основного лиганда Edta. Аналогичные реакции с участием координационно насыщенных комплексонов Ni , Si , Zn и Cd сопровождаются резко отрицательным изменением энтропии, что обусловлено уменьшением дентатности этилендиаминтетраацетата.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2023-0008. Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГУХТ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № (075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горболютова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1426.
2. Чернова С.П., Трубочева Л.В. // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 3–4. С. 336.
3. Prakash O., Kumar R., Kumar R. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2007. V. 42. P. 868.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
5. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В., и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1609.
6. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
7. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. T. 130. P. 457.
8. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625.
9. Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э., и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 10. С. 32.
10. Farkas E., Enyedy E., Micera G., Garribba E. // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 1727.
11. Patel A., Joshi J. // J. Indian Chem. Soc. 1996. V. 73. P. 71.
12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
13. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
14. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 9. С. 2042.
15. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
16. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
17. Титова Е.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 8. С. 1421.
18. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н. // Координац. химия. 1984. Т. 10. № 6. С. 725.
19. Кривоногих Т.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. // Там же. 2010. Т. 36. № 7. С. 555.
20. Кривоногих Т.С., Титова Е.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 1. С. 132.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ МЕТАНА И ЭТАНА НА ГРАФИТЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2024 г. С. Ю. Кудряшов

ФГБОУ ВО “Самарский государственный технический университет”, 443100 Самара, Россия

e-mail: kstasu@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 24.01.2024 г.

Методом Монте-Карло в “гиббсовском” ансамбле рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) метана и этана на базисной грани полубесконечного кристалла графита. Результаты, полученные с помощью описанного расчетного алгоритма, хорошо согласуются с литературными данными. Вычисления проводились в приближении аддитивности атом-атомных потенциалов (ААП), взятых в форме Леннарда–Джонса (6,12). При варьировании параметров ААП в качестве опорной использовали квазижесткую молекулу метана. Эти же параметры ААП позволяют проводить расчет адсорбции этана на графите при допущении, что высота барьера внутреннего вращения при адсорбции не изменяется, однако потенциальная энергия адсорбированной молекулы зависит от угла внутреннего вращения.

Ключевые слова: метан, этан, графит, термодинамические характеристики адсорбции, область Генри, энергия взаимодействия “адсорбат–адсорбент”, метод Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0044453724100031, EDN: NMKNHW

ВВЕДЕНИЕ

Для расчета структурных и термодинамических характеристик различных систем в настоящее время успешно используется компьютерное моделирование методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики [1–5]. Численные методы применяют и для исследования адсорбции [6–8]. В частности, результаты расчета ТХА при предельно малом заполнении поверхности молекулами адсорбата (т.е. в области Генри), могут быть использованы в адсорбционной газовой хроматографии при прогнозировании разделения и компонентов смесей, в том числе содержащих изомеры, и их идентификации [9].

Гетерогенные системы, например, “жидкость–пар”, моделируют методом МК в так называемом “гиббсовском” ансамбле [3, 10–12]. Этот подход был применен при расчете ТХА аргона в области Генри на графите и графите с преадсорбированным монослоем ксенона [13]. В данной работе он адаптирован для случая адсорбции многоатомных молекул — метана и этана. Приближенно можно считать, что молекулы этих адсорбатов либо квазижесткие, т.е. имеют фиксированные геометрические параметры, либо состоят из двух квазижестких фрагментов с одной степенью свободы внутреннего вращения. При этом были также определены

значения параметров полуэмпирических атом-атомных потенциалов (ААП) для вычисления потенциальной энергии адсорбированных молекул.

Системы “углеродный адсорбент — низкомолекулярный углеводород” не только изучались экспериментально, но также неоднократно являлись предметом теоретического анализа и молекулярного моделирования. В качестве примера можно привести работы [14–35]. Вместе с тем, сведения об экспериментальных значениях ТХА метана и этана в области Генри на макropористых графитоподобных адсорбентах с высокой степенью однородности поверхности (например, графитированных термических сажах), сравнительно немногочисленны. Для сопоставления с результатами, полученными методом МК, используются данные из [36–42].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Если метод МК применяется к системе с постоянным числом частиц при фиксированных значениях объема и температуры, то моделирование осуществляется в каноническом статистическом ансамбле с помощью хорошо известного алгоритма Метрополиса. Открытой, в частности, адсорбционной, системе соответствует большой канонический ансамбль [43]. Соответствующие алгоритмы известны и успешно используются на практике,

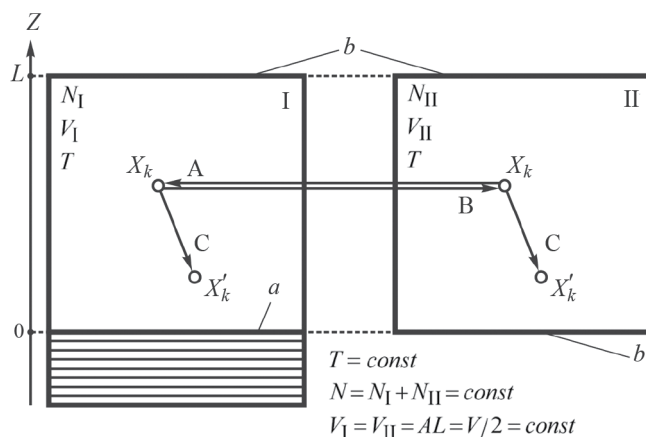


Рис. 1. Модельная адсорбционная система: I – адсорбционная подсистема, II – подсистема сравнения, a – плоская поверхность адсорбента, A – площадь поверхности, соответствующей объемам V_I и V_{II} , b – инертные стенки, **A**, **B** и **C** – способы изменения текущего состояния системы (см. табл. 1).

однако они сложнее, чем классический алгоритм Метрополиса.

Учитывая, что для определения избыточных термодинамических характеристик адсорбционной системы требуется ее сопоставление с системой сравнения, их можно объединить, допустив обмен молекулами только между ними, но не с окружающей средой (рис. 1), что и позволяет применить к такой объединенной системе алгоритм Метрополиса. В обеих подсистемах молекулы адсорбата заполняют щелевидную пору шириной L . В подсистеме I одна из стенок поры представляет собой плоскую поверхность адсорбента, вблизи которой на молекулы действует адсорбционное силовое поле, противоположная стенка поры инертна, т.е. не притягивает молекулы адсорбата и непроницаема для них, в подсистеме II обе стенки поры инертны. Ширина поры L должна быть много больше расстояния, на котором проявляется действие сил притяжения со стороны адсорбента. Плоскостями, параллельными оси z , в обеих подсистемах выделены ячейки одинакового объема $V_I = V_{II} = V/2 = LA$ (A – площадь поверхности). Устанавливаемое в системе равновесие соответствует области Генри, поскольку молекулы друг с другом не взаимодействуют. Площадь поверхности A можно при этом считать сколь угодно большой, чтобы заведомо выполнялось условие ее предельно малого (“нулевого”) заполнения молекулами адсорбата. Применение данного алгоритма была показана на примере расчета ТХА одноатомного газа (аргона) на адсорбентах с математически и физически однородной поверхностями [13].

В случае многоатомной молекулы нужно определить ее потенциальную энергию Φ с учетом зависимости от положения и ориентации молекулы относительно поверхности, а также, если молекула

нежесткая, еще и от внутренних координат (например, углов внутреннего вращения). Если X_k – совокупность координат k -ой молекулы, то ее потенциальная энергия в подсистемах I и II есть $\Phi_I(X_k)$ и $\Phi_{II}(X_k)$ соответственно, а вероятность реализации некоторого состояния системы с постоянным общим числом молекул $N = N_I + N_{II}$, заданным распределением молекул по подсистемам и их координатами, включая внутренние для нежестких молекул, можно представить как [3]:

$$P(N_I, N_{II}, X_k (k=1,2,\dots,N), T) = \text{const} \frac{N!}{N_I! N_{II}!} \times \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\sum_{k=1}^{N_I} \Phi_I(X_k) + \sum_{k=N_I+1}^N \Phi_{II}(X_k) \right) \right], \quad (1)$$

после чего определить так называемые переходные вероятности для разных способов изменения текущего состояния исследуемой системы (табл. 1).

Для построения последовательности состояний системы (образующих цепь Маркова) необходимо выполнить следующие действия:

1. Задать ее начальное состояние – суммарное число частиц N , число частиц в адсорбционной подсистеме N_I , координаты молекул X_k ($k = 1, 2, \dots, N$), ширину поры L и температуру T .
2. Выбрать равномерно распределенное случайное число $0 \leq q \leq 1/3$ и определить способ перехода из текущего состояния в следующее: **A**, если $q < 1/3$, **B**, если $1/3 \leq q < 2/3$ и **C**, если $q \geq 2/3$.
3. Выбрать случайным образом перемещаемую молекулу.
4. Если переход из текущего состояния в следующее будет осуществляться способом **C**, то

Таблица 1. Переходные вероятности для различных способов изменения текущего состояния модельной системы.

Способ изменения текущего состояния		Состояние		Переходная вероятность w
		текущее	предполагаемое следующее	
A	Перенос k -й молекулы без изменения ее координат из подсистемы I в подсистему II.	N_I, N_{II}, X_k	$N_I' = N_I - 1,$ $N_{II}' = N_{II} + 1,$ $X_k' = X_k$	$\min \left\{ 1, \frac{N_I}{N_{II} + 1} \exp \left(- \frac{\Phi_{II}(X_k) - \Phi_I(X_k)}{RT} \right) \right\}$
B	Перенос k -й молекулы без изменения ее координат из подсистемы II в подсистему I.		$N_I' = N_I + 1,$ $N_{II}' = N_{II} - 1,$ $X_k' = X_k.$	$\min \left\{ 1, \frac{N_{II}}{N_I + 1} \exp \left(- \frac{\Phi_I(X_k) - \Phi_{II}(X_k)}{RT} \right) \right\}$
C	Изменение координат k -й молекулы в подсистеме I ($1 \leq k \leq N_I$).		$N_I' = N_I,$ $N_{II}' = N_{II},$ $X_k' \neq X_k.$	$\min \left\{ 1, \exp \left(- \frac{\Phi_I(X_k') - \Phi_I(X_k)}{RT} \right) \right\}$
	Изменение координат k -й молекулы в подсистеме II ($N_I + 1 \leq k \leq N$).			$\min \left\{ 1, \exp \left(- \frac{\Phi_{II}(X_k') - \Phi_{II}(X_k)}{RT} \right) \right\}$

определить новые значения координат перемещаемой молекулы: $X_k \rightarrow X_k'$.

5. Рассчитать переходную вероятность w , соответствующую выбранному способу изменения состояния системы.

6. Выбрать равномерно распределенное случайное число $0 \leq q \leq 1$ и сравнить его с w . Если $q \leq w$, то переход в следующее новое состояние осуществляется, если $q > w$, то вместо нового состояния в цепи повторно появляется текущее.

7. Завершить процесс, если достигнуто заданное число звеньев цепи, иначе вернуться к шагу 2.

8. Начальный неравновесный участок цепи Маркова отбросить.

Константа Генри при линейной изотерме адсорбции, соответствующей предельно малым заполнениям поверхности, есть отношение избыточной гиббсовской адсорбции к равновесной концентрации адсорбата в объемной газовой фазе:

$$K_{1,c} = \frac{\Gamma}{c_G} = \frac{\langle N_I \rangle - \langle N_{II} \rangle}{A} \cdot \frac{AL}{\langle N_{II} \rangle} = \frac{2\langle N_I \rangle - N}{N - \langle N_I \rangle} \cdot L, (2)$$

где $\langle N_I \rangle$ и $\langle N_{II} \rangle$ – величины, усредненные по равновесному участку цепи Маркова, причем $N_I + N_{II} = \langle N_I \rangle + \langle N_{II} \rangle = N$, кроме того, видно, что площадь поверхности адсорбента A сокращается, а размерность константы Генри совпадает с размерностью ширины поры L и для сопоставления

с экспериментальными хроматографическими данными должна быть выражена в $\text{мкм} \equiv \text{см}^3/\text{м}^2$.

Расчет потенциальной энергии молекулы адсорбата проводили в атом-атомном приближении [36]:

$$\Phi_I^0 = \sum_i \sum_j \phi(r_{ij}) = \sum_i \Phi^0(x_i, y_i, z_i), \quad (3)$$

где $\phi(r_{ij})$ – ААП, зависящие только от расстояния r_{ij} между взаимодействующими i -м атомом молекулы и j -м атомом адсорбента, $\Phi^0(x_i, y_i, z_i)$ – результат суммирования ААП для i -го атома молекулы по всем атомам адсорбента, x_i, y_i и z_i – координаты i -го атома молекулы в связанной с адсорбентом лабораторной декартовой системе координат XYZ .

Если адсорбентом является кристалл графита, то потенциал Φ^0 можно рассчитать в приближении Крауэлла [36, 39, 44], приняв непрерывное распределение атомов углерода в равноотстоящих плоскостях, параллельных поверхности, т.е. базисной грани кристалла. Взяв ААП в форме Леннарда–Джонса (6,12), можно получить после интегрирования в каждой плоскости и суммирования по плоскостям кристаллической решетки, что

$$\Phi^0(z_i) = \pi \kappa_{C(\text{gr})} \varepsilon_{i,C(\text{gr})} \times \left[\frac{\sigma_{i,C(\text{gr})}^{12}}{5d^{10}} \zeta\left(\frac{z_i}{d}, 10\right) - \frac{\sigma_{i,C(\text{gr})}^6}{2d^4} \zeta\left(\frac{z_i}{d}, 4\right) \right], \quad (4)$$

где $\epsilon_{i,C(\text{gr})}$ (Дж/моль) и $\sigma_{i,C(\text{gr})}$ (нм) — параметры ААП, $\kappa_{C(\text{gr})} = 38.285 \text{ 1/нм}^2$ — количество атомов углерода, приходящихся на 1 нм^2 площади поверхности базисной грани кристалла графита, $d = 0.3354 \text{ нм}$ — межплоскостное расстояние в кристалле графита.

Следует отметить, что выбор ААП в форме Леннарда—Джонса (6,12) не является обязательным, могут применяться и другие модельные потенциалы [36, 39].

Использованная в уравнении (4) обобщенная дзета-функция $\zeta(x, p)$ может быть вычислена различными способами [45], например, с помощью интегрального представления, полигамма-функции $\psi^{(m)}(x) = \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} \ln \Gamma(x)$ [44, 46–51] ($\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} \exp(-t) dt$ — гамма-функция [47]), или по приближенной формуле при $K \geq 2$ [36, 39]:

$$\begin{aligned} \zeta(x, p) &= \sum_{k=0}^{\infty} (x+k)^{-p} = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_0^\infty \frac{t^{p-1} \exp(-xt)}{1 - \exp(-t)} dt = \\ &= \frac{\psi^{(p-1)}(x)}{(-1)^p (p-1)!} \approx \sum_{k=0}^K (x+k)^{-p} + \frac{(x+K+1/2)^{1-p}}{p-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Координаты i -го атома молекулы адсорбата в лабораторной системе координат x_i, y_i, z_i можно найти, используя матрицы вращения:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} x^0 \\ y^0 \\ z^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \\ &\times \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 \\ z_i^0 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6)$$

где x_i^0, y_i^0, z_i^0 — координаты атома в молекулярной системе координат, которые могут быть найдены из известных геометрических характеристик (рис. 2, табл. 2) рассматриваемых молекул [52] (см. также [53–62]), x_i^0, y_i^0, z_i^0 — координаты центра масс молекулы в лабораторной системе координат, φ, θ, ψ — углы Эйлера, с помощью которых описываются повороты молекулярной системы координат относительно лабораторной.

Приближение Крауэлла соответствует математически однородной (бесструктурной) поверхности модельного адсорбента. При этом потенциальная энергия Φ^0 взаимодействия каждого атома молекулы адсорбата с кристаллом адсорбента будет зависеть только от его координаты z_i , которую можно выразить через координату центра масс молекулы

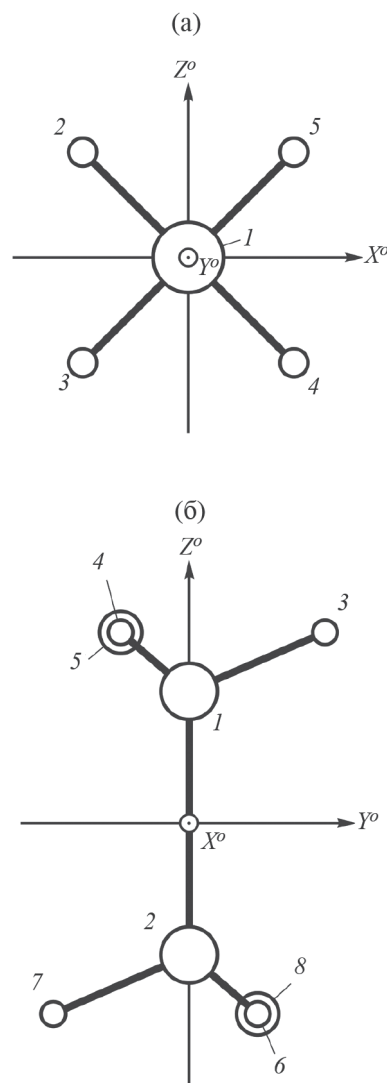


Рис. 2. Строение молекул метана (а) и этана (б), координаты x_i^0, y_i^0, z_i^0 атомов указаны в табл. 2.

z^0 и углы Эйлера θ и ψ [36], положив в соотношении (6) для всех молекул $x_i^0 = y_i^0 = 0, \varphi = 0$. Молекулу метана можно рассматривать как квазижесткую, а молекулу этана как состоящую из двух квазижестких фрагментов — метильных групп. При внутреннем вращении координаты x_i^0, y_i^0, z_i^0 атомов одной из них будут фиксированы, а координаты атомов водорода второй будут изменяться в зависимости от угла внутреннего вращения α (табл. 2), соответственно, от него также будет зависеть и потенциальная энергия адсорбированной молекулы. Вместе с тем, если некоторое значение α задано, и найдены соответствующие значения координат атомов в молекулярной системе, вычисление z_i выполняется так же, как и в случае квазижесткой молекулы по соответствующей формуле, вытекающей из соотношения (6).

Таблица 2. Координаты x_i^o, y_i^o, z_i^o атомов молекул адсорбатов

Тип атома	Номер атома (рис. 2)	x_i^o	y_i^o	z_i^o
Метан CH_4 , $r_{\text{CH}} = 0.1087$ нм				
$\text{C}(sp^3)$	1	0	0	0
H	2	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
	3	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
	4	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
	5	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$	$\frac{r_{\text{CH}}}{\sqrt{3}}$
Этан C_2H_6 , $r_{\text{CC}} = 0.1536$ нм, $r_{\text{CH}} = 0.1091$ нм, α – угол внутреннего вращения, $\beta = 180^\circ - \angle\text{CCH} = 72^\circ$, $\gamma = 60^\circ$				
$\text{C}(sp^3)$	1	0	0	$\frac{r_{\text{CC}}}{2}$
	2	0	0	$-\frac{r_{\text{CC}}}{2}$
H	3	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin \alpha$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos \alpha$	$\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta$
	4	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(2\gamma + \alpha)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(2\gamma + \alpha)$	$\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta$
	5	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(4\gamma + \alpha)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(4\gamma + \alpha)$	$\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta$
	6	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin \gamma$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos \gamma$	$-\left(\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta\right)$
	7	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(3\gamma)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(3\gamma)$	$-\left(\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta\right)$
	8	$r_{\text{CH}} \sin \beta \sin(5\gamma)$	$r_{\text{CH}} \sin \beta \cos(5\gamma)$	$-\left(\frac{r_{\text{CC}}}{2} + r_{\text{CH}} \cos \beta\right)$

Внутреннее вращение в молекуле этана является, как известно, заторможенным. Для потенциальной функции внутреннего вращения можно приближенно принять, что

$$V(\alpha) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\alpha),$$

(7)

где потенциальные минимумы соответствуют заторможенным конформациям при $\alpha = 0, 120$ и 240° , барьер внутреннего вращения $V_0 = 12.175$ кДж/моль [63], причем при проведении расчетов было сделано допущение, что он одинаков для молекул этана как в газовой фазе, так и в адсорбированном состоянии.

Теперь после суммирования по атомам молекулы адсорбата с учетом взаимодействия i -го атома

молекулы с непроницаемыми инертными стенками, ограничивающими подсистемы I и II:

$$\Phi_w(z_i) = \begin{cases} 0, & z_i \geq 0 \\ \infty, & z_i < 0 \end{cases},$$

(8)

получим для метана и этана соответственно:

$$\begin{cases} \Phi_{\text{I}} = \sum_i [\Phi^o(z_i) + \Phi_w(L - z_i)] + \begin{cases} 0 \\ V(\alpha) \end{cases} \\ \Phi_{\text{II}} = \sum_i [\Phi_w(z_i) + \Phi_w(L - z_i)] + \begin{cases} 0 \\ V(\alpha) \end{cases} \end{cases}.$$

(9)

Тем самым полностью решается задача определения потенциальной энергии молекул в модель-

Таблица 3. Параметры ААП $\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$

Атомы	ϵ/k , К	σ_0 , нм	$\sigma = \sigma_0 \sqrt[6]{2}$, нм
C(gr) – C(gr) [64]	28	0.34	0.3816
C(sp ³) – C(sp ³)	33.2 (33.2)	0.34 (0.35)	0.3816
H – H	15.2 (15.1)	0.27 (0.25)	0.3031
C(sp ³) – C(gr)	30.49	0.34	0.3816
H – C(gr)	20.63	0.305	0.3424

Примечания. В скобках приведены численные значения параметров для силового поля OPLS-AA [65, 66]. Правила комбинирования для нахождения параметров смешанных ААП: $\epsilon_{i,C(\text{gr})} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_{C(\text{gr})}}$, $\sigma_{i,C(\text{gr})} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_{C(\text{gr})})$.

ной системе, а, следовательно, становится возможным расчет ТХА рассматриваемых адсорбатов методом МК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для реализации описанного выше расчетного алгоритма нужно задать параметры ААП. Для ААП в форме Леннарда–Джонса (6,12) они приведены в табл. 3. Обычно параметры ААП находят, используя как минимум одну так называемую опорную молекулу, в состав которой входят соответствующие атомы. В случае алканов опорной естественно считать молекулу метана, содержащую атомы H и C(sp³). Выбирают математическую форму ААП, оценивают параметры по известным приближенным формулам и корректируют их, добиваясь совпадения результатов моделирования с экспериментальными данными (полуэмпирический характер ААП связан в первую очередь именно с такой “подгонкой”).

На предварительном этапе методом МК были рассчитаны константы Генри адсорбции метана на графите при варьировании параметров ААП путем умножения “базовых” потенциалов (параметры которых даны в табл. 3) на соответствующие коэффициенты $\chi_{(H)}$ и $\chi_{(C)}$: $\tilde{\phi}_{H,C(\text{gr})} = \chi_{(H)}\phi_{H,C(\text{gr})}$, $\tilde{\phi}_{C(sp^3),C(\text{gr})} = \chi_{(C)}\phi_{C(sp^3),C(\text{gr})}$. Результаты расчетов при трех температурах в сопоставлении с экспериментальными данными приведены в табл. 4. Видно, что во всем температурном интервале к экспериментальным значениям константы Генри ближе результаты расчетов именно в случае “базовых” ААП (т.е. при $\chi_{(H)} = \chi_{(C)} = 1,0$), эти потенциалы и использовались далее. Следует отметить, что они несколько отличаются от ААП, применявшихся Киселевым с сотр. [36, 69].

На основном этапе расчетов задавали не менее 10³ молекул при ширине поры в модельной системе не менее 20 нм (при понижении температуры ширину поры, а в некоторых случаях и число молекул в системе, увеличивали, чтобы среднее число

молекул в подсистеме сравнения было не слишком мало). При этом для достижения равновесия требовалось генерировать цепи длиной (в зависимости от температуры и числа молекул в системе) от 5 × 10⁷ до 10⁸ состояний. После достижения равновесия при каждой температуре реализовывали (как и на предварительном этапе) 10 циклов по 10⁶ состояний. После усреднения числа молекул вычисляли константу Генри адсорбции по формуле (2), строили температурные зависимости $K_{1,c}$ (рис. 3) и находили для обоих рассматриваемых адсорбатов (метана и этана) численные значения ТХА, предполагая, что в обоих случаях температурные зависимости следует аппроксимировать уравнением [70, 71]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{q_{st,1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o}{R} = \frac{q_{st,1}(T) - \Delta \tilde{c}_{1,p}(T - T)}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o(T) + \Delta \tilde{c}_{1,v} \ln(T/T)}{R}, \quad (11)$$

где $q_{st,1} = -(\bar{U}_1^s - \tilde{H}_G)$ – изостерическая теплота адсорбции, $\Delta \tilde{c}_{1,p} = \tilde{c}_1 - \tilde{c}_{p,G}$ и $\Delta \tilde{c}_{1,v} = \tilde{c}_1 - \tilde{c}_{v,G}$ – изменения изобарной и изохорной теплоемкостей адсорбата при адсорбции, $\Delta \bar{S}_{1,c}^o = \bar{S}_1^o - \bar{S}_{c,G}^o$ – изменение стандартной энтропии адсорбата при адсорбции, $\bar{S}_1^o$ – дифференциальная стандартная (при избыточной гиббсовской адсорбции $\Gamma = 1$) энтропия адсорбированного вещества, $\bar{S}_{c,G}^o$ – стандартная (при концентрации в газовой фазе $c_G = 1$) энтропия идеального адсорбируемого газа, T – температура, которой соответствуют величины $q_{st,1}(T)$ и $\Delta \bar{S}_{1,c}^o(T)$.

Если принять, что $\Delta \tilde{c}_{1,p} = \Delta \tilde{c}_{1,v} - R \approx \text{const}$, то уравнение (11) можно привести к виду:

$$\ln K_{1,c} = \frac{\bar{q}_{dif,1}(\hat{T}) + \Delta \tilde{c}_{1,v} \hat{T}}{RT} + \frac{\Delta \tilde{c}_{1,v}}{R} \ln T + 1 - \frac{\Delta \tilde{c}_{1,v}}{R} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^o(\hat{T}) - \Delta \tilde{c}_{1,v} \ln \hat{T}}{R} = \frac{a_2}{T} + a_1 \ln T + a_0, \quad (12)$$

Таблица 4. Константы Генри адсорбции метана на графите (расчет методом МК при варьировании “базовых” ААП) и на графитоподобных адсорбентах – графитированных сажах (экспериментальные литературные данные)

Константа Генри адсорбции $K_{1,c}$, мкм = см ³ /м ²				
Расчет методом МК				
$\chi_{(H)}$	$\chi_{(C)}$	125 К	162.5 К	293.15 К
0.9	0.9	2.96 ± 0.03	0.152 ± 0.003	—
	1.0	3.01 ± 0.04	0.206 ± 0.008	—
	1.1	3.16 ± 0.05	0.256 ± 0.007	—
1.0	0.9	3.34 ± 0.06	0.233 ± 0.003	—
	1.0	3.78 ± 0.05	0.278 ± 0.006	0.0078 ± 0.0007
	1.1	3.96 ± 0.06	0.331 ± 0.009	—
1.1	0.9	3.51 ± 0.05	0.262 ± 0.005	0.0087 ± 0.0006
	1.0	4.05 ± 0.06	0.325 ± 0.009	—
	1.1	4.46 ± 0.06	0.459 ± 0.009	—
Литературные данные				
[36, 37]: ГТС Sterling MT-3100 (D4), 7.65 м ² /г; газовая хроматография		3.56 *	0.260 *	—
[38]: статические изотермы адсорбции		3.89 ** (4.52, 123.15 К)	0.342 ** (экстраполяция)	—
[39]: отдельные значения, газовая хроматография		(4.5, 123 К)	—	(0.008, 293 К)
[40]: отдельное значение; ГТС Sterling FTG. обр. Н ₂ при 1000°С, 12.5 м ² /г, газовая хроматография		—	—	0.0071
[41, 42]: ГТС P33 (2700°С), 12.5 м ² /г [67], 13 м ² /г [68], статические изотермы адсорбции		—	0.309 ** (экстраполяция)	0.0085 **

Примечания. Расчет методом МК: $L = 500$ нм (125 К), 50 нм (162.5 К) и 20 нм (293.15 К), $N = 10^3$, во всех случаях реализовано 10 циклов по 10^6 состояний в цепи, границы доверительного интервала (при доверительной вероятности 0.95) округлены до одной значащей цифры. По литературным данным приведены значения константы Генри адсорбции метана на ГТС различных марок, в том числе рассчитанные по уравнениям температурной зависимости: * – уравнения приведены непосредственно в [36, 37], ** – коэффициенты уравнения $\ln K_{1,c} = A + B/T$ найдены по экспериментальным данным.

где a_0 , a_1 и a_2 – константы, численные значения которых можно найти методом наименьших квадратов, $\bar{q}_{\text{dif},1} = -(\bar{U}_1^S - \bar{U}_G) = q_{\text{st},1} - RT$ – дифференциальная теплота адсорбции, при этом

$$\bar{q}_{\text{dif},1}(T) = \bar{q}_{\text{dif},1}(\hat{T}) - \Delta\tilde{c}_{1,v}(T - \hat{T}) = R(a_2 - a_1T),$$
$$\begin{aligned} \Delta\bar{S}_{1,c}^o(T) &= \Delta\bar{S}_{1,c}^o(\hat{T}) + \Delta\tilde{c}_{1,v} \ln(T/\hat{T}) = \\ &= R(a_0 - 1 + a_1(\ln T + 1)), \end{aligned} \tag{13}$$

Численные значения ТХА, найденные с помощью уравнений (12) и (13), приведены в табл. 5. Видно, что результаты, полученные методом МК, хорошо согласуются с экспериментальными данными из [36] и приведенными там же результатами молекулярно-статистических расчетов. Никаких

принципиальных затруднений при переносе расчетного алгоритма в методе МК на случай многоатомных молекул нет. При этом возможно применение ААП в форме Леннарда–Джонса (6,12) с параметрами, значения которых практически совпадают с приведенными в литературе (см. табл. 3), без введения дополнительных корректирующих поправок. Легко осуществляется и учет внутреннего вращения в случае нежестких молекул. Следует отметить, что в молекуле этана барьер внутреннего вращения довольно высокий, поэтому фактически оно будет существенно заторможенным как для свободных молекул в газе, так и для молекул, адсорбированных на поверхности графита. В связи этим при расчете методом МК и было принято допущение о том, что адсорбция на величину барьера внутреннего вращения не влияет. В [36], однако,

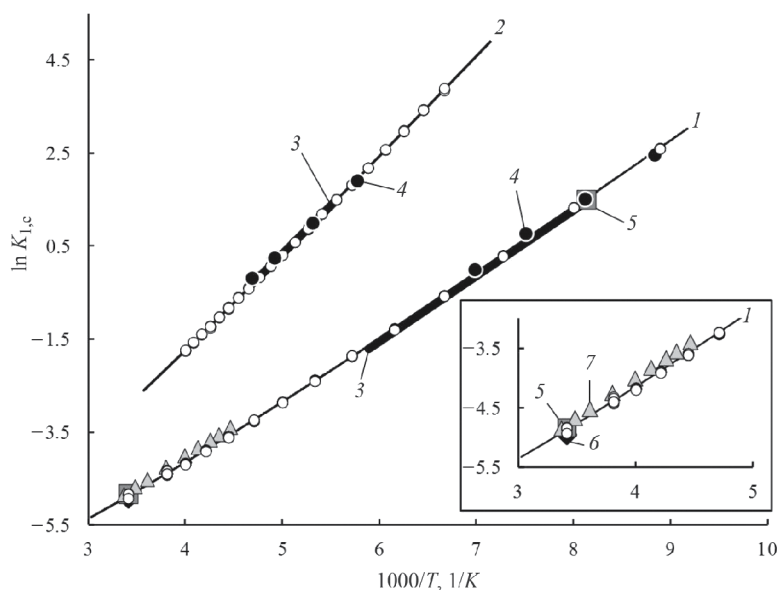


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных методом МК и экспериментальных значений констант Генри адсорбции ($\text{см}^3/\text{м}^2$): 1 – метан, 2 – этан (точки – расчет, тонкие линии – аппроксимирующие температурные зависимости), 3 – температурные зависимости, построенные по уравнениям из [36] (жирные линии), 4–7 – литературные данные [37–42], на вставке показана зависимость для метана в высокотемпературной области.

Таблица 5. Термодинамические характеристики адсорбции метана и этана на графите (расчет методом МК и молекулярно-статистическим методом) и графитированных сажах (экспериментальные данные)

T, K	Расчет на основании констант уравнения (12) *			Молекулярно-статистический расчет [36]				Экспериментальные данные [36]	
	$\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль	$-\frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^o}{R}$	$\frac{\Delta\tilde{C}_{1,v}}{R}$	$\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль **		$-\frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^o}{R}$	$\frac{\Delta\tilde{C}_{1,v}}{R}$	$\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль	$-\frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^o}{R}$
				I	II				
Метан									
100	12.23	11.47	1.379	12.4	12.4	10.9	1.0	11.80	11.07
145.6	11.71	10.95		11.3	11.6				
150	11.66	10.91							
200	11.08	10.52							
250	10.51	10.21							
300	9.94	9.96		10.6	11.1	10.3	0.7		
Этан									
150	17.96	11.52	1.323	17.7	17.6	11.4	1.5	17.33	11.10
197.5	17.44	11.16		17.0	17.0	11.1	1.4		
200	17.41	11.14							
250	16.86	10.85							
300	16.31	10.61							

Примечание. * – Температурные зависимости константы Генри адсорбции (расчет методом МК, рис. 3) для метана: $\ln K_{1,c} = 1608.7/T + 1.379 \ln T - 18.201$, для этана: $\ln K_{1,c} = 2358.6/T + 1.323 \ln T - 18.477$, ** – теплота адсорбции была найдена с помощью численного интегрирования (I) и с использованием гармонического приближения (II).

указывается, что при переходе молекулы этана из газовой фазы в адсорбированное на базисной грани кристалла графита состояние величина барьера должна уменьшаться на 2.5 кДж/моль. Это уменьшение по сравнению с величиной самого барьера невелико, поэтому им можно пренебречь. Более того, молекулярно-статистический расчет Киселева с сотр., проведенный с учетом и без учета внутреннего вращения, дает для этана практически идентичные значения ТХА, поэтому молекулу этана вообще можно приближенно рассматривать как квазижесткую. Понятно, что такой подход в общем случае может оказаться ошибочным. При использовании метода МК внутреннее вращение в нежесткой молекуле необходимо учитывать, по-видимому, при любой величине барьера внутреннего вращения, т.к. при изменении координат атомов в молекуле может существенно меняться потенциальная энергия ее взаимодействия с адсорбентом.

Таким образом, результаты, полученные в работе, свидетельствуют о возможности расчета ТХА квазижестких и нежестких многоатомных молекул на графите с использованием метода МК в “гибсовском” ансамбле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p.
2. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 387 p.
3. *Landau D.P., Binder K.* A guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 488 p.
4. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. 228 с.
5. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science. / Ed. by Binder K. New York: Oxford University Press, 1995. 608 p.
6. *Nicholson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption. London: Academic Press, 1982. 398 p.
7. *Steele W.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V.196. P. 3. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00038-7
8. *Bojan M.J., Steele W.A.* Monte Carlo and Molecular Dynamics. In: Adsorption by carbons. Eds.: Bottani E.J., Tascón J.M.D. Amsterdam: Elsevier Science Publishing, 2008. P. 77–101. DOI: 10.1016/B978-008044464-2.50008-0
9. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 788. (*Buryak A.K.* // Russian Chem. Reviews. 2002. V.71. P. 695–706.) DOI: 10.1070/RC2002v071n08ABEH000711
10. *Panagiotopoulos A.Z.* // Molec. Phys. 1987. V.61. P. 813. DOI: 10.1080/00268978700101491
11. *Panagiotopoulos A.Z.* // Mol. Simul. 1992. V.9. P. 1. DOI: 10.1080/08927029208048258
12. *Panagiotopoulos A.Z.* // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V.12. P.R25. DOI: 10.1088/0953-8984/12/3/201
13. *Кудряшов С.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 24. (*Kudryasov S. Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V.51. P. 57–65.) DOI: 10.7868/S0044185614060102
14. *Severin E.S., Tildesley D.J.* // Molec. Phys. 1980 V.41. P. 1401. DOI: 10.1080/00268978000103621
15. *Moller M.A., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1989. V.90. P. 1960. DOI: 10.1063/1.456038
16. *Jiang S., Gubbins K.E., Zollweg J.A.* // Molec. Phys. 1993. V.80. P. 103. DOI: 10.1080/00268979300102091
17. *Zhang H., Tan S.J., Prasetyo L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V.22. P. 17134–17144. DOI: 10.1039/D0CP02720K
18. *Kowalczyk P., Tanaka H., Kaneko K. et al.* // Langmuir. 2005. V.21. P. 5639. DOI: 10.1021/la050126f
19. *Do D.D., Do H.D.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V.109. P. 19288. DOI: 10.1021/jp052448y
20. *Albesa A.G., Llanos J.L., Vicente J.L.* // Langmuir. 2008. V.24. P. 3836. DOI: 10.1021/la7034938
21. *Do D.D., Do H.D.* // Ibid. 2004. V.20. P. 10889. DOI: 10.1021/la0486483
22. *Hansen F.Y., Taub H.* // Phys. Rev. B. 1979. V.19. P. 6542. DOI: 10.1103/PhysRevB.19.6542
23. *Lucena S.M.P., Frutuoso L.F.A., Silvino P.F.G. et al.* // Colloids. Surf. A. 2010. V.357. P. 53. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.12.015
24. *Razak M.A., Do D.D., Birkett G.R.* // Adsorption. 2011. V.17. P. 385. DOI: 10.1007/s10450-011-9335-5
25. *Razak M.A., Do D.D., Horikawa T. et al.* // Ibid. 2013. V.19. P. 131. DOI: 10.1007/s10450-012-9433-z
26. *Liu L., Zhang H., Do D.D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V.19. P. 27105. DOI: 10.1039/C7CP04497F
27. *Marx R., Wassermann E.F.* // Solid State Commun. 1981. V.40. P. 959. DOI: 10.1016/0038-1098(81)90110-1
28. *Piper J., Morrison J.A.* // Phys. Rev. B. 1984. V.30. P. 3486. DOI: 10.1103/PhysRevB.30.3486
29. *Kim H.K., Zhang Q.M., Chan M.H.W.* // Ibid. 1986. V.34. P. 4699. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.4699

30. Lysek M.J., LaMadrid M.A., Day P.K. et al. // Ibid. 1993. V.47. P. 7389.
DOI: 10.1103/PhysRevB.47.7389
31. Phillips J.M., Hammerbacher M.D. // Ibid. 1984. V.29. P. 5859.
DOI: 10.1103/PhysRevB.29.5859
32. Specovius J., Findenegg G.H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. V.82. P. 174.
DOI: 10.1002/bbpc.197800007
33. Hamilton J.J., Goodstein D.L. // Phys. Rev. B. 1983. V.28. P. 3838.
DOI: 10.1103/PhysRevB.28.3838
34. Inaba A., Koga Y., Morrison J.A. // J. Chem. Soc., Faraday trans. II. 1986. V.82. P. 1635.
DOI: 10.1039/F29868201635
35. Zhu Z.W., Zheng Q.R. // Appl. Therm. Eng. 2016. V.108. P. 605.
DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.07.146
36. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
37. Kalaschnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. et al. // Chromatographia. 1971. V.4. P. 495.
DOI: 10.1007/BF02314899
38. Avgul N.N., Bezus A.G., Dobrova E.S. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1973. V.42. P. 486.
DOI: 10.1016/0021-9797(73)90034-9
39. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
40. Vidal-Madjar C., Gonnord M.F., Goedert M. et al. // J. Phys. Chem. 1975. V.79. P. 732.
DOI: 10.1021/j100574a014
41. Constabaris G., Sams J.R., Halsey G.D. // J. Phys. Chem. 1961. V.65. P. 367.
DOI: 10.1021/j100820a502
42. Sams J.R. // J. Chem. Phys. 1965. V.43. P. 2243.
DOI: 10.1063/1.1697117
43. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
44. Crowell A.D. // J. Chem. Phys. 1954. V.22. P. 1397.
DOI: 10.1063/1.1740404
45. Керимов М.К. // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 1980. Т. 20. С. 1580. (Kerimov M.K. // USSR Comput. Math. Math. Phys. 1980. V.20. P. 212.)
DOI: 10.1016/0041-5553(80)90015-4
46. Бейтмен Г., Эрдейи А. Таблицы интегральных преобразований. Т. 1. Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина. М.: Наука, 1969. 344 с.
47. Справочник по специальным функциям. / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган М.: Наука, 1979. 832 с.
48. Crowell A.D. // J. Chem. Phys. 1957. V.26. P. 1407.
DOI: 10.1063/1.1743554
49. Crowell A.D. // Ibid. 1958. V.29. P. 446.
DOI: 10.1063/1.1744507
50. Crowell A.D., Steele R.B. // Ibid. 1961. V.34. P. 1347.
DOI: 10.1063/1.1731743
51. Crowell A.D. // Ibid. 1968. V.49. P. 892.
DOI: 10.1063/1.1670157
52. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 22, May 2022, Editor: Russell D. Johnson III,
DOI: 10.18434/T47C7Z (<http://cccbdb.nist.gov/>)
53. Bartell L.S., Kuchitsu K., deNeui R.J. // J. Chem. Phys. 1961. V.35. P. 1211.
DOI: 10.1063/1.1732025
54. Bartell L.S., Kuchitsu K. // Ibid. 1978. V.68. P. 1213.
DOI: 10.1063/1.435840
55. Hirota E. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V.77. P. 213. DOI:
56. Gray D.L., Robiette A.G. // Mol. Phys. 1979. V. 37. P. 1901.
DOI:
57. Hirota E., Endo Y., Saito S. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V.89. P. 285.
DOI: 10.1016/0022-2852(81)90024-2
58. Hirota E., Matsumura K., Imachi M. et al. // J. Chem. Phys. 1977. V.66. 2660.
DOI: 10.1063/1.434212
59. Duncan J.L., McKean D.C., Bruce A.J. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V.74. P. 361.
DOI: 10.1016/0022-2852(79)90160-7
60. Harmony M.D. // J. Chem. Phys. 1990. V.93. P. 7522.
DOI: 10.1063/1.459380
61. Bartell L.S., Higginbotham H.K. // J. Chem. Phys. 1965. V.42. P. 851.
DOI: 10.1063/1.1696070
62. Kuchitsu K. // J. Chem. Phys. 1968. V.49. P. 4456.
DOI: 10.1063/1.1669897
63. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии. М.: БИНОМ, 2007. 703с.
64. Steele W.A. // Surf. Sci. 1973. V.36. P. 317.
DOI: 10.1016/0039-6028(73)90264-1
65. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V.118. P. 11225.
DOI: 10.1021/ja9621760
66. Chen B., Martin M.G., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 1998. V.102. P. 2578.
DOI: 10.1021/jp9801065
67. Polley M.H., Schaeffer W.D., Smith W.R. // J. Phys. Chem. 1953. V.57. P. 469.
DOI: 10.1021/j150505a019
68. Schaeffer W.D., Smith W.R., Polley M.H. // Ind. Eng. Chem. 1953. V.45. P. 1721.
DOI: 10.1021/ie50524a035
69. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 369 с.
70. Лопаткин А.А. // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. С. 5.
71. Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 535.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МАЛЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

© 2024 г. Ю. К. Товбин

Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия

e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Выражения для термодинамических потенциалов (ТП) малых систем в термодинамике традиционно используются по аналогии с ТП обычных макрофаз. Такая форма введения ТП для малых систем исключает их специфику, состоящую в наличии размерных зависимостей для величин ТП и всех других термодинамических функций. Чтобы учесть размеры малых систем в традиционном способе введения ТП, необходимо явно отразить присутствие границы раздела фаз и связанную с ней неоднородность внутренних локальных свойств малой системы. Обсуждается общий случай введения размерных зависимостей ТП малых систем, находящихся в ограниченных объемах, с сохранением макроскопических понятий фаз и неавтономность границы раздела фаз. Рассмотрены варианты введения размерных зависимостей в ТП малых капель и расслаивающихся фаз флюида внутри пор.

Ключевые слова: малые системы, термодинамика, фаза, поверхностное натяжение, термодинамические параметры, времена релаксации, трехагрегатные системы, расклинивающее давление

DOI: 10.31857/S0044453724100048, **EDN:** NMJNFJ

Малые системы играют важную роль во многих физико-химических процессах формирования надмолекулярных образований во всех фазах. К ним относятся жидкие капли (в пересыщенном паре), газовые пузырьки (в жидких фазах) и малые кристаллы в жидких и паровых фазах [1, 2]. В последнее время активно обсуждаются: микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, олигомеры, полимерные частицы, и т.д., и модификации этих систем за счет увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры [3–15]. К малым системам относятся малые ферромагнетики (при уменьшении размера исчезает спонтанная намагниченность) и сегнетоэлектрики (при уменьшении размера исчезает спонтанная поляризация) [16], малые поры [17–19], в которых при уменьшении размера исчезает возможность расслаивания адсорбированных молекул с появлением двух фаз, а также многочисленные системы коллоидной химии [20–22] и др.

Очевидно, что с изменением размера меняются все термодинамические функции малых систем по сравнению с их объемными значениями, но наиболее часто в качестве размерных зависимостей малых систем упоминаются: критическая температура фазового перехода (магнетики, диэлектрики,

адсорбированные вещества и/или фазы включения в твердых телах), расклинивающее давление, величины поверхностного натяжения (ПН) капель и флюида в порах, и другие специфические (диэлектрические, магнитные, оптические) свойства малых систем в виде тонких пленок или другой геометрии малых расслаивающихся фаз.

Размеры малых систем могут меняться в широком диапазоне от нанометров до субмикронных значений. Общим для всех малых систем является тот факт, что у них существует большая доля поверхностных частиц (атомов или молекул) по отношению к числу внутренних частиц. Для них нельзя пренебречь вкладом поверхностных частиц во все термодинамические функции изучаемой малой системы. Наличие границы приводит к неоднородности локальных свойств малой системы. И это качественно отличает их от однородных макроскопических фаз гетерогенных систем, внутренние свойства которых одинаковые, что позволяет использовать классическую термодинамику Гиббса [23].

Кроме того, при построении статистической механики Гиббсом впервые было показано [24], что даже в однородных объемных фазах уменьшение размера выделенной подсистемы приводит

к увеличению внутри нее флуктуаций термодинамических величин (см. также [25–28]). По мере уменьшения размера системы в ней возрастают самопроизвольные флуктуации плотности. То есть оба фактора (присутствие границы раздела фазы и самопроизвольные флуктуации внутри фазы) приводят к отличиям свойств малых систем от свойств макрофаз. Эти естественные обстоятельства приводят к тому, что использование для описания малых систем таких же термодинамических потенциалов (ТП), как и для макрофаз, является условным, и требует своей корректировки. Чтобы термодинамические функции имели размерные зависимости нужно, чтобы такие же зависимости имели ТП. Иначе эти размерные зависимости термодинамических функций, в принципе, не могут появиться в рамках термодинамических построений.

Напомним, что метод ТП Гиббса [23, 29] заключается в использовании так называемых “характеристических функций состояния системы, через которые наиболее просто и притом в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы” [30]. Под термодинамическими свойствами понимаются такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объема) и состава. ТП вводятся в дифференциальной форме, которые являются характеристическими функциями, выраженными через свои естественные параметры состояния (термодинамические параметры) прямым дифференцированием по экстенсивным независимым величинам. Это позволяет выразить ТП напрямую через термодинамические параметры без операции интегрирования, так как свойство характеристичности функции есть следствие выбора независимых переменных (параметров состояния). При другом выборе переменных необходимо использовать дополнительные связи и операцию интегрирования для замыкания этих связей. Интегральная форма ТП получается интегрированием дифференциального выражения для ТП при постоянстве всех интенсивных переменных, что означает изменение массы смеси без изменения ее состояния.

Однако для поверхностных явлений и малых систем формальное использование ТП в форме Гиббса привело к расхождениям с результатами статистической физики. Самым важным из них является существование в строгом равновесии системы равновесных капель с размерно-зависимой величиной ПН [28, 31, 32] вместо метастабильных капель с размерно-зависимым внутренним давлением и с постоянной величиной ПН [1, 2, 23]. То есть существует противоречие между размерными зависимостями функций (в частности, давления и ПН) и правилами построения ТП для фазовых состояний макросистем, которые не предполагают наличие каких-либо внутренних неоднородностей.

Элементом объема в классической термодинамике является величина dV , содержащая макроскопическое количество вещества (минимальный размер такого объема установлен в работе [28, 33]). Все свойства фазы внутри объема dV считаются одинаковыми. С микроскопической точки зрения базовые понятия, описывающие состояние системы в терминах термодинамических параметров, формально (исключая эффект от флуктуаций) не меняются от изменения размера рассматриваемой макроскопической области dV , фигурирующей во всех выражениях ТП. Локальные состояния систем объемом v описываются микроскопическими локальными переменными точно также как во всем объеме dV ($v \in dV$). Для макро-объема любой термодинамический параметр $P(dV)$, относящийся к объему dV , получается усреднением по данному объему от локальных вкладов. Операцию усреднения можно формально записать как сумму по всем локальным вкладам от микро-объемов v в виде: $P(dV) = \{ \int P(v) dv \} / dV = \sum_{v \in dV} P(v) / dV$. (Наиболее просто и наглядно эта процедура записывается в модели решеточного газа [34–36], $v \sim v_0$, оперирующей понятием среднего объема v_0 , приходящегося на молекулу в плотной фазе.)

Для малых систем классическая термодинамика не применима [28], но в то же время, как указано выше, понятия классической термодинамики активно используются для описания свойств малых систем, вводя размерные зависимости их свойств. Терминология термодинамики прочно вошла в научную литературу и продолжает применяться и сегодня. Термодинамика малых систем это есть обобщение макропонятий на малые системы. Естественный вопрос, по сути данной работы, зачем надо обобщать термодинамику в ту область, в которой она не применима. Ответом на него, видимо, является констатация того факта, что искоренить использование этих терминов, сложившихся за длительное время, не удастся, поэтому нужно сформулировать правила корректного их использования. Такая ситуация сложилась на протяжении многих лет при дословном переносе термодинамического подхода на малые системы [20, 37–40], и привела к многочисленным неточностям и ошибкам [28, 32, 41, 42]. Достаточно указать, что все имеющиеся поверхностные характеристики термодинамики имеют неоднозначные определения [42], что делает невозможным их обоснованное молекулярно-статистическое описание. В итоге, сегодня все методы статфизики отражают те же ошибки, которые были сделаны при использовании понятий классической термодинамики для малых систем.

Цель настоящей работы: корректно переформулировать ТП для макрофаз на мезоскопические фазы, в которых будут учитываться размерные эффекты малых микронеоднородных систем

в согласии со вторым началом термодинамики Клаузиуса [41, 43]. Именно с нарушением корректного отражения второго начала термодинамики в термодинамике Гиббса связаны все эти ошибки [41, 42]. Учет времен релаксаций термодинамических параметров при их временной эволюции к своему равновесному состоянию (который присутствует по Клаузиусу, но был исключен Гиббсом) позволил снять все неопределенности в определениях поверхностных характеристик для малых систем [42]. В основе обсуждаемого фазового равновесия расслаивающихся малых систем, как и для макросистем, находятся три частных равновесия по переносу импульса (механическое), энергии (тепловое) и массы (химическое) [23]. Эксперимент указывает, что время релаксации химического равновесия является наиболее медленным из времен установления теплового и механического равновесий [25, 28, 44]. Поэтому механическое равновесие должно достраиваться под химическое равновесие, и наличие границы с ПН не должно влиять на внутренние состояния фаз.

Язык термодинамики является общепринятым и строгое ее изложение для малых систем необходимо для организации корректных молекулярных расчетов, чтобы обеспечить правильное использование методов статфизики, так как они основаны на идеях термодинамики (а не наоборот). Для этого надо доопределить классическую термодинамику на малые системы. Без корректных определений понятий “фаза” и ПН нельзя получить правильные молекулярные распределения в статфизике в системах с развитой поверхностью. Учет внутренней неоднородности системы решается переходом к средним локальным величинам на шкале среднего размера для одной частицы.

Фаза. В классической термодинамике фазовые равновесия описываются путем введения ТП и поиска условий равновесия в системе с учетом искривленной границы на их основе. Это дает три частных равновесия (механическое, тепловое и химическое) и вводится понятие ПН границы [23]. Тот же способ описания переносится на малые системы (или микрофазы), находящиеся в макросистемах, которые описываются такими же термодинамическими параметрами при задании характерного размера фазы, например, ее радиуса R . В итоге, для малых систем сохраняется понятие “фаза” вместе с тремя частными равновесиями и принципом не автономности границы.

В случае ограниченных мезоскопических систем понятие “фазовое равновесие” относится к сосуществующим фазам расслаивающейся системы. Будем задавать присутствие ограничений в виде размерного параметра H . В изотермических условиях для замыкания уравнений на фазовые равновесия помимо установления химического равновесия требуется вводить условия на механическое равновесие.

Соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы указывают на то, что определяющим в ходе формирования новой фазы является процесс фазового распределения/расслоения молекул в сложной геометрии границ твердых тел, а не условия механического равновесия на этих границах раздела фаз. Условия на механическое равновесие должны отражать соотношения экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса и массы — их расчет проводится на основе молекулярных распределений, строго соответствующих предварительно найденному химическому равновесию.

Как указано выше, в силу неоднородности внутреннего состояния малых фаз им соответствуют средние значения локальных величин этих неоднородных областей (порядка H). Соответственно, механическому равновесию отвечает среднее значение внутренних давлений в соседних существующих фазах, и в случае рассмотрения пористых материалов помимо центральных гомогенных участков плотности к ним дополнительно подключаются соответствующие переходные области между центральными областями и твердыми стенками. В этом случае фактор ограниченности системы отражается числом размерности ограниченных осей внутри нее.

Также важным фактором состояния системы является ее открытость или закрытость относительно химического равновесия с объемной фазой. В первом случае химическое равновесие является общим по всему объему, определяемое внешней величиной химического потенциала. Этот путь полностью согласуется с традиционным использованием правила Максвелла на петлях брутто-изотерм внутри пористых систем [19], которые отражают внутреннюю неоднородность пространства пор. Приравнивая усредненные давления пара и жидкости внутри пор, получаем условия на механическое равновесие сосуществующих фаз. Во втором случае величина химического потенциала зависит от всех факторов ограниченной системы, определяющих ее состояние.

Понятие “фаза” необходимо также, чтобы можно было ввести понятие ПН. Если нет понятия “фаза”, то нельзя ввести и понятие ПН, которое, как и фаза, также является макроскопическим понятием. В малых системах использование понятия фаза относится к внутренне неоднородным областям вещества. Такая неоднородность может быть как от влияния границы сосуществующих фаз (капля жидкости в паре), так и от влияния границ контактирующих фаз (капля жидкости на поверхности твердого тела), но не находящихся в химическом равновесии с малой системой.

Для малых систем размерные зависимости обязаны быть в силу ограниченности их собственного

объема. Характер таких размерных зависимостей следует из микроописания распределения молекул методами статфизики. То есть условия на равновесие задаются термодинамикой, а размерные зависимости определяются методами статфизики. Если некорректно задаются условия равновесия, то соответственно получаются некорректными и размерные зависимости.

Поверхностное натяжение. ПН вводится как избыточная свободная энергия между двумя сосуществующими фазами. Гиббс определил ее величину, как относящую к математической разделяющей поверхности, не обладающей ни объемом, ни массой. Такое определение ПН удобно для простых геометрий (типа искривленной границы, характеризующей двумя радиусами кривизны или простой сферой, или плоскостью). В случае локально неоднородных распределений молекул такую границу целесообразно вводить на микроуровне шкалы размера одной молекулы через кусочно-разрывную функцию, которая обладает такими же избыточными локальными свойствами [45], как и в макросистеме [23].

Общим случаем малых систем является ограниченная мезоскопическая система, содержащая внутри себя малые расслаивающиеся системы. Это случай характеризуется двумя размерными параметрами: размером малой системы (R) и размером мезосистемы (H). Если в системе нет ограничений, то рассматривается одна малая система (размера R) внутри бесконечного объема. Размер R в термодинамике определен как размер квазифазы с внутренним однородным состоянием. Дополнительно есть ширина переходной области, которую надо учитывать, чтобы рассматривать большой ансамбль малых капель.

Если имеется только символ H , то это значит что ограниченная система является однофазной. Этот символ относится ко всем свойствам фазы, в том числе и ее ТП. Тогда при рассмотрении состояния двух и более внутренних малых фаз внутри мезосистемы все термодинамические функции должны содержать два размерных признака, обозначаемых как $(R|H)$.

Размерные символы (R) и (H) могут быть векторными, если геометрия малой или ограниченной системы характеризуется большим числом размерных параметров.

Термодинамические функции. Пусть внутри ограниченной системы находятся две фазы с искривленной границей раздела. Обозначим через $dW(R|H)$ механический вклад в энергию системы при изменении объема и поверхности раздела малой системы R внутри ограниченного объема мезосистемы H . Процесс рассматривается при временах, при которых имеющиеся ограничения не меняются. То есть их времена релаксации много

больше, чем изменение состояния малой системы внутри объема.

В двухфазной системе, состоящей из фаз α и β , и искривленной границы раздела сосуществующих фаз элементарная работа $dW(R|H)$, производимая системой при изменении ее объема ($dV(R|H)$) и площади границы ($dA(R|H)$), записывается как

$$dW(R|H) = P_{\beta}^{av}(R|H)dV_{\beta}(R|H) + P_{\alpha}^{av}(R|H)dV_{\alpha}(R|H) - \sigma(R|H)dA(R|H). \quad (1)$$

Здесь считается, что $V(R|H) = V_{\alpha}(R|H) + V_{\beta}(R|H)$, $P_{av}(R|H) = P_{\beta}^{av}(R|H) = P_{\alpha}^{av}(R|H)$, причем при новом понятии фазы для ограниченного объема (H) величина давления в малых фазах относится к средним величинам для каждой из фаз α и β . Это построение отличается от традиционной формы записи не только дополнительными размерными символами, но и отсутствием производной от ПН по величине радиуса, отвечающего поверхности натяжения в традиционной термодинамике (поверхность натяжения это разделяющая поверхность, на которой происходит скачек давления по уравнению Лапласа [37–40]). Включение уравнения Лапласа в величину $dW(R|H)$ означает приоритет процесса установления механического равновесия над процессом установления в системе химического равновесия, что противоречит всем экспериментальным данным [28]. Такие данные [25, 28, 44] показывают, что времена релаксации установления механического равновесия много меньше, чем времена установления химического равновесия. При установлении в системе полного равновесия общий ход процесса определяет перераспределением массы, описываемого химпотенциалом μ , под которую в каждый момент времени обязательно подстраивается механическое равновесие, описываемое давлением P [28, 41]. Это условие соответствует функциональной связи между давлением и химпотенциалом в виде $P = P(\mu)$, которое выполняется для любого объема системы $V(R|H)$. Приоритет имеет процесс установления химического равновесия [28], исключающего присутствие уравнения Лапласа, которое имеет смысл только в отсутствие химического равновесия.

Соответственно, свободная энергия Гельмгольца открытой системы с искривленной границы (ее естественными переменными являются T , V , N_i), переписывается как

$$dF(R|H) = -P_{\beta}^{av}(R|H)dV_{\beta}(R|H) - P_{\alpha}^{av}(R|H)dV_{\alpha}(R|H) + \sigma(R|H)dA(R|H) - S(R|H)dT + \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i dN_i(R|H), \quad (2)$$

где s_c — число компонентов системы, μ_i — химический потенциал молекулы i -й компоненты, который должен быть постоянным во всей системе ($R|H$), если она находится в химическом равновесии с термостатом или материнской фазой, $N_i(R|H)$ — число молекул компонента i внутри системы ($R|H$), $N_i(R|H) = N_\beta^i(R|H) + N_\alpha^i(R|H)$. Здесь символ $S(R|H) = S_\alpha(R|H) + S_\beta(R|H)$ отражает энтропию сосуществующих фаз, и общая производная dT исключает возможность существования разных температур внутри малой системы.

Уравнение (2) для двухфазной ограниченной системы есть аналог фундаментального уравнения Гиббса для двухфазной макросистемы [39], определяющее ПН $\sigma(R|H)$ на разделяющей поверхности в открытой системе:

$$\sigma(R|H) = (\partial F(R|H) / \partial A(R|H))_{T, V_\alpha, V_\beta, N}, \quad (3)$$

где символ N представляет набор чисел $N_1(R|H)$, $N_1(R|H) \dots N_{s_c}(R|H)$ в ограниченной системе ($R|H$). Отсюда выделяя вклад $F_b(R|H)$ переходной области системы между малыми фазами α и β , определяемый как $F_b(R|H) = F(R|H) - F_\alpha(R|H) - F_\beta(R|H)$, где для всей системы ($R|H$) свободная энергия запишется как

$$F(R|H) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i(R|H) - P_\beta^{av}(R|H) V_\beta(R|H) - P_\alpha^{av}(R|H) V_\alpha(R|H) + \sigma(R|H) A(R|H),$$

а для фазы α :

$$F_\alpha(R|H) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_\alpha^i(R|H) - P_\alpha^{av}(R|H) V_\alpha(R|H),$$

(аналогично для фазы β). Это дает

$$F_b(R|H) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i(R|H) + \sigma(R|H) A(R|H), \quad (4)$$

где $N_b^i(R|H) = N_i(R|H) - N_\alpha^i(R|H) - N_\beta^i(R|H)$ — избыточное число молекул компонента i в переходной области по отношению к их числу $N_\alpha^i(R|H)$ и $N_\beta^i(R|H)$ в сосуществующих фазах. Избыточные величины $F_b(R|H)$ и $N_b^i(R|H)$, в отличие от $\sigma(R|H)$, зависят от положения разделяющей поверхности. Выберем разделяющую поверхность так, чтобы первое слагаемое в (4) обращалось в ноль — это выделяет, так называемую эквимолекулярную разделяющую поверхность,

$$\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i(R|H) = 0. \quad (5)$$

Тогда получим выражение, определяющее ПН:

$$F_b(R|H) = \sigma(R|H) A(R|H). \quad (6)$$

Структура выражения (6) совпадает со структурой обычного определения ПН для плоской и искривленной границы [28], но оно явным образом содержит размерные параметры. Наличие символа (H) в $\sigma(R|H)$ означает сложную итерационную процедуру поиска положения разделяющей поверхности, удовлетворяющую уравнению (5), в полях поверхностного потенциала, ограничивающего объемом системы ($R|H$).

Используя сформулированный принцип введения ТП, можно формальными процедурами обычного дифференцирования получить выражения, определяющие ПН $\sigma(R|H)$ и расклинивающее давление $P(H)$ при учете размерных зависимостей.

1. *Объемная фаза.* Если вернуться к макроскопическим объектам, то автоматически получаются известные термодинамические соотношения [23, 37–40], которые относятся к плоской границе раздела фаз (для которой $P = P_\alpha = P_\beta$ и $\sigma = \text{const} = \sigma_{\text{bulk}}$).

2. *Капля в объемной фазе.* В этом случае нет ограничений и символ H следует опустить. Имеется единственный радиус капли, что означает скалярную величину размера R . Построенные выражения приводят к следующему выражению для вклада механической работы в ТП

$$dW = PdV - \sigma(R)dA(P), \quad (7)$$

которое отражает учет различия времен релаксаций процессов переноса импульса и массы [46]. Данное выражение соответствует равновесной капле [28, 32], у которой $P = P_\alpha = P_\beta$, и нет поверхности натяжения со скачком давления между фазами, как в традиционных метастабильных каплях [1, 2, 37–40]. В то же время выражение (7) явно демонстрирует влияние кривизны разделяющей эквимолекулярной поверхности радиусом R на величину $\sigma(R)$ и на площадь элемента поверхности границы dA .

Переход от механического вклада (7) к любому из ТП, например, к свободной энергии (как конкретизация вида ТП) сохраняются дословно, как выше. В этом случае помимо размерной зависимости $\sigma(R)$, обсуждаемой выше для паро-жидкостных систем, для малых твердых частиц с жесткой/неравновесной матрицей атомов твердого тела получается зависимость от размера критической температуры фазовых переходов первого рода спиновых или электрических диполей (с появлением спонтанной намагниченности или поляризации).

Для макросистем данный случай отвечает переходу к любым макроискривленным границам раздела фаз с объемным значением величины ПН σ_{bulk} (но без включения уравнения Лапласа).

3. *Расклинивающее давление в ограниченной системе.* Исходное понятие “расклинивающего

давления” связано с рассмотрением ограниченной по размеру щелевидной геометрии шириной H , содержащей однофазный флюид (пар или жидкость), который находится в химическом равновесии с материнской фазой вне поры. Данное понятие активно используется в коллоидной химии и означает полное соответствие с данным выше понятием об ограниченных системах. 1) В таких ограниченных по объему системах нельзя пренебречь влиянием стенок на термодинамические потенциалы. 2) Обязательно химическое равновесие флюида прослойки с объемной макрофазой. 3) Описание ограниченной системы по аналогии с макрофазами общими термодинамическими параметрами для данной ограниченной системы. Эти три положения составляют термодинамическую часть общей трактовки о расклинивающем давлении $P(H)$, в отличие от разнообразных моделей молекулярного уровня, относящихся к физическим представлениям о природе поверхностного потенциала. Для обоснования введения расклинивающего давления $P(H)$ в качестве ТП следует использовать ансамбль большой статистической суммы (символ J по терминологии Кубо [47] с его естественными переменными T, V, μ_i): $J(H) = -P(H)V(H) = F(H) - G(H)$, тогда при фиксированной ширине поры H и площади поверхности стенки щели A (так что $V = AH$) будем иметь размерную величину внутреннего давления $P(H) = -\partial J(H)/\partial H_{T,\mu}$. Дополнительно рассмотрим избыточную величину этого давления по отношению к давлению P_0 в материнской фазе $P(H) = P(H) - P_0$ [42].

Данная ситуация является также характерной для всех пористых материалов с той разницей, что стенки пор в таких материалах являются жесткими и практически неизменными (и диапазон изменения расстояния между стенками очень мал), тогда как в коллоидных системах изменение расстояния между твердыми поверхностями может быть заметной величиной.

4. *Флюид в ограниченных порах.* Для пористых материалов более важны и чаще обсуждаются двухфазные состояния адсорбированных веществ (флюидов). Здесь, как и в макрофазах, речь может идти о формировании границы раздела разреженной и плотной фаз. Спектр различных типов систем очень сильно может варьироваться от обычного варианта 4а, когда обе фазы разделены на разных участках относительно узких пор и граница проходит от одной стенки до другой, до случая макропор, в которых на одной из стенок могут формироваться отдельные капли (случай 4б) или капли могут появиться в центре широких пор без формирования перемычек между стенками (случай 4в), т.е. в случаях 4б и 4в граница между фазами не соединяет обе стенки поры/канала.

Все эти ситуации описываются непосредственно формулами (1)–(6), и они содержат оба типа

размерных параметра R и H . Здесь центральным вопросом является правило расчета внутренних давлений $P_\alpha^{av}(R|H)$ и $P_\beta^{av}(R|H)$ в сосуществующих фазах. Эти правила определены в работах [48, 49].

5. *Капля на открытой поверхности.* Частным вариантом случая 4б может также рассматриваться такая система с макроширокими порами, когда влиянием второй стенки можно пренебречь. Это будет система, имеющая открытую поверхность, над которой возможно существование изолированных капель разной геометрии/формы. В такой ситуации нарушается признак изолированности малой системы, для которой вводится понятие расклинивающего давления, и поэтому этот термин (как расклинивающее давление для несимметричных систем) становится некорректным.

6. *Изолированные поры.* Предполагается, что в пунктах 3 и 4 термин ограниченные системы относятся к системам с числом ограниченных осей координат равным одному или двум (аналоги щелевидных или цилиндрических пор/каналов), что не нарушает химическое равновесие флюида с термостатом (исключая случай 4б). Ограниченные по трем направлениям системы составляют особый тип систем – в них все три оси конечные, в них нет связи с материнской внешней фазой или термостатом, и общее количество вещества в них фиксировано. Эти системы также описываются формулами (1)–(6) для ТП в виде свободной энергии, но их размерные параметры имеют векторную природу, зависящую от конкретной геометрии ограниченного объема. Кроме того, конечный объем пор предполагает иной тип построения уравнений взаимосвязи между областью фаз и переходной областью. Эти особенности требуют отдельного рассмотрения с детализацией функций распределений неоднородных областей разного типа [19].

Неавтономность границы раздела фаз. В классической термодинамике часто используется принцип работы с избыточными функциями на границе раздела фаз, как с самостоятельными “поверхностными” фазами (это следует из идентичной формы записи уравнений для ТП через избыточные функции, как для объемных ТП [23]). Однако реальные свойства границы раздела фаз определяются тем фактом, что они являются неавтономными фазами, или состояние поверхности не влияет на объемные состояния фаз [32, 38–40]. Этот принцип был перенесен на малые системы [28], где он означает, что процедура расчета фазовых состояний и свойств переходной области могут проводиться на микроскопическом уровне по аналогии, как в макротермодинамике при условии неавтономности границы раздела фаз. Если для макросистем неавтономность границы раздела фаз отражает макроскопическое свойство системы, то для малых систем этот принцип является допущением – он зависит от размера малой и/или ограниченной системы. Данный

принцип является естественным обобщением на малые ограниченные системы, указанные в пунктах 1–5, в силу существования строго химического равновесия с материнской фазой, полностью определяющего внутренние состояния фаз.

Однако при рассмотрении влияния ограничивающих стенок на внутренние давления в сосуществующих фазах для изолированных объемов или пор, связь с термостатом исключается, и ситуация внутри изолированного объема зависит от внутреннего распределения фаз в полях стенок твердых тел. Детали этих распределений могут зависеть от точности учета всех межмолекулярных взаимодействий. В частном случае, это различие в описании свойств флюида проявляется при описании “фаз” в ограниченных системах: в переходной области флюида, граничащего с твердыми неравновесными стенками, все его связи между твердым телом и флюидом учитываются явным образом, тогда как для границы раздела пар–жидкость используется принцип неавтономности границы раздела фаз (пункты 3–5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модификация записей ТП для малых и ограниченных систем, содержащие размерные признаки позволяют сохранить традиционные термодинамические подходы для получения термодинамических параметров как для объемных фаз. Размерные зависимости отражают внутренние неоднородные локальные состояния малой фазы, вызванные наличием ее границы. Все термодинамические параметры выражаются через взвешивание локальных свойств малой системы. Новые ТП соответствуют экспериментальным временам релаксации термодинамических параметров, и исключают присутствие метастабильных состояний флюида. Общий вариант введения размерных зависимостей ТП для малых систем, находящихся в ограниченных объемах, имеет два уровня размерных параметров – размера самой малой фазы и размера ограниченного объема, содержащего малую фазу. При построении обобщенных ТП сохраняются понятия о фазах и неавтономность границы раздела фаз. Как и для макрофаз – это подходы могут быть дословно обобщены на многофазные системы, однако какая возможность естественно ограничивается общим объемом ограниченной системы.

Сформулированные ТП для малых систем не конкретизируются под вид молекулярных моделей, и их реализация зависит от корректности принципа неавтономных границ раздела фаз на микроуровне. Так, в моделях с неограниченными по длине порами можно проводить расчеты сосуществующих фаз по анализу изотерм с петлей Ван-дер-Ваальса [19]. Для них при нахождении ПН можно пренебречь вкладами одиночных переходных областей в общий объем системы и использовать принцип

неавтономных границ. Но если таких переходных областей много (и им соответствует ансамбль соизмеримых объемов с ненулевым весом), то анализироваться должна повторяющаяся единица системы, и внутри нее должны учитываться все связи, как в изолированной системе. Другим примером влияния состояния границы на состояние фаз является учет внутренних движений молекул: тепловые колебательные движения молекул определяют локальные длины связей между поверхностными частицами флюида или флюид – твердое тело. Этот микроскопический фактор непосредственно связан с нормальной и тангенциальной компонентами тензора давления при заданной величине локального среднего значения внутреннего давления (определяемого величиной μ). Сами по себе эти компоненты тензора давления не могут быть термодинамическими параметрами, и поэтому не могут определять размерные свойства ТП и их производных (в том числе, $P(H)$ или $\Pi(H)$, как принято в [20–22]). В то же время средние локальные давления $P_{av}(R|H)$ являются термодинамическими параметрами, согласующимися с экспериментально наблюдаемым соотношением времен релаксаций импульса и массы.

Таким образом, введение ТП малых систем позволяет дать новое определение “фаза” и обеспечить правильный выбор ТП для ограниченных систем, исключить метастабильные состояния в малых и ограниченных системах, и формирует корректные подходы при использовании методов статистической физики для их анализа.

Работа проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945.
2. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 210 с.
3. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4 С. 307.
4. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4 С. 330.
5. Daniel M.-C., Austric D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
6. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592с.
7. Chang Q. Sun // Progress in Solid State Chemistry. 2007. V. 35. P. 1.
8. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.

9. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin – Heidelberg – New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.
10. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456с.
11. Суздалев И.П. Электрические и магнитные переходы в наноклстерах и наноструктурах. М.: Кранд, 2011. 475 с.
12. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. 463 с.
13. Новые материалы. / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС. 2002. 736 с.
14. Жилев А.П., Пшеничнюк А.И. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. С. 320.
15. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. С. 304.
16. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
17. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. [S.J. Gregg, K. G.W. Sing, Adsorption, Surface Area, and Porosity, Academic Press, London, 1982].
18. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
19. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K., Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.)
20. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
21. Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
22. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш.школа, 1992. 414 с.
23. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
24. Gibbs J.W. Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed with Especial References to the Rational Foundations. N.Y., 1902. (Гиббс Дж.В., Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики, 1902).
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
26. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
27. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
28. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.)
29. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
30. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
31. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв.АН. Сер. Хим. 2010, № 4. С. 663.
32. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1128.
33. Товбин Ю.К. // Там же. 2012. Т. 86. № 9. С. 1461.
34. 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.)
35. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York–London: Wiley, 1966)
36. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.)
37. Volmer M. Kinetik der phasenbildung. Dresden: Steinkopff. 1939.
38. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
39. Оно-Кондо Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
40. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
41. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
42. Товбин Ю.К. // Там же. 2024. Т. 98. № 12. В печати.
43. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst, 1867.
44. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
45. Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. // Хим. Физика. 2007, Т. 26. № 9. С. 98.
46. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547
47. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (Kubo R. Thermodynamics. North-Holland Publ. Company, Amsterdam 1968.
48. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 3. С. 34
49. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Там же. 2024. Т. 98. № 4. С. 117

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И АДсорбЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССАХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

© 2024 г. Л. Н. Скворцова^{а, *}, И. А. Тихонова^а, К. А. Дычко^а, Т. С. Минакова^а, К. А. Болгару^б

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет 634050, Томск, Россия

^бТомский научный центр СО РАН 634021, Томск, Россия

*e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Установлен фазовый состав железосодержащих металлокерамических композитов на основе нитридов алюминия, хрома и ванадия, полученных методом автоволнового горения ферросплавов (феррованадий, феррохромалюминий, ферроалюмосиликоцирконий) в азоте, и проведена количественная оценка содержания железа на их поверхности методом растровой электронной микроскопии с применением приставки для микрорентгеноспектрального анализа. Индикаторным методом Гаммета и Танабе установлено, что на поверхности композита на основе нитрида хрома доминируют апротонные основные центры Льюиса ($pK_a -0.29$) и сильнокислотные центры Бренстеда ($pK_a 2.01, 4.1$), поверхность образца на основе нитрида ванадия имеет наибольший набор кислотных центров Бренстеда ($pK_a 1.3-5.5$). Корреляция адсорбционной активности композитов к исследуемым органическим загрязнителям (метамизол, циннаризин, метиленовый синий, метиловый оранжевый) с природой и количеством кислотно-основных активных центров на поверхности материала указывает на процесс хемосорбции. Предложены механизмы процессов. Высокая степень окислительной деструкции органических загрязнителей (64–96%) в условиях УФ-облучения обусловлена адсорбционными свойствами композитов и совмещением гетерогенного фотокатализа и гомогенного процесса Фентона.

Ключевые слова: металлокерамические композиты, кислотно-основные центры, спектрофотометрия, адсорбция, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044453724100054, **EDN:** NMGIUG

В настоящее время актуальной во всем мире является проблема загрязнения водных источников растворимыми органическими загрязнителями (РОЗ). Полное удаление РОЗ из водных сред связывают с применением передовых окислительных технологий (AOPs – Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации частиц с высокой реакционной способностью, которые сочетают высокую эффективность в мягких условиях и безопасность для окружающей среды [1]. В этой связи возрос интерес к применению гетерогенного и гомогенного фотокатализа, как передовой технологии окисления. В гетерогенном фотокатализе перспективны полупроводниковые материалы [2–5], активность которых основана на преобразовании энергии поглощенных фотонов УФ- и видимого света в химическую энергию. В условиях гомогенного фотокатализа наиболее

популярным остается процесс Фентона [6, 7], который основан на инициировании гидроксил радикалов в растворе, содержащем пероксид водорода и катионы переходных металлов, в частности, Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железосодержащих металлокерамических композитов на основе нитридов бора, кремния и силана (твердый раствор переменного состава $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$) в процессах окислительной деструкции фенольных соединений, формальдегида, диклофенака, хлорамфеникола и ряда красителей [8–11]. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице полупроводниковых соединений BN, $\beta-Si_3N_4$, $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ и фазы металлического железа, что в присутствии H_2O_2 дает возможность для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа.

Эффективность гетерогенного катализа в значительной мере зависит от адсорбции участников процесса на поверхности катализатора. Прежде всего это характерно для процессов хемосорбции, обеспечивающих активацию молекул адсорбата. Хемосорбция протекает не на всей поверхности твердого тела, а главным образом на активных центрах (в том числе кислотно-основных), в качестве которых могут выступать атом или группа атомов с оборванной связью и проявляющих химическую активность.

Цель работы — оценка природы кислотно-основных центров поверхности металлокерамических композитов на основе нитридов алюминия, хрома и ванадия и установление взаимосвязи кислотно-основных свойств и их адсорбционной и фотокаталитической активности в процессах окислительной деструкции растворимых органических загрязнителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные материалы на основе нитридов алюминия, хрома и ванадия синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в Томском научном центре СО РАН. Достоинством метода СВС является отсутствие энергозатрат, поскольку используется химическая энергия реагирующей системы. Кроме того, использовано дешевое сырье — ферросплавы (отходы металлургического производства в виде циклонной пыли) вместо дорогостоящих высокодисперсных порошков хрома, ванадия, оксидов кремния, алюминия. Железосодержащие композиты получены в режиме автоволнового горения прекурсоров в азоте. В качестве прекурсоров использованы ферросплавы: 1) феррованадий (промышленная марка ФВ80, представляет собой твердый раствор — V(Fe), содержит V — 78.8 мас. %, Fe — 21.2 мас. %); 2) ферроалюмосиликоцирконий (промышленная марка ФСЦр30, является многофазным материалом и включает фазы: $ZrSi_2$, $ZrAl_3$, $ZrFe_2$, $FeAl$, $Zr_4Fe_4Si_7$ и Al, содержит — 27.1 мас. % Fe, 21.6 мас. % Zr, 25.9 мас. % Si и 24.8 мас. % Al); 3) феррохромалюминий (промышленная марка FeCrAl 25/5, включает фазы: CrAl, FeCr и FeAl, содержит: Al — 6.5 мас. %, Cr — 26 мас. %, Fe — 67.5 мас. %).

Азотирование порошков прекурсоров проводили в установке постоянного давления объемом 3 л с рабочим давлением 4 МПа. Измельченный порошок сплава с размером частиц < 100 мкм засыпали в цилиндрические трубки из металлической сетки диаметром 50 мм. Воспламенение осуществлялось от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. После прохождения фронта горения, образец выдерживали

в атмосфере азота до полного остывания, затем давление сбрасывали, а продукт СВС извлекали из установки для дальнейших исследований.

Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD6000 (Япония, Shimadzu) при Co-излучении со скоростью съемки 2–4 град/мин. Для расшифровки дифрактограмм использовали программное обеспечение Match3 с базой данных PDF 4. Содержание железа на поверхности исследуемых материалов определяли с применением приставки Quantax 70 к растровому электронному микроскопу “HitachiTM3000” для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). В связи с неоднородностью образцов для анализа отбирали большое количество частиц и проводили многоточечный элементный анализ поверхности.

Общее содержание растворенного железа в воде после контакта с композитами в условиях УФ-облучения контролировали спектрофотометрическим (СФ) методом с сульфосалициловой кислотой.

Кислотно-основные свойства поверхности композитов изучали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность. Методика исследования описана в работах [12, 13]. Измерение рН среды проводили на рН-метр/милливольтметре РР-15 (Германия). Для этого в химический стакан вводили 10 мл бидистиллированной воды и после стабилизации рН комбинированного электрода РУ-Р11 (рН₀) добавляли 0.1 г образца. Затем регистрировали изменение рН водной суспензии образцов во времени и строили кинетические кривые, которые отражали кислотно-основные свойства поверхности твердого тела и указывали на преобладание кислотных либо основных центров.

Оценку количества поверхностных центров по кислотно-основным свойствам проводили индикаторным методом, основанным на представлениях Гаммета и Танабэ и усовершенствованным Нечипоренко [14–16], с использованием 16 индикаторов со значениями pK_a в интервале $-0.29...+14.2$ (табл. 1).

Концентрацию активных центров данной силы (q), эквивалентную количеству адсорбированного красителя рассчитывали по формуле:

$$q = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \cdot c_{\text{ind}} \cdot v_{\text{ind}} / D_0, \quad (1)$$

где c_{ind} и v_{ind} — концентрация и объем индикатора, m_1 и m_2 — навески образца при измерении D_1 и D_2 , D_0 — оптическая плотность раствора индикатора до сорбции, D_1 — оптическая плотность раствора индикатора после сорбции, D_2 — оптическая плотность раствора индикатора в холостом опыте. Знаки (+) и (–) отвечают соответственно

Таблица 1. Характеристика использованных кислотно-основных индикаторов

№	Индикатор	pK_a	$\lambda_{\max}$, нм
1	О-нитроанилин	–0.29	410
2	Кристаллический фиолетовый	0.80	590
3	Бриллиантовый зеленый	1.30	625
4	Фуксин (осн.)	2.10	545
5	М-нитроанилин	2.60	355
6	Метиловый оранжевый	3.46	465
7	Бромфеноловый синий	4.10	590
8	Хризоидин	5.50	445
9	Бромкрезоловый пурпурный	6.40	590
10	П-нитроанилин	7.15	320
11	Бромтимоловый синий	7.30	430
12	Феноловый красный	8.00	435
13	Тимоловый синий	8.80	435
14	Нильский голубой	10.50	630
15	Тропеолин О	12.00	420
16	Индигокармин	12.80	610

разнонаправленному и однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 [15]. Оптическую плотность определяли с использованием спектрофотометра ПЭ-5400В (Россия).

Кривые распределения центров адсорбции по кислотной силе на поверхности образцов строили в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$. Функцию кислотности поверхности композитов рассчитывали как среднестатистическую величину от совокупности всех центров (Σq_{pK_a}) по уравнению:

$$H_0 = \frac{\Sigma pK_a \cdot q_{pK_a}}{\Sigma pK_a}, \quad (2)$$

где q_{pK_a} — количество центров данной кислотной силы [14].

В качестве РОЗ использовали фармацевтические препараты (метамизол (натриевая соль (2,3-дигидро-1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1Н-пирозол-4-ил) метиламино) метансульфоновой кислоты), циннаризин (1-(дифенилметил)-4-(3-фенил-2-пропенил) пиперазин) и красители (метиловый оранжевый (4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия), метиленовый синий (N, N, N', N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат, 3,7-бисдиметиламинофенотиазин хлорид).

Адсорбционные свойства композитов изучали по методике: 100 мг композита заливали 10 мл раствора РОЗ и ставили на магнитную мешалку на 10,

20 и 30 мин. Исходные концентрации метамизола (Met) — 25 мг/л, циннаризина (Cinn) — 12.5 мг/л, метилового оранжевого (МО) — 10 мг/л, метиленового синего (МС) — 5 мг/л. Растворы метамизола готовили из таблеток анальгина (Борисовский завод медицинских препаратов) следующим образом: из растертых в агатовой ступке таблеток готовили водную суспензию, затем нерастворимую часть отделяли фильтрованием, а раствор собирали в мерную колбу. Концентрацию полученного раствора уточняли по градуировочному графику, построенному с использованием инъекционной формы метамизола. Растворы циннаризина получали из порошка субстанции (Индия), красителей — из химических реагентов. Контроль содержания РОЗ в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом на приборе УВИ СФ-56 (Россия): Met — 255 нм, Cinn — 250 нм, МО — 460 нм, МС — 661 нм. Степень адсорбции РОЗ (R , %) оценивали по убыли из раствора:

$$R, \% = \frac{(c_{\text{нач}} - c_{\text{ост}})}{c_{\text{нач}}} 100, \quad (3)$$

где $c_{\text{нач}}$ и $c_{\text{ост}}$ — начальная и остаточная концентрации РОЗ в растворе.

Методика фотокаталитического эксперимента: навеску композита массой 100 мг помещали в кварцевый стакан емкостью 100 мл и заливали 10 мл исследуемого раствора РОЗ, затем добавляли с помощью дозатора 0.1 мл 0.1 М H_2O_2 . Стакан закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Исходные концентрации растворов были такими же, как в адсорбционном эксперименте. Степень окислительной деградации (R , %) оценивали по формуле (3).

Для оценки стабильности композитов в процессах фотокаталитической деградации РОЗ проводили повторные опыты: после эксперимента отделяли раствор от композита декантацией и приливали свежую порцию раствора.

Адсорбционные и фотокаталитические эксперименты проводили при комнатной температуре (20–24 °C).

В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аббревиатура исследуемых образцов отражает основные фазы керамических матриц. Фрагменты рентгенограмм композитов представлены на рис. 1. Керамическая матрица каждого образца включает различные композиции нитридов (табл. 2),

Таблица 2. Фазовый состав и содержание железа (ат. %) в разных локальных областях поверхности композитов по результатам МРСА

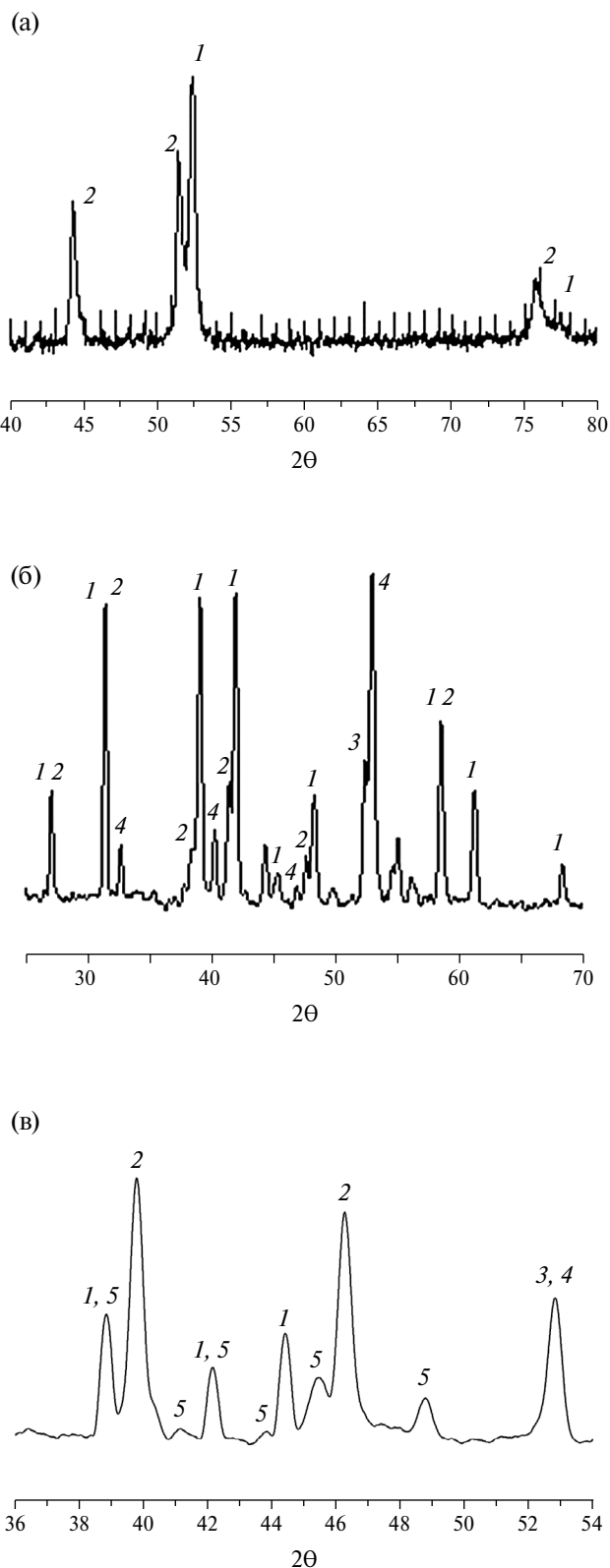
Композит/(ат. % Fe)	Фазовый состав	Карта pdf 4
VN (15–19)	α -Fe VN	[96–901–6507] [78–13–15]
CrN-AlN (0.4–2.0)	AlN α -Fe CrN (CrFe) $_{2n-x}$	[96–901–1658] [96–901–6507] [65–28–99] [19–330]
AlN-SiN-ZrN (0.5–18)	β -Si $_3$ N $_4$ α -Fe Fe $_x$ Si $_y$ AlN ZrN	[39–100–1250] [96–901–6507] [96–901–5111] [96–901–1658] [78–14–20]

которые являются широкозонными полупроводниками, что может обеспечивать оптическую активность их матрицам в условиях облучения УФ- и видимым светом. Фаза металлического железа является продуктом синтеза.

В табл. 2 также приведены результаты оценки содержания железа в разных локальных областях поверхности композитов. По результатам локального МРСА видно, что большее содержание железа и его более равномерное распределение наблюдается на поверхности композита VN. Это свидетельствует о более глубоком и равномерном протекании процесса синтеза и является перспективным для создания в растворе при внесении H_2O_2 фотоактивной каталитической системы фото-Фентона.

Каталитическая активность композитов зависит от поверхностных кислотно-основных центров, которые определяют их реакционную способность и избирательность адсорбции PO_3 . Для установления принадлежности поверхностных центров к гидратированному (бренстедовскому) или апротонному (люисовому) типу была проведена оценка интегральной кислотности поверхности методом рН-метрии.

На рис. 2 представлены кинетические кривые исследуемых композитов. Видно, что для композитов VN и AlN-SiN-ZrN характерно плавное изменение рН в слабоосновную область, что указывает на присутствие уже гидроксированных бренстедовских центров и слабоосновное состояние поверхности. Кислотность суспензии композита CrN-AlN не изменяется во времени и близка к рН деионизованной воды. Это может быть следствием того, что соотношение кислотных

**Рис. 1.** Фрагменты рентгенограмм композитов: а – VN (1 – VN, 2 – α -Fe); б – CrN-AlN (1 – AlN, 2 – CrN, 3 – (CrFe) $_{2n-x}$, 4 – α -Fe); в – AlN-SiN-ZrN (1 – AlN, 2 – ZrN, 3 – α -Fe, 4 – FeSi, 5 – Si $_3$ N $_4$).

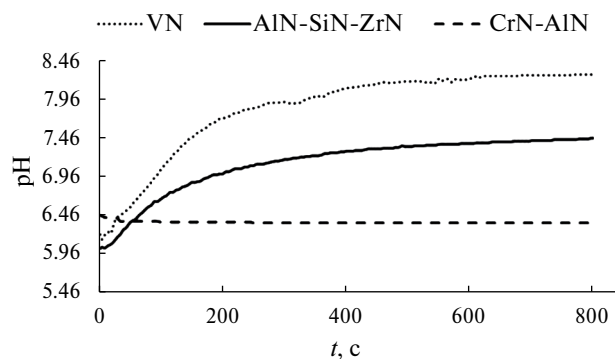


Рис. 2. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов во времени.

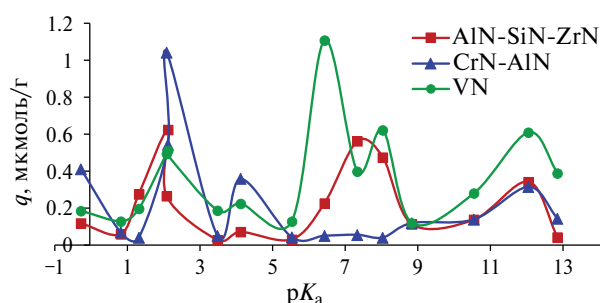


Рис. 3. Кривые распределения кислотно-основных центров адсорбции индикаторов Гаммета на поверхности композитов на основе нитрида хрома, ванадия и алюминия.

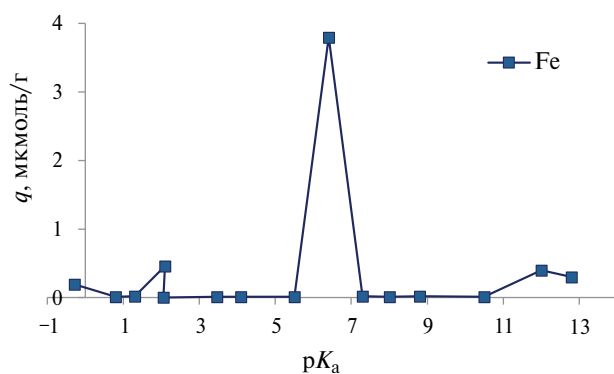


Рис. 4. Кривые распределения кислотно-основных центров адсорбции индикаторов Гаммета на поверхности металлического железа.

Таблица 3. Функции кислотности поверхности

Образцы	CrN-AlN	VN	AlN-SiN-ZrN	Fe
H_0	4.14	6.38	5.81	5.16

и основных центров на поверхности данного композита аналогично pH воды (соотношению концентраций водородных и гидроксильных ионов). При этом динамические процессы обмена в системе практически не приводят к изменению pH суспензии.

Для установления количества центров определенной кислотно-основной силы строили кривые распределения концентрации поверхностных активных центров с определенным значением pK_a , используя большой рабочий набор красителей-индикаторов Гаммета (табл. 1). Из данных, представленных на рис. 3 следует, что на поверхности композита CrN-AlN доминируют апротонные основные центры Льюиса и сильнокислотные центры Бренстеда (pK_a 2.01, 4.1). Поверхность образца на основе нитрида ванадия VN имеет наибольший набор сильнокислотных и слабокислотных центров Бренстеда.

Для идентификации поверхностных активных центров композитов было исследовано металлическое (карбонильное) железо (рис. 4), моделирующее фазу металлического железа в исследуемых образцах.

Видно, что металлическое железо образует на своей поверхности главным образом слабокислотный центр с pK_a 6.4. При исследовании водной суспензии ферросилиция было показано [17], что поверхностное железо окисляется растворенным кислородом до ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые в нейтральной и слабощелочной средах гидролизуются с образованием соответствующих гидроксидов. Далее гидроксиды кристаллизуются в оксиды. Кремний же существует в устойчивой форме монокремниевой кислоты. При исследовании поверхностных активных центров оксида железа(III) авторами [18] также обнаружены преимущественно слабокислотные бренстедовские центры (pK_a 0–7), которые образуются в результате полной или частичной гидратации железа.

Полученные значения функции кислотности поверхности исследуемых материалов, рассчитанные по уравнению (2), подтверждают их слабокислотный характер (табл. 3).

По результатам настоящей работы и литературным данным [17, 18] были идентифицированы поверхностные центры исследуемых композитов (табл. 4). В табл. 5 приведены результаты оценки адсорбционной активности образцов по отношению к исследуемым органическим загрязнителям. Предварительно было установлено, что максимальная адсорбция всех РОЗ достигается в течение 20 мин. Метамизол характеризуется сильнокислотными свойствами [19] ($pK_{a1} = 0.21$) и может адсорбироваться на основных центрах Льюиса ($pK_a \sim 0$). Метамизол также имеет слабокислотные группы ($pK_{a2} = 5.06$), которые обусловлены наличием не

Таблица 4. Поверхностные активные центры исследуемых композитов

Фазы композитов	CrN, VN, AlN, ZrN, Si ₃ N ₄	CrN, AlN, Si ₃ N ₄	CrN, AlN, Si ₃ N ₄ , α-Fe	CrN, VN, AlN, ZrN, Si ₃ N ₄	AlN, ZrN, α-Fe
Функциональные группы (ФГ)	≡N:	CrOH-Hδ ⁺ AlOH-Hδ ⁺ SiO-Hδ ⁺	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O Si(OH) ₄	=N: H-OH	Al ³⁺ , Fe ³⁺
pK _a	-1	0	6	~7	14
Кислотно-основные центры	Основания Льюиса	Центры Бренстеда кислотные основные			Кислоты Льюиса

Таблица 5. Степень адсорбции (R, %) РОЗ-композитами

Образец	R, %			
	Met	Cinn	MC	MO
VN	7.3 ± 0.5	31.3 ± 2.1	23.4 ± 1.6	19.6 ± 1.3
CrN-AlN	33.1 ± 2.4	21.0 ± 1.5	45.1 ± 3.2	3.4 ± 0.3
AlN-SiN-ZrN	17.2 ± 1.3	27.2 ± 1.9	21.3 ± 1.8	4.6 ± 0.4

Примечание. Погрешность результатов не превышает 10%; $c_{\text{Met}} = 25$ мг/л, $c_{\text{Cinn}} = 12.5$ мг/л, $c_{\text{MO}} = 10$ мг/л, $c_{\text{MC}} = 5$ мг/л, $m_{\text{kt}} = 100$ мг, $v_{\text{ра}} = 10$ мл, $\tau = 20$ мин, $T = 22^\circ\text{C}$.

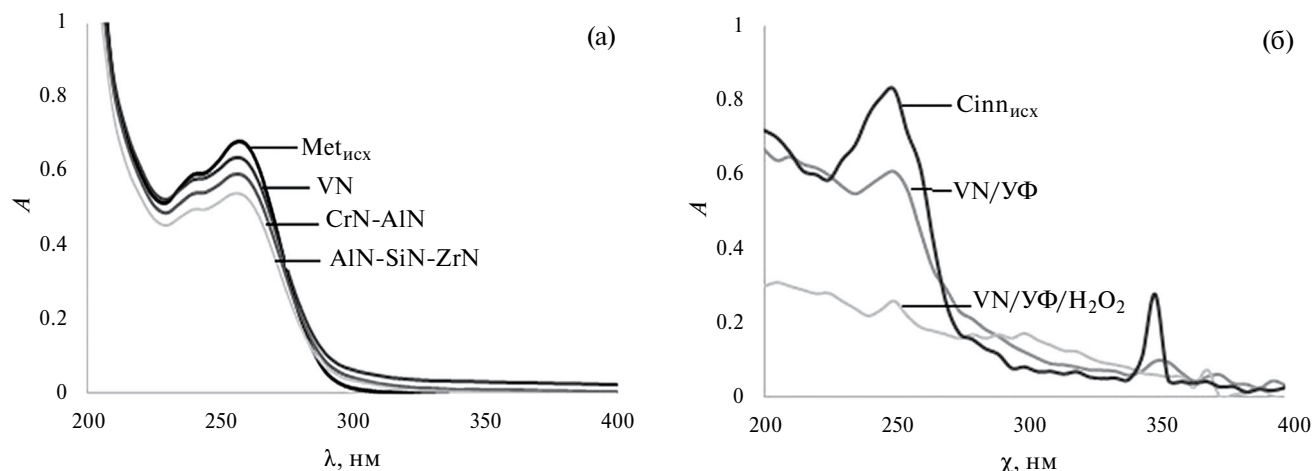


Рис. 5. Электронные спектры поглощения: а — раствора метамизола до и после адсорбции, б — раствора циннаризина до и после фотокаталитического эксперимента.

поделенной пары электронов замещенного атома азота пиразольного кольца и его протонированием. Вследствие этого он может адсорбироваться и на кислотных центрах Бренстеда с $pK_a \sim 5$.

Адсорбционная активность всех композитов по отношению к метамизолу невысока (7–33%), что хорошо иллюстрируется электронными спектрами поглощения (рис. 5а). Это обусловлено небольшим количеством соответствующих кислотно-основных центров. Наибольшая степень адсорбции

метамизола на композите CrN-AlN коррелирует с количеством основных центров Льюиса с $pK_a \sim 0$.

Учитывая кислотно-основную природу функциональных групп на поверхности металлокерамических композитов и метамизола, предложен механизм процесса адсорбции:

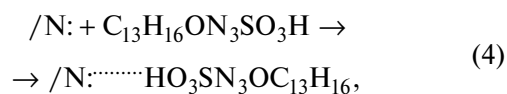
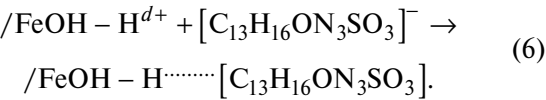
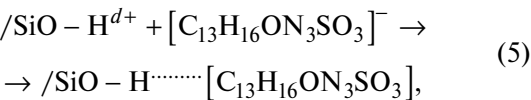


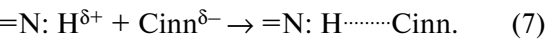
Таблица 6. Степень окислительной деструкции (%) РОЗ в присутствии исследуемых композитов в отсутствии и с добавкой H₂O₂ при УФ-облучении

Образец	Степень деструкции, %							
	Met		Cinn		MC		MO	
	УФ	УФ/H ₂ O ₂	УФ	УФ/H ₂ O ₂	УФ	УФ/H ₂ O ₂	УФ	УФ/H ₂ O ₂
VN	44	74	58	96	41	58	38	64
CrN-AlN	56	63	54	81	54	69	11	17
AlN-SiN-ZrN	24	60	60	89	34	48	14	46
Без композита	6	12	28	46	23	36	~0	11

Примечание. Погрешность результатов не превышает 10%; c_{Met} = 25 мг/л, c_{Cinn} = 12.5 мг/л, c_{MO} = 10 мг/л, c_{MC} = 5 мг/л, m_{kt} = 100 мг, v_{р-ра} = 10 мл, τ_{уф} = 20 мин, T = 22°C.

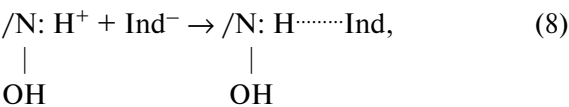


Циннаризин (Cinn) – производное дифенил-пиперазина, содержит в своем составе два третичных атома азота, придающих веществу слабобазические свойства. Циннаризин может адсорбироваться на основных центрах Бренстеда (pK_a = 7.4 [20]), которые преобладают на поверхности композитов VN и AlN-SiN-ZrN. Адсорбция Cinn (табл. 5) коррелирует с количеством основных центров Бренстеда и может быть представлена реакцией:

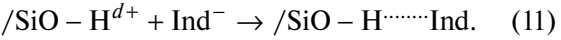
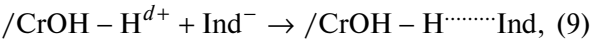


Краситель MC является сильной кислотой (pK_a = -1.23 [16]), поэтому его адсорбция согласуется с количеством основных центров Льюиса и максимальна для композита CrN-AlN. Метилоранжевый – слабая кислота (pK_a = 3.56) и может адсорбироваться на сильнокислотных центрах Бренстеда. Центры адсорбции с pK_a ~ 3.5 наблюдаются только на поверхности композита VN, что объясняет его адсорбционную активность к красителю. Адсорбция MO на остальных композитах практически отсутствует.

Таким образом, механизм процесса адсорбции MC (pK_a = -1.23):



адсорбции MO (pK_a = 3.56 [16]):

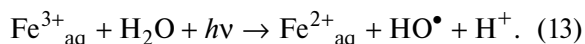
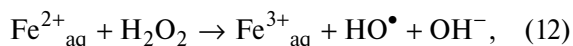


Корреляция адсорбционной активности композитов к исследуемым РОЗ с природой и количеством кислотно-основных активных центров на поверхности катализаторов указывает на то, что преобладает процесс хемосорбции.

В табл. 6 представлены результаты оценки фото-каталитической активности композитов в процессе окислительной деструкции исследуемых поллютантов при УФ-облучении. С целью создания в растворе условий для гомогенной каталитической системы фото-Фентона проводили эксперимент с добавкой H₂O₂. Также приведены данные степени деструкции исследуемых РОЗ при УФ-облучении в отсутствии и с добавкой H₂O₂ без композита (“холостой опыт”). Сопоставление результатов “холостого опыта” с данными фотокаталитического эксперимента указывает на участие композитов в процессе. Сравнение степени деградации РОЗ при воздействии УФ-облучения в отсутствие реагента-активатора со степенью адсорбции (табл. 5) свидетельствует об участии керамической матрицы композитов в процессе окислительной деструкции загрязнителей по механизму гетерогенного фото-катализа. Наблюдается корреляция фотокаталитической и адсорбционной активности катализаторов практически для всех РОЗ, за исключением, метамизола. Так, несмотря на значительное различие результатов адсорбции метамизола композитами VN и CrN-AlN, степень их фотокаталитической окислительной деструкции сопоставима. Возможно, адсорбция не является лимитирующей стадией в процессе фотокаталитической деградации метамизола в присутствии исследуемых композитов.

Степень окислительной деструкции РОЗ в целом согласуется с их фотохимической устойчивостью. Так, по результатам “холостых” опытов наименьшей устойчивостью обладают циннаризин и МС, которые в отсутствие композитов и H_2O_2 разрушаются на 23–28%, в то время, как МО устойчив при УФ-облучении. Степень деструкции РОЗ в “холостых” опытах с добавкой H_2O_2 заметно возрастает вследствие фотолиза H_2O_2 , приводящего к генерации двух $\cdot\text{OH}$ -радикалов [21]. Однако эффективность преобразования H_2O_2 в $\cdot\text{OH}$ радикалы составляет менее 10% из-за низкого молярного коэффициента поглощения H_2O_2 при 254 нм [22].

Добавка H_2O_2 приводит к значительному увеличению степени деградации исследуемых загрязнителей в присутствии всех композитов. При частичном растворении металлического железа с поверхности образцов в растворе в присутствии H_2O_2 создаются условия для протекания процесса Фентона, генерирующего гидроксил радикалы [6, 23]. Гомогенная система Фентона – циклическая реакция, которая обладает высокой эффективностью, как возобновляемый источник $\cdot\text{OH}$ -радикалов. Механизм процесса Фентона с образованием гидроксил радикалов представляют следующим образом:



Результаты определения железа (II, III) в воде методом СФ после контакта с композитами при УФ-облучении (c_{Fe} , мг/л: VN – 0.114; AlN-SiN-ZrN – 0.086; CrN-AlN – 0.054) свидетельствуют о незначительном растворении металлического железа и при добавке H_2O_2 указывают на возможность генерирования $\cdot\text{OH}$ -радикалов по механизму процесса Фентона. Следует подчеркнуть, что несмотря на сопоставимое содержание железа на поверхности композитов VN и AlN-SiN-ZrN добавка H_2O_2 приводит к большему увеличению степени окислительной деструкции РОЗ в присутствии образца VN. Так, для циннаризина она составляет 96% (табл. 6, рис. 5б). Возможно, это связано с неравномерным распределением железа на поверхности AlN-SiN-ZrN (0.5–18%) по сравнению с VN (15–19%).

Проведена оценка стабильности композитов, проявляющих наибольшую активность в процессах окислительной деструкции исследуемых РОЗ. Для этого протестировали в трех повторных циклах процесс деградации циннаризина в системе VN/ H_2O_2 и красителя МС в присутствии CrN-AlN/ H_2O_2 (рис. 6). Установлено, что при повторном использовании композита VN степень деградации циннаризина при УФ-облучении изменяется незначительно. Это может быть связано с большим

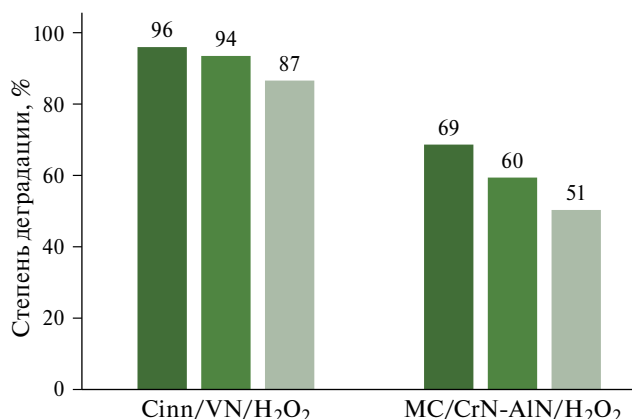


Рис. 6. Степень деградации циннаризина и метиленового синего в присутствии композитов VN и CrN-AlN в трех повторных циклах.

содержанием металлического железа в образце VN, поддерживающего высокую активность гомогенного фотокатализа. Для композита CrN-AlN в присутствии H_2O_2 наблюдается большее снижение степени деградации метиленового синего в повторных циклах при УФ-облучении. По-видимому, меньшее содержание железа в керамической матрице образца CrN-AlN заметно выщелачивается, снижая активность процесса Фентона.

Таким образом, высокая степень окислительной деструкции растворимых органических поллютантов с применением железосодержащих металлокерамических композитов обусловлена их адсорбционными свойствами и возможностью совмещения гетерогенного фотокатализа и процесса Фентона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом pH-метрии проведена интегральная оценка кислотно-основных свойств поверхности железосодержащих металлокерамических композитов на основе нитридов ванадия, хрома и алюминия. Равновесное значение pH водной суспензии образцов VN и AlN-SiN-ZrN указывает на слабоосновное состояние поверхности композитов. Кислотность суспензии композита CrN-AlN близка к pH деионизованной воды и является следствием аналогичного воде соотношения кислотных и основных центров. Индикаторным методом со спектрофотометрической индикацией проведена идентификация и количественная оценка поверхностных центров различной кислотности. На поверхности композита CrN-AlN доминируют апротонные основные центры Льюиса ($pK_a -0.29$) и сильнокислотные центры Бренстеда ($pK_a 2.01, 4.1$), поверхность образца VN имеет наибольший набор кислотных центров Бренстеда ($pK_a 1.3-5.5$). Установленная корреляция адсорбционной

активности композитов к исследуемым органическим загрязнителям (метамизол, циннаризин, метиленовый синий, метиловый оранжевый) с природой и количеством активных центров на поверхности материала указывает на процесс их хемосорбции. Предложены механизмы процессов. Показано, что железосодержащие металлокерамические композиты являются перспективными фотокатализаторами для процессов окислительной деструкции растворимых органических поллютантов (64–96%) в условиях УФ-облучения. Высокая активность обусловлена адсорбционными свойствами композитов и совмещением гетерогенного фотокатализа и гомогенного процесса Фентона.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Национального исследовательского Томского государственного университета и государственного задания ФГБУН Томского научного центра СО РАН (проект № 121031800148-5).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ince N.H., Stefan M.I., Bolton J.R.* // J. of Advanced Oxidation Technologies. 1997. V. 2. № 3. P. 442.
2. *Nunes M.J., Lopes A., Pacheco M.J., et. al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 2465.
<https://doi.org/10.3390/ma15072465>.
3. *Masunga N., Mamba B.B., Kefeni K.K.* // J. Water Process Eng. 2022. V. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102898>.
4. *Guo R.T., Wang J., Bi Z.X., et. al.* // Chemosphere. 2022. V. 295. P. 133834.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133834>.
5. *Zhang F.B., Wang X.M., Liu H.N., et. al.* // Appl. Sci. 2019. № 9. P. 2489.
<https://doi.org/10.3390/app9122489>
6. *Bacardit J., Stotzner, J., Chamorro E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 7615.
<http://doi.org/10.1021/ie070154o>
7. *Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., et. al.* // Water Res. 2010. V. 44. P. 2997.
8. *Скворцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А., и др.* // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 3. С. 333. [*Skvortsova L.N., Kazantseva K.I., Bolgaru K.A., et. al.* // Inorgan. Materials. 2023. V. 59. № 3. P. 321.]
[https:// DOI: 10.1134/S0020168523030123](https://doi.org/10.1134/S0020168523030123)
9. *Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Баталова В.Н.* // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 136. [*Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Batalova V.N.* // Rus. J. Appl. Chem.. 2014. V. 87. № 11. P. 1649.]
[https://doi.org/ 10.1134/S1070427214110196](https://doi.org/10.1134/S1070427214110196).
10. *Sherstoboeva M.V., Bavykina A.V., Bolgaru K.A., et al.* // J. ChemistrySelect. 2020. № 5. P. 1912.
[https://doi.org/ 10.1002/slct.201904010](https://doi.org/10.1002/slct.201904010)
11. *Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Шерстобоева М.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 926. [*Skvortsova L.N., Bolgaru K.A., Sherstoboeva M.V., et. al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 6. P. 1248.]
[https://DOI: 10.31857/S0044453720060242](https://doi.org/10.31857/S0044453720060242)
12. *Минакова Т.С.* Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
13. *Слижов Ю.Г., Матвеева Т.Н., Минакова Т.С.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 463 [*Slizhov Yu.G., Matveeva T.N., Minakova T.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 3. P. 463.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024412030272>
14. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
15. *Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 9. С. 1957.
16. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 2843 с.
17. *Двойченкова Г.П., Тимофеев А.С., Чернышева Е.Н. и др.* // ГИАБ. 2015. № 9. С. 41.
18. *Карпова С.С., Мошников В.А., Мякин С.В. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 3. С. 369.
19. <https://drugcentral.org/drugcard/4659?q=metamisol>
20. *Terland O., Flatmark T.* // Neuropharmacology. 1999. V. 38. № 6. P. 879.
[https:// doi:10.1016/s0028-3908\(98\)00233-0](https://doi.org/10.1016/s0028-3908(98)00233-0)
21. *Deng J., Xu M.Y., Chen Y.J., et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 366. P. 491.
[https:// doi.: 10.1016/j.cej.2019.02.073](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.073).
22. *Miklos D.B., Remy C., Jekel M., et al.* // Water Res. 2018. V. 139. P. 118.
[https:// doi.: 10.1016/j.watres.2018.03.042](https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042).
23. *Wadley S., Waite T.D.* Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing: London. 2004. P. 111.

УДК: 544.473

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ Cr-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА С УЧАСТИЕМ CO₂

© 2024 г. М. А. Тедеева^{a, b, *}, М. Ю. Машкин^{a, b}, Е. М. Куприкова^a, П. В. Прибытков^{a, b}, К. Б. Калмыков^a, А. В. Леонов^a, Н. А. Давшан^b, С. Ф. Дунаев^a, А. Л. Кустов^{a, b, **}

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

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

*e-mail: maritedeeva@mail.ru

**e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 27.11.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Синтезирована и исследована серия хромоксидных катализаторов нанесенных на SiO₂ с содержанием хрома 5 мас. %. Силикагель синтезировали по методике с использованием бромид цетилтриметиламмония в качестве темплата и углеводородов, способных к солюбилизации в мицеллах СТМАВг, а именно гексана, циклогексана и толуола в качестве “расширителей”. Полученная серия носителей и катализаторов охарактеризована рядом физико-химических методов анализа: низкотемпературная адсорбция N₂, РФА, СЭМ–РСМА, УФ-вид-спектроскопии диффузного отражения. Показано, что наиболее высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO₂ обладает образец на поверхности которого сосуществуют Cr(III) и Cr(VI) – 5Cr/SiO₂_hexane, при температуре 750°C конверсия пропана составила 59.8%, селективность по пропилену 56.2%.

Ключевые слова: хромоксидные катализаторы, силикагель, дегидрирование пропана в присутствии CO₂, получение пропилена, диоксид углерода, утилизация диоксида углерода, УФ-ВИД-спектроскопия диффузного отражения, РФА, СЭМ, ТГА

DOI: 10.31857/S0044453724100065, EDN: NMGAWЕ

ВВЕДЕНИЕ

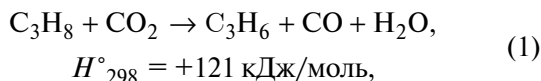
Техногенные выбросы углекислого газа значительно возросли за последние десятилетия, в связи с чем вопросы его утилизации вызывают озабоченность мирового сообщества [1]. Основные направления утилизации CO₂ связаны с использованием его как растворителя, хладагента, либо вовлечение его в химические превращения, в том числе при производстве синтез-газа, метанола и диметилового эфира, мочевины, диметилкарбоната и т.д. [2–9].

Сегодня одной из приоритетных задач исследований является поиск различных источников сырья и новых способов получения ценных химических соединений, одним из таких соединений является пропилен [10]. Он является исходным соединением для получения ряда ценных мономеров и полимеров, таких как: полипропилен, акролеин, акриловая кислота и других, а также пропилен

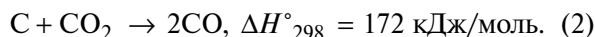
используют в производстве пластмасс, растворителей, компонентов моторных топлив и других [11].

Одним из перспективных методов получения пропилена является дегидрирование пропана в присутствии окислителей [12]. Наиболее распространенным окислителем для реакции дегидрирования пропана является кислород [13]. Этот процесс является экзотермическим, что позволяет проводить процесс при более низких температурах, однако использование кислорода может спровоцировать протекание более глубокого окисления и за счет этого снизить селективность процесса по пропилену [14]. Избежать этого можно заменой кислорода на мягкий окислитель, в том числе CO₂, что помимо прочего является дополнительным способом его утилизации за счет вовлечения в химическую реакцию.

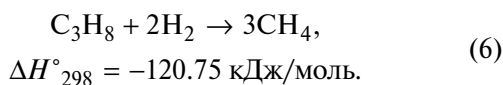
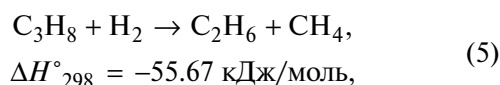
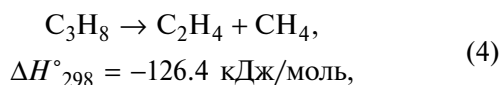
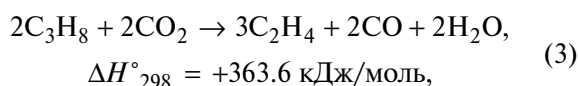
Окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO₂ протекает по реакции:



CO_2 также способствует стабилизации катализатора, удаляя кокс посредством обратной реакции Будуара:



Следует отметить, что в зависимости от типа применяемого катализатора, побочные реакции, такие как реакции крекинга пропана и реакции гидрогенолиза, становятся доминирующими при высоких температурах, когда термодинамика благоприятствует протеканию реакции, способствуя снижению селективности по пропилену:



Процесс окислительного дегидрирования пропана в присутствии диоксида углерода проводят на катализаторах, содержащих различные металлы, такие как Cr [15, 16], Fe [17, 18], Cu [19], Ga [2, 20], Co, Ni и другие [21]. Активность катализатора в реакции дегидрирования пропана в значительной степени зависит от природы носителя [21]. Присутствие CO_2 не оказывает благоприятный эффект на активность катализаторов на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , но оказывает стимулирующее действие на катализаторы, нанесенные на SiO_2 [22]. Высокую активность в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 показывают нанесенные хромоксидные катализаторы [23]. Их высокая каталитическая активность обусловлена высокой дисперсностью частиц CrO_x , которая может быть получена на носителе с высокой площадью поверхности [24]. Поэтому интерес представляет изучение влияния текстурных характеристик носителя на активность хромоксидных катализаторов.

В данной работе синтезировали диоксид кремния с использованием цетилтриметиламмония бромида в качестве темплата и молекул углеводородов в качестве расширителей пор [25]. Эффект расширения пор основан на том, что мицеллы

катионных поверхностно-активных систем способны сольбилизовать углеводороды. Каталитические системы получили путем введения хрома в матрицу полученных носителей методом пропитки по влагоемкости. Полученные носители и катализаторы на их основе исследовали физико-химическими методами анализа, а их каталитическую активность исследовали в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез носителей

Методика синтеза носителя силикагеля с разными текстурными характеристиками основана на данных работы [25]. Пористые силикагели были синтезированы мицелло-темплатным методом. В смешанном растворителе этанол-вода растворяли цетилтриметиламмония бромид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (СТМАВr). Добавляли углеводород и NH_3 при постоянном перемешивании и при температуре 60°C , далее через 30 мин добавляли $\text{Si}(\text{OEt})_4$. После введения в смесь $\text{Si}(\text{OEt})_4$ раствор оставляли на 18 часов при постоянном перемешивании. Полученные суспензии синтезированных частиц сушили в течение 18 ч при 60°C . Высушенные частицы прокаливали при 550°C в течение 4 ч для удаления остатков СТМАВr и гидрофобизаторов. В качестве гидрофобного агента использовали толуол (образец обозначен SiO_2 -toluene), гексан (SiO_2 -hexane) и циклогексан (SiO_2 -cyclohexane). Также был получен образец без гидрофобного агента (SiO_2 -СТМАВr). Соотношение веществ были следующие: СТМАВr: NH_3 : $\text{Si}(\text{OEt})_4$: H_2O =5:1:10. Соотношение количества гидрофобного агента к количеству СТМАВr составляло 2:1 (мас./мас.).

Каталитические системы синтезировали методом пропитки по влагоемкости [23, 26] оксидного носителя из водного раствора нонагидрата нитрата хрома (III) (99%, Acros) соответствующей концентрации. Изначально для приготовления нанесенных каталитических систем формировали фракцию 0.25–0.5 мм носителя путем измельчения и просеивания на ситах. После этого носители сушили в сушильном шкафу при 100°C на воздухе в течение 6 ч. Образцы пропитывали по влагоемкости водным раствором нитрата хрома (III) из расчета на получение катализатора, содержащего 5 мас. % Cr_2O_3 . Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 2 ч, далее катализатор прокаливали в кварцевом реакторе при температуре 600°C в токе воздуха в течение 4 ч.

Методы исследования

Для определения текстурных характеристик катализаторов использовали изотермы адсорбции

азота, которые были измерены при 77 К. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ. Распределение объема пор по размерам рассчитано по десорбционной ветви изотермы методом ВЈН при стандартной толщине пленки адсорбата для мезопор и методом DFT для микропор. Перед измерением изотермы образцы откачивали при 350°C и давлении 10^{-5} мм Hg (0.00133 Па) в течение 4 ч.

Для определения кристаллического состава использовали метод рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Сканирование проводили в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.1° .

Для определения валентных состояний хрома на поверхности носителя использовали УФ-ВИД-спектроскопию диффузного отражения на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с интегрирующей сферой ISR-603. В качестве образца сравнения и разбавителя использовали BaSO_4 ("х.ч."). Спектры регистрировали при комнатной температуре (25°C) в диапазоне длин волн 200–800 нм. Для обработки полученных спектров использовали программу UVProbe.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на микроскопе LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным детектором INCA-Energy 450 (Oxford Instruments, Англия).

Дегидрирование пропана в пропилен в присутствии CO_2 проводили в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм, при атмосферном давлении и в температурном интервале 550–750°C. Навеска катализатора составляла 0.5 г. Смесь пропана и углекислого газа подавалась в объемном соотношении 1:2, с общим потоком реакционной смеси 30 мл/мин. Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 с детекторами по теплопроводности и колонками М ss316 3 м × 2 мм, Hayesep Q 80/100 меш и молекулярными ситами СаА. Содержание продуктов рассчитывали методом абсолютной калибровки.

Конверсию пропана (X), выход пропилена (Y) и селективность по продуктам (S_i) рассчитывали по следующим формулам:

$$X = \frac{P_{\text{исх}} - P_{\text{кон}}}{P_{\text{исх}}} \times 100\%,$$

$$S_i = \frac{P_i}{P_{\text{исх}} - P_{\text{кон}}} \times 100\%,$$

$$Y = \frac{SC}{100},$$

где $P_{\text{исх}}$ — исходное количество вещества, $P_{\text{кон}}$ — количество непревращенного вещества, P_i — количество продукта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Текстульные характеристики носителей определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Результаты представлены в табл. 1, изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам представлены на рис. 1.

Все носители имеют большую, близкую по величине удельную площадь поверхности порядка $900 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, но отличаются по распределению пор по размерам. Носитель без расширителя, приготовленный по методике аналогичной методике синтеза материалов семейства МСМ-41, содержит как мезопоры, так и значительный объем микропор (порядка 80% от общего объема мезопор). В образцах, синтезированных с использованием расширителей содержатся только мезопоры. Во всех образцах силикагелей, кроме SiO_2 _cyclohexane, представлены также и макропоры, однако их доля от общего объема не столь значительна.

Изотермы адсорбции-десорбции азота также заметно отличаются друг от друга. Для образца, полученного с использованием толуола, наблюдается выраженный гистерезис, что свидетельствует о его мезопористости. Для остальных образцов гистерезис на изотермах не наблюдается. Распределение пор по размерам также неодинаковы, образец, полученный с использованием толуола в качестве расширителя пор, демонстрирует максимум распределения при больших значениях диаметров — порядка 4 нм, в то время как остальные образцы имеют максимумы распределения пор по диаметрам в области порядка 2–3 нм. Образец, полученный без расширителя, и образец, полученный с циклогексаном в качестве расширителя, демонстрируют, помимо узких мезопор, еще и микропоры с максимумом при ~1 нм, что может быть объяснено тем, что помимо мицелл поверхностно-активного вещества, в растворе всегда присутствует в равновесии и его молекулярная форма в концентрации на уровне критической концентрации мицеллообразования (для СТМАВг ~1 мМ [27]).

Помимо этого, логично предположить, что неидеальная мономодальность распределений может быть связана также с тем, что образуется равновесное распределение ПАВ в мицеллах с различным количеством молекул, в том числе и мицеллы малого размера.

Для исследования однородности нанесения хрома на поверхность носителя и количественного определения хрома в образцах использовали сканирующую электронную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ. Результаты РСМА

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителей

Образец	$S_{\text{BET}}, \text{ м}^2\text{г}^{-1}$	$V_{\text{tot}}, \text{ м}^3\text{г}^{-1}$	$V_{\text{meso}}, \text{ м}^3\text{г}^{-1}$	$V_{\text{micro}}, \text{ м}^3\text{г}^{-1}$	$V_{\text{macro}}, \text{ м}^3\text{г}^{-1}$	$D, \text{ нм}$
SiO ₂ _CTMABr	869	0.43	0.23	0.18	0.02	0.9–2/2–4
SiO ₂ _cyclohexane	898	0.64	0.64	—	—	2.15/2–10
SiO ₂ _hexane	890	0.70	0.63	—	0.07	2–10
SiO ₂ _toluene	887	1.06	0.98	—	0.08	2–15

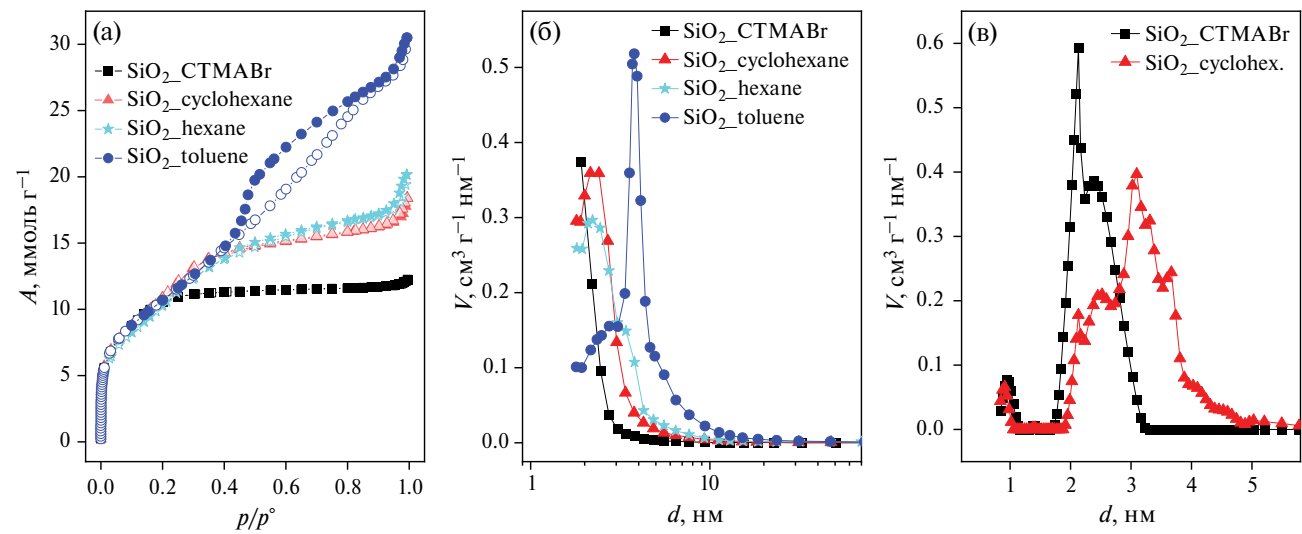


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а) для носителей и распределения пор по объему на основе метода ВЖН (б) и DFT (в); p/p° – относительное давление, d – диаметр пор, A – адсорбция.

Таблица 2. Результаты РСМА (мас. %) для каталитических систем

Образец	Cr	Si	O
5Cr/SiO ₂ _CTMABr	89	432	479
5Cr/SiO ₂ _cyclohexane	98	399	504
5Cr/SiO ₂ _hexane	93	406	501
5Cr/SiO ₂ _toluene	94	409	497

для катализаторов представлены в табл. 2. Результаты СЭМ приведены на рис. 2–5.

Можно заметить, что для всех изученных образцов наблюдается равномерное распределение хрома на поверхности катализатора. При этом для всех образцов найденное поверхностное содержание атомов хрома почти в два раза превосходит заданное при синтезе. Обогащение поверхности хромом может быть связано с рядом факторов, но в данном случае причина такого явления не является существенной. Значительным является однородность поверхностного состава, что позволит исключить этот фактор, где потенциально могли бы оказаться

различия, из анализа зависимостей каталитической активности от физико-химических параметров образцов.

Фазовый состав образцов катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа. На рис. 6 представлены дифрактограммы образцов катализаторов. Для образцов 5Cr/SiO₂_CTMABr и 5Cr/SiO₂_hexane наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллической фазе α -Cr₂O₃, это связано с тем, что в первом случае речь идет о силикагеле, имеющем более мелкие поры, в том числе микропоры, – по-видимому, это может оказывать определенное влияние на кристаллизацию оксида хрома в порах. Отсутствие рефлексов фазы α -Cr₂O₃ для двух других образцов может указывать на высокую дисперсность частиц хрома на носителе SiO₂, т.е. речь идет об аморфном состоянии частиц оксида хрома на поверхности.

Валентное состояние хрома в образцах катализаторов исследовали с помощью спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой области (рис. 7).

Спектры всех четырех исследованных образцов имеют четыре полосы поглощения при 270, 355,

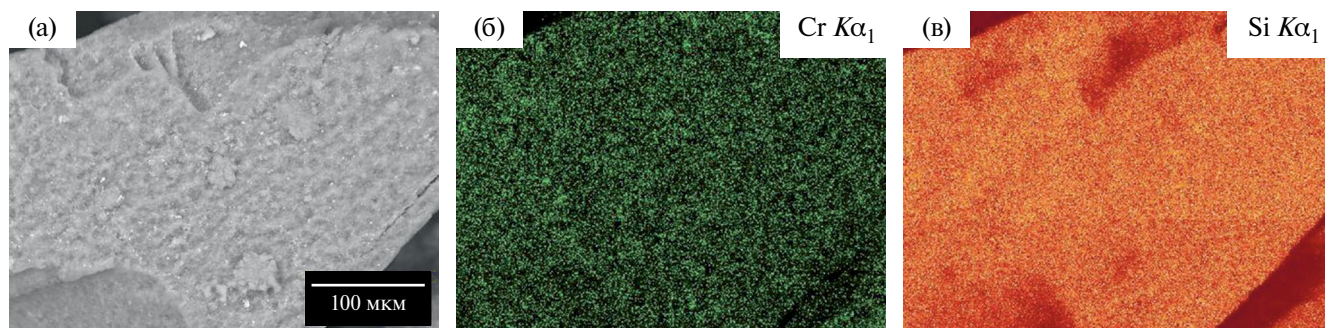


Рис. 2. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-CTMABr (б, в).

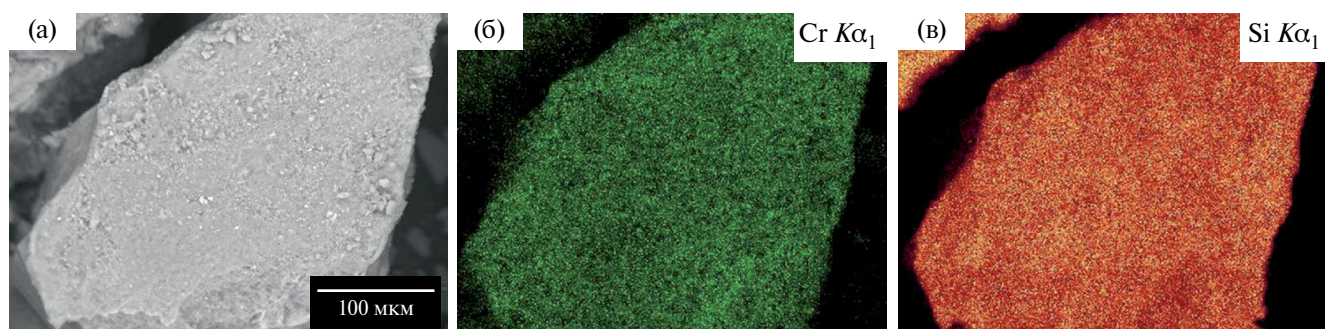


Рис. 3. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-hexane (б, в).

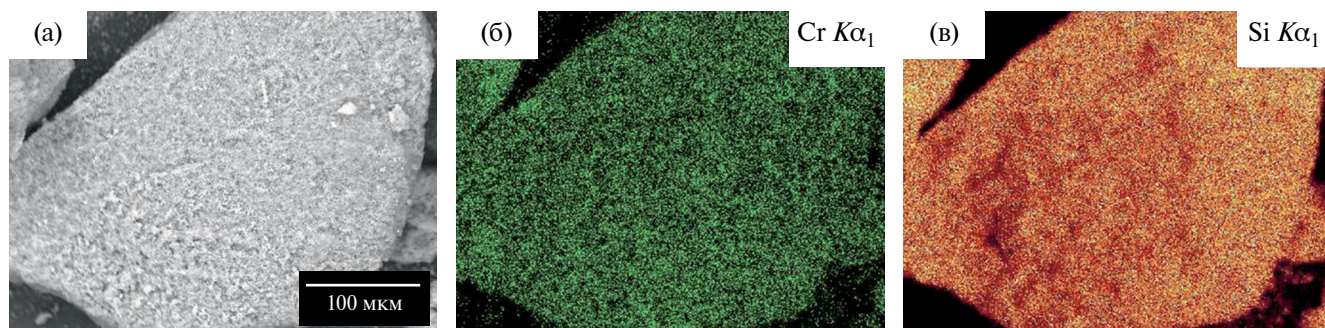


Рис. 4. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-cyclohexane (б, в).

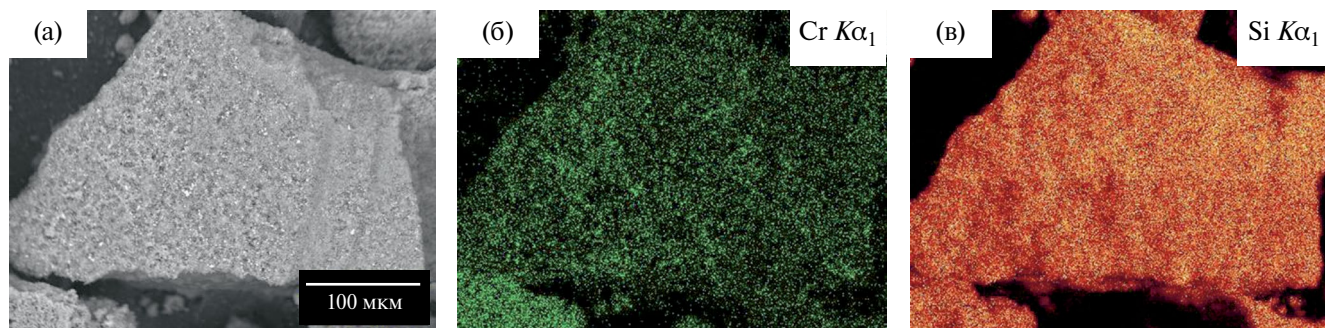


Рис. 5. Электронная микрофотография (а), карты по элементам для образца 5Cr/SiO₂-toluene (б, в).

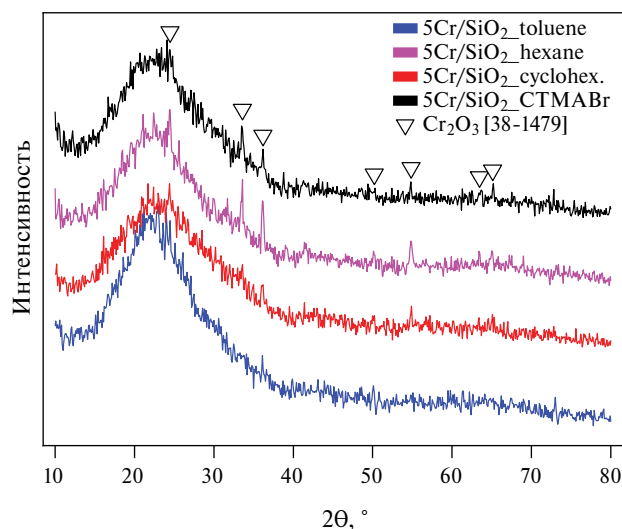


Рис. 6. Диффрактограммы свежеприготовленных образцов катализаторов.

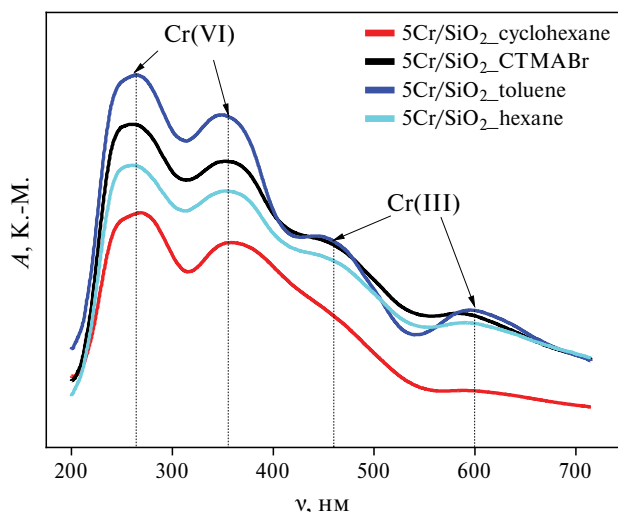


Рис. 7. УФ-ВИД-спектры диффузного отражения для образцов катализаторов.

460 и 600 нм. Полосы при 270 и 355 нм соответствуют переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$ для ионов хрома в тетраэдрической координации, а полоса при 460 нм характерна для Cr^{3+} в оксидных кластерах, полоса около 600 нм $\alpha-Cr_2O_3$ [28–30]. Последняя фаза по существующим данным не активна в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 [31]. Данные УФ-вид-спектроскопии свидетельствуют о сосуществовании в образцах как Cr^{6+} , так и Cr^{3+} с преимущественным содержанием Cr^{6+} .

Несмотря на неколичественность определения содержания хрома на поверхности в различных степенях окисления, на качественном уровне можно сделать вывод о том, что по количеству шестивалентного хрома оксидные образцы образуют следующий ряд по убыванию: $5Cr/SiO_2_toluene > 5Cr/SiO_2_CTMABr > 5Cr/SiO_2_hexane > 5Cr/SiO_2_cyclohexane$. По содержанию трехвалентного оксида хрома образцы показывают такую же качественную зависимость, однако можно заметить, что по соотношению спектральных вкладов трех- и шестивалентного оксида спектр образца $5Cr/SiO_2_hexane$ имеет наибольший вклад от трехвалентного оксида (по соотношению интенсивностей полос поглощения).

Каталитические испытания

Синтезированные катализаторы исследовали в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . На рис. 8 представлены зависимости конверсии пропана (а) и селективности по пропилену (б) от температуры.

Для всех образцов с увеличением температуры наблюдается увеличение конверсии пропана

и некоторое снижение селективности по пропилену. Следует отметить, что катализатор $5Cr/SiO_2_hexane$ с наибольшим спектральным вкладом трехвалентного оксида хрома относительно шестивалентного демонстрирует максимальные значения селективности по пропилену и конверсии пропана во всем исследованном температурном интервале. Среди остальных образцов, наименьшую конверсию пропана и селективность по пропилену показал образец $5Cr/SiO_2_toluene$. Можно предположить, что причины такого поведения кроются в синтезе: толуол при прокаливании образца мог в большей степени вступить во взаимодействие с активными центрами хрома (подобно процессу коксообразования), и, возможно, именно поэтому для этого образца наблюдается настолько меньший спектральный вклад от трехвалентного хрома по сравнению с шестивалентным (в случае закоксовывания или, например, образования карбидов хрома спектральный вклад от трехвалентного оксида должен уменьшаться). Однако это всего лишь предположение, и доказательство или опровержение данной гипотезы требует дальнейшего исследования.

Синтезирована и исследована серия хромоксидных катализаторов нанесенных на SiO_2 с содержанием хрома 5 мас. %. Силикагели-носители синтезировали по методике с использованием бромида цетилтриметиламмония в качестве темплата и углеводов, способных к солюбилизации в мицеллах CTMABr, а именно гексана, циклогексана и толуола в качестве “расширителей”.

Полученная серия носителей и катализаторов охарактеризована рядом физико-химических методов анализа. Результаты СЭМ позволяют установить равномерное распределение хрома на

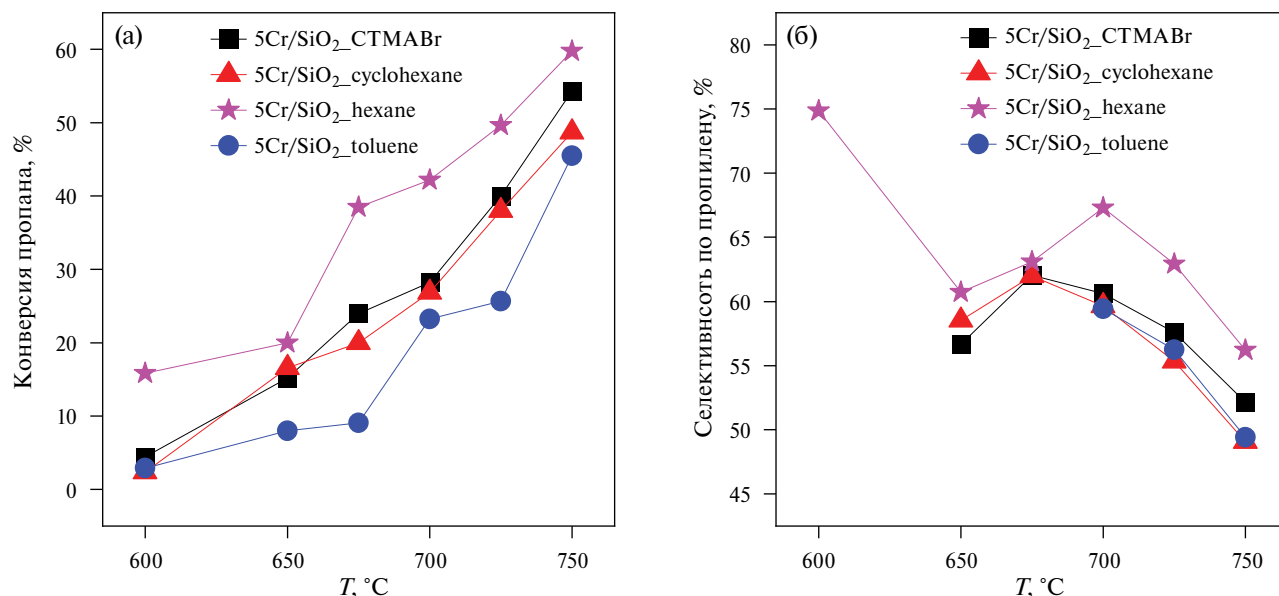


Рис. 8. Зависимости: а – конверсии пропана (X) и б – селективности по пропилену (S) от температуры для синтезированных катализаторов.

поверхности носителя. Из данных УФ-ВИД-спектров можно сделать вывод о сосуществовании в образцах Cr^{6+} и Cr^{3+} .

Установлено, что наиболее высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 обладает образец на поверхности которого сосуществуют Cr(III) и Cr(VI) – 5Cr/SiO₂-hexane, при температуре 750 °C конверсия пропилена составила 59.8%, селективность по пропилену 56.2%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00321, <https://rscf.ru/project/23-23-00321/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rafiee A., Khalilpour R.K., Milani D., Panahi M. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 5771.
- Rigamonti M.G., Shah M., Gambu T.G. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 9339.
- Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 2422.
- Medvedev A., Kustov A.L., Beldova D.A. et al. // Energies. 2023. V. 16. P. 4335.
- Medvedev A., Kustov A.L., Beldova D.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 1279.
- Mishanin I.I., Bogdan T.V., Koklin A.E., Bogdan V.I. // Chem. Eng. J. Elsevier B.V. 2022. V. 446. P. 137184.
- Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 359.
- Vertepov E., Fedorova A.A., Batkin A.M. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 1231.
- Bugrova T.A., Mamontov G.V. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 143.
- Golubina E.V., Kaplin I.Y., Uzhuev I.K. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. P. 1860.
- Phung T.K., Pham T.L.M., Vu K.B., Busca G. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105673.
- Wang Z.Y., He Z.H., Li L.Y., et al. // Rare Met. Non-ferrous Metals Society of China. 2022. V. 41. P. 2129.
- Oliveira J.F.S., Volanti D.P., Bueno J.M.C., Ferreira A.P. // Appl. Catal. A Gen. 2018. V. 558. P. 55.
- Botavina M.A., Agafonov Y.A., Gaidai N.A. et al. // Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry. 2016. V. 6. P. 840.
- Mashkin M., Tedeveva M., Fedorova A. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. Elsevier Inc., 2022. V. 338, № May. P. 111967.
- Igonina M., Tedeveva M., Kalmykov K. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. № 5. P. 906.
- Tedeveva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 55.
- Takehira K., Ohishi Y., Shishido T. et al. // J. Catal. 2004. V. 224. P. 404.
- Tedeveva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Fuel. 2022. V. 313. P. 122698.
- Wu J.-L., Chen M., Liu Y.-M. et al. // Catalysis Communications. 2013. V. 30. P. 61.
- Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A. et al. // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2018. V. 220. P. 429.

22. *Santhosh K.M., Hammer N., Rønning M. et al.* // J. Catal. Elsevier Inc., 2009. V. 261. P. 116.
23. *Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 2403.
24. *Chernyak S.A., Kustov A.L., Stolbov D.N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 152099.
25. *Fujimoto K., Watanabe K., Ishikawa S. et al.* // Colloids and Surfaces A. 2021. V. 609. P. 125647.
26. *Irfan M., Usman M., Mansha A. et al.* // Sci. World J. 2014. V. 2014. P. 1.
27. *Gates-Rector S., Blanton T.* // Powder Diffr. 2019. V. 34. P. 352.
28. *Michorczyk P., Ogonowski J., Zeńczak K.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2011. V. 349. P. 1.
29. *Cheng Y., Zhou L., Xu J. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 234. P. 370.
30. *Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L.* // Appl. Catal. A Gen. 2008. V. 349. P. 62.
31. *Botavina M.A., Martra G., Agafonov Y.A. et al.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 347. P. 126.

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРА-3-КАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН ПРИ 298.15 К

© 2024 г. П. Д. Крутов^а, В. Е. Майзлиш^а, О. Н. Крутова^а, В. В. Черников^а, М. И. Базанов^а,
Е. Е. Киптикова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 28.02.2024 г.

Принята к публикации 01.03.2024 г.

Получен комплекс тетра-3-карбоксифталоцианина с медью, не растворимый в воде. Тепловые эффекты растворения кристаллического тетра-3-карбоксиметаллофталоцианина в водных растворах различной концентрации КОН (от 0.002 до 0.02 моль/л) при 298.15 К определяли прямым калориметрическим методом. Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, электрической градуировкой при $T = (293.15–308.15) \pm 0.01$ К и $P = 100.5 \pm 0.7$ кПа и автоматической регистрацией температуры. Рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации комплекса тетра-3-карбоксифталоцианина с медью в водном растворе. Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT.

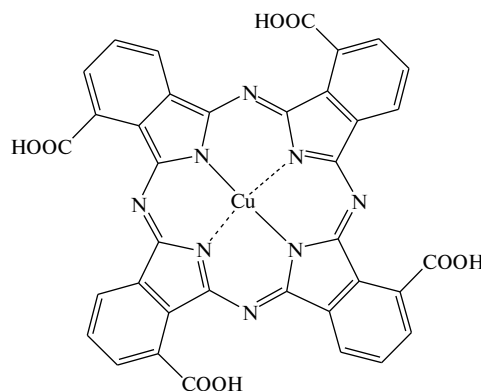
Ключевые слова: термодинамика, растворы, калориметр, энтальпия образования, константа диссоциации, фталоцианины

DOI: 10.31857/S0044453724100072, **EDN:** NLZRMD

Фталоцианины (Pc) — класс органических соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки. Незамещенные фталоцианины нерастворимы в большинстве растворителей, за исключением некоторых полярных апротонных растворителей при повышенной температуре и концентрированной серной кислоты. Растворимость в различных средах достигается путем введения заместителей в макроцикл или с помощью аксиальных лигандов, связанных с атомом металла. Одним из направлений модификации Pc является введение различных заместителей в бензольные кольца соединений [1–6]. Введение в качестве заместителей ионогенных групп (карбоксо-, сульфо-, фосфонатных) позволяет получать соединения, растворимые в водных средах, что исключительно важно для применения в медицине, в частности в фотодинамической и каталитической терапии онкологических заболеваний. Наличие карбоксильных заместителей предоставляет удобную возможность для дальнейшей функционализации молекулы, в том числе для получения конъюгатов комплексов фталоцианинов с природными или синтетическими молекулами [7–9]. Перспективной, но малоизученной областью является применение фталоцианинов

в качестве экологически безопасных смазочных материалов так называемых присадок “структурного действия”. Это как твердые слоистые и пластичные смазки, так и композиционные металлические покрытия [10–12].

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран комплекс тетра-3-карбоксифталоцианина с медью (H_4P):



Хотя тетра-3-карбоксиметаллофталоцианины широко известны, однако термохимия их растворения в водных растворах щелочей не изучена.

Целью данной работы было определение стандартных энтальпий образования комплексов тетра-3-карбоксифталоцианина меди и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения препарата в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

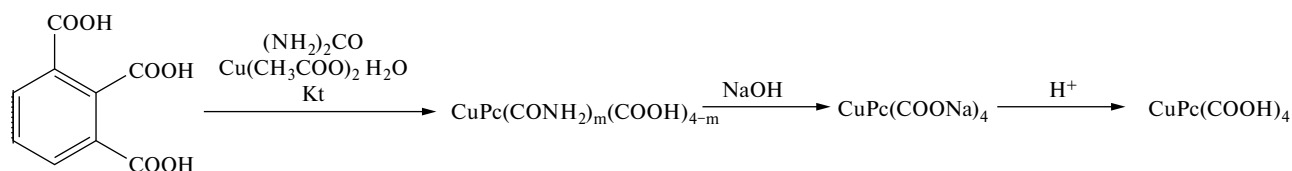


Таблица 1. Результаты элементарного анализа комплексов тетра-3-карбоксифталоцианина меди

Комплекс	C	H	N
Найдено %	57.1	2.2	14.6
Вычислено %	57.5	2.1	14.9

Тщательно растертую смесь 1.000 г (4.8 ммоль) тримеллитовой кислоты, 1.560 г (26 ммоль) мочевины, 0.130 г (2.4 ммоль) хлорида аммония, 0.016 г (0.1 ммоль) молибдата аммония и 0.400 г (2.0 ммоль) моногидрата ацетата меди помещали в кварцевую пробирку выдерживали при температуре 473.15–493.15 К в течение 5 ч. После охлаждения темно-синий остаток растирали и промывали 5%-ным раствором соляной кислоты до бесцветных фильтратов, а затем водой до нейтральной среды. Продукт кипятили в 5%-ном спиртовом растворе щелочи 12 ч, фильтровали, осадок растворяли в воде и снова фильтровали. Фильтрат подкисляли соляной кислотой до выпадения осадка, который промывали водой до нейтральной среды и отсутствия в промывных водах ионов хлора, сушили под вакуумом при температуре 373.15–383.15 К. Синтезированный комплекс очищали переосаждением из концентрированной серной кислоты с последующей экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета.

Выход: 0.370 г (41%). $C_{36}N_8H_{16}O_8Cu$ ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1697 (COOH). Электронный спектр поглощения, H_2SO_4 , λ_{max} , нм: 717; MALDI-TOF-MS, m/z : 750.69 вычислено 752.12. Результаты элементарного анализа комплексов тетра-3-карбоксифталоцианина меди представлены в табл. 1. Элементарный анализ в пределах $\pm 0.4\%$ от расчетного значения необходим для подтверждения 95% чистоты образца и подтверждения изомерной чистоты.

Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, снабженным реакционным сосудом объемом 60 см³, электрической градуировкой при $T = (293.15–308.15) \pm 0.01$ К и $P = 100.5 \pm 0.7$ кПа и автоматической регистрации температуры [13]. Работу установки проверяли

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

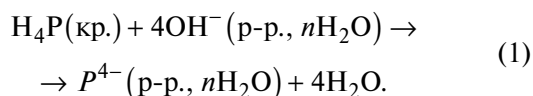
Синтез тетра-3-карбоксифталоцианина меди (Н4Р) осуществляли методом “мочевинного сплавления” согласно методике (Кт — катализатор, молибдат аммония):

по интегральной энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали годной для измерения, если определяемое в ней значение $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль отличалось от нормативного $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.22 \pm 0.04$ кДж/моль на 0.3% [14]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения стандартных энтальпий образования тетра-3-карбоксиметаллофталоцианина рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов [15–17]. Для тетра-3-карбоксифталоцианина меди величина энтальпии образования составила: $\Delta_f H^\circ(кр.) = -3239.4 \pm 2.9$ кДж/моль.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить следующей схемой:



Графическая экстраполяция теплот растворения исследуемого соединения в растворах гидроксида калия к нулевой ионной силе представлена на рис. 1. Экспериментальные данные в табл. 2.

Используя значения стандартных энтальпий образования гидроксид-иона $\Delta_f H^\circ(OH^-, р-р., H_2O, ст.с., 298.15K) = -230.04 \pm 0.08$ кДж/моль и воды в водном растворе $\Delta_f H^\circ(H_2O, ж, 298.15K) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль, рекомендованные справочником [18], была рассчитана стандартная энтальпия образования депротонированного P^{4-} аниона

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(P^{4-}, р-р., H_2O, ст.с., 298.15K) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(H_4P, кр., 298.15K) + \\ &+ 4\Delta_f H^\circ(OH^-, р-р., H_2O, ст.с., 298.15K) + \\ &+ \Delta_r H^\circ_{(1)} - 4\Delta_f H^\circ(H_2O, ж., 298.15K). \end{aligned} \quad (2)$$

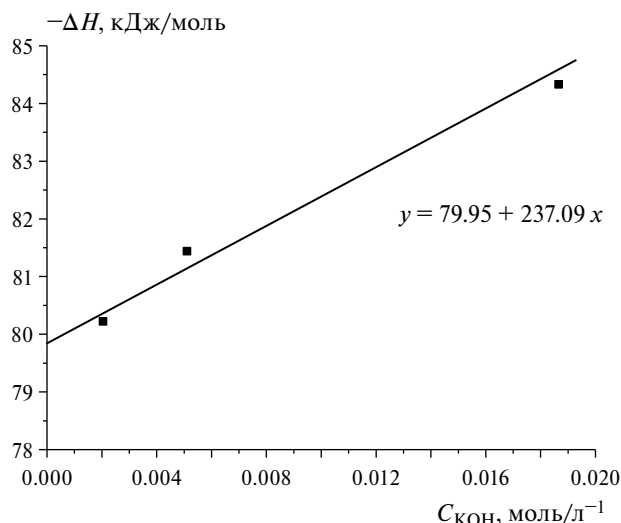


Рис. 1. Графическое определение теплового эффекта растворения тетра-3-карбоксифталоцианина меди в растворе КОН при бесконечном разведении.

Таблица 2. Энтальпия растворения тетра-3-карбоксифталоцианина меди в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15 \text{ K}$

$m, \text{г}$	$C_{\text{KOH}}, \text{моль/л}$	$-\Delta_{\text{sol}}H, \text{кДж/моль}$
0.0011	0.00205	80.13 ± 0.36
0.0011		80.22 ± 0.37
0.0013		80.28 ± 0.38
0.0020	0.00511	81.35 ± 0.36
0.0020		81.44 ± 0.38
0.0020		81.34 ± 0.35
0.0031	0.01866	84.34 ± 0.38
0.0033		84.33 ± 0.38
0.0031		84.35 ± 0.36

Стандартные энтальпии образования частиц HP^{3-} , H_2P^{2-} , H_3P^- , H_4P в водном растворе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_i\text{P}, \text{p-р., H}_2\text{O, ст., гип., недис., 298.15 K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_{i-1}\text{P}, \text{p-р., H}_2\text{O, ст., 298.15 K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_i\text{P}, 298.15 K) \quad (3)$$

Значения $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_4\text{P}, 298.15 \text{ K})$; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_3\text{P}^-, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{P}^{2-}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HP}^{3-}, 298.15 \text{ K})$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [19, 20] табл. 3.

Термодинамические характеристики растворения фталоцианина позволят нам получить много полезной информации о состоянии Рс в растворах.

Таблица 3. Энтальпии ступенчатой диссоциации тетра-3-карбоксифталоцианина меди при температуре 298.15 K (кДж/моль)

Процесс	$\Delta_r H_{\text{dis}}$	pK_i
$\text{H}_4\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{P}^- + \text{H}^+$	50.3 ± 1.8	4.51 ± 0.35
$\text{H}_3\text{P}^- \rightarrow \text{H}_2\text{P}^{2-} + \text{H}^+$	112.5 ± 1.7	6.03 ± 0.35
$\text{H}_2\text{P}^{2-} \rightarrow \text{HP}^{3-} + \text{H}^+$	139.4 ± 1.9	9.41 ± 0.35
$\text{HP}^{3-} \rightarrow \text{P}^{4-} + \text{H}^+$	223.1 ± 1.9	11.24 ± 0.35

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования тетра-3-карбоксифталоцианина меди и продуктов его диссоциации в водном растворе (кДж/моль)

Частицы	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$
H_4P	кр.	3239.4 ± 2.9
	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3017.2 ± 2.9
H_3P^-	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3067.5 ± 2.9
H_2P^{2-}	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3179.9 ± 2.9
HP^{3-}	р-р., H_2O , ст. с., гип. недис.	3319.4 ± 2.9
P^{4-}	р-р., H_2O , ст. с.	3542.5 ± 2.9

Значения стандартной энтальпии образования Рс в водном растворе получены в данной работе впервые. Они являются ключевыми величинами в термодинамике Рс и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с Рс. Приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополняют банк термодинамических данных для фталоцианинов. Полученные значения представлены в табл. 4.

Вариациями центрального иона и строения заместителей в молекуле Рс удастся изменять ее термодинамические свойства, что подтверждается, в частности, данными по теплотам растворения тетра-3-карбоксифталоцианина меди в растворе КОН $\Delta_r H(1) = -79.86 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ и тетра-4-карбоксифталоцианина меди $\Delta_r H(1) = -78.33 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ [21], замена центрального иона металла на цинк делает это различие еще более заметным $\Delta_r H(1) = -59.64 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ [22]. Измерения проводили в тех же концентрационных условиях. Особенно большое значение имеет определение термодинамической устойчивости отдельных изомеров.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2023-0008. Исследование выполнено

с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Potlog T., Furtuna V., Rotaru C., et al.* // Intern. J. of Industrial Electronics and Electrical Engineering. 2018. V.6(1). P. 40.
2. *Berezin D.B., Makarov V.V., Znoyko S.A., et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 621. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.023>
3. *Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Майзлиш В.Е.* //Биооргани. химия. 2016. Т. 42(1). P. 36. <https://doi.org/10.7868/S0132342315050140>
4. *Mashazi P.N., Westbroek P., Ozoemena K.I., Nyokong T.* //Electrochimica Acta. 2007. Т. 53. P. 1858–1869. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.044>
5. *Masilela N., Nyokong T.* // Dyes and Pigments.2010. Т.84. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.09.011>
6. *Weber J.H., Busch D.H.* //Inorg. Chem. 1965. Т. 4(4). P. 469. <https://doi.org/10.1021/ic50026a007>
7. *Kobayashi N., Ohya T., Sato M., Nakajima Sh.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1803.
8. *Sergeyev S., Debever O., Pouzet E., Geerts Y.H.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3002.
9. *Li X., Sinks L.E., Rybtchinski B., Wasielewski M.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 10810.
10. *Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.* Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. /Под ред. О.И. Койфмана. М.: Красанд, 2012. 480 с.
11. *Islam Z.U., Tahir M., Syed W.A., et al.* // Energies. 2020. V. 13(4). P. 962. <https://doi.org/10.3390/en130409621>
12. *Koifman O.I.* //Macroheterocycles. 2020. V.13(4). P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
13. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Т. 130. P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973017-6134>.
14. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625. <https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
15. *Тахистов А.В., Пономарев Д.А.* Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург: ВВМ, 2002. С. 346.
16. *Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. № 10. P. 1726.
17. *Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С.* // Там же. 2001. Т.75. № 12. P. 2114.
18. Термические константы веществ. / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
19. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
20. *Тунина Е. Ю., Krutova O.N., Lytkin A.I.* // Thermochemica Acta. 2020. Т. 690 P. 178704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>.
21. *Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Черников В.В., и др.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 6. С. 794. <https://doi.org/10.31857/S0044453723060134>.
22. *Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Литкин А.И., и др.* // Там же. 2023. Т. 97. № 2. С. 199. <https://doi.org/10.31857/S0044453723020115>

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. И. Ю. Шилов^{а, *}, А. К. Лященко^б

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: ignatshilov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 13.02.2024 г.

Проведен расчет коэффициентов активности в водных растворах фторидов щелочных металлов при 298 К по обобщенной теории Дебая–Хюккеля с использованием экспериментальных значений статической диэлектрической проницаемости растворов. Показано, что расчет без оптимизации параметров модели воспроизводит немонотонную концентрационную зависимость коэффициентов активности. Зависимость коэффициентов активности от радиуса катиона объясняется ослаблением ионной ассоциации при увеличении радиуса катиона.

Ключевые слова: растворы электролитов, ионные пары, гидратация

DOI: 10.31857/S0044453724100081, **EDN:** EBTQGD

ВВЕДЕНИЕ

С помощью обобщенной теории Дебая–Хюккеля, развитой нами в 2015 г. [1, 2], возможно проводить оценки коэффициентов активности в растворах электролитов без оптимизации параметров модели. Для этого требуются экспериментальные значения статической диэлектрической проницаемости, которые определяются методом диэлектрической спектроскопии [3, 4] на основе измерения обобщенной диэлектрической проницаемости с последующей экстраполяцией к нулевой частоте. Такой способ расчета коэффициентов активности позволяет анализировать закономерности в концентрационных зависимостях диэлектрических и термодинамических свойств растворов электролитов с учетом эффектов сольватации и ионной ассоциации. Подобный анализ проводился нами для растворов хлоридов [1], бромидов [5], иодидов [6], нитратов [7] и формиатов [8] щелочных металлов. Для полноты охвата круга систем предметом данной работы являются водные растворы фторидов щелочных металлов.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства водных растворов NaF, KF, RbF и CsF изучались во многих работах

[9–17]. Для использования в изучении взаимосвязи диэлектрических и термодинамических свойств пригодны публикации [12–17], обладающие необходимой полнотой данных. Непосредственно для проведения расчетов использовались данные работ [14, 16, 17], которые были аппроксимированы аналитическими выражениями, приведенными в табл. 1. Для диэлектрической проницаемости чистой воды использовано значение из [18].

Как следует из табл. 1 и рис. 1 в пределах точности эксперимента не удается установить определенную зависимость диэлектрической проницаемости раствора от катиона. Это объясняется, вероятно, тем, что использовались разные источники для разных растворов солей.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет коэффициентов активности компонентов исследуемых растворов проводился с помощью уравнений обобщенной теории Дебая–Хюккеля, которые подробно обсуждались в предыдущих публикациях [1, 2, 8]. В этой теории логарифмы коэффициентов активности рассчитываются как сумма вклада кулоновских ион-ионных взаимодействий и сольватационного вклада. Первый вклад аналогичен рассматриваемому в обычной теории Дебая–Хюккеля, а второй характеризует взаимодействие

Таблица 1. Концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ водных растворов фторидов щелочных металлов при 298 К на основе данных [14, 16, 17], c_s – молярная концентрация соли (моль/л), $c_{s, \max}$, $m_{s, \max}$ – максимальные молярная концентрация и моляльность соли в экспериментальных данных по ϵ

Соль	Зависимость $\epsilon(c_s)$	$m_{s, \max}$, моль/кг	$c_{s, \max}$, моль/л	Ссылка
NaF	$\epsilon = 78.36 - 4.71c_s - 5.15c_s^2$	0.9	0.9	[17]
KF	$\epsilon = 78.36 - 9.58c_s + 0.46c_s^2$	9.2	8	[14]
RbF	$\epsilon = 78.36 - 9.48c_s + 0.85c_s^2$	5.4	4.9	[16]
CsF	$\epsilon = 78.36 - 8.32c_s + 0.28c_s^2$	4.5	4	[14]

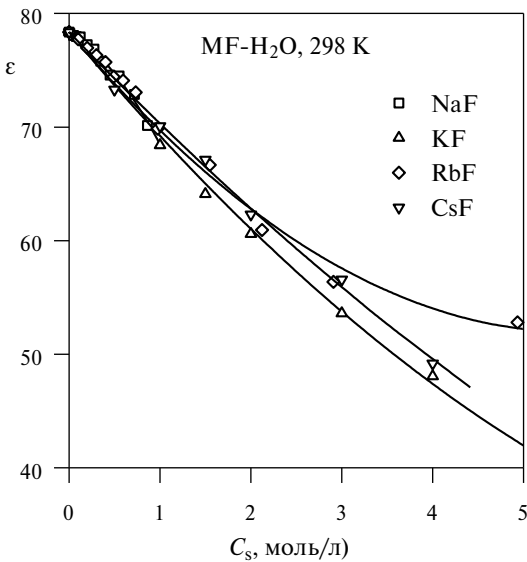


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов фторидов щелочных металлов при 298 К. Точки – экспериментальные данные [14, 16, 17], линии – их аппроксимации, c_s – молярная концентрация соли.

Таблица 2. Ионные радиусы Полинга (R_p) [19]

Ион	R_p , Å
Li ⁺	0.60
Na ⁺	0.95
K ⁺	1.33
Rb ⁺	1.48
Cs ⁺	1.69
F ⁻	1.36

ионов с окружающей средой, содержащей как растворитель, так и ионы. Оба вклада учитывают концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости раствора.

Параметры модели (расстояние наибольшего сближения ионов a и средний ионный радиус $R_{\pm}$) рассчитывались по формулам:

$$a = R_+ + R_-, R_{\pm} = \frac{R_+ + R_-}{2},$$

где R_+ и R_- – радиусы катиона и аниона. Размеры ионов оценивались по Полингу [19] (табл. 2). Плотности растворов были взяты из справочника [20].

Таким образом, расчет коэффициентов активности проводился без оптимизации параметров модели. Результаты расчета среднеионного коэффициента активности для всех исследованных солей при 298 К изображены на рис. 2 в сравнении с экспериментальными данными [21]. На рис. 3 приведены результаты для растворов NaF.

В целом, рассчитанные значения коэффициентов активности качественно воспроизводят их немонотонную концентрационную зависимость за исключением раствора NaF. Рассчитанные среднеионные коэффициенты активности совпадают с экспериментальными при низких концентрациях, при повышенных концентрациях модель дает завышенные значения в растворах NaF и KF и заниженные значения в растворах RbF и CsF.

Порядок рассчитанных коэффициентов активности при фиксированной концентрации для солей с разными катионами зависит от концентрации, но в интервале 1–2 моль/кг он является обратным по отношению к экспериментально наблюдаемому. Такие результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных объясняются тем, что модель учитывает только эффект от изменения гидратации катиона с изменением его радиуса, тогда как учет ионной ассоциации требует расширения модели [6]. Как показывают кондуктометрические [22, 23], потенциометрические [24] и спектроскопические [25] исследования степень ионной ассоциации в растворах фторидов щелочных металлов в целом меняется в соответствии со схемой:



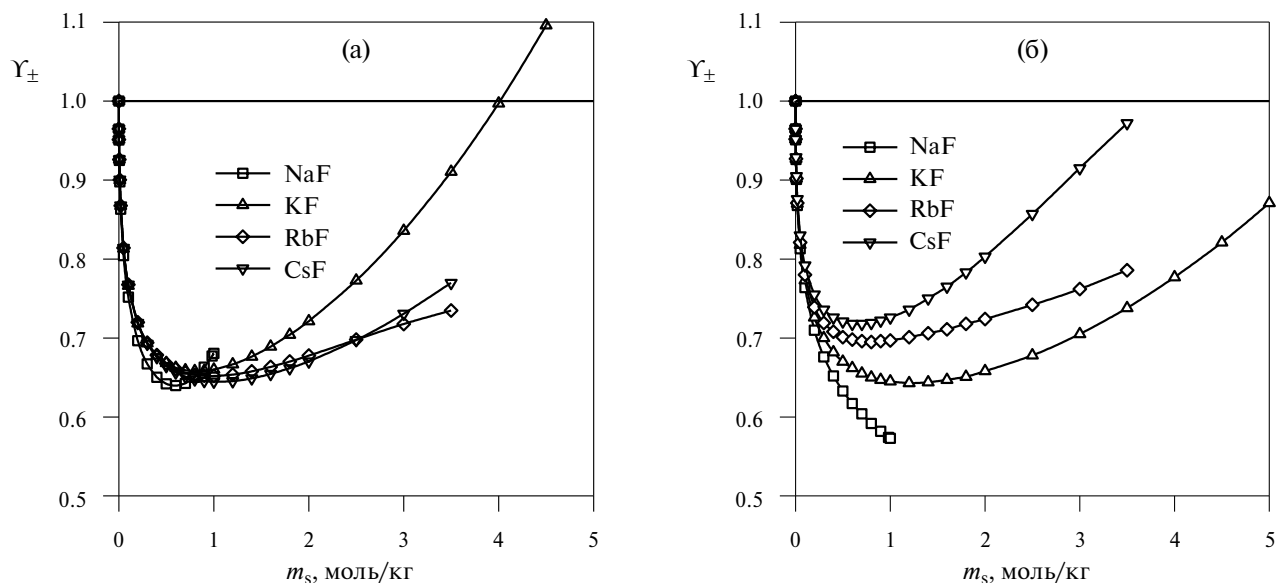


Рис. 2. Рассчитанные по обобщенной теории Дебая–Хюккеля (а) и экспериментальные [21] (б) среднеионные коэффициенты активности в водных растворах фторидов щелочных металлов при 298 К. m_s — моляльность соли.

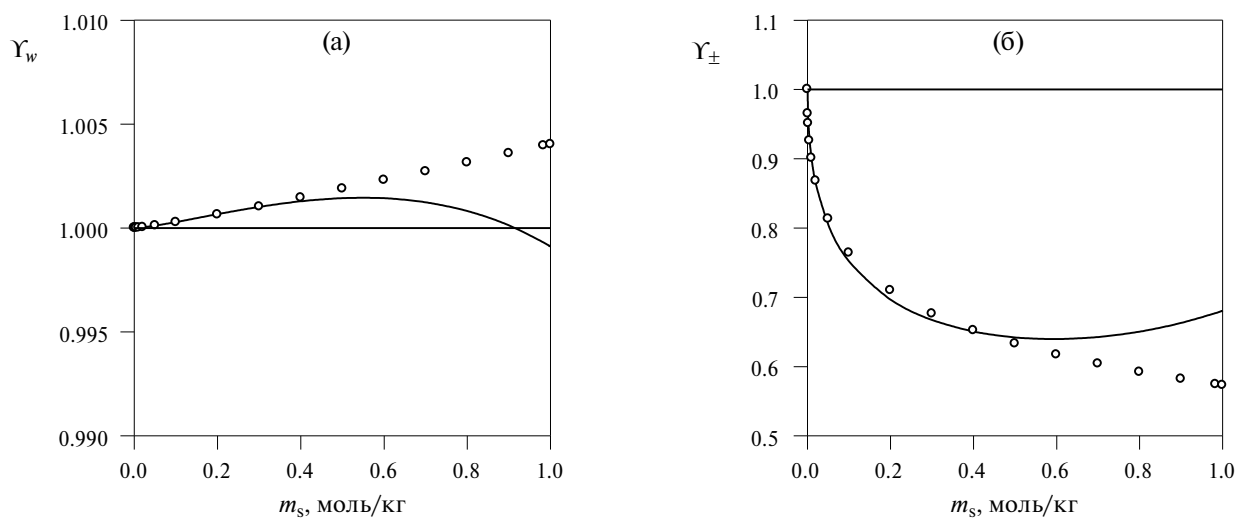


Рис. 3. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах фторида натрия при 298 К. Линии — расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, кружки — экспериментальные данные [21], m_s — моляльность соли.

т.е. уменьшается с увеличением радиуса катиона. Такое изменение ионной ассоциации в ряду фторидов влияет на коэффициенты активности в направлении, противоположном влиянию изменения сольватации, и перекрывает его.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов коэффициентов активности воды и ионов в растворах фторидов щелочных

металлов в рамках обобщенной теории Дебая–Хюккеля качественно воспроизводят немонотонную концентрационную зависимость коэффициентов активности. Экспериментальная зависимость коэффициентов активности от радиуса катиона объясняется влиянием ионной ассоциации, которая проявляет тенденцию, отличную от установленной в растворах хлоридов, бромидов, иодидов и нитратов щелочных металлов. Найденные закономерности могут быть использованы при

разработке методов прогнозирования термодинамических свойств растворов электролитов на основе характеристик индивидуальных ионов.

Работа выполнена в рамках государственного задания тема № 121031300090-2 и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 31. P. 10087.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04555>
2. *Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K.* // AIChE J. 2022. V. 68. № 2. e17515.
<https://doi.org/10.1002/aic.17515>
3. *Buchner R., Hefter G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 40. P. 8984.
<https://doi.org/10.1039/B906555P>
4. *Lyashchenko A., Lileev A.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008.
<https://doi.org/10.1021/jc900961m>
5. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 961.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600056>
6. *Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.010>
7. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 925.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21070126>
8. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1598.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722100296>
9. *Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.1746645>
10. *Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. J.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 9. P. 1452.
<https://doi.org/10.1063/1.1700780>
11. *Giese K., Kaatze U., Pottel R.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 21. P. 3718.
<https://doi.org/10.1021/j100715a005>
12. *Barthel J., Krüger J., Schollmeyer E.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1977. B. 104. H. 1–3. S. 59.
13. *Buchner R., Hefter G. T., Barthel J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. № 17. P. 2475.
<https://doi.org/10.1039/FT99490002475>
14. *Barthel J., Buchner R., Münsterer M.* Electrolyte data collection. Pt. 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. Frankfurt am Main: Dechema, Chemistry Data Series. 1995. V. XII. Pt. 2. 365 p.
15. *Логонова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1830.
16. *Fedotova M. V., Kruchinin S. E., Rahman H. M. A., Buchner R.* // J. Mol. Liq. 2011. V. 159. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.009>
17. *Buchner R., Wachter W., Hefter G.* // J. Phys. Chem. B 2019. V. 123. № 50. P. 10868.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09694>
18. *Kaatze U.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371.
<https://doi.org/10.1021/jc00058a001>
19. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765.
<https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
20. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
21. *Hamer W. J., Wu Y.-C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4. P. 1047.
<https://doi.org/10.1063/1.3253108>
22. *Pethybridge A. D., Spiers D. J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1977. V. 73. P. 768.
<https://doi.org/10.1039/F19777300768>
23. *Fuoss R. M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1980. V. 77. № 1. P. 34.
<https://doi.org/10.1073/pnas.77.1.34>
24. *Chan C. B., Tioh N. H., Hefter G. T.* // Polyhedron. 1984. V. 3. № 7. P. 845.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84633-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84633-1)
25. *Manohar S., Atkinson G.* // J. Solution Chem. 1993. V. 22. № 10. P. 859.
<https://doi.org/10.1007/BF00646598>

ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ L-ГИСТИДИНА С ИЗОМЕРАМИ ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

© 2024 г. Е. Ю. Тюнина^{а, *}, Г. Н. Тарасова^а, И. Н. Межевой^а, Д. Р. Ставнова^б

^аИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045, Иваново, Россия

^бИвановский государственный университет, 153025, Иваново, Россия

*e-mail: tey@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 18.04.2024 г.

Методом денсиметрии изучено взаимодействие L-гистидина (His) с никотиновой (NA), изоникотиновой (INA) и пиколиновой (PA) кислотами в водном буферном растворе при изменении температуры от 288.15 К до 313.15 К. Используя полученные данные по плотности, определены кажущиеся молярные объемы и предельные кажущиеся молярные объемы изомеров пиридинмонокарбонической кислоты (PyCOOH) при бесконечном разбавлении и их производные по температуре в буферном растворе, содержащем аминокислоту. В отличие от линейных концентрационных зависимостей кажущегося молярного объема изомеров PyCOOH в буферном растворе, для тройных систем (PyCOOH – His – буфер) эти зависимости носят нелинейный характер, что предполагает образование молекулярного комплекса между растворенными веществами. Определены предельные кажущиеся молярные расширяемости и их производные по температуре, значения которых свидетельствуют об увеличении упорядоченности растворителя при добавлении аминокислоты к раствору PyCOOH в буфере в ряду изомеров PA → NA → INA. Показано, что предельные кажущиеся молярные объемы переноса PyCOOH из буфера в буферный раствор, содержащий His, имеют положительные значения и возрастают в изученном интервале температур. Полученные результаты обсуждены на основе преобладающих типов молекулярных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем с использованием модели Гэрни.

Ключевые слова: плотность, кажущийся молярный объем, предельный кажущийся молярный объем, расширяемость, изомеры пиридинмонокарбонической кислоты, L-гистидин, молекулярные комплексы, фосфатный буфер

DOI: 10.31857/S0044453724100093, EDN: EBNNCW

Азотосодержащие гетероциклические соединения играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, являясь структурными элементами белков, ДНК, РНК, входят в состав множества фармацевтических и косметических препаратов. Пиридинкарбонические кислоты (PyCOOH) и их производные представляют собой семейство N-гетероциклических молекул, которые применяются для улучшения метаболических процессов, снижения уровня холестерина и триглицеридов в крови, в качестве пищевых добавок и активных противоопухолевых, противотуберкулезных, антибактериальных агентов в лекарственных средствах [1–3]. Как многофункциональные лиганды, они способны к образованию комплексов с металлами [4–6], что находит применение при очистке сточных вод [7], при разработке

сенсibiliзирующих красителей для солнечных элементов [8] и др.

Три изомерные молекулы пиколиновой (PA), никотиновой (NA) и изоникотиновой (INA) кислот имеют карбоксильную группу (–COOH), соответственно, во 2-м, 3-м и 4-м положениях пиридинового кольца относительно атома азота (рис. 1). Благодаря наличию в молекулах PyCOOH кислотного и основного центров, они существуют в виде цвиттер-ионов в кристаллическом состоянии, как и аминокислоты. Водный раствор пиридинкарбонической кислоты является слабокислым, атом водорода карбоксильной группы имеет тенденцию к ионизации. Вследствие того, что гетероциклические соединения составляют основу строения витаминов и других лекарственных препаратов, их физико-химические свойства и взаимодействия

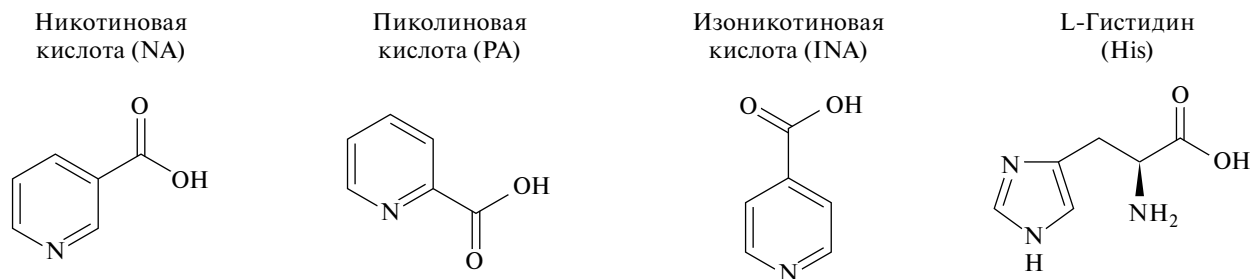


Рис. 1. Структура исследуемых соединений.

с другими биологически активными веществами до сих пор представляют интерес для исследования разными методами [9–13]. Одной из актуальных задач является изучение природы взаимодействий в растворах модельных соединений белков (аминокислот) и лекарственных средств (PyCOOH), так как особенности их поведения во многом определяют биологическую функциональность более сложных биосистем.

Гистидин (His) — одна из незаменимых α -аминокислот, принадлежащая к группе ароматических и гетероциклических аминокислот, обладает слабыми основными свойствами, обусловленными присутствием имидазольного кольца в боковой цепи молекулы (рис. 1). Благодаря резонансной делокализации заряда, имидазольное кольцо при протонировании является основным ($\text{p}K_{\text{a}} \sim 6.0$) и протонируется уже при слабокислых значениях pH и, следовательно, может служить как донором, так и акцептором протонов в химической реакции, связывая протон одним атомом азота и отдавая протон от другого атома азота [14, 15]. Кислотно-основные и координирующие свойства имидазольной боковой цепи данной аминокислоты делают ее важнейшим компонентом активных центров в более 50 окислительно-восстановительных и гидролитических энзимах [16]. Гистидин входит в состав многих витаминных комплексов, используется при лечении ревматоидных артритов, аллергий, язв и анемии [17].

В предыдущих работах [18, 19] методами калориметрии, денсиметрии и УФ-спектроскопии изучено взаимодействие аминокислоты L-гистидина с никотиновой кислотой в воде и буферном растворе при $T=298.15$ K; полученные результаты свидетельствовали об образовании молекулярных комплексов между реагентами и позволили оценить влияние pH среды на их стабильность. В литературе отсутствуют данные по плотности растворов трех изомеров пиридинкарбоновой кислоты (PyCOOH) в водном фосфатном буфере (pH 7.4), содержащем L-гистидин, в широком интервале температур. Целью данной работы является установление влияния температуры

и структурной изомерии в молекулах пиридинмонокрбоновой кислоты (NA, PA, INA) на их взаимодействие с гетероциклической аминокислотой L-гистидином в водном буферном растворе (pH 7.4) на основе использования денсиметрического метода. Как известно [20], объемные свойства растворов наиболее чувствительны к взаимодействиям растворенного вещества с растворителем и соразтворенным веществом, а также к изменению их гидратации под действием температуры и кислотности среды. В представленной работе получены новые данные по кажущимся молярным объемам и предельным кажущимся молярным объемам PyCOOH в буферном растворе, содержащем His, обсуждение которых проведено на основе рассмотрения взаимодействий (растворенное вещество — растворитель, растворенное вещество — соразтворенное вещество) в рамках подхода Гэрни [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-гистидин (Sigma-Aldrich, Japan, CAS63-91-2, >0.99), никотиновую кислоту (Sigma-Aldrich, Germany, CAS59-67-6, ≥ 0.98), пиколиновую кислоту (Aldrich, CAS98-98-6, ≥ 0.99) и изоникотиновую кислоту (Aldrich, CAS55-22-1, 0.99). Аминокислоту и изомеры пиридинкарбоновой кислоты сушили при 356 K в вакуумном шкафу в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Исследования проводили в водном буферном растворе, содержащем $0.0416 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ и $0.2049 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$, при pH 7.4, что приближает среду к условиям реальных биологических систем. Значения pH растворов фиксировали цифровым pH-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания 1×10^{-5} г). Погрешность приготовления растворов нужной концентрации не превышала $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном денсиметре DMA-5000M (Anton Paar, Австрия) при

Таблица 1. Плотность водных буферных растворов, содержащих L-гистидин ($m_{\text{His}}=0.0125\pm0.0002$ моль·кг⁻¹) и никотиновую кислоту (NA), при разных концентрациях и температурах

m , моль·кг ⁻¹	ρ , г·см ⁻³				
	288.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	1.029890	1.027141	1.025424	1.023565	1.021539
0.0024	1.029942	1.027179	1.025447	1.023579	1.021544
0.0070	1.030004	1.027229	1.025464	1.023590	1.021545
0.0104	1.030027	1.027239	1.025469	1.023591	1.021546
0.0126	1.030037	1.027251	1.025470	1.023592	1.021547
0.0177	1.030066	1.027253	1.025472	1.023593	1.021548
0.0198	1.030086	1.027255	1.025474	1.023596	1.021550
0.0209	1.030096	1.027261	1.025475	1.023597	1.021551
0.0219	1.030098	1.027266	1.025476	1.023599	1.021553
0.0249	1.030142	1.027290	1.025483	1.023603	1.021559
0.0254	1.030152	1.027297	1.025487	1.023604	1.021562
0.0279	1.030182	1.027316	1.025501	1.023613	1.021567

Таблица 2. Плотность водных буферных растворов, содержащих L-гистидин ($m_{\text{His}}=0.0127\pm0.0002$ моль·кг⁻¹) и пиколиновую кислоту (PA), при разных концентрациях и температурах

m , моль·кг ⁻¹	ρ , г·см ⁻³					
	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	1.031190	1.029145	1.028431	1.026775	1.024906	1.022897
0.0070	1.031331	1.029279	1.028556	1.026891	1.025012	1.022992
0.0100	1.031381	1.029327	1.028603	1.026935	1.025048	1.023028
0.0125	1.031416	1.029363	1.028635	1.026964	1.025077	1.023055
0.0180	1.031504	1.029448	1.028711	1.027032	1.025136	1.023117
0.0200	1.031534	1.029467	1.028731	1.027049	1.025153	1.023134
0.0220	1.031554	1.029492	1.028755	1.027073	1.025170	1.023150
0.0250	1.031595	1.029529	1.028795	1.027109	1.025200	1.023177
0.0300	1.031680	1.029610	1.028877	1.027185	1.025266	1.023236
0.0320	1.031726	1.029649	1.028918	1.027219	1.025301	1.023265

температурах 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 K. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью 5×10^{-3} K. Перед каждой серией измерений проводили калибровку ячейки сухим воздухом и дважды дистиллированной дегазированной водой при атмосферном давлении. Подробное описание процедуры измерения дано ранее [22]. Концентрация пиридинкарбоновой кислоты в буферном растворе изменялась до ~ 0.03 моль·кг⁻¹ при фиксированной концентрации аминокислоты. Стандартная погрешность измерения плотности растворов составила $\pm 1.22\times10^{-5}$ г·см⁻³. Общая погрешность измерения ρ (с учетом коэффициента

Стьюдента $t = 2.78$ при доверительной вероятности 0.95, $n=5$) не превышала $\pm 2.92\times10^{-5}$ г·см⁻³.

Экспериментальные данные по плотности (ρ) исследуемых растворов приведены в табл. 1–3. Как видно из таблиц, наблюдается тенденция возрастания плотности растворов с ростом концентрации пиридинкарбоновой кислоты и уменьшения их значений с температурой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в водных растворах аминокислота (His) и пиридинкарбоновые кислоты (NA, PA, INA) могут находиться в различных ионных формах в зависимости от pH. Ранее было показано [18,

Таблица 3. Плотность водных буферных растворов, содержащих L-гистидин ($m_{\text{His}}=0.0127\pm0.0002$ моль·кг⁻¹) и изоникотиновую кислоту (INA), при разных концентрациях и температурах

m , моль·кг ⁻¹	ρ , г·см ⁻³					
	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	1.031190	1.029145	1.028431	1.026775	1.024906	1.022897
0.0069	1.031297	1.029242	1.028518	1.026852	1.024971	1.022948
0.0100	1.031328	1.029271	1.028542	1.026873	1.024990	1.022964
0.0124	1.031349	1.029290	1.028559	1.026981	1.025001	1.022975
0.0179	1.031402	1.029335	1.028597	1.026919	1.025022	1.022998
0.0199	1.031416	1.029348	1.028601	1.026923	1.025028	1.023005
0.0220	1.031433	1.029349	1.028612	1.026933	1.025033	1.023007
0.0249	1.031453	1.029365	1.028616	1.026939	1.025040	1.023014
0.0303	1.031516	1.029418	1.028662	1.026983	1.025069	1.023039
0.0320	1.031538	1.029445	1.028692	1.027005	1.025082	1.023051

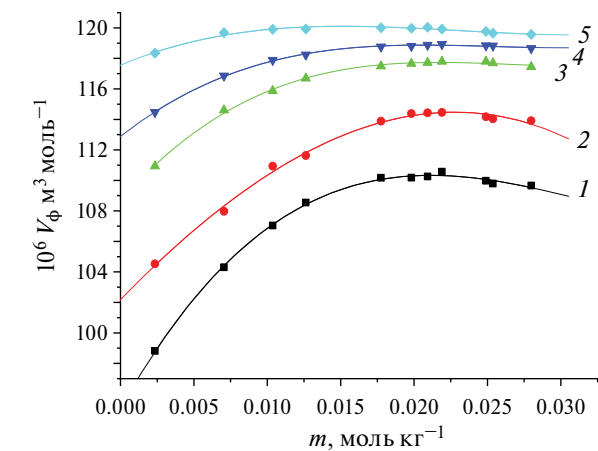


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов (V_ϕ) никотиновой кислоты в водном буферном растворе L-гистидина при температурах: 288.15 (1), 298.15 (2), 303.15 (3), 308.15 (4), 313.15 K (5); $m_{\text{His}}=0.0125\pm0.002$ моль·кг⁻¹.

23], что гистидин существует преимущественно в виде цвиттер-иона ($\text{HL}^\pm$) в интервале pH от ~ 5.8 до 9.5, при $\text{pH} > 9.5$ – в форме аниона (L^-), а при значениях pH, меньших 5.8 – в катионных формах (H_2L^+ , H_3L^{2+}). Таким образом, при фиксированном значении pH 7.4 преобладает цвиттерионная форма L-гистидина ($\text{HL}^\pm$), имеющая диссоциированную карбоксильную группу и протонированную α -аминогруппу; в этих условиях имидазольная группировка депротонирована [17] и вероятность наличия катионной формы (H_2L^+) составляет менее 5%.

В работах [11, 24] представлены диаграммы долевого распределения ионных форм NA, PA и INA при изменении pH раствора, согласно которым

в буферном растворе с pH 7.4 изомеры PyCOOH принимают форму анионов (L^-). Поэтому можно считать, что именно в этой форме исследуемые пиридинкарбоновые кислоты участвуют в процессах взаимодействия с гистидином в буферном растворе.

Кажущийся молярный объем изомеров пиридинкарбоновой кислоты PyCOOH (V_ϕ) в буферном растворе аминокислоты определен на основе общепринятого предположения [25, 26], что молекулярный объем растворителя в растворе не зависит от состава раствора, и изменение плотности раствора связано только с изменением числа молекул растворенного вещества. Используя экспериментальные значения плотности, проведен расчет величин V_ϕ по уравнению [25, 27]:

$$V_\phi = 1000(\rho_0 - \rho)/\rho\rho_0m + M/\rho, \tag{1}$$

где ρ_0 и ρ – плотности растворителя и раствора (г·см⁻³), m – моляльная концентрация PyCOOH (моль·кг⁻¹), M – ее молекулярная масса. Растворителем в тройной системе ($\text{PyCOOH} - \text{His} - \text{буфер}$) является буферный раствор аминокислоты (с фиксированной концентрацией).

Ранее показано [28], что зависимости $V_\phi=f(m)$ для пиридинмонокарбоновых кислот в буферном растворе описываются линейной функцией. В случае тройной системы ($\text{PyCOOH} - \text{His} - \text{буфер}$) меняется форма концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов изомеров PyCOOH , которые приобретают нелинейный характер (рис. 2, 3). С ростом концентрации пиридинкарбоновой кислоты в буферных растворах, содержащих His, наблюдается увеличение значений V_ϕ , достигающих наибольших величин при моляльности $m_{\text{PyCOOH}} \approx 0.025$ моль·кг⁻¹, что

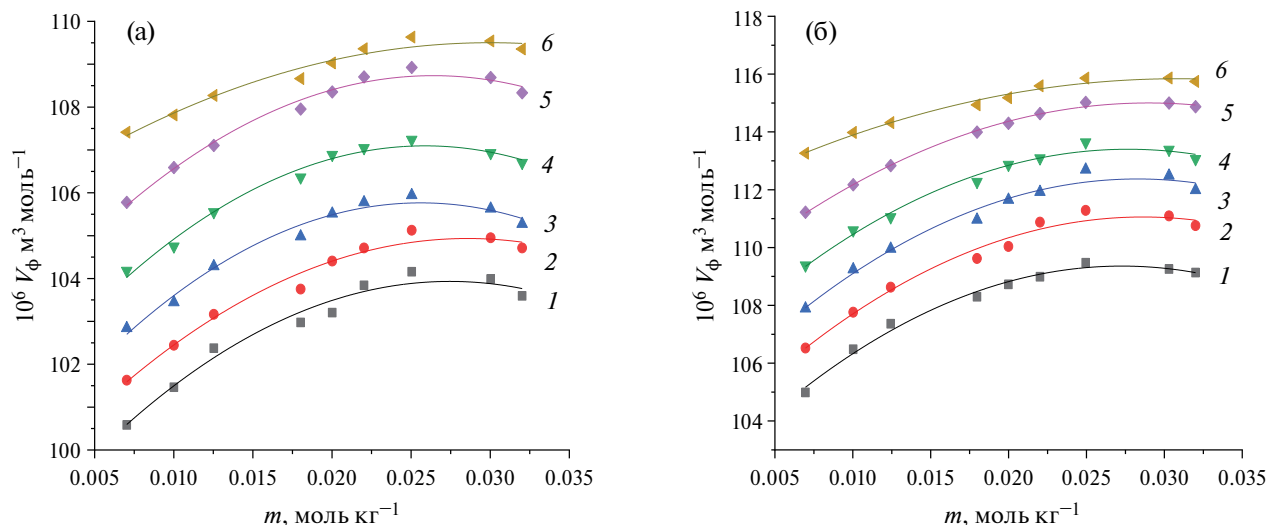


Рис. 3. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов (V_ϕ) пиколиновой (а) и изоникотиновой (б) кислот в водном буферном растворе L-гистидина при температурах: 288.15 (1), 293.15 (2), 298.15 (3), 303.15 (4), 308.15 (5), 313.15 K (6); $m_{\text{His}} = 0.0127 \pm 0.002$ моль·кг⁻¹.

соответствует мольному соотношению ~1:2 между His и PyCOOH , и практически выходящих на “плато” с увеличением температуры. Полученные нелинейные зависимости $V_\phi = f(m)$ позволяют предположить усиление взаимодействий между растворенными веществами, приводящих к образованию молекулярного комплекса между гистидином и изомерами пиридинкарбоновой кислоты, что сопровождается частичной дегидратацией молекул растворенных веществ [21, 29–31]. С повышением температуры происходит высвобождения электрострикционно сжатых молекул воды из “рыхлых” гидратных сфер цвиттерионов His и анионов PyCOOH в объем раствора, что дает положительный вклад в изменение объемных свойств и приводит к увеличению объема растворов [32, 33].

В тройной системе (PyCOOH – His – буфер) для определения предельных кажущихся молярных объемов (V_ϕ^0) при бесконечном разбавлении, использован полином второй степени для описания концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов (V_ϕ):

$$V_\phi = V_\phi^0 + b_1 m + b_2 m^2, \quad (2)$$

где b_1 , b_2 – постоянные коэффициенты. Полученные значения V_ϕ^0 (табл. 4) положительны и увеличиваются с ростом температуры.

Анализ данных, представленных в табл. 4 и полученных ранее [28] для растворов PyCOOH в буфере, показал, что значения предельного кажущегося молярного объема (V_ϕ^0) PyCOOH в тройной системе (PyCOOH –His–буфер) больше, чем в бинарной системе (PyCOOH – буфер) при каждой

температуре, что, по-видимому, отражает потерю структурно-разрушающего действия пиридинкарбоновых кислот на растворитель. Это свидетельствует о том, что добавление His приводит к более сильным взаимодействиям растворенного вещества (PyCOOH) с растворителем (His–буфер) в тройных системах. Подобные тенденции наблюдались также для растворов NA в буфере, содержащем другие аминокислоты (Phe, Trp, Lys, Met) [18, 22, 34].

Изменения предельного кажущегося молярного объема ($\Delta_{tr} V_\phi^0$) при переносе PyCOOH из буфера в буферный раствор His вычислены по соотношению:

$$\Delta_{tr} V_\phi^0 = V_\phi^0(\text{PyCOOH} - \text{His} - \text{буфер}) - V_\phi^0(\text{PyCOOH} - \text{буфер}). \quad (3)$$

Предельный кажущийся молярный объем переноса, $\Delta_{tr} V_\phi^0$, при бесконечном разбавлении свободен от взаимодействий растворенное вещество – растворенное вещество и дает информацию о взаимодействиях растворенное вещество (PyCOOH) – соразтворенное вещество (His) [27, 35–37]. Согласно модели перекрывания гидратных сфер Гэрри [21, 38], положительные значения $\Delta_{tr} V_\phi^0 > 0$ отражают взаимодействия, обусловленные, прежде всего, электростатическими силами между гидратированными зарядами группами ($-\text{NH}_3^+$, COO^- , COO^-) в молекулах His и PyCOOH и образованием водородных связей между растворенными веществами и растворителем. Взаимодействие между гидратированными неполярными фрагментами исследуемых молекул (за счет

Таблица 4. Предельные кажущиеся молярные объемы (V_ϕ^0) изомеров пиридинкарбоновой кислоты при бесконечном разбавлении, значения их производных по температуре $E_\phi^0 = (\partial V_\phi^0 / \partial T)_p$ и значения предельных кажущихся молярных объемов переноса ($\Delta_{tr} V_\phi^0$) из буфера в буферный раствор с добавками L-гистидина (His) при разных температурах

T, K	$V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$E_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \text{ с}$	$\Delta_{tr} V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$
NA – His ^a – буфер			
288.15	96.12±0.39	0.688	3.33
293.15	—	—	—
298.15	101.89±0.30	0.858	6.69
303.15	109.58±0.32	0.943	13.05
308.15	113.51±0.24	1.028	15.77
313.15	118.06±0.21	1.113	19.64
NA – His ^a – буфер			
288.15	97.89±0.38	0.099	2.86
293.15	99.05±0.35	0.179	2.40
298.15	99.94±0.32	0.260	1.82
303.15	101.31±0.29	0.341	1.85
308.15	103.11±0.30	0.421	2.1
313.15	105.80±0.32	0.502	3.7
NA – His ^a – буфер			
288.15	101.79±0.34	0.154	0.84
293.15	103.13±0.39	0.243	1.10
298.15	104.53±0.39	0.332	1.28
303.15	106.16±0.35	0.422	2.03
308.15	108.39±0.23	0.511	3.32
313.15	111.57±0.25	0.601	5.33

Примечание. $^a m_{\text{His}} = 0.0125 \pm 0.0002 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. $^b m_{\text{His}} = 0.0127 \pm 0.0002 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. $^c E_\phi^0 = (\partial V_\phi^0 / \partial T)_p$ вычислено по соотношению $(\partial V_\phi^0 / \partial T)_p = \beta + 2T\gamma$, с коэффициентами корреляции R_{corr} равными 0.988, 0.996 и 0.998 соответственно, для систем с NA, PA и INA (β и γ – константы из (4)).

гидрофобных сил) сопровождается понижением объема ($\Delta_{tr} V_\phi^0 < 0$). Полученные положительные изменения объема $\Delta_{tr} V_\phi^0$, приведенные в табл. 4 для трех изомеров RuCOOH , свидетельствуют о доминировании взаимодействий первого типа в буферных растворах исследуемых пиридинкарбоновых кислот в присутствии His. Наблюдается тенденция повышения величины $\Delta_{tr} V_\phi^0$ в ряду: $\text{INA} < \text{PA} < \text{NA}$, хотя при высоких температурах изменение объема переноса больше для INA, чем PA. Учитывая ионное состояние исследуемых веществ в буферном растворе, можно полагать, что движущими силами образования комплексов His с NA, PA и INA

являются преимущественно цвиттерион – анионные взаимодействия и водородные связи, что согласуется с литературными данными для других аминокислот в буферном растворе [39–41].

Температурные зависимости предельных кажущихся молярных объемов V_ϕ^0 пиридинкарбоновых кислот (NA, PA, INA) в буферных растворах с аминокислотой (His) представлены на рис. 4 и описываются уравнением:

$$V_\phi^0 = \beta + \alpha T + \gamma T^2, \quad (4)$$

где α , β и γ – константы, T – температура. Значения $(\partial V_\phi^0 / \partial T)_p$ и $(\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2)_p$ были вычислены путем дифференцирования уравнения (4). В табл. 4 приведены полученные положительные значения предельной кажущейся молярной расширяемости при бесконечном разбавлении $E_\phi^0 = (\partial V_\phi^0 / \partial T)_p$.

Как известно [42–44], для водных растворов сильных электролитов характерно уменьшение предельных кажущихся молярных расширяемостей (E_ϕ^0) с повышением температуры. Если значения E_ϕ^0 увеличиваются с температурой, то такое поведение обычно связывают со структурными возмущениями раствора и с появлением “эффекта клетки” (упаковки), который носит гидрофобный характер и который проявляют гидрофобные органические соединения [44, 45]. Авторы работ [42, 43, 46] полагают, что изменение предельной кажущейся молярной расширяемости E_ϕ^0 обусловлено двумя основными вкладами:

$$E_\phi^0 = E_\phi^0(\text{elect}) + E_\phi^0(\text{str}), \quad (5)$$

где $E_\phi^0(\text{elect})$ – расширение вследствие изменения электрострикции молекул воды (вклад гидратации и дегидратации растворенных веществ при их взаимодействии), $E_\phi^0(\text{str})$ – расширение вследствие изменения структуры растворителя (вклад гидрофобной гидратации); при этом, с ростом температуры наблюдается преобладание электрострикционного вклада для электролитных растворов или структурной составляющей (появление “эффекта клетки”) для водных растворов гидрофобных соединений. В нашем случае полученные значения E_ϕ^0 увеличиваются с температурой в водных буферных растворах исследуемых растворенных веществ (His, NA, PA, INA), молекулы которых содержат как зарядные центры, так и гидрофобные группы, что способствует проявлению как электростатических взаимодействий между ними, так и эффектов гидрофобной гидратации [47]. По-видимому, повышение температуры сопровождается конкуренцией указанных выше вкладов в величину E_ϕ^0 . Таким образом, повышение температуры способствует проявлению гидрофобной гидратации и оказывает влияние, прежде всего, на молекулы воды, находящиеся в гидратных оболочках

цвиттерионов аминокислоты и анионов PyCOOH , делая их более “рыхлыми”, что облегчает высвобождение электрострикционно сжатых молекул воды из сольватных сфер растворенных веществ в объем раствора при их взаимодействии, что приводит к более высоким значениям расширяемости E_ϕ° . Значения E_ϕ° повышаются в ряду $\text{PA} < \text{INA} < \text{NA}$, что в первом приближении отражает тенденцию влияния температуры на изменение “структурируемости” их буферных растворов, содержащих аминокислоту.

Хеплер [48] предложил подход на основе анализа знака производной предельной молярной расширяемости по температуре $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p = (\partial^2 V_\phi^\circ / \partial T^2)_p$ для оценки структурно-образующей (положительный знак) или структурно-разрушающей (отрицательный знак) способности растворенного вещества в системах с фиксированным растворителем, используя термодинамическое соотношение:

$$(\partial C^\circ_p / \partial P)_T = -T(\partial^2 V_\phi^\circ / \partial T^2)_p. \quad (6)$$

Полученные положительные значения $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о склонности изомеров пиридинмонокарбоновой кислоты к укреплению структуры растворителя (His – буфер), прежде всего, за счет образования молекулярного комплекса между His и изомерами PyCOOH , причем наблюдается тенденция усиления их воздействия на структуру буферного раствора в ряду $\text{PA} \rightarrow \text{NA} \rightarrow \text{INA}$. Чем более структурирована жидкость, тем больше положительная величина $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$. Таким образом, INA проявляет наиболее структурно-образующие свойства в системе (INA – His – буфер). Следует отметить, что в случае бинарной системы (PyCOOH – буфер) изомеры PyCOOH оказывают структурно-разрушающее воздействие на буферный раствор, о чем свидетельствуют полученные ранее отрицательные значения $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$ [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе определены кажущиеся молярные объемы (V_ϕ) и предельные кажущиеся молярные объемы при бесконечном разбавлении (V_ϕ°) трех изомеров PyCOOH – никотиновой (NA), пиколиновой (PA) и изоникотиновой (INA) кислот в буферном растворе с добавками L-гистидина (фиксированной концентрации), а также вычислены предельные кажущиеся молярные объемы их переноса ($\Delta_\mu V_\phi^\circ$) из чистого буфера в буферный раствор аминокислоты, исходя из экспериментальных измерений плотности в интервале концентраций (~ 0.007 – 0.032 моль kg^{-1}) при температурах: 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 К. Показано, что нелинейный характер концентрационных зависимостей $V_\phi = f(m)$ в тройных системах:

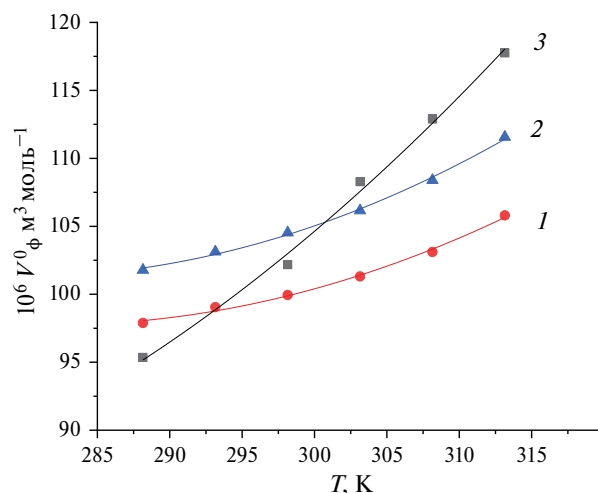


Рис. 4. Температурные зависимости предельных кажущихся молярных объемов V_ϕ° изомеров пиридинкарбоновой кислоты в буферном растворе (pH 7.4), содержащем L-гистидин: PA – His – буфер (1), INA – His – буфер (2), NA – His – буфер (3).

Таблица 5. Значения температурной производной предельной кажущейся молярной расширяемости $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p = (\partial^2 V_\phi^\circ / \partial T^2)_p$ для пиридинкарбоновых кислот в водном буферном растворе (pH 7.4), содержащем аминокислоту L-гистидин (His)

Система	$(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p = (\partial^2 V_\phi^\circ / \partial T^2)_p$, $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}^{-2}$
PA – His – буфер	0.0161 ± 0.0012
NA – His – буфер	0.0170 ± 0.0015
INA – His – буфер	0.0179 ± 0.0011

NA – His – буфер, PA – His – буфер и INA – His – буфер отражает процесс образования молекулярного комплекса со стехиометрией His к PyCOOH как $\sim 1:2$. Получены положительные значения V_ϕ° и $\Delta_\mu V_\phi^\circ$, которые позволяют говорить о существенном вкладе электростатических, сольватационных эффектов и водородных связей во взаимодействие между растворенными веществами.

Определены предельные кажущиеся молярные расширяемости $E_\phi^\circ = (\partial V_\phi^\circ / \partial T)_p$ и их производные по температуре $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p = (\partial^2 V_\phi^\circ / \partial T^2)_p$ при бесконечном разбавлении для изомеров PyCOOH в исследуемых растворах с добавками аминокислоты. Полученные положительные значения E_ϕ° повышаются с ростом температуры, что может быть обусловлено конкурирующим действием электрострикционного вклада (дегидратацией цвиттерионов аминокислоты и анионных форм изомеров PyCOOH при их взаимодействии) и вклада

от гидрофобной гидратации образуемого молекулярного комплекса между His и PyCOOH . Эффекты структурной изомерии молекул PyCOOH на их взаимодействия с His проявляются в изменении значений E_ϕ° в ряду $\text{PA} < \text{INA} < \text{NA}$, что позволяет рассматривать растворы $\text{PA} - \text{His}$ – буфер и $\text{INA} - \text{His}$ – буфер более структурированными системами, чем раствор $\text{NA} - \text{His}$ – буфер. Получены положительные значения параметра $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$, которые свидетельствуют о структурно-укрепляющем эффекте исследуемых изомеров PyCOOH на буферные растворы, содержащие L-гистидин (His), вследствие образования молекулярных комплексов между ними, что отличает их от чистого буфера без добавок аминокислоты, для которого значения $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$ отрицательны для всех трех пиридин-карбоновых кислот. Таким образом, добавление L-гистидина к бинарным системам $\text{PyCOOH} - \text{буфер}$ способствует укреплению структуры раствора, причем такое воздействие усиливается в ряду $\text{PA} \rightarrow \text{NA} \rightarrow \text{INA}$.

Измерения плотности выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

Работа выполнена в рамках фундаментальных научных исследований ИХР РАН по теме № 122040500040-6 Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramesh G., Reddy B.V. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1160. P. 271.
2. Gille A., Bodor E.T., Ahmed K. et al. // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 2008. V. 48. P. 79.
3. Zhang Y. // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 2005. V. 45. P. 529.
4. Zolin V.F., Puntus L.N., Tsaryuk V.I. et al. // J. Alloys Comp. 2004. V. 380. P. 279.
5. Seifriz I., Konzen M., Paula M.M.S. et al. // J. Inorg. Biochem. 1999. V. 76. P. 153.
6. Li W., Wang X.-L., Song X.-Y. et al. // J. Mol. Struct. 2008. V. 885. P. 1.
7. Lee S.M., Ryu S.K., Jung C.H. et al. // Carbon 2002. V. 40. P. 329.
8. Westermarck K., Rensmo H., Lees A.C. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 10108.
9. Shohayeb S.M., Mohamed R.G., Moustafa H. et al. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1119. P. 442.
10. Terekhova I.V., De Lisi R., Lazzara G. et al. // J. Therm. Anal. Cal. 2008. V. 92. P. 285.
11. Tyunina E. Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I. et al. // J. Chem. Thermodynamics 2022. V. 171. P. 106809.
12. Tyunina E. Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I. // Thermochimica Acta 2020. V. 690. P. 178704.
13. Gamov G.A., Kiselev A.N., Alexsandriiskii V.V. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 242. P. 1148.
14. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биорганическая химия. М.: Просвещение, 2010. 416 с. [Tyukavkina N.A., Baukov Yu.I., Zurabayn S.A. Bioorganic Chemistry. Moscow: Prosveshenie, 2010]
15. Chemistry and biochemistry of the amino acids. / Ed. By G.C. Barret, Chapman and Hall, London-N.Y.; 1985.
16. Schneider F. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1978. V. 17. P. 583. DOI: 10.1002/anie.197805831
17. Чернова Р.К., Варыгина О.В., Березкина Н.С. // Изв. Саратовского ун-та. Нов. Сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15. № 4. С. 15. DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-15-21.
18. Tyunina E. Yu., Mezhevoi I.N., Stavnova A.A. // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 161. P. 106552.
19. Баделин В.Г., Тарасова Г.Н., Тюнина Е.Ю. и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 10–16. [Badelin V.G., Tarasova G.N., Tyunina E. Yu. et al. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2018. V. 61. N8. P. 10.]
20. Han F., Chalikian T.V. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 7219. doi: 10.1021/ja030068p
21. Gurney R.W. Ionic Processes in Solution. New York: McGraw Hill, 1953.
22. Tyunina E. Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 131. P. 40
23. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Курицына А.А. // Журн. физ. химии. 2020. Том 94. № 4. С. 557. [Tyunina E. Yu., Badelin V.G., Kuritsyna A.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. Vol. 94. No.4. P. 557.]
24. Lytkin A.I., Badelin V.G., Krutova O.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. P. 2235.
25. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: изд-во ИЛ, 1952 [H.S. Harned, B.B. Owen. The physical chemistry of electrolytic solutions. New York, 1950]
26. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов) / отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект, 2011. 688 с.
27. Rani R., Rajput Sh., Sharma K. et al. // Mol. Physics 2022. V. 120. P. e1992029. <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1992029>
28. Tyunina E. Yu., Tarasova G.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 3. В печати.
29. Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszelaka-Rylic M. et al. // J. Solution Chem. 1998. V. 27. P. 121.
30. Terekhova I.V., Kulikov O.V. // Mendeleev Comm. 2002. V. 12. P. 111. <https://doi.org/10.1070/MC2002v012n03ABEH001571>
31. Jamal M.A., Khosa M.K., Rashad M. et al. // Food Chem. 2014. V. 146. P. 460. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.076>

32. Kumar H., Behal I. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 3740.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00168>
33. Arsule A.D., Sawale R.T., Kalyankar T.M. et al. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 83.
<https://doi.org/10.1007/s10953-019-00945-4>
34. Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н., Дунаева В.В. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 76. [Tyunina E. Yu., Tarasova G.N., Dunaeva V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 98.]
35. Nain A.K. // J. Mol. Liq. 2020. V. 315. P. 113736.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113736>
36. Gupta J., Nain A.K. // J. Chem. Thermodynamics 2019. V. 135. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.011>
37. Warmińska D., Kloskowski A. // J. Chem. Thermodynamics 2023. V. 187. P. 107148.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2023.107148>
38. Franks F. Water: A comprehensive treatise. V. 3. New York: Plenum Press., 1973.
39. Tyunina E. Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. et al. // J. Mol. Liq. 2015. V. 211. P. 494.
40. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Том 89. № 12. С. 1884. [Badeline V.G., Tyunina E. Yu., Mezhevoi I.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 2229.]
41. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Тарасова Г.Н. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1407. [Tyunina E. Yu., Badelin V.G., Tarasova G.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. P. 1595].
42. Parmar M.L., Banyal D.S. // Indian J. Chem. 2005. V. 44A. P. 1582.
43. Roy M.N., Sarkar K., Sinha A. // J. Solution Chem. 2014. V. 43. P. 2212.
DOI 10.1007/s10953-014-0267-z
44. Millero F.J. in: Structure and Transport Processes in Water and Aqueous Solutions, edited by R.A. Horne (Wiley Interscience, New York) 1971. Chap. 15., p. 622.
45. Sarkar A., Pahaman H., Singha U.K. et al. // Indian J. Adv. Chem. Sci. 2017. V. 5(4). P. 230.
46. Dhondge S.S., Zodape S.P., Parwate D.V. // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 48. P. 207.
47. Gardas R.L., Dagade D.H., Coutinho J.A.P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 3380.
48. Hepler L.G. // Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 4613.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ АЦЕТОНА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2024 г. З. И. Зарипов^a, Р. Р. Накипов^a, С. В. Мазанов^{a, *}, Ф. М. Гумеров^a

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: serg989@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 23.03.2024 г.

Принята к публикации 25.03.2024 г.

С помощью измерителя теплоемкости (ИТ-с-400) измерены изобарные теплоемкости ацетона в диапазоне температур от 323.15 до 453.15 К при давлениях до 19.6 МПа и его бинарных водных растворов в диапазоне температур от 348.15 до 473.15 К при давлениях до 19.6 МПа. Измерения теплоемкости водных растворов проводились для трех массовых концентраций 2.5, 3.5 и 5% ацетона. Расширенная неопределенность измерений теплоемкости, давления, температуры и концентрации при уровне достоверности 95% с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 2.4%, 0.05%, 15 мК и 0.001 соответственно. Проведено сравнение полученных и литературных данных в исследованной области параметров состояния.

Ключевые слова: изобарная теплоемкость, высокая температура, высокое давление, ацетон, водный раствор

DOI: 10.31857/S0044453724100105, **EDN:** EBHVXX

Ацетон является одним из наиболее важных промежуточных продуктов в химической промышленности. Он играет ключевую роль в процессах производства бисфенола А, синтеза метакрилатов. Ацетон полностью смешивается с водой и большинством органических растворителей и масел, действует как загрязнитель даже при очень низких концентрациях в воде. Он является одним из основных приоритетных загрязнителей, который необходимо очищать перед сбросом в окружающую среду. Проблемы утилизации водного стока на этапе разработки технологии и энерготехнологической оптимизации высокоэффективного СКФ экстракционного процесса невозможно без информации об основных теплофизических свойствах этого водного стока.

Обширный обзор сведений по изобарной теплоемкости ацетона при атмосферном давлении представлен в справочной литературе [1, 2] и в базе данных NIST [3, 4]. База данных [3] охватывает диапазон температур от 16 до 333 К. В основном большинство измерений выполнено методом адиабатической калориметрии с погрешностью в пределах 0.5–2.0%. Первые исследования теплоемкости ацетона, выполненные Reis [5] в 1881 году, охватывают область жидкого состояния и пара (289–352 К). Parks и др. [6] и Kelley [7] представили результаты низкотемпературных измерений. Все последующие работы [8–12] были направлены

на уточнение уже известных данных и расширение температурного диапазона. Теплоемкость ацетона при давлениях выше атмосферного представлены в работах [13–15] и получены путем косвенных измерений плотности [13] и скорости звука [14, 15]. Malhotra и др. [13] приводят расчетные данные теплоемкости в диапазоне при давлении 0.1–400 МПа и температур в пределах 298–323 К. Погрешность этих данных при высоком давлении находится в пределах 2%. Результаты расчета теплоемкости ацетона по скорости звука [14] охватывают диапазон давлений до 60 МПа и температур 298–333 К. В [15] опубликованы результаты расчета для интервала температур 248–298 К и давлений до 100 МПа. Вышеназванные источники по измерениям теплоемкости ацетона были использованы для сравнения с настоящими результатами.

Сводка опубликованных данных об изобарной теплоемкости водных растворов ацетона сравнительно не велика. Авторы [16] сообщают о избыточной теплоемкости C_{pm}^E смеси H_2O + ацетон молярностью до 27 моль/кг при 298 К и атмосферном давлении. В работе [10] опубликованы результаты измерений C_{pm}^E для трех температур (10, 25 и 40 °С) и весовых концентраций от 2 до 30%. М. Slavik и др. [17] используют проточный калориметр типа Пикера для изучения влияния температуры и давления на изобарную теплоемкость смеси H_2O + ацетон. Исследования охватывают несколько температур

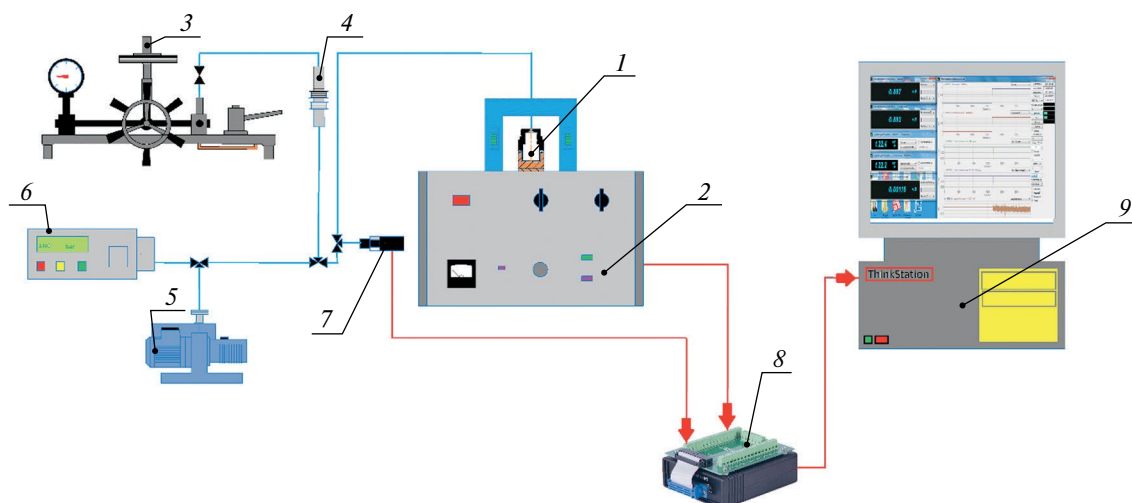


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по измерению изобарной теплоемкости: 1 – измерительная ячейка, 2 – измерительный комплекс ИТ-с-400, 3 – грузопоршневой манометр, 4 – разделительный сильфонный узел, 5 – вакуумный насос, 6 – жидкостной насос, 7 – тензометрический датчик давления, 8 – аналогово-цифровой преобразователь, 9 – персональный компьютер.

(298.15, 423.15, 473.15 и 523.15 K), и давлений 0.1–28 МПа и концентраций до 1 моль/кг·Н₂O. Погрешность измерений составляла 2%. Измеренные значения C_{pm} использовали для расчета избыточной молярной теплоемкости C_{pm}^E и оценки парциальной молярной теплоемкости при бесконечном разбавлении $C_{p,2}^0$. Плотность и избыточные молярные объемы (ацетон + вода) в зависимости от температуры и давления также были исследованы. Авторы [18] в 1999 году публикуют результаты измерений парциальных и избыточных молярных объемов разбавленных водных растворов ацетона. Измерения были выполнены с помощью проточного денситометра VTD при высоких температурах (302, 373, 423, 473 и 521 K) и давлениях до 28 МПа. Эти данные в дальнейшем были нами использованы для расчета данных по теплоемкости избыточной молярной теплоемкости C_{pm}^E (ацетон + вода).

Таким образом, основной целью настоящей работы является получение достоверных экспериментальных данных по изобарной теплоемкости ацетона и водных растворов ацетона трех составов (2.5, 3.5 и 5.5%) в широком интервале температур и давлений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Образец ацетона (номер CAS67-64-1, химическая формула C₃H₆O, молярная масса $M=58.08$ г/моль), использованный в настоящем исследовании, был предоставлен компанией АО “Акос1” (Россия) и был использован без дополнительной очистки. Заявленная чистота образца > 0,998 массовых долей (ГЖХ), показатель

преломления ($n_D^{20} = 1.3585$), плотность ($\rho_{20}^4 = 790$ кг/м³). Данные по плотности и показателю преломления были предоставлены поставщиком. Все образцы дегазировали при низких давлениях.

Аппаратура и процедуры. Аппаратура и экспериментальные процедуры были такими же, как описано в предыдущих работах [19–21]. Измерения изобарной теплоемкости проведены на измерителе теплоемкости ИТ-с-400, в основу работы которого положен сравнительный метод динамического С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой с применением автоматического сбора данных (рис. 1).

Поэтому ниже мы предоставим только краткую и важную информацию. Расчетное уравнение для метода сканирующего калориметра имеет вид [19]:

$$C_p(P, T) = C_p''(P_0, T) \frac{g''}{g} \frac{\tau - \tau_0}{\tau'' - \tau_0}, \quad (1)$$

где $C_p(P, T)$, $C_p''(P_0, T)$ – изобарные теплоемкости исследуемого образца при заданных давлении (P) и температуре (T) и стандартного (эталонного) образца при той же температуре (T) и эталонном давлении (P_0), соответственно, кДж/(кг K); g и g'' – масса исследуемого образца и контрольной жидкости, соответственно, кг; t и t'' – времена запаздывания измерительных термопар для исследуемого образца и эталонной жидкости, соответственно, с; t_0 – время задержки измерительной термопары для пустой ячейки, с.

Как можно заметить из уравнения (1), для расчета изобарной теплоемкости исследуемого образца

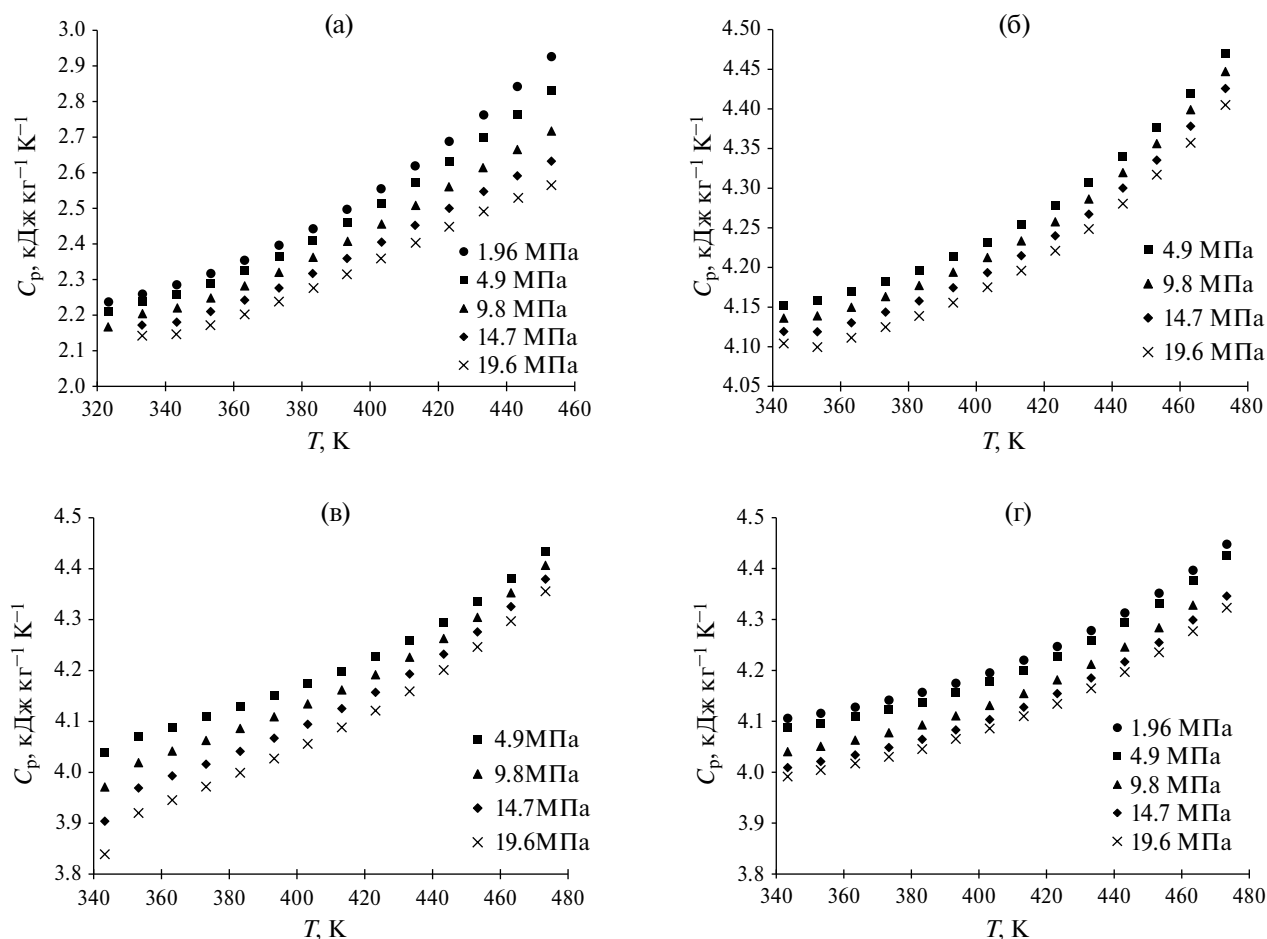


Рис. 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости в зависимости от P и T для: а — ацетона; б — 2.5 мас. % ($m = 0.741$ моль/кг H_2O) водного раствора ацетона; в — 3.5% ($m = 1.038$ моль/кг H_2O) водного раствора ацетона; г — 5.5% ($m = 1.63$ моль/кг H_2O) водного раствора ацетона.

требуются надежные данные теплоемкости эталонного образца как функции температуры при фиксированном давлении P_0 (обычно атмосферном). Уравнение (1) применимо для расчета теплоемкости при давлениях до 30 МПа и в диапазоне температур от 298 до 473 К. В настоящей работе использован относительный вариант методики измерений с ячейкой постоянного объема [19]. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Расширенная погрешность измерений теплоемкости, давления и температуры при уровне достоверности 95% с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 2.4 и 0.05%, и 15 мК соответственно. Погрешность теплоемкости включает также погрешность процедуры калибровки.

Тестовые измерения. Достоверность и точность данных измеренной теплоемкости исследуемого образца, адекватности работы установки подтверждены измерениями теплоемкости жидкостей с хорошо известными и надежными, доступными экспериментальными данными. Результаты тестовых измерений подробно изложены в одной из

наших недавних работ [21]. Согласно этим испытаниям соответствие тестовых измерений теплоемкости воды [22] находится в пределах средних абсолютных относительных отклонений $\text{AAD} = 0.25\%$ в диапазоне температур от 333 до 453 К и при выбранном давлении 24.5 МПа, а для н-гептана [23] и 1-бутанола [24] — в пределах $\text{AAD} = 0.43\%$ и $\text{AAD} = 0.88\%$ при давлениях 9.8 МПа и 18.38 МПа соответственно. Как видно, отклонения находятся в пределах экспериментальной погрешности метода. Хорошее соответствие между настоящими измерениями и эталонными данными теплоемкости жидкостей с использованием настоящего прибора (рис. 1) подтверждает надежность и точность данных измерения теплоемкости ацетона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные значения изобарной теплоемкости ацетона в диапазоне температур от 323.15 до 453.15 К при давлениях до 19.6 МПа и его бинарных

Таблица 1. Коэффициенты a_j полинома (2) для расчета теплоемкости ацетона и его водных растворов в исследуемом диапазоне температур и давлений

a_j	Ацетон	2.5% (0.74)	3.5% (1.038)	5.5% (1.63)
a_0 , кДж/(кг·К)	3.056	5.979	5.198	5.650
a_1 , кДж/(кг·К ²)	-8.150×10^{-3}	-1.080×10^{-2}	-7.232×10^{-3}	-9.599×10^{-3}
a_2 , кДж/(кг·К·МПа)	2.184×10^{-2}	-2.358×10^{-3}	-1.091×10^{-2}	-4.761×10^{-3}
a_3 , кДж/(кг·К ² ·МПа)	-9.595×10^{-5}	-3.920×10^{-6}	1.643×10^{-5}	-4.030×10^{-6}
a_4 , кДж/(кг·К ³)	1.999×10^{-4}	1.615×10^{-5}	1.191×10^{-5}	1.491×10^{-6}
a_5 , кДж/(кг·К·МПа ²)	1.740×10^{-5}	—	—	—
St. Dev, %	1.15	0.81	1.4	0.73
AAD, %	0.34	0.14	0.23	0.14

Примечание. Величина в скобках — моляльность, моль/кг H₂O.

водных растворов в диапазоне температур от 348.15 К до 473.15 К при давлениях до 19.6 МПа представлены на рис. 2.

Корреляция теплоемкости. Измеренные значения теплоемкости (рис. 2) ацетона и его водных растворов были аппроксимированы функцией полиномиального типа:

$$C_p(P, T) = a_0 + a_1T + a_2P + a_3PT + a_4T^2 + a_5P^2, \quad (2)$$

где $C_p(P, T)$ — изобарная теплоемкость при заданных P и T в кДж/(кг·К); a_i ($i = 0..5$) — подгоночные параметры.

Оптимальные значения полученных подгоночных параметров вместе со статистикой отклонений приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, корреляционное уравнение (2) представляет текущие данные по теплоемкости для ацетона в пределах их экспериментальной погрешности (AAD = 0.2%), включая значения C_p при высоком давлении. При атмосферном давлении отклонения между рассчитанными по корреляционному уравнению (2) и текущие измеренные данные $C_p(P, T)$ находятся в пределах AAD = 0.19% (среднеквадратичное отклонение St. Dev = 0.64% и максимальное отклонение Max. Dev = 0.34%). Рассчитанные по формуле (2) значения C_p вместе с отчетными данными показаны на рис. 3.

СРАВНЕНИЕ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ

Теплоемкость ацетона. Прямое сравнение настоящих данных по теплоемкости для ацетона с литературными данными невозможно из-за различий между настоящими и опубликованными экспериментальными температурами и давлениями. Мы использовали процедуру интерполяции — корреляционное уравнение (2). Разработанное уравнение

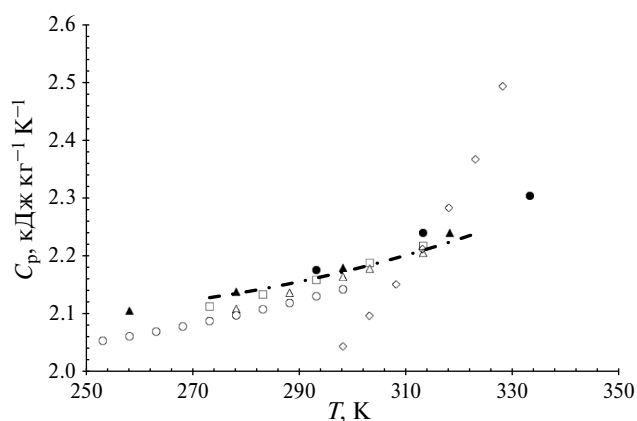


Рис. 3. Теплоемкость при атмосферном давлении ацетона: пунктир — расчет по уравнению (2); Δ — [8]; $\blacktriangle$ — [11]; $\bullet$ — [9]; $\circ$ — [15]; $\square$ — [2]; $\diamond$ — [14].

(2) было использовано для сравнения настоящих данных по теплоемкости для ацетона с опубликованными экспериментальными [9, 11], обобщенными [1, 2] и расчетными данными [13–15]. На рис. 4 и табл. 2 показаны процентные отклонения между уравнением корреляции (2), а также другими опубликованными данными по теплоемкости при атмосферном давлении.

Как можно заметить из табл. 2, большинство представленных данных отклоняются от текущих результатов в пределах AAD (от 0.39% до 1.92%), т.е. в пределах существующей экспериментальной погрешности (2.4%). Между расчетными и данными, приведенными в работах [8, 9, 11], наблюдается хорошее согласие в пределах около 1.2%. Большинство измеренных данных по теплоемкости (рис. 3) систематически выше при температурах до 300 К, чем настоящие измерения. Что касается прямых измерений теплоемкости ацетона при высоком давлении, то они отсутствуют. Сравнение

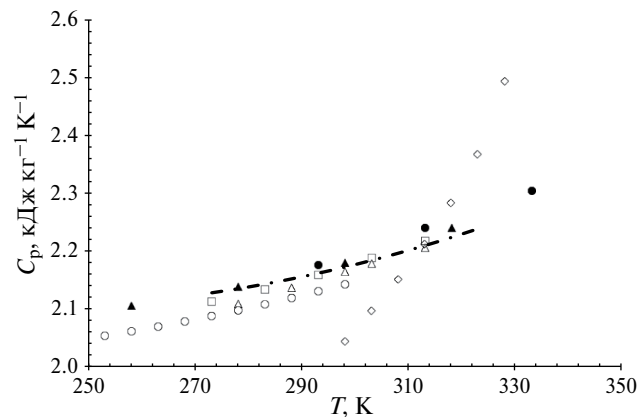


Рис. 4. Отклонения $\delta C_p = [(C_p^{\text{расч}} - C_p^{\text{эксп}})/C_p^{\text{расч}}] \cdot 100\%$ всех доступных данных изобарной теплоемкости ацетона от уравнения (2) в зависимости от температуры при атмосферном давлении: $\square$ – [2]; Δ – [8]; $\blacktriangle$ – [11]; $\bullet$ – [9]; $\circ$ – [15].

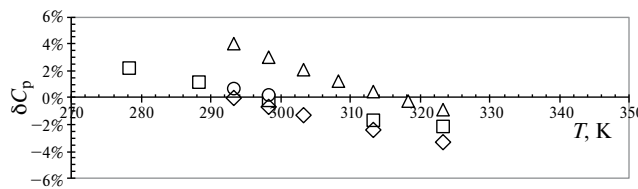


Рис. 5. Отклонения $\delta C_p, \%$ всех доступных данных изобарной теплоемкости ацетона от уравнения (2) в зависимости от температуры при давлении 20 МПа: $\square$ – [13]; Δ – [26]; $\diamond$ – [25]; $\circ$ – [15].

полученных данных при давлениях выше 0.098 МПа проведено с расчетными значениями из [13–15, 25, 26]. Сопоставление данных по корреляционному уравнению (2) проведено не только в совпадающем исследованном температурном интервале 323–333 К, но и за его пределами (270–323 К). Результаты сравнения подтверждают хорошие прогнозные возможности уравнения (2). Отклонения от данных [13, 15, 25, 26] не превышают в среднем $\pm 1.2\%$ (рис. 4). Значительные отклонения теплоемкости ацетона до 13.29% отмечены от данных [14], полученных расчетом теплоемкости по скорости звука. При этом значения теплоемкости ацетона по корреляционному уравнению (2) хорошо согласуются с другими расчетными данными по скорости звука [15] (отклонение не более 1.33%). Сводки основных статистических показателей представлены на рис. 5 и в табл. 3.

Теплоемкости водных растворов ацетона. Уравнение (2) было использовано для подробного сравнения настоящих данных по теплоемкости для водных растворов с опубликованными экспериментальными [10, 16, 17], пересчитанными из

Таблица 2. Сводка стандартных отклонений (St. Err.), средних абсолютных относительных отклонений (AAD) и максимальных относительных отклонений (MAAD) по отношению к уравнению (2) при атмосферном давлении

Источник	St.Err, %	ADD, %	MADD, %
[2]	1.74	1.4	3.53
[11]	0.45	0,39	0.77
[8]	0.50	0.64	1.19
[9]	1.25	1.19	1.48
[15]	1.98	1.92	2.75

Таблица 3. Сводка основных стандартных отклонений (St. Err.), средних абсолютных относительных отклонений (AAD) и максимальных относительных отклонений (MAAD) по отношению к уравнению (2) при высоких давлениях

Источник	St.Err, %	ADD, %	MADD, %
[13]	1.25	0.99	2.26
[14]	13.93	13.29	19.67
[15]	1.15	1.13	1.34
[25]	1.47	1.15	3.26
[26]	1.23	0.85	4.07
Настоящая работа	0.46	0.34	1.13

избыточной молярной теплоемкости C_{pm}^E в удельную массовую теплоемкость C_p по формуле:

$$C_p = \frac{C_{pm}^E + \frac{C_p^*}{m}}{M + m^{-1}},$$

где C_{pm}^E – избыточная молярная теплоемкость, кДж/(кмоль К); C_p – теплоемкость воды, кДж/(кг·К); m – моляльность раствора, кмоль/кг; M – молярная масса растворенного вещества, кг/кмоль.

На рис. 6 и в табл. 4 показаны процентные отклонения между уравнением корреляции (2), а также другими опубликованными данными по теплоемкости водного раствора. Как видно из рис. 6, данные C_{pm}^E при давлении $P=0.1$ МПа, температуре 298 К и концентрации $m=0.741$, представленные Kiyohara [16] систематически ниже текущих измерений C_p на 4.4%. С ростом концентрации ацетона отклонения уменьшаются до 0.33%. Значений C_{pm}^E Costas [10] при давлении $P=0.1$ МПа и температурах 298 и 313 К выше, чем полученные авторами

Таблица 4. Сводка стандартных отклонений (St. Err), средних абсолютных относительных отклонений (AAD) и максимальных относительных отклонений (MAAD) по отношению к уравнению (2) для теплоемкости водных растворов ацетона

Источник	2.5%			3.5%			5.5%		
	St.Err, %	ADD, %	MADD, %	St.Err, %	ADD, %	MADD, %	St.Err, %	ADD, %	MADD, %
[17]	0.43	0.40	0.43	0.75	0.63	1.02	2.01	1.98	2.31
[10]	2.59	2.58	2.74	0.05	0.04	0.07	4.22	4.22	4.34

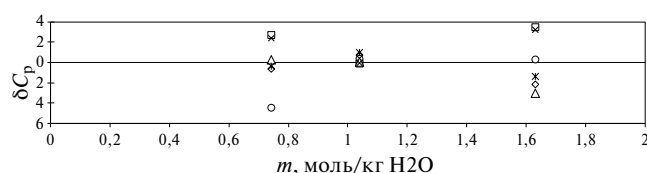


Рис. 6. Отклонения (δC_p , %) данных изобарной теплоемкости водных растворов ацетона от молярности (2) при различных температурах и давлениях: $\circ$ – [16] ($T=298.15$ K, $P=0.1$ МПа); $\square$ – [10] ($T=298.15$ K, $P=0.1$ МПа); $\times$ – [10] ($T=313.15$ K, $P=0.1$ МПа); Δ – [17] ($T=298.15$ K, $P=0.1$ МПа); $\diamond$ – [17] ($T=423.24$ K, $P=10.3$ МПа); $\times$ – [17] ($T=473.24$ K, $P=10.3$ МПа).

в среднем от 2.6 до 4.2%. Согласие с данными Slavik [17] при давлении 0.1 и 10.3 МПа в пределах исследованных концентраций не превышает $\pm 2\%$. Экстраполяция уравнения (2) за пределы диапазона измерения по концентрации показало отклонение от данных [19] в пределах погрешности измерений.

Отклонение экспериментальных от расчетных значений не превышает $\pm 3\%$.

ВЫВОДЫ

Настоящая работа значительно расширяет ранее сообщавшиеся $C_p=f(P, T, x)$ данные ацетона и его водных растворов при высоких давлениях (до 19.6 МПа) и температурам (до 473.15 K). Эта работа также является первым отчетом о прямых измерениях изобарной теплоемкости ацетона под давлением с использованием динамического С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой. Предложенное уравнение корреляции описывает экспериментальные данные по теплоемкости ацетона и его водных растворов с погрешностью менее 0.4% в широком диапазоне температур. Было обнаружено хорошее согласие в пределах AAD = 2% между настоящими и наиболее надежными опубликованными данными в перекрывающихся диапазонах температур и давлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00117, <https://rscf.ru/project/22-19-00117/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич В.Л., Сосновский Н.П. Избирательные растворители в переработке нефти. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1953. 320 с.
2. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, 2-е изд., доп. и перераб. М.: Наука, 1972. 721 с.
3. [https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi? Name= acetone&Units=SI&TC=on&cTP=on#Thermo-Condensed](https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=acetone&Units=SI&TC=on&cTP=on#Thermo-Condensed)
4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. Расчет; <https://trc.nist.gov/thermolit/main/home.html#home>
5. von Reis M.A. // Ann. Physik. 1881. V. 13. P. 447.
6. Parks G.S., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1925. V 47. P. 2089.
7. Kelley K.K. // Ibid. 1929. V. 51. P. 1145.
8. Low D.I.R., Moelwyn-Hughes E.A. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1962. V. 267. P. 384–394.
9. Rastorguev Yu.L., Ganiev Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft. Gaz. 1967. V. 10. P. 79.
10. Costas M., Patterson D. // J. Chem. Soc. 1985. V. 81. P. 2381–2398.
11. Peshekhodov P.B., Nikiforov M. Yu., Petrov A.N. et al. // Viniti. 1986. P. 1.
12. Peshekhodov P.B., Petrov A.N., Alper G.A. / Zh. Obshch. Khim. 1993. V. 63. P. 1223.
13. Malhotra R., Woolf L.A. // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. P. 867.
14. De Azevedo G., Esperança J., Szydlowski J. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2004. V. 36. P. 211.
15. Lago S., Giuliano Albo P.A. // J. Chem. Thermodynamics. 2009. V. 41. P. 506.
16. Kiyohara O., Perron G., Desnoyers J.E. // Canadian J. of Chem. 1975. V. 53. P. 3263.
17. Slavik M., Sedlbauer J., Ballerat-Busserolles K. et al. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 107.
18. Schulte M.D., Shocket E.L., Obšil M. et al // J. Chem. Thermodynamics. 1999. V. 31. P. 1195.

19. *Usmanov R.A., Gabitov R.R., Biktashev S.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem B. 2011. V. 5. P. 1216.
20. *Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R. et al.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 307. P. 112935.
21. *Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 152. P. 106270.
22. *Wagner W., Pruß A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 387.
23. *Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O.* NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference
- Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, version 10.0, Standard Reference Data Program, National Institute of Standards, and Technology. Gaithersburg. MD. 2018.
24. *Naziev Y.M., Shakhverdiev A.N., Bashirov M.M. et al.* // High Temp. 1994. V. 32. P. 936.
25. *Cibulka I., Hnědkovský L., Takagi T.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 2.
26. *Adams W.A., Laidler K.J.* // Canadian J. of Chem. 1967. V. 45. P. 123.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.70.023.2: 544.722.132

ГИДРОФОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

© 2024 г. Е. Н. Голубина^а, *, М. Н. Каменский^а

^аНовомосковский институт ФГБОУ ВО “Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева”,
Новомосковск, Россия

*e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

Исследована смачивающая способность материала межфазных образований на основе стеаратов, олеатов, миристов, ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов. Показано влияние природы металла и растворителя на краевой угол материала, адгезированные на различные подложки. Установлено, что материал межфазных образований обладает регулируемой смачиваемостью. Показано, что изменяя условия синтеза можно получать однородные покрытия с величиной краевого угла поверхности изделия, модифицированной материалом межфазных образований, достигающим 145°. Проведены эксперименты по сохранению гидрофобных свойств покрытия.

Ключевые слова: гидрофобность, краевой угол, межфазный синтез, межфазный слой

DOI: 10.31857/S0044453724I00115, **EDN:** EBBNGJ

В настоящее время существует огромное количество гидрофобных покрытий, которые могут обеспечить надежную защиту от воздействия осадков и вредных компонентов окружающей среды. Известны различные искусственные водоотталкивающие системы: супергидрофобные частицы (порошки кремнезема [1], металла [2], оксида металла [3], полистирола [4]), супергидрофобные пористые материалы [5–7], а также супергидрофобные поверхности покрытия, которые могут покрывать поверхности различных материалов (дерево [8], алюминиевые [9] и медные листы [10]) и различные другие материалы [11].

Перспективным методом получения материалов с заданным краевым углом является межфазный синтез. При контактировании водной фазы, содержащей катионы металла, с органической, содержащей кислоту; происходит перераспределение компонентов между фазами и формируется динамический межфазный слой (ДМС). В результате протекания химических реакций в ДМС, образуется соль, которая может локализоваться в одной из несмешивающихся фаз или на межфазной границе. Поскольку молекулы образующейся соли (или ионы извлекаемого металла) пересекают ДМС, то они могут накапливаться в нем, обуславливая образование самосборных структур. С одной стороны они могут возникать в результате ассоциации промежуточных или побочных продуктов, возникающих в процессе образования соединения. Эти

продукты обладают поверхностно-активными свойствами и являются часто координационно-ненасыщенными. В силу этого они не только концентрируются на межфазных границах, но образуют здесь (за счет сил когезии) конденсированные пленки. Другой причиной является адсорбция на границе раздела фаз гидролизированных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе. Этот процесс завершается образованием гелеподобных поверхностных структур [12].

Основными достоинствами межфазного синтеза являются: возможность получения материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами; обеспечение стабильности наноматериалов и получение наноматериалов с узким распределением частиц по размерам.

В последнее время увеличилось количество работ, в которых межфазный слой рассматривается в качестве “нанореактора” [13–20]. В частности в работе [13] описан метод получения наночастиц благородного металла палладия на границе раздела 1,2-дихлорэтан/вода. Методом динамического светорассеяния было показано, что синтезированные наночастицы имеют размер первичных частиц в диапазоне 50–100 нм, которые агрегируют по мере протекания реакции. Локализация наночастиц в межфазном слое показана в работе [14]. Авторы работы [15] описали одностадийный синтез

на межфазной поверхности двух несмешивающихся жидкостей тонких нанокомпозитных пленок политиофен/наночастицы золота. Пленки наносили на различные подложки (стекло, кремний, пластмассы) и установлена возможность их применения в различных системах и устройствах. В работе [16] проведены эксперименты по самосборке наночастиц CdSe и CdTe на границе раздела вода / толуол, авторам удалось синтезировать наночастицы CdTe заданного размера. Введение этанола позволило увеличить гидрофильность системы Au-NPs, стабилизированной солью лимонной кислоты на межфазной границе вода/гептан, и создавать плотно упакованный монослой [17]. Эти два сообщения открывают способ создания двухмерных или трехмерных упорядоченных структур, состоящих из гидрофобных и гидрофильных наночастиц, синтезируемых на межфазной поверхности вода / масло.

Ранее [18–20] нами была показана возможность получения гидрофобных материалов на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. В настоящей работе представлены новые данные по смачивающей способности материалов на основе некоторых органических кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, используемые в работе: хлориды *d*- и *f*- элементов, разбавители (гептан, тетрахлометан, толуол), кислоты (стеариновая, октадекановая, химическая формула $C_{17}H_{35}COOH$ или $C_{18}H_{36}O_2$; олеиновая (*цис*-9-октадеценовая), химическая формула $C_{17}H_{33}COOH$ или $C_{18}H_{34}O_2$; миристиновая (*цис*-9-октадеценовая), химическая формула $C_{13}H_{27}COOH$ или $C_{14}H_{28}O_2$) имели квалификацию “х.ч.”. Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), химическая формула $C_{16}H_{35}PO_4$, очищалась по обычной методике [21].

Метод синтеза материала межфазных образований осуществляли в ячейке цилиндрической формы с площадью межфазной поверхности 8 см². В стеклянную ячейку наливали 8 мл жидкости, имеющей более высокую плотность (водный раствор соли металла или раствор кислоты в тетрахлометане) и осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл жидкости с меньшей плотностью (раствор кислоты в гептане (толуоле) или водный раствор соли металла). Для извлечения материала межфазных образований тонкую стеклянную пластинку (24×16×2 мм³) узким торцом медленно с постоянной скоростью (~ 1 мм/с) погружали через слой легкой фазы и межфазную поверхность в тяжелую фазу на глубину 10 мм. Выдерживали пластинку определенное время в неподвижном состоянии, а затем медленно извлекали из системы. Аналогично материал межфазных образований переносили на алюминиевый сплав (дюраль марки Д18), медную

(марки М2)), железную пластинку. Извлеченный фрагмент материала межфазных образований промывали водой, органическим разбавителем и высушивали на воздухе [18].

Краевой угол определяли с помощью оптического анализатора контактного угла ОСА 25. Измерение краевого угла проводили через 20 с после нанесения капли бидистиллята при температуре ~20 °С и относительной влажности воздуха в лаборатории 35–40%. Коэффициент шероховатости определяли измерителем шероховатости TR110.

Для определения размера частиц (метод динамического рассеивания света, прибор Nanoflex II) и содержания воды в материале (титратор Фишера кулонометрического ПЭ-9210) предварительно сухие образцы диспергировали в гексане при ультразвуковом воздействии в течении 1 ч.

Для исследования элементного состава использовали спектроскопию EDX с детектором X-maxN20 (Oxford Instruments).

Размерно-морфологические характеристики образцов материала межфазных образований изучали методом сканирующий электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-IT300LV с увеличением 2500.

Статистическая обработка экспериментальных данных показала их повторяемость и воспроизводимость; ошибка не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате протекания химической реакции на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей между солью металла и кислотой в органическом растворителе происходит синтез наночастиц новой фазы, в результате самосборки которых формируется определенная структура. Особенность систем с подвижными границами (движение в поверхностном и приповерхностных слоях, вызванные энергетической неоднородностью, подвижность наночастиц, латеральные взаимодействия и т.п.) приводит к формированию пространственной сетки материала, в которую встроены наночастицы определенного размера.

Материал межфазных образований, адгезированный на стеклянную подложку, на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) неоднороден, имеются тонкие участки в виде прозрачной эластичной пленки, прослеживаются области с кристаллической и аморфной структурой, имеются разрывы, наблюдается полосатость, многослойность. В случае олеиновой, миристиновой и стеариновой кислот материал представляет собой тонкую прозрачную пленку (рис. 1). Различия в структуре полученного материала межфазных образований обусловлены различием в строении молекул органических кислот.

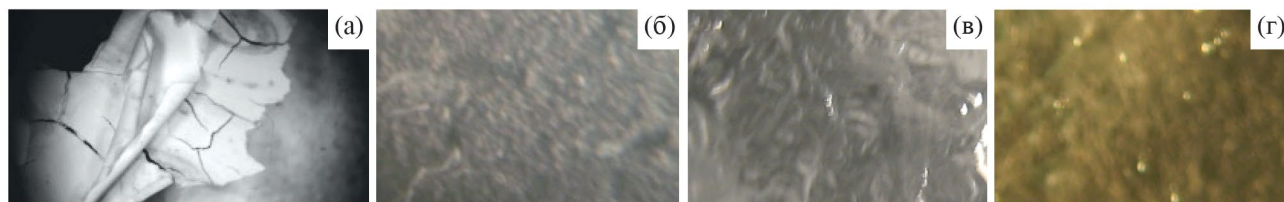


Рис. 1. Вид рельефов поверхностей материалов межфазных образований, перенесенных на стеклянные подложки, полученных в системе 0.1 М водный раствор YbCl_3 —0.1 М раствор кислоты в гептане; Д2ЭГФК (а), стеариновая (б), миристиновая (в), олеиновая (г). Увеличение — 42.7.

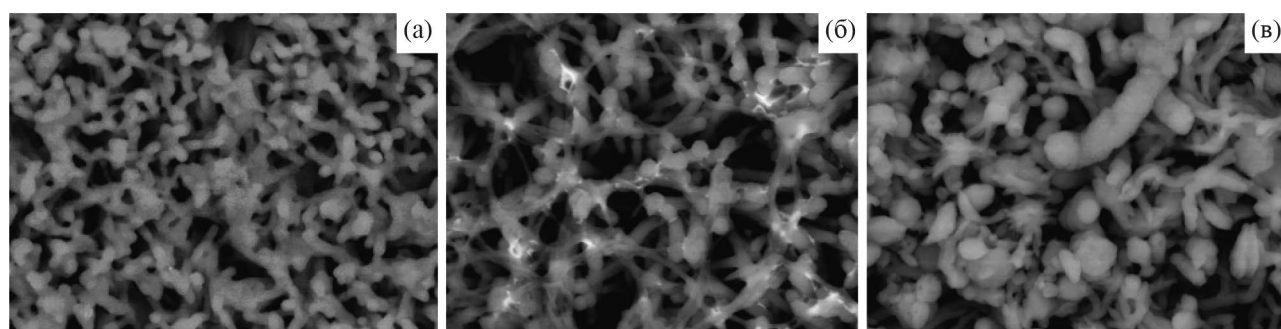


Рис. 2. СЭМ-изображения материала межфазных образований, полученных в системе 0.10 М раствор Ho(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (а), толуоле (б) и тетрахлаорметане (в).

Таблица 1. Влияние природы разбавителя на краевой угол. Система 0.10 М раствор Ho(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе

Исследуемый параметр	Гептан	Толуол	Тетрахлорметан
[C], %	57.9	52.3	49.7
[O], %	19.2	23.6	27.8
[P], %	6.7	8.4	13.8
[M], %	16.2	15.7	8.7
K	1.42	1.38	1.19
ω , %	8.9	12.4	15.8
γ , %	25.8	18.9	9.7
R , нм	46.7	107.2	119.1
PDI	0.15	0.77	0.89
θ , °	114.8 ± 2	81.1 ± 2	34.9 ± 2

Обозначения: [C] — содержание углерода, [O] — содержание кислорода, [P] — содержание фосфора, [M] — содержание металла, K — коэффициент шероховатости, ω — содержание воды, γ — доля кристалличности, R — среднее значение размера наночастиц, PDI — индекс полидисперсности, θ — краевой угол.

В табл. 1 и на рис. 2 представлено влияние природы растворителя на краевой угол. Показано, что величина краевого угла тем выше, чем выше коэффициент шероховатости, доля кристалличности, содержание углерода в составе материала и ниже содержание воды, меньше размер наночастиц и кристаллита. Поскольку показатель

полидисперсности для системы с гептаном менее 0.5, то полученные наночастицы являются не агрегированными, а для систем с толуолом и тетрахлаорметаном выше 0.5, что указывает на слипание наночастиц.

Стабильность системы обеспечивается наличием в системе поверхностно-активных веществ

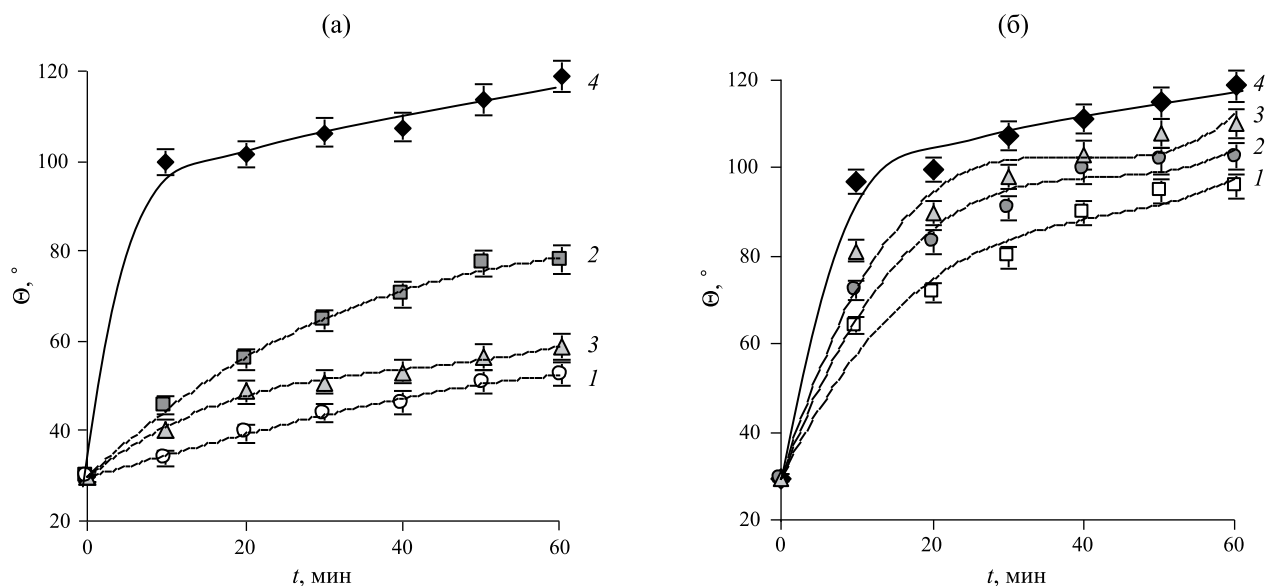


Рис. 3. Влияние природы металла на величину краевого угла материала, адгезированного на стеклянную подложку. Система: 0.1 М водный раствор Co(II) (1), Ni(II) (2), Pr(III) (3), Yb(III) (4) (pH 5.3) / 0.1 М раствор Д2ЭГФК (а) или стеариновой кислоты (б) в гептане.

(Д2ЭГФК, олеиновой, стеариновой или миристиновой кислот), способных адсорбироваться на наночастицах. Поскольку вязкость изменяется в ряду $\mu_{\text{гептана}} = 0.387 \text{ мПа} \times \text{с} < \mu_{\text{толуола}} = 0.56 \text{ мПа} \times \text{с} < \mu_{\text{тетрахлорметана}} = 0.908 \text{ мПа} \times \text{с}$ при 25°C , то скорость протекания процесса коагуляции в гептане существенно ниже, что приводит к образованию более мелких наночастиц. Ввиду формирования в системах с толуолом и тетрахлометаном более крупных частиц формирующийся защитный слой на поверхности наночастиц является рыхлым, часть частиц остается свободной и увеличивается вероятность слипания одной наночастицы ее различными участками с другими.

В случае материала на основе ди-(2-этилгексил) фосфата *d*-элемента, адгезированного на стеклянной подложке, во всем исследованном диапазоне времен модифицированная поверхность обладает гидрофильными свойствами, а для материала на основе *f*-элементов покрытие с течением времени приобретает гидрофобность (рис. 3а). В случае материала межфазных образований на основе стеариновой кислоты, адгезированных на стеклянную подложку, материал межфазных образований на основе *d*-элементов проявляет гидрофобные свойства (рис. 3б). Увеличение краевого угла обусловлено уменьшением содержания воды в составе материала и увеличением коэффициента шероховатости.

Более длинный углеводородный радикал материала межфазных образований на основе солей стеариновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) по сравнению с солями миристиновой кислоты ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$)

приводит к более высоким значениям краевого угла (рис. 4). Материал межфазных образований на основе олеиновой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) в исследуемом диапазоне времен проявляет гидрофильные свойства. Различие обусловлено следующим, углеводородная цепь насыщенных жирных кислот является прямой цепью, в то время как углеводородная цепь ненасыщенных жирных кислот изогнута. Величины краевых углов для материала на основе Д2ЭГФК ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$) и стеариновой кислот практически одинаковы. Следует отметить, что молекулы Д2ЭГФК в органических растворителях образуют между собой димеры за счет водородных связей между атомами кислорода и водорода фосфатных группировок. Полученные данные показывают, что представляется целесообразным получать покрытия на основе жирных кислот, имеющих меньшую стоимость.

На рис. 5 показана возможность модифицирования материалом межфазных образований на основе стеарата иттербия различных поверхностей. В случае материала межфазных образований на основе Д2ЭГФК только через 35–40 минут гидрофобные свойства материала адгезированного на различные поверхности к заданному времени являются постоянными [19], а материал межфазных образований на основе стеариновой кислоты во всем исследуемом диапазоне времен обладает одинаковыми значениями краевого угла. Полученные различия обусловлены следующим. В начальные моменты времени процесс формирования материала межфазных образований на основе Д2ЭГФК протекает фрагментарно с наличием кислых солей

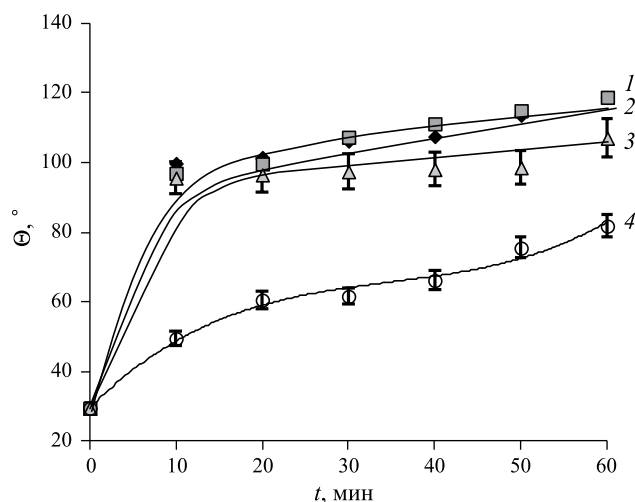


Рис. 4. Влияние природы кислоты на величину краевого угла материала, адгезированного на стеклянную подложку. Система: 0.1 М водный Yb(III) (pH 5.3) / 0.1 М раствор Д2ЭГФК (1), стеариновой кислоты (2), миристиновой (3) и олеиновой (4) кислот в гептане.

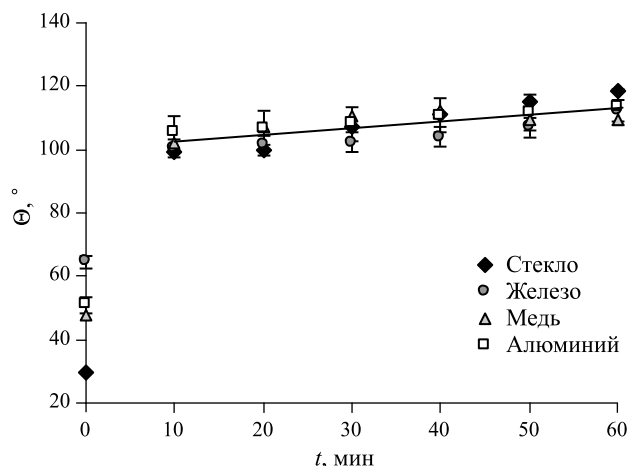


Рис. 5. Зависимость краевого угла поверхности материала, перенесенного на подложку, от времени его получения. Система: 0.1 М водный раствор YbCl₃–0.10 М раствор стеариновой кислоты в гептане.

в составе материала. С течением времени доля кислых солей уменьшается и увеличивается доля основной соли, в результате этого достигается постоянство. Кроме того, адгезия кислых солей может протекать по-разному. В случае стеариновой кислоты вероятность образования кислых солей исключается.

Материал межфазных образований на основе органических кислот пригоден для придания гидрофобности поверхности изделий из любого материала.

Увеличение начальной концентрации металла в системе приводит к повышению гидрофобности материала на основе Д2ЭГФК, что обусловлено более высоким накоплением ди-(2-этилгексил)фосфата металла в межфазном слое. В случае уменьшения начальной концентрации металла в 10 раз величина краевого угла материала на основе стеарата металла не изменяется.

Проведены испытания на сохранение гидрофобных свойств модифицированных поверхностей. Показано, что железо, покрытое тонкой пленкой на основе стеарата металла, не подвергается коррозии; алюминиевый и медный провода, а также стеклянная пластинка, адгезированные материалом межфазных образований, характеризуются постоянством гидрофобности в морозное время.

Таким образом, межфазным синтезом на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей можно получать гидрофобные покрытия с заданной смачивающей способностью. Величина краевого угла связана с накоплением в межфазном слое

ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида или соли жирной кислоты, шероховатостью и рельефом поверхности. Материал межфазных образований на основе стеаратов и ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов может быть использован для модификации поверхности различных изделий, улучшая их потребительский качества. Изменением природы соли металла, органической кислоты, растворителя, времени и начального состава системы можно получать покрытия с заданной величиной краевого угла, что является элементом совершенствования технологии “умных” покрытий.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/104 от 27.09.2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ming W., Wu D., van Benthem R., de With G.* // Nano Lett. 2005. V.5. № 11. P. 2298. <https://doi.org/10.1021/nl0517363>.
2. *Larmour I.A., Saunders G.C., Bell S.E.J.* // Angew. Chem. 2008. V.47. № 27. P. 5121. <https://doi.org/10.1002/anie.200705833>.
3. *Zhu R., Liu M., Hou Y., et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V.12. № 14. P. 17004. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22268>.
4. *Wang R.-K., Liu H.-R., Wang F.-W.* // Langmuir. 2013. V.29. № 39. P. 11440. <https://doi.org/10.1021/la401701z>.
5. *Liao Y., Zheng G., Huang J.J., et al.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 601. № 2. P. 117962. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117962>.

6. *Geng Y., Li S., Hou D., et al.* // Mater. Lett. 2020. V. 265. № 10. P. 127423.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127423>.
7. *Zhong S., Yi L., Zhang J., et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 265. P. 127104.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127104>.
8. *Ou J., Zhao G., Wang F., et al.* // ACS Omega. 2021. V. 6. № 11. P. 7266.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04099>.
9. *Du X.Q., Liu Y.W., Chen Y.* // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. № 8. P. 580.
<https://doi.org/10.1007/s00339-21-04730-3>.
10. *Chen Y., Liu Y.W., Xie Y., et al.* // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 423. № 10. P. 127622.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127622>.
11. *Zhe Li, Xinsheng Wang, Haoyu Bai, Moyuan Cao* // Polymers. 2023. V. 15. № 3. P. 543.
<https://doi.org/10.3390/polym15030543>.
12. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Журн. Физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721040075>.
[*Golubina E.N., Kizim N.F.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 4. P. 659.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421040075>]
13. *Lee W.P., Chen H., Dryfe R., Ding Y.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. V. 343. № 1–3. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.040>.
14. *Duan H., Wang D., Kurth D.G., Mohwald H.* // Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. P. 5639.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460920>
15. *Inagaki C.S., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G.* // J. of Colloid and Interface Science. 2018. V. 516. P. 498.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.076>.
16. *Lin Y., Skaff H., Emrick T., Russel T.P.* // Science. 2003. V. 299. P. 226.
<https://doi.org/10.1126/science.1078616>.
17. *Reincke F., Hickey S.G., Kegel W.K., D.* // Angewandte Chemie. 2004. V. 116. P. 458.
<https://doi.org/10.1002/anie.200352339>
18. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457. [*Kizim N.F., Golubina E.N.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 3. P. 565.
<https://doi.org/10.1134/S003602441803010X>].
19. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Там же. 2023. Т. 97. № 1. С. 75.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723010107>.
[*Golubina E.N., Kizim N.F.* // Ibid. 2023. V. 97. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1134/S0036024423010107>.
20. *Kizim N.F., Golubina E.N.* // Surface Review and Letters. 2023. V. 30. № 2. P. 2350004.
<https://doi.org/10.1142/S0218625X2350004X>.
21. *McDowell W.J., Perdue P.T., Case G.N.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. 38. 2127.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК: 554, 535.37

КИНЕТИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМОЕ ОКОЛОЭКВАТОРИАЛЬНОЕ
АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИАНИОНОВ C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$

© 2024 г. Э. В. Кольман-Иванов^а, В. А. Броцман^а, Н. М. Белов^а, Л. Н. Сидоров^а,
Н. С. Луконина^а, *, А. А. Горюнков^а

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

*e-mail: nsovchinnikova@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 09.12.2023 г.

Описано применение стратегии электрофильного алкилирования дианионов производных фуллеренов, генерируемых депротонированием соответствующих дигидридов, на примере региоселективного синтеза трифункционального производного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ с околоэкваториальным расположением всех аддендов. Строение впервые синтезированного соединения было установлено с использованием комплекса спектральных методов, включая масс-спектрометрию, одномерную и двумерную корреляционную спектроскопию ЯМР. Причины высокой региоселективности образования единственного изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ объяснены данными квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности для изомеров анионных интермедиатов и продукта. Методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции показано принципиальное влияние околоэкваториального расположения аддендов в соединении $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ на его оптические и флуоресцентные свойства.

Ключевые слова: трифторметилфуллерены, фуллерены, карбанионы, алкилирование, региоселективность, флуоресценция

DOI: 10.31857/S0044453724100121, EDN: EAYBBJ

ВВЕДЕНИЕ

Производные фуллеренов и материалы на их основе нашли свое применение в качестве электронотранспортной и фотоактивной компоненты в органической оптоэлектронике [1,2], фотокатализе [3], а также в медицине [4]. Было установлено, что функциональные свойства производных фуллеренов определяются не только природой и числом аддендов, но и также взаимным их расположением на фуллереновом остове. Например, разное расположение аддендов на каркасе приводит к значимой вариации электронных и оптических свойств изомерных полиаддуктов фуллеренов [5–9], а также свойств фотовольтаических материалов на их основе [8,9]. В связи с этим для создания эффективных функциональных материалов на основе производных фуллеренов важен контроль не только композиционной, но и изомерной чистоты. К сожалению, региоселективный синтез производных фуллеренов обычно затруднен образованием композиционно и изомерно сложных смесей продуктов полиприсоединения, разделение которых требует трудоемкой процедуры хроматографической очистки. Среди известных подходов, позволяющих преодолеть эти

сложности, можно выделить стратегии темплатной функционализации [10], а также использования анионных [11–13] и катионных [14] фуллереновых интермедиатов, региоселективность присоединения к которым предопределяется локализацией заряда на определенных атомах фуллеренового остова. Ранее нами на примере трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_n$ ($n=8, 10$) [15], S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ [16] и дифторметилфуллеренов $C_{60}(CF_2)_n$ ($n=1, 2$) [17] была продемонстрирована возможность региоселективного протонирования *in situ* генерируемых анионов этих соединений. Использование гидрида $C_{60}(CF_2)H_2$ [18] в качестве предшественника анионного интермедиата $C_{60}(CF_2)^{2-}$ позволило разработать стратегию синтеза семейства диалкилпроизводных $C_{60}(CF_2)R_2$ и исследовать их фотовольтаическую активность в зависимости от природы алкильного адденда [19].

В настоящей работе мы описываем расширение стратегии электрофильного алкилирования дианионов производных фуллеренов, генерируемых депротонированием соответствующих дигидридов, на примере региоселективного синтеза трифункционального производного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ с околоэкваториальным расположением всех аддендов.

Строение впервые синтезированного соединения было установлено с использованием комплекса спектральных методов, включая масс-спектрометрию, одномерную и двумерную корреляционную спектроскопию ЯМР. Причины высокой региоселективности образования единственного изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ объяснены данными квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности для изомерных анионных интермедиатов и продукта. Методами электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции показано принципиальное влияние околоэкваториального расположения аддендов в соединении $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ на его оптические и флуоресцентные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворители. Коммерчески доступные реактивы были использованы без дополнительной очистки: фуллерен C_{70} (Фуллерен-Центр, 99.6%), трифторметилиодид (CF_3I , P&M Invest, 99.98%), цинк (Sigma-Aldrich, 98% пудра), сернокислая медь ($CuSO_4$, Химмед, 98%), кислота соляная (Химмед, 37%, “х.ч.”), *трет*-бутилат калия (Sigma-Aldrich, 97%), метил иодид (CH_3I , Acros Organics, 98%), кумарин 153 (Sigma-Aldrich, 99%). В качестве растворителей и элюентов были использованы *о*-дихлорбензол (*о*-ДХБ, Acros Organics, 99%), толуол (Химмед, “х.ч.”), диметилформамид (ДМФА, Химмед, “х.ч.”), предварительно осушенные и очищенные перегонкой.

Хромато-масс-спектрометрический анализ образцов проводили с использованием аналитического высокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent 1100, совмещенного с трехкварцпольным масс-спектрометром Agilent 6410. Высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent 1100 оснащен четырехканальным градиентным насосом (максимальная скорость потока 5 мл мин⁻¹), термостатируемым колоночным отделением (23°C), диодноматричным детектором поглощения УФ- и видимого диапазона (190–950 нм) с оптическим разрешением 2 нм, инжектором с объемом петли для ввода образца 20 мкл и аналитической ВЭЖХ колонкой Cosmosil Buckyprep 4.6 мм в.д. × 25 см (Nacalai Tesque Inc.), содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами. В качестве элюента использовали толуол (скорость потока 1 мл мин⁻¹). Хроматограммы регистрировали на длине волны 290 нм. Масс-спектрометрический детектор Agilent 6410 оснащен источником химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД), регистрацию спектров проводили в режиме отрицательных ионов.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Хроматографическое выделение индивидуальных

соединений проводили с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Waters Breeze 1515, оборудованного изократическим ВЭЖХ насосом (максимальная скорость потока 10 мл мин⁻¹), термостатируемым колоночным отделением, двухволновым детектором поглощения УФ- и видимого диапазона (190–700 нм), инжектором с объемом петли для ввода образца до 5 мл и препаративной ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 20 мм в.д. × 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), содержащей в качестве стационарной фазы силикагель, модифицированный пиренилпропиловыми группами. В качестве элюента использовали толуол, хроматограммы регистрировали на длине волны 290 нм.

Масс-спектры матрично-активированной десорбции-ионизации (МАЛДИ) были зарегистрированы с помощью времяпролетного рефлекторного масс-спектрометра Bruker AutoFlex II, имеющего азотный газоразрядный лазер (длина волны 337 нм, длительность импульса 2.5 нс). Регистрацию осуществляли в режиме отрицательных ионов с использованием 2-*транс*-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малононитрила в качестве матрицы; молярное отношение матрица/аналит в нанесенных пробах составляло не менее 1000/1.

Спектроскопия ЯМР. Одномерные (1H , ^{13}C и ^{19}F) и двумерные корреляционные (1H – ^{13}C НМВС) спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 600. В качестве растворителя использовали $CDCl_3$. В качестве внутренних стандартов использовали $CHCl_3$ (δ_H 7.27 м.д.) и C_6F_6 (δ_F –162.9 м.д.).

Спектры поглощения и флуоресцентная спектроскопия. Для регистрации спектров поглощения и флуоресценции использовали высокоэффективный оптоволоконный спектрофотометр Avantes ULS2048x64TEC SensLine с ультранизким рассеянием света. Спектрофотометр оборудован источником излучения AvaLight-DHc, 200–2500 нм, стабильность $\pm 1\%$ (дейтериевая и галогеновая лампы), что позволяет производить измерения в спектральном диапазоне 200–1100 нм. В качестве детектора в спектрофотометре используется CCD линейная матрица с 2048 элементами. В качестве источника возбуждения использовали лазерный модуль Laser Masters Pro с блоком питания LAB (максимум эмиссии на длине волны 405 нм, регулируемая выходная мощность: 50–200 мВт). Измерение спектров эмиссии проводили под углом 90° относительно источника возбуждения. Длина оптического пути при регистрации поглощения составляла 10 мм, а при регистрации спектров флуоресценции – 4 мм. Для определения квантового выхода флуоресценции использовали относительный метод, методика определения подробно описана в работе [20]. В качестве стандартов использовали растворы кумарина 153 в этаноле (Φ_F 0.546

[21]) и индивидуального изомера $C_2-C_{70}(CF_3)_8$ в циклогексане (Φ_F 0.27 [6]).

Квантово-химические расчеты. В работе были рассмотрены все теоретически возможные изомеры анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ (33 структуры, не учитывая энантиомерные пары), полученные экзодральным присоединением метильной группы по всем неэквивалентным трехкоординированным атомам углерода каркаса $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с сохранением позиций групп CF_3 . Оптимизацию молекулярной геометрии и расчет энергии образования проводили методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [22] и встроеного трехэкспонентного базиса TZ2p в программном пакете PRIRODA v.6 [23]. Аналогичным образом были оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии образования возможных изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$, в которых метильная группа присоединена по атому углерода околоэкваториальной [5,6]-связи. Для отнесения резонансов спектра ЯМР¹⁹F экспериментального изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ были рассчитаны химические сдвиги на уровне ТФП PBE/TZ2p методом с использованием техники лондоновских орбиталей (GIAO).

МЕТОДИКИ СИНТЕЗА

Синтез трифторметилфуллерена $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Исходный трифторметилфуллерен был получен по стандартной двустадийной методике [24], включающей (1) реакцию фуллерена C_{70} (50 мг) с трифторметилюридом (~1 мл) в трехсекционной ампуле при $420 \pm 10^\circ C$ в течение 4 сут с образованием смеси высших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_{12-20}$, и (2) реакцию переалкилирования полученной смеси (75 мг) с фуллереном C_{70} (30 мг) при $440 \pm 10^\circ C$ в течение 2 сут с образованием смеси низших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_{2-10}$. Полученная смесь была обогащена изомером $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Выделение индивидуального изомера $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ было осуществлено с использованием препаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyrep 20 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 9 мл мин⁻¹).

Синтез дигидрида $C_{70}(CF_3)_8H_2$ проводили по методике, описанной в работе [15]. Она основана на протонировании водой анионов $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$, генерируемых *in situ* в бескислородной атмосфере восстановлением $C_{70}(CF_3)_8$ с помощью Zn/Cu пары. Цинк-медная пара была приготовлена непосредственно перед проведением реакции.

Приготовление Zn/Cu-пары. Для активации поверхности навеску цинковой пудры (около 1 г Zn) быстро промыли при перемешивании 3% водным раствором соляной кислоты (25 мл, 2 раза), затем декантировали осадок, промывали дистиллированной водой (5 раз), затем 2% водным раствором $CuSO_4$ (2 раза) и снова дистиллированной водой

(5 раз). При добавлении медного купороса раствор теряет голубую окраску, а нерастворимая взвесь чернеет.

Трифторметилфуллерен $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ (30 мг) растворили в толуоле (30 мл) и дегазировали, пропуская ток аргона. К полученному раствору в токе аргона добавили свежеприготовленную Zn/Cu-пару, диспергированную в 1–2 мл воды. Реакцию проводили при перемешивании при слабом нагревании (до $50^\circ C$) в течение 3.5 ч до образования желто-зеленого раствора. Протекание реакции контролировали с помощью ВЭЖХ–МС (Cosmosil Buckyrep 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹, ХИАД (отрицательные ионы)). Искомое соединение затем было выделено с использованием препаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyrep 20 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 9 мл мин⁻¹). Идентификацию $C_{70}(CF_3)_8H_2$ проводили методом ВЭЖХ–МС, что позволило подтвердить молекулярный состав на основании МС ХИАД и по совпадению времени удерживания с ранее опубликованными данными. Дополнительным подтверждением строения выделенного соединения также стало совпадение спектров поглощения в УФ- и видимом диапазонах [15].

Синтез $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$. Полученный на предыдущей стадии $C_{70}(CF_3)_8H_2$ (25 мг) растворили в 10 мл смеси *о*-ДХБ и диметилформамида (*о*-ДХБ: ДМФА = 8:2 об./об.), дегазировали в течение 15 мин, продувая аргон, а затем в токе аргона добавили навеску *трет*-бутилата калия (2.5 экв.). Окраска раствора мгновенно изменилась с желто-зеленой на темно-зеленую, что свидетельствует об образовании дианиона, $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$. Далее в раствор под инертной атмосферой добавили 100-кратный мольный избыток метилиодида и перемешивали 30 мин при комнатной температуре. При этом цвет раствора изменился с темно-зеленого на зелено-коричневый. Для завершения реакции в реакционную смесь добавили избыток трифторуксусной кислоты (~50 мкл), что привело к образованию желтого раствора, которое было пропущено через силикагель (элюент: толуол) для удаления неорганических компонентов. Индивидуальное соединение $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ было выделено методом препаративной ВЭЖХ (Cosmosil Buckyrep 20 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 9 мл мин⁻¹). Полученное соединение было охарактеризовано методами МС ХИАД и МАЛДИ, спектроскопии поглощения в УФ- и видимом диапазонах, одномерной (¹H, ¹³C, ¹⁹F) и двумерной (¹H–¹³C НМВС) спектроскопии ЯМР и флуоресцентной спектроскопии. Согласно данным ВЭЖХ выход продукта $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ составил 52%.

$C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$: t_R 4.7 мин (Cosmosil Buckyrep 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹); масс-спектр ХИАД (отрицательные ионы, m/z (%)): 1408 (100) {M⁻, $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ }, 1407 (88)

{[M–H][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)[–]}, 1392 (2) {[M–(CH₃)H][–], C₇₀(CF₃)₈}[–]; масс-спектр МАЛДИ (отрицательные ионы, *m/z* (%)): 1408.0 (100) {M[–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)H[–]}, 1407.0 (18) {[M–H][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)[–]}, 1424.0 (16) {[M+O][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)HO[–]}, 1440.0 (16) {[M+2O][–], C₇₀(CF₃)₈(CH₃)HO₂[–]}; спектр поглощения (толуол, λ_{max}, нм): 304, 374, 392, 414, 432, 458; спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ_H, м. д.): 5.10 (уш. с. 2 Гц, 1H, CH), 2.64 (уш. с. 2.5 Гц, 3H, CH₃); спектр ЯМР ¹⁹F (376.3 МГц, CDCl₃, δ_F, м. д.): –61.17 (м, 3F, CF₃), –61.46 (м, 3F, CF₃), –61.74 (м, 6F, CF₃), –61.98 (м, 6F, CF₃), –64.21 (к, 3F, J_{FF} = 15.6 Гц, CF₃), –66.29 (к, 3F, J_{FF} = 15.6 Гц, CF₃); спектр ЯМР ¹³C (150.3 МГц, CDCl₃, δ_C, м. д.): 153.80, 157.70, 153.24, 152.97, 152.66, 152.38, 152.30, 152.07, 151.89, 151.51, 151.35, 151.33, 151.24, 151.13, 150.66, 150.60, 150.55, 150.51, 150.45, 149.32, 149.28, 149.15, 149.12, 149.07, 148.98, 148.86, 148.84, 148.76, 148.69, 148.60, 148.44, 148.34, 148.21, 148.15, 148.04, 147.87, 147.69, 147.56, 146.64, 146.48, 145.85, 145.83, 145.51, 145.16, 145.01, 143.11, 142.63, 139.94, 138.75, 137.88, 134.31, 132.35, 131.74, 130.24, 129.95, 129.92, 129.49, 128.47, 128.33, 128.16 (*sp*²–C каркаса фуллера), 124.80, 124.42, 124.32, 124.06, 122.93, 122.54, 122.46, 122.17 (*sp*³–C трифторметильных групп), 55.30 (C–H), 54.26 (C–CH₃), 34.82 (CH₃).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифторметиленфуллерены и трифторметилфуллерены (за небольшими исключениями) являются электроноакцепторными соединениями, которые подвержены обратимому одноэлектронному восстановлению в апротонных средах вплоть до образования трианионов (а в ряде случаев до тетраанионов) [7,17]. Образующиеся карбанионы в отсутствии окислителей и электрофилов устойчивы при комнатной температуре и поэтому могут быть получены потенциостатическим электролизом на заданном потенциале или обработкой химическим восстановительным агентом с более отрицательным потенциалом окисления. Например, обработка Zn/Cu-парой производных фуллеренов приводит к их восстановлению до дианионного состояния, поскольку потенциал восстановления Zn^{2+/0} пары имеет более отрицательное значение по сравнению с величиной второго потенциала восстановления фуллереновых производных [15]. В присутствии протон-содержащих растворителей (например, воды) образующиеся карбанионы протонируются с образованием соответствующих гидридов. На этой реакции основаны препаративные методы гидрирования фуллеренов, полученные и охарактеризованы C₆₀H_{*n*}, *n*=2–6 и C₇₀H_{*m*}, *m*=2–10 [25]. В реакции восстановительного гидрирования легко вступают более электроноакцепторные фторсодержащие производные фуллеренов. Расположение аддендов оказывает определяющее

влияние на региоселективность гидрирования, обеспечивая одновременно и термодинамический, и кинетический контроль изомерного состава продуктов реакции, как это было показано для дифторметиленфуллеренов C₆₀(CF₂) и *цис*-2-C₆₀(CF₂)₂, а также трифторметилфуллеренов C_s-C₇₀(CF₃)₈ и C₇₀(CF₃)₁₀ [15,18,26]. В частности были разработаны методы региоселективного синтеза дигидридов 1,9-C₆₀(CF₂)H₂ и C₇₀(CF₃)₈H₂.

Дигидриды фуллеренов C₆₀H₂, C₇₀H₂, а также дифторметиленфуллереа 1,9-C₆₀(CF₂)H₂ проявляют свойства C–H кислот и депротонируются при обработке подходящим основанием (например, NaNH, *трем*-бутилатом калия) с образованием соответствующих дианионов C₆₀^{2–}, C₇₀^{2–} и C₆₀(CF₂)^{2–}. Обработка полученных дианионов электрофилами (например, активированными алкилгалогенидами) открывает доступ к разнообразным функциональным производным фуллеренов C₆₀RR' [27], C₇₀RR' [28,29], 1,9-C₆₀(CF₂)RR' [19]. Важно отметить, что первая стадия алкилирования алкилгалогенидами RX структурно-родственных дианионов C₆₀^{2–} и C₆₀(CF₂)^{2–} протекает по разным механизмам. Высокая делокализация отрицательного заряда в C₆₀^{2–} приводит к тому, что реакция протекает по механизму одноэлектронного переноса (SET механизм) с образованием C₆₀^{•–} и неустойчивого RX^{•–}, который диссоциирует с образованием R[•] и X[–], процесс заканчивается рекомбинацией C₆₀^{•–} и R[•] с образованием анионного интермедиата C₆₀R[–], который далее вступает в реакцию с пространственно незатрудненным RX по S_N2 механизму с образованием *пара*-аддукта C₆₀R₂ [30]. Напротив, высокая локализация зарядовой плотности в C₆₀(CF₂)^{2–} на мостиконесущих атомах углерода, приводит к тому, что реакция с RX чувствительна к размеру алкилгалогенида и протекает на обеих стадиях по S_N2 механизму с присоединением алкильных групп по мостиконесущим атомам с образованием 1,9-C₆₀(CF₂)R₂ [31].

В продолжении исследования закономерностей региоселективности функционализации полипроизводных фуллеренов мы предположили, что описанная выше стратегия алкилирования может быть использована для региоселективной функционализации обширного класса трифторметилпроизводных фуллеренов [32]. В качестве объекта исследования был выбран C_s-симметричный трифторметилфуллерен C₇₀(CF₃)₈ с околоэкваториальным расположением групп CF₃. В работе [15] было показано, что в дианионе C_s-C₇₀(CF₃)₈^{2–} избыточный отрицательный заряд локализован на атомах углерода, образующих околоэкваториальную [5,6]-связь, что предопределяет ее региоселективное протонирование с образованием дигидрида C_s-C₇₀(CF₃)₈H₂. Дигидрид C_s-C₇₀(CF₃)₈H₂ является наиболее удобным прекурсором для получения дианионов C_s-C₇₀(CF₃)₈^{2–} для исследований

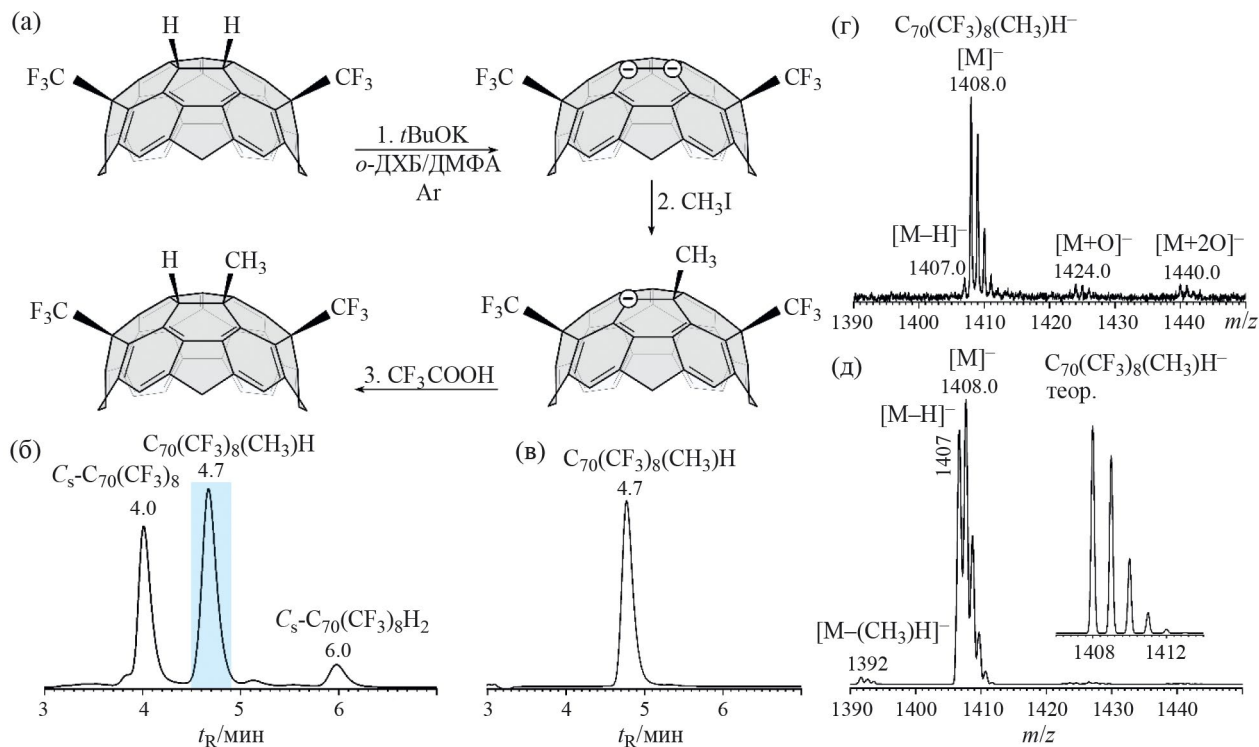


Рис. 1. Схема получения $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ (показан фрагмент молекулы $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ с околоэкваториальной [5,6]-связью) (а), хроматограмма (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл/мин, 290 нм) реакционной смеси (б) и выделенной фракции (в), масс-спектры отрицательных ионов МАЛДИ (г) и ХИАД (д) для $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$.

закономерностей его электрофильной функционализации.

C_s -симметричный трифторметилфуллерен $C_{70}(CF_3)_8$ был получен из коммерчески доступного фуллерена C_{70} по известной двустадийной методике [24], включающей (i) синтез смеси высших трифторметилфуллеренов $C_{70}(CF_3)_{12-20}$ в реакции фуллерена с CF_3I на первой стадии, (ii) которую затем подвергли переалкилированию с фуллереном C_{70} для получения смеси низших трифторметилфуллеренов, обогащенных $C_s-C_{70}(CF_3)_8$. Индивидуальный изомер $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ был выделен с использованием препаративной ВЭЖХ и идентифицирован методами масс-спектрометрии и спектроскопии поглощения. Восстановительное гидрирование $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ проводили по известной методике [15] обработкой цинк-медной парой в смеси растворителей толуол/ H_2O при нагревании до $50^\circ C$ в инертной атмосфере. Степень протекания гидрирования контролировали, периодически отбирая реакционную смесь и анализируя ее состав методом ВЭЖХ–МС. По завершении реакции раствор приобрел желто-зеленый цвет. Целевой дигидрид $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ был выделен в качестве основного продукта синтеза методом препаративной ВЭЖХ.

Полученный дигидрид $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ был использован для проведения реакции алкилирования (рис. 1а). В качестве растворителя была использована смесь *о*-ДХБ и ДМФА (8:2 об./об.) для обеспечения хорошей растворимости фуллереновых субстратов и стабилизации анионных интермедиатов. Реакцию проводили при комнатной температуре в инертной атмосфере при перемешивании. При добавлении *трет*-бутилата калия (2.5 экв.) к дегазированному раствору $C_s-C_{70}(CF_3)_8H_2$ окраска раствора резко изменилась с желто-зеленой на темно-зеленую, что свидетельствует об образовании анионов $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$. После этого в токе инертного газа в реакционную смесь был введен 100-кратный мольный избыток метилиодида, цвет реакционной смеси приобрел зелено-коричневую окраску. Спустя 30 мин реакция была остановлена добавлением трифторуксусной кислоты для протонирования анионных интермедиатов, в результате чего раствор приобрел желтый цвет.

Композиционный и изомерный состав продуктов функционализации фуллеренов был установлен методом ВЭЖХ–МС (рис. 1). Моноалкильное производное $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ является основным продуктом реакции, образующееся с выходом около 50%. Примечательно, что в реакционной смеси

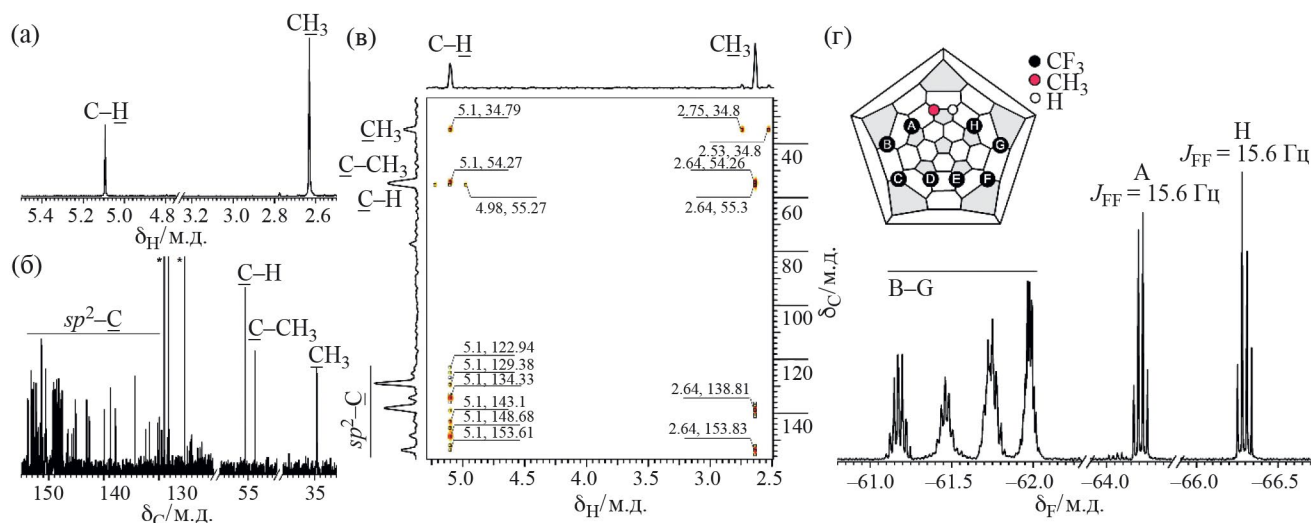


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (а), ^{13}C (б), двумерный корреляционный спектр ЯМР ^1H – ^{13}C HMBC (в) и ^{19}F $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ (растворитель CDCl_3 , в спектре ЯМР ^{13}C символом звезды отмечены сигналы сольватного толуола, на вставке диаграмма Шлегеля $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$, где черными кружками А–Н отмечены позиции CF_3 -групп).

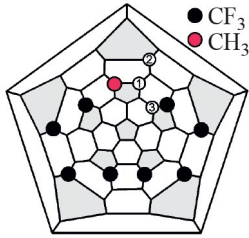
присутствует значительная доля трифторметил-фуллерена $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ (около 40%), который, вероятно, образуется в результате побочного окисления анионов $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$. Обнаружение небольшого количества дигирида $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{H}_2$ (около 7%) свидетельствует о сохранении непрореагировавших дианионов $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ даже спустя 30 мин после начала алкилирования. Таким образом, реакция метилиодида с $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ протекает региоселективно с образованием единственного продукта монометилирования и сопровождается побочным окислением с образованием $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8$, что свидетельствует о меньшей активности $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ по отношению к метилиодиду в сравнении с дианионами C_{60}^{2-} и $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_2^{2-}$ [27,19]. Замедленная кинетика атаки дианиона $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8^{2-}$ стерически незатрудненным CH_3I является признаком того, что образование интермедиата $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{CH}_3^-$ протекает по механизму $\text{S}_\text{N}2$ замещения, чувствительного к размеру атакующей частицы, а не по пути одно-электронного переноса (SET) с последующей рекомбинацией радикалов.

Моноалкильное производное $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ было выделено в индивидуальном виде методом ВЭЖХ (рис. 1в). В масс-спектре ХИАД соединения $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ (рис. 1д), зарегистрированном в режиме отрицательных ионов, превалирует молекулярный ион $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}^-$ с массой 1408 Да, а также наблюдается заметная фрагментация с отрывом атома водорода и метильной группы в процессе ионизации. Меньшая фрагментация соединений обнаружена в масс-спектре МАЛДИ отрицательных ионов (рис. 1г). Как видно из обоих масс-спектров, экспериментально наблюдаемое

изотопное распределение для молекулярного иона соответствует теоретически ожидаемому.

Строение синтезированного производного $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ было подтверждено данными одномерной (^1H , ^{13}C , ^{19}F) и двумерной корреляционной (^1H – ^{13}C HMBC) спектроскопии ЯМР (рис. 2). В спектре ЯМР ^1H присутствуют два немого уширенных синглетных сигнала, соответствующие каркасному атому водорода (δ_H 5.10 м.д.) и трем эквивалентным атомам водорода метильной группы (δ_H 2.64 м.д.). В сравнении с исходным $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{H}_2$ (δ_H 5.61 м.д.) химический сдвиг каркасного атома водорода сдвинут в область сильного поля на 0.5 м.д. В спектре ЯМР ^{19}F присутствуют два характерных квартета при δ_F –64.21 (J_FF = 15.6 Гц) и –66.30 (J_FF = 15.6 Гц) м.д., соответствующие двум терминальным CF_3 группам. В более сильном поле находятся частично перекрывающиеся резонансы шести групп CF_3 (мультиплетные сигналы при δ_F –61.98, –61.75, –61.46, –61.17 м.д.). Наличие двух квартетов в спектре ЯМР ^{19}F в сравнении с $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8$ (один квартет при δ_F –65.74 м.д. с J_FF = 16.1 Гц) и $\text{C}_s\text{-C}_{70}(\text{CF}_3)_8\text{H}_2$ (один квартет при δ_F –66.30 м.д. с J_FF = 15.8 Гц) свидетельствует об отсутствии симметрии в молекуле. Суммарная интегральная интенсивность всех сигналов в спектре ЯМР ^{19}F $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_8(\text{CH}_3)\text{H}$ подтверждает наличие 8 групп CF_3 . На рис. 2г приведено отнесение обнаруженных резонансов терминальных групп CF_3 , полученное с привлечением данных квантово-химического моделирования, аналогично работе [15, 20]. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют 60 сигналов sp^2 -гибридизированных атомов углерода фуллеренового каркаса, а также три

Таблица 1. Распределение отрицательного заряда в анионном интермедиате $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ и относительные энергии образования $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ (ТФП (РВЕ/TZ2p), диаграмму Шлегеля для $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ см. на вставке)

	Позиция	e	ΔE , кДж моль $^{-1}$
	1	−0.042	0
	2	−0.038	51.9
	3	−0.035	39.7

Обозначения: Эффективный атомный заряд (e) согласно распределению электронной плотности по Хиршфельду в анионном интермедиате $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$, ΔE — относительная энергия изомера $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$.

синглетных сигнала в sp^3 -области, соответствующие атомам углерода, несущим функциональные группы (δ_C 54.26 и 55.30 м.д.), и атому водорода метильной группы (δ_C 34.82 м.д.). Однозначное отнесение всех сигналов в одномерных спектрах ЯМР 1H и ^{13}C было сделано при детальном анализе двумерного корреляционного спектра ЯМР 1H – ^{13}C NMBC (рис. 2в).

Для объяснения региоселективного протекания реакции были проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (РВЕ/TZ2p) изомеров анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ (см. дополнительные электронные материалы). Расчеты свидетельствуют, что наиболее энергетически предпочтительным изомером является анион с присоединением метильной группы по атому углерода, образующего околоэкваториальную [5,6]-связь. В следующем по энергии (+7.7 кДж моль $^{-1}$) изомере метильная группа присоединена в полюсной части молекулы. Остальные изомеры отстоят на более, чем 25 кДж моль $^{-1}$. Поскольку реакция происходит при комнатной температуре, то в данной ситуации происходит кинетический контроль состава продуктов реакции согласно корреляционному соотношению Бэлла–Эванса–Поляни, выполняющемуся для процессов присоединения к фуллеренам и их производным [33]. Присоединение метильной группы происходит по атому углерода каркаса, на котором локализован наибольший отрицательный заряд в дианионе $C_{70}(CF_3)_8^{2-}$.

В анионном интермедиате $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ отрицательный заряд (таблица 1) локализован, в первую очередь, на соседнем атоме углерода [5,6]-связи (1). При этом значительная электронная плотность сосредоточена также на атоме углерода в *пара*-положении относительно группы CH_3 (2) и на атоме углерода вблизи противоположной терминальной группы CF_3 (3). Однако среди возможных изомеров $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ энергетически самым предпочтительным изомером является

продукт протонирования по позиции 1, в то время как продукты протонирования по позициям 2 и 3 лежат выше по энергии на 40 кДж моль $^{-1}$ и более.

Таким образом, квантово-химические расчеты свидетельствуют, что региоселективное образование $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$, в котором новые функциональные группы CH_3 и H замыкают экваториальный пояс аддендов на каркасе фуллерена C_{70} , определяется локализацией избыточного отрицательного заряда на атомах углерода [5,6]-околоэкваториальной связи и минимальными энергиями активации электрофильного присоединения в этом позиции. Такое присоединение приводит к разделению исходной сопряженной 68 π -электронной системы исходного трифторметилфуллерена C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ на две 32- и 28 π -электронных подсистемы. Уменьшение связности π -системы приводит к увеличению ширины оптического зазора с 2.0 эВ для C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ до 2.6 эВ для $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$. Аналогичная ситуация наблюдается и для описанных ранее дицидидрида $C_{70}(CF_3)_8H_2$ [15], циклоаддуктов [5,6]-закрытых $C_{70}(CF_3)_8[CH_2X]$, где $X=H$ [34], p - C_6H_4OMe [35,36], а также смешанного производного $C_{70}(CF_3)_8[CF_2]H(OH)$ [20]. На рис. 3а приведено сравнение спектров поглощения в УФ-и видимом диапазонах нового полифункционального производного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ с описанными ранее с тем же мотивом присоединения аддендов. Как видно, во всех спектрах картина поглощения одинаковая, что обеспечивается электронными переходами между орбиталями, локализованными на сопряженных 32- и 28 π -электронных системах фуллеренового каркаса. Природа аддендов лишь незначительно смещает энергии переходов.

В спектре флуоресценции $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)H$ в циклогексане, зарегистрированном при возбуждении 405 нм, наблюдается колебательно-разрешенный сигнал с максимумом 474 нм. Квантовый выход составил 0.012, стоксов сдвиг — 737 см $^{-1}$. Среди родственных производных трифторметилфуллеренов с изученной флуоресценцией, у которых

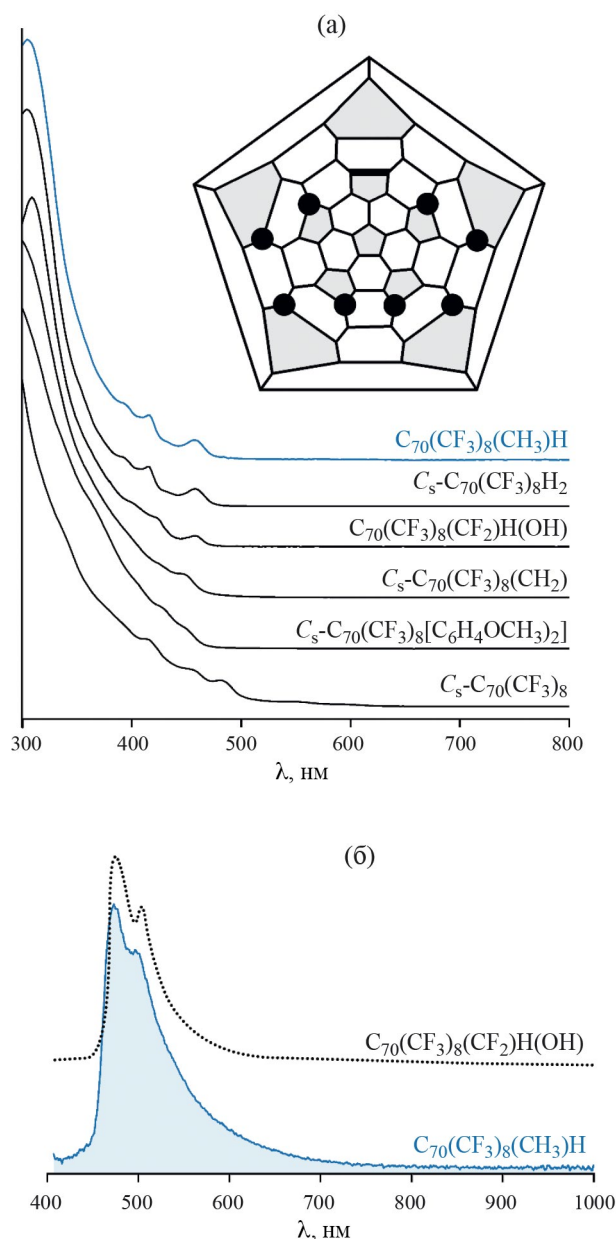


Рис. 3. Спектры поглощения $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ (а) и его аддуктов по околоэкваториальной [5,6]-связи (толуол, 300–800 нм, на вставке показана диаграмма Шлегеля $C_5-C_{70}(CF_3)_8$, где отмечены черными кружками позиции групп CF_3 , околоэкваториальная [5,6]-двойная связь показана жирной линией). Спектры флуоресценции (б) $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$ и $C_{70}(CF_3)_8[CF_2]N(OH)$ (циклогексан, $\lambda_{ex}=405$ нм).

в возбужденном состоянии атомы углерода околоэкваториальной [5,6]-связи остаются в sp^3 -гибридном состоянии, такая же картина наблюдается для $C_{70}(CF_3)_8[CF_2]N(OH)$ [20]. Напротив, для экваториального метанофуллерена $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$, где $X=p-C_6H_4OMe$, максимум эмиссии существенно

сдвинут в длинноволновую область (680 нм) [36], что является следствием диссоциации околоэкваториальной [5,6]-связи в возбужденном состоянии с восстановлением исходной сопряженной 68 π -электронной системы. В работе [37] были изучены флуоресцентные свойства изоструктурных соединений на основе полиметоксипроизводного $C_5-C_{70}(OCH_3)_8$. Было показано, что продукты присоединения $>O$, $(OH)_2$, $>O(OAc)_2$ групп по околоэкваториальной [5,6]-связи $C_5-C_{70}(OCH_3)_8$ демонстрируют аналогичные спектры эмиссии с максимумами, сдвинутыми на 10 нм в длинноволновую область за счет донорной природы аддендов, и также низкими квантовыми выходами флуоресценции 0.002–0.009.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о возможности региоселективного моноалкилирования околоэкваториальной [5,6]-двойной связи дианионов $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ при их обработке стерически незатрудненными активированными алкилгалогенидами, как было показано нами на примере синтеза монометилпроизводного $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)N$. Хотя реакция была проведена с использованием стерически незатрудненного CH_3I , замедленная кинетика алкилирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ и протекание в заметной степени побочного окисления $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ указывает на S_N2 -характер процесса, который чувствителен к размеру атакующего алкилгалогенида. Следовательно можно ожидать изменение региохимии алкилирования дианионов $C_5-C_{70}(CF_3)_8^{2-}$ при использовании более объемных алкилгалогенидов, как это происходит в случае нуклеофильного циклопропанирования $C_5-C_{70}(CF_3)_8$ по реакции Бингеля–Хирша [38]. Это открывает возможность получать полифункциональные производные фуллеренов с нетипичными мотивами расположения аддендов, обеспечивающими пониженные энергии уровня НВМО, и, следовательно, повышенные электроноакцепторные свойства и суженный оптический зазор. Моноалкилпроизводные $C_{70}(CF_3)_8RH$ представляют интерес также как фотоактивные электроноакцепторные C–H кислоты с электронным типом проводимости, перспективные в качестве компонентов безметаллических фотоэлектрокатализаторов восстановления кислорода, эффективность которых недавно была продемонстрирована на примере простейшего производного $C_{60}(CF_3)N$ [39].

Н. С. Луконина благодарит за финансовую поддержку этой работы Российский научный фонд (грант No 22-23-00468). Дополнительные электронные материалы к статье содержат диаграммы Шлегеля и относительные энергии образования изомеров анионных интермедиатов $C_{70}(CF_3)_8(CH_3)^-$ в диапазоне до 50 кДж моль $^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jia L., Chen M., Yang S.* // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4, № 8. P. 2256.
2. *Shi W., Salerno F., Ward M.D. et al.* // *Adv. Mater.* 2021. V. 33, № 1. P. 2004115.
3. *Pan Y., Liu X., Zhang W. et al.* // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. V. 265. P. 118579.
4. *Castro E., Garcia A.H., Zavala G., Echegoyen L.* // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5, № 32. P. 6523.
5. *Popov A.A., Kareev I.E., Shustova N.B. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 107.
6. *Castro K.P., Jin Y., Rack J.J. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 2500.
7. *Kosaya M.P., Rybalchenko A.V., Lukonina N.S. et al.* // *Chem. Asian J.* 2018. V. 13, № 15. P. 1920.
8. *Umeyama T., Miyata T., Jakowetz A.C. et al.* // *Chem. Sci.* 2017. V. 8, № 1. P. 181.
9. *Umeyama T., Igarashi K., Sakamaki D. et al.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54, № 4. P. 405.
10. *Diederich F., Kessinger R.* // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. P. 537.
11. *Cousseau J., Allard E., Chopin S.* // *C.R. Acad. Sci.* 2006. V. 9. P. 1051.
12. *Ni L., Chang W., Hou H.-L. et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9, № 19. P. 6646.
13. *Li S.-H., Li Z.-J., Yang W.W., Gao X.* // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. P. 7208.
14. *Lin H.-S., Matsuo Y.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54, № 80. P. 11244.
15. *Brotsman V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A.V. et al.* // *Chem. Asian J.* 2016. V. 11, № 13. P. 1945.
16. *Романова Н.А., Марков В.Ю., Горюнков А.А.* // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 9. С. 1297.
17. *Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72, № 1. С. 20.
18. *Rybalchenko A.V., Magdesieva T.V., Brotsman V.A. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 174. P. 143.
19. *Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Rybalchenko A.V. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 219. P. 130.
20. *Lukonina N.S., Semivrazhskaya O.O., Apenova M.G. et al.* // *Asian J. Org. Chem.* 2019. V. 8, № 10. P. 1924.
21. *Brouwer A.M.* // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83, № 12. P. 2213.
22. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
23. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
24. *Belov N.M., Apenova M.G., Rybalchenko A.V. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 1126.
25. *Nossal J., Saini R.K., Alemany L.B. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2001. P. 4167–4180.
26. *Bogdanov V.P., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 15485.
27. *Meier M.S., Bergosh R.G., Gallagher M.E. et al.* // *J. Org. Chem.* 2002. V. 67. P. 5946.
28. *Wang Z., Meier M.S.* // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. P. 3043.
29. *Wang Z., Meier M.S.* // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. P. 2178.
30. *Fukuzumi S., Suenobu T., Hirasaka T. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 9220.
31. *Bogdanov V.P., Brotsman V.A., Belov N.M. et al.* // *Chem. Asian J.* 2020. V. 15, № 11. P. 1701.
32. *Boltalina O.V., Popov A.A., Kuvychko I.V. et al.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115, № 2. P. 1051.
33. *Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Sidorov L.N.* // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 13009.
34. *Semivrazhskaya O.O., Belov N.M., Rybalchenko A.V. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. P. 750.
35. *Rybalchenko A.V., Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 191. P. 980.
36. *Gracheva S.V., Yankova T.S., Kosaya M.P. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24, № 4. P. 26998.
37. *Lou N., Li Y., Gan L.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56, № 9. P. 2403.
38. *Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Khavrel P.A. et al.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 959.
39. *Malkin N.A., Brotsman V.A., Rybalchenko A.V. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2024. V. 477. P. 143720.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.228

ПИЛЛАРИРОВАНИЕ 2D-МОРДЕНИТА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2

© 2024 г. М. Г. Шеляпина^{*, а}, Р. И. Йокуписио-Гаксиола^б, Г. А. Вальковский^а, Ю. Котолевич^с,
В. Петрановский^с

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Кафедра ядерно-физических методов исследования,
199034, Санкт-Петербурге, Россия

^бTecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico Superior de Guasave, Carretera a La Brecha Sin Número,
Ejido Burrioncito, Guasave 81149, Sin., Mexico

^сCenter for Nanoscience and Nanotechnology, National Autonomous University of Mexico (CNYN, UNAM), Ensenada, Baja
California 22860, Mexico

*e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Синтезирована серия новых композитов — наночастицы TiO_2 , введенные в межслоевое пространство слоистого морденита. Исследовано влияние среды гидролиза тетраэтоксид титана (вода или смесь воды с этанолом) и его длительности (от 6 до 24 ч) на свойства и текстуру композита. Установлено, что обработка в этаноле приводит к частичному сохранению упорядоченной слоистой структуры 2D морденита, предположительно из-за замедления гидролиза тетраэтоксид титана, что, в свою очередь, обеспечивает после прокаливания более высокую мезопористость, создаваемую наночастицами анатаза размером около 4 нм в межслоевом пространстве. Об иммобилизации TiO_2 на поверхности цеолита свидетельствует образование связей Si-O-Ti.

Ключевые слова: иерархическая пористость, мезопористые композиты, цеолиты, морденит, TiO_2

DOI: 10.31857/S0044453724100133, **EDN:** EAXKRU

Оксид титана TiO_2 является известным фотокатализатором, эффективность которого зависит от ряда факторов, включая структуру, размер частиц, и степень кристалличности. Наиболее активной фазой TiO_2 считается анатаз. Его наночастицы обычно более эффективны, чем объемная фаза, но ширина запрещенной зоны наночастиц анатаза размером менее 10 нм очень чувствительна к размеру частиц [1]. Практические сложности использования свободных наночастиц фотокатализаторов в многофазных средах ставят проблему иммобилизации наночастиц TiO_2 . В качестве основы для фиксации наночастиц TiO_2 предложены пористая керамика [2], диоксид кремния [3], а также цеолиты [4,5].

Использование цеолита в качестве носителя, благодаря наличию на его поверхности как Льюисовских, так и Бренстедовских кислотных центров, открывает новые перспективы в разработке катализаторов с регулируемыми свойствами. Однако относительно небольшие размеры микропор у трехмерных цеолитов (<1 нм) ограничивают массоперенос и препятствуют превращению громоздких молекул. Повышение транспортных свойств цеолитов достигается созданием вторичной пористости,

как правило за счет модификации трехмерных микропористых цеолитов, используя такие методы, как селективное обескремнивание или деалюминирование, что представляет собой процедуру травления, в результате которой некоторые участки кристаллов цеолита жертвуются для создания более крупных мезо- или макропор [6]. Обычно это приводит к частичной потере кристалличности, а образующаяся вторичная пористость плохо поддается контролю. Однако существует связь между качеством мезопор и каталитической эффективностью [7], поскольку упорядочение мезопор существенно влияет на динамику гостевых молекул [8].

Пилларированные 2D-цеолиты обладают упорядоченной мезопористостью, которая достигается за счет последовательных этапов приготовления: синтез слоев цеолитов, разделенных слоями органических катионов бромид цетилтриметиламмония (СТАВ), затем введение в межслоевое пространство тетраэтоксисилана (TEOS) и его гидролиз, и, наконец, удаление органических молекул прокаливанием образца. Образованные в межслоевом пространстве наночастицы аморфного SiO_2 служат своеобразными колоннами (пилларами),

Таблица 1. Характеристики исследуемых композитов: содержание TiO_2 по данным ЭДРС, размер кристаллитов анатаза (d) по формуле Шеррера, площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, объем $V_{\text{ВН}}$ и диаметр $D_{\text{ВН}}$ мезопор, ширина запрещенной зоны E_g

Образец	TiO_2 , мас. %	d , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ВН}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВН}}$, нм	E_g , эВ
Ti-W6h-C	63	4.0	139.9	0.17	3.8	3.22
Ti-W12h-C	73	4.1	178.2	0.22	4.0	3.21
Ti-W24h-C	72	3.9	178.0	0.19	4.1	3.23
Ti-E6h-C	61	4.2	268.1	0.29	4.1 / 6.0 ¹	3.28
Ti-E12h-C	66	4.3	183.3	0.26	4.1 / 7.2 ¹	3.26
Ti-E24h-C	50	4.4	258.9	0.29	4.1 / 6.0 ¹	3.28

¹ Для серии Ti-Eh-C два значения диаметра пор соответствуют двум максимумам на кривых распределения пор по размерам.

которые поддерживают цеолитные слои, предотвращая их коллапсирование [9]. Подобный метод дает принципиальную возможность создания композитов на основе цеолита, где в качестве пилларов могут выступать оксиды различных химических элементов, полученные путем гидролиза соответствующих алкоксидов.

Ранее нами были успешно синтезированы и охарактеризованы двумерные слои морденита и ZSM-5, пилларированные аморфным SiO_2 [10]. В настоящей работе TEOS был заменен на тетраоксид титана (TEOT), который является гомологом TEOS; его гидролиз аналогичным образом приводит к образованию TiO_2 . Однако такая замена реагентов для гидролиза, принимая во внимание различия в свойствах данных соединений, потребовала также изменений в выборе условий обработки для получения композита $\text{TiO}_2/2\text{D}$ -морденит (слои двумерного морденита, разделенные колоннами из TiO_2), и метод синтеза был немного скорректирован.

В качестве прекурсора для синтеза композита был использован слоистый морденит MOR-L, полученный методом самоорганизации в присутствии СТАВ [10]. Этот образец перемешивали с TEOT в соотношении по массе 1:5 в течение 6 часов при 25°C. Затем образец отфильтровывали, и сушили при температуре 35°C в течение 12 ч. Для гидролиза TEOT, который продифундировал в слои СТАВ, 1.0 г образца MOR-L, пропитанного TEOT, перемешивали в 10.0 мл либо дистиллированной воды, либо 70% раствора этанола в воде, при 90°C, в течение 6, 12 или 24 ч. После завершения гидролиза образцы фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили при 120°C и, наконец, для получения наночастиц TiO_2 в межслоевом пространстве, прокачивали при 550°C в течение 4 ч на воздухе. Полученные образцы обозначены как Ti-WNh-C и Ti-Eh-C, где N = 6, 12 и 24 для материалов, гидролизованных в воде (W) и спирте (E) в течение 6, 12 или 24 часов соответственно.

На каждом этапе синтеза контроль за фазовым составом осуществляли методом рентгенофазового анализа (Bruker D8 DISCOVER, $\text{CuK}\alpha$), который показал сохранение структуры морденита. Слоистый цеолит MOR-L демонстрирует выраженный малоугловой пик от упорядоченной слоистой структуры с расстоянием между слоями 3.2 нм. Введение TEOT и его дальнейший гидролиз приводят к исчезновению пика, соответствующего слоистой структуре; следы размытого пика наблюдаются лишь для образца с минимальным временем гидролиза в растворе этанола. Дальнейшее прокачивание, независимо от среды в которой происходит гидролиз, приводит к полному исчезновению дальнего упорядочения цеолитных слоев. Отметим, что для TEOS даже гидролиз в течение 12 ч в воде сохранил дальний порядок расположения цеолитных слоев [10]. Рентгенограммы в области больших углов указывают на то, что после прокачивания формируются наночастицы анатаза TiO_2 . Средний размер наночастиц TiO_2 , определенный по формуле Шеррера из ширины дифракционных пиков, составляет около 4.0 нм для композитов, полученных гидролизом в воде, и немного больше, около 4.3 нм, после гидролиза в этаноле, см. табл. 1.

Согласно энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) (Zeiss Merlin с консолью Oxford Instruments INCAx-act EDX) в процессе образования наночастиц TiO_2 происходит частичное dealюминирование морденита. Однако распределение Al по глубине образца неоднородно: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi с монохроматическим излучением Al $\text{K}\alpha$) показывает, что Al накапливается на поверхности образца. Среда гидролиза существенно не влияет на общее отношение Si/Al, но увеличение продолжительности гидролиза приводит к более высокой концентрации алюминия на поверхности. Все исследуемые образцы характеризуются равномерным распределением Ti по глубине образца. Продолжительность гидролиза

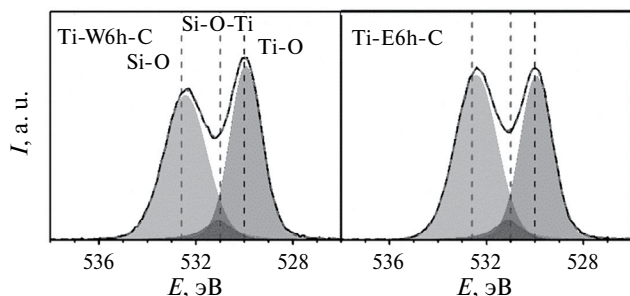


Рис. 1. РФЭС-спектры O 1s для TiO_2 /2D-морденит-композиов, полученных при гидролизе 6 ч в воде (слева) и в растворе этанола (справа).

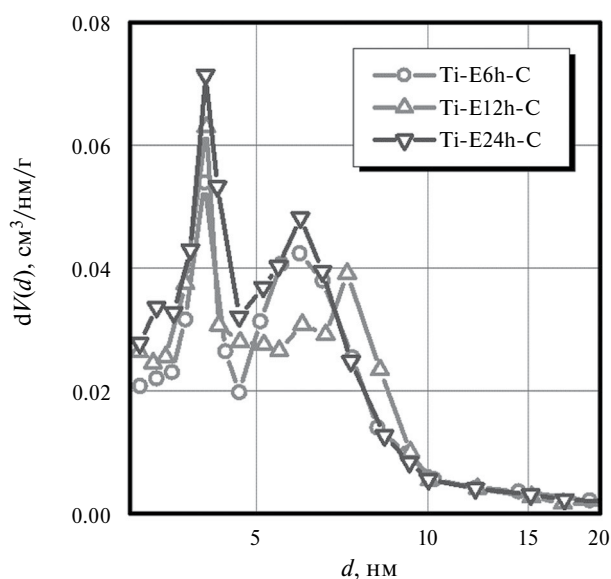


Рис. 2. Распределение пор по размерам в нанокompозитах Ti-Eh-C.

слабо влияет на содержание TiO_2 ; образцы серии Ti-WNh-C содержат около 70 мас. %, тогда как для серии Ti-Eh-C его содержание не превышает 60 мас. %, см. табл. 1.

РФЭС-спектры O 1s для исходного соединения MOR-L демонстрируют характерный пик связи Si–O (533.2 эВ). Введение TiO_2 сдвигает пик Si–O вниз до 532.4–532.6 эВ, и появляется характерный пик связи Ti–O 529.9 эВ (для образцов, гидролизованных в этаноле в течение 24 ч, он смещен до 530.3 эВ). Спектры O 1s также показывают появление нового состояния O примерно при 530.9–531.2 эВ, рис. 1, которое может быть связано с образованием связей Si–O–Ti [5]. Уменьшение сигнала Si–O–Ti, наблюдаемое с увеличением продолжительности гидролиза, позволяет предположить, что наименьшее время гидролиза обеспечивает

наиболее эффективную иммобилизацию наночастиц TiO_2 на слоях цеолита.

Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (QuadraSorb SI, $T = 77$ К, перед анализом образцы подвергали дегазации под вакуумом в течение 6 ч при температуре 300°C) исследованных нанокompозитов демонстрируют особенности, типичные для иерархических пористых структур, в которых присутствуют как микро-, так и мезопоры: резкое поглощение газа при низком давлении (изотерма I согласно классификации IUPAC), а затем поглощение при более высоких давлениях, сопровождающееся петлей гистерезиса (изотерма IV в соответствии с классификацией IUPAC). Для серии Ti-WNh-C петля гистерезиса соответствует в основном порам в форме “чернильницы” (тип H2), с наличием щелевидных пор (тип H3). Объем $V_{\text{ВН}}$ и диаметр $D_{\text{ВН}}$ мезопор, определенные по десорбционной ветви петлей гистерезиса, приведены в табл. 1. Площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ образцов были рассчитаны с использованием данных об адсорбции в диапазоне относительных давлений 0.07–0.22 и также приведены в табл. 1.

Гидролиз в воде приводит к образованию мезопор размером около 3.8 нм при общем объеме мезопор 0.17 $\text{см}^3/\text{г}$. Увеличение времени гидролиза приводит к незначительному увеличению размера мезопор и объема $V_{\text{ВН}}$, что коррелирует с более развитой площадью поверхности. Однако увеличение времени гидролиза не влияет на текстурные свойства получаемых композитов. Гидролиз в гидратированном этаноле в течение 6 ч приводит к бимодальному распределению пор по размерам с пиками при 4 и 6 нм, и увеличению объема мезопор до 0.29 $\text{см}^3/\text{г}$, см. рис. 2. Увеличение времени гидролиза слабо влияет на характерные параметры.

Ширина запрещенной зоны для всех композитов, определенная методом Тауца из спектров диффузного отражения (Lambda 1050, оснащенный интегрирующей сферой, спектральный диапазон 200–700 нм, в качестве эталона использовался BaSO_4), приведена в табл. 1. Образцы, полученные гидролизом в воде, демонстрируют значения E_g , близкие к объемному анатазу: 3.21 эВ. Гидролиз в этаноле приводит к более высоким значениям E_g , около 3.28 эВ, что характерно для наночастиц анатаза и известно как голубой сдвиг по сравнению с объемным TiO_2 .

Таким образом была получена серия композитов — двумерный морденит,-pillарированный наночастицами TiO_2 размером около 4 нм; однако, в отличие от систем, pillарированных аморфным SiO_2 , гидролиз ТЕОТ нарушает упорядочение слоев двумерного цеолита. Среда с этанолом помогает ослабить и замедлить этот процесс, но дальнейшее прокаливание, независимо от среды, в которой происходит гидролиз ТЕОТ, приводит

к исчезновению дальнего упорядочения слоев. Текстульные свойства сильно зависят от среды гидролиза: гидролиз в этаноле приводит к бимодальному распределению пор по размерам с пиками при 4 и 6 нм, а также к увеличению объема мезопор.

Несмотря на большую ширину запрещенной зоны, иммобилизация TiO_2 на цеолитной матрице в сочетании со структурой мезопор позволяет предположить, что эти новые наноккомпозиты будут эффективными катализаторами, пригодными в проточных реакциях с высоким массообменом. Успешный опыт расширения методологии получения пилларов в двумерных цеолитах с использованием оксидного материала, отличного от SiO_2 , открывает широкий спектр возможностей для разработки новых материалов для ряда практических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-23-00448.

Материалы были синтезированы в Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (Центре нанонаук и нанотехнологии Национального автономного университета Мексики), и охарактеризованы в Исследовательском парке Санкт-Петербургского государственного университета (Рентгенодифракционные методы исследования; Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”; Физические методы исследования

поверхности; Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники; Оптические и лазерные методы исследования вещества).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1984. Т. 80. № 9. С. 4403.
2. *de Araujo Scharnberg A.R., de Loreto A.C., Wermuth T.B., et al.* // Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr. SECV, 2020. Т. 59. № 6. С. 230.
3. *Vanichvattanadecha C., Jaroenworarluck A., Henprasertae P. et al.* // J. Porous Mater. 2021. Т. 28. № 4. С. 1137.
4. *Diban N., Pacuła A., Kumakiri I., et al.* // Catalysts. 2021. Т. 11. С. 1367.
5. *Fernández-Catalá J., Sánchez-Rubio M., Navlani-García M., et al.* // ACS Omega. 2020. Т. 5. № 48. С. 31323.
6. *Petkovich N.D., Stein A.* // Chem. Soc. Rev. 2013. Т. 42. № 9. С. 3721.
7. *Zhang H., Hu Z., Huang L., et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. № 4. P. 2548.
8. *Shelyapina M.G., Nefedov D.Y., Antonenko A.O., et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. Т. 24. С. 15898.
9. *Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Čejka J.* // Chem. Rev. 2014. Т. 114. С. 4807.
10. *Shelyapina M.G., Yocupicio-Gaxiola R.I., Zhelezniak I.V., et al.* // Molecules. 2020. Т. 25. С. 4678.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 541.183

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ВОДЫ
НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ**

© 2024 г. И. В. Иванов

*Российский государственный аграрный университет — Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева, Калужский филиал, Калуга, Россия*

e-mail: mcxa_iv@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 18.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

В рамках термодинамического подхода построена изотерма адсорбции паров воды на клиноптилолите в диапазоне относительной влажности воздуха от 0 до 1 при физически допустимых значениях параметров системы. Отмечено, что изотерма имеет характерную точку перегиба в области средней влажности, что позволяет отнести ее к изотермам четвертого типа, имеющим при определенных значениях параметров системы петлю гистерезиса. Сделан вывод, что полученная модельная изотерма описывает адсорбцию в мезопористых материалах, какими и являются применяемые в агрохимической практике иониты, и вполне соответствует экспериментальной изотерме адсорбции данного типа.

Ключевые слова: ионит, ионогенная группа, клиноптилолит, адсорбция, диссоциация

DOI: 10.31857/S0044453724I00147, **EDN:** EATJEG

Ионообменные материалы (иониты) используются в сельском хозяйстве для приготовления субстратов для полноценного и долговременного питания растений. Основные питательные элементы в связанной форме содержатся в ионогенных группах ионита. Степень диссоциации этих групп, а, следовательно, выход ионов в почву зависят от влагосодержания ионита. В случае затяжных дождей или длительной засухи ионообменные свойства ионита будут разными. Поэтому изучение адсорбции воды в таких ионитах — задача достаточно актуальная.

В середине прошлого века начались исследования по получению и применению полноценных питательных сред для растений на основе ионообменных материалов (ионитов) [1]. Разработанные цеолитные субстраты содержат полный комплект необходимых растению биогенных элементов в виде ионов, сорбированных природным цеолитом — клиноптилолитом. Предпосылкой для использования таких питательных сред является высокая концентрация питательных элементов в субстратах в сочетании с безопасной для растений концентрацией равновесных растворов и отсутствием в них нитратов. Весь азот в них находится в аммонийной форме [2]. Таким образом, основные питательные элементы в связанной форме содержатся в ионогенных группах ионита. Степень диссоциации этих групп, а, следовательно, выход

ионов в почву зависят от влагосодержания ионита. В случае затяжных дождей или длительной засухи ионообменные свойства ионита будут разными. Поэтому изучение адсорбции воды в таких ионитах — задача достаточно актуальная.

В настоящее время не существует единого общего уравнения, адекватно описывающего изотерму адсорбции вещества из газовой фазы на поверхность с определенными свойствами во всем диапазоне относительных давлений сорбируемого газа, т.е. от 0 до 1. Для описания изотерм полислоидной адсорбции газов на непористых, мезопористых и микропористых поверхностях твердых тел используются различные уравнения, причем для разных диапазонов относительных давлений уравнения тоже могут отличаться [3].

Адекватное описание адсорбции паров воды ионитами возможно лишь на основе моделей, учитывающих специфическую особенность ионита — взаимосвязь между количеством поглощенной воды и диссоциацией ионогенных групп [4–12]. С одной стороны, увеличение содержания воды способствует усилению гидратации, а, следовательно, и диссоциации ионогенных групп. С другой стороны, имеет место осмотический эффект — зависимость влагосодержания от степени диссоциации. Такая взаимная зависимость определяет вид изотерм адсорбции (зависимость количества

поглощенной воды от относительной влажности воздуха). Как отмечалось в работах [12–14], при некоторых параметрах системы на изотермах адсорбции появляются скачкообразные участки – резкое увеличение влагосодержания ионита. Эти критические явления на экспериментальных изотермах адсорбции-десорбции проявляются в виде петель гистерезиса и в указанных работах объяснены на основании модели, учитывающей взаимное влияние изменения энергии диссоциации ионогенных групп и осмотического эффекта.

В настоящей работе в рамках термодинамического подхода, подробно изложенного в [14], построены изотермы адсорбции паров воды в ионитах в диапазоне относительной влажности воздуха от 0 до 1 при физически допустимых значениях параметров системы. Адекватность этих параметров обоснована сравнением теоретических и экспериментальных изотерм адсорбции воды на клиноптилолите [15]. Данный подход позволяет моделировать изотермы адсорбции для различных образцов с различными параметрами матрицы ионита.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Модель адсорбции паров воды в ионитах построена посредством минимизации полного термодинамического потенциала системы, состоящей из твердого ионита, адсорбированных на поверхности его пор молекул воды и ионов, перешедших в жидкую фазу в результате диссоциации ионогенных групп [14]:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_W + \Phi_I + \Phi_E,$$

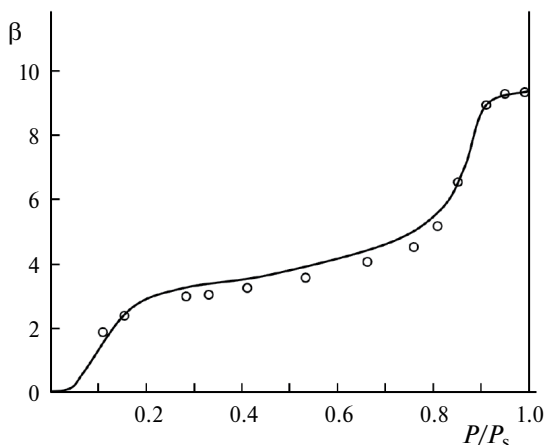
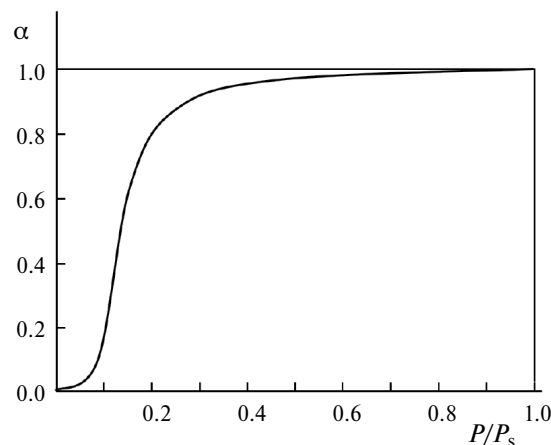
где Φ_0 – термодинамический потенциал стандартного состояния, в качестве которого взят ионит, содержащий молекулы воды, непосредственно взаимодействующие с его гидрофильными центрами; Φ_W – изменение потенциала при последующей конденсации воды; Φ_I – потенциал ионной подсистемы, связанный с диссоциацией ионогенных групп и формированием их гидратных оболочек, образованием раствора, состоящего из гидратированных ионов и свободной воды, а также энтропийным вкладом, обусловленным различными конфигурациями в размещении диссоциированных и недиссоциированных ионогенных групп на поверхности пор ионита и ионов в растворе; Φ_E – потенциал, связанный с упругой деформацией стенок пор при влагопоглощении. В отличие от предыдущих моделей, данная модель точнее учитывает энергию диссоциации ионогенных групп: учтены дебаевское экранирование, поверхностный заряд, ион-дипольное взаимодействие при сорбции полярных молекул. Вклад этих факторов наиболее существен в области малых и средних влажностей.

Не вдаваясь в детали расчета, подробно изложенного в работе [14], приведем систему уравнений, описывающую адсорбцию молекул воды на поверхности ионообменного материала:

$$\begin{cases} P/P_s = \frac{\beta - \beta_0 - \alpha n}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n-1)} \exp\left(\frac{\alpha}{T} \frac{\partial E_D}{\partial \beta} + U\beta\right), \\ \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{(1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n-1))^{n-1}}{(\beta - \beta_0 - \alpha n)^n} = \\ = \exp\left(-\frac{1}{T} \frac{\partial(\alpha E_D)}{\partial \alpha}\right). \end{cases} \quad (1) \quad (2)$$

В систему входят следующие параметры: P/P_s – относительная влажность воздуха, где P – парциальное давление водяного пара, P_s – давление насыщенного водяного пара при данной температуре; $\beta = N_W/N$ – степень влагосодержания, $\beta_0 = N_{W0}/N$ – условное число гидратации ионогенных групп, где N – количество ионогенных групп, фиксированных на поверхности пор ионита, N_{W0} – число молекул воды, входящих в первичные гидратные оболочки ионогенных групп, N_W – полное количество молекул воды, адсорбированных образцом ионита; α – степень диссоциации ионогенных групп; n – условное число гидратации ионов в однокомпонентном растворе; T – абсолютная температура, выраженная в энергетических единицах; $E_D = E_0 + E_{EL}$ – энергия диссоциации ионогенных групп, включающая энергию отрыва иона от поверхности поры (E_0) и изменение его электростатической энергии (E_{EL}); $U\beta = 1/2 \partial(U\beta^2)/\partial \beta$, где $UT\beta^2/2$ – энергия упругой деформации стенки поры в расчете на одну ионогенную группу, $U = 6(V_W/V_P)^2$, V_W – объем молекулы воды, V_P – объем участка поры, приходящегося на одну ионогенную группу. В работе [14] рассматривались органические иониты с достаточно упругим полимерным каркасом. Однако они не соответствуют санитарно-гигиеническим требованиям и запрещены для введения в почву [2]. В агрохимической практике применяют цеолиты – неорганические иониты с жесткими, практически недеформируемыми в процессе влагопоглощения порами, например, клиноптилолит. По этой причине изменение энергии упругой деформации стенок пор учитываться не будет.

Предельные переходы переводят эту систему в стандартные соотношения: при большом влагосодержании $\partial(\alpha E_D)/\partial \alpha \rightarrow E_0$, $\partial E_D/\partial \beta \rightarrow 0$, уравнение (1) переходит в соотношение, описывающее равновесное давление пара над раствором в зависимости от концентрации [16], а формула (2) – в закон действующих масс [17]. В представленном виде уравнения (1) и (2) позволяют определить не только объемные равновесные значения α и β , но

Рис. 1. Зависимость $\beta(P/P_s)$.Рис. 2. Зависимость $\alpha(P/P_s)$.

и исследовать их изменение в тонких пленках сорбированной воды.

Рассчитанная в [14] энергия диссоциации ионогенных групп имеет вид

$$E_D = E_0 - \frac{CT}{\beta} \left(\frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2} + \ln(1 - f \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})) \right) - \frac{\xi T \sqrt{\alpha\beta} \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta} / 2)}{1 - \exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})} - \frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T, \quad (3)$$

где $C = \frac{2q^2s}{\epsilon TV_W}$ и $\xi = \sqrt{\frac{4\pi q^2 V_W}{\epsilon T s^2}}$ – безразмерные величины, включающие следующие параметры: q – заряд иона, s – площадь поверхности, приходящаяся на одну ионогенную группу, ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора; $f = (\epsilon - \epsilon_1)/(\epsilon + \epsilon_1)$, ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость стенок ионита; δq – эффективный заряд противоположных сторон диполя – полярной молекулы воды ($\delta \sim 0.1$).

В этом выражении второе слагаемое содержит объемный вклад в энергию от экранирующего облака и вклад зарядов, индуцированных в твердом диэлектрике; третье слагаемое – вклад заряженной поверхности; четвертое слагаемое – энергия взаимодействия иона со своей гидратной оболочкой (ион-дипольное взаимодействие).

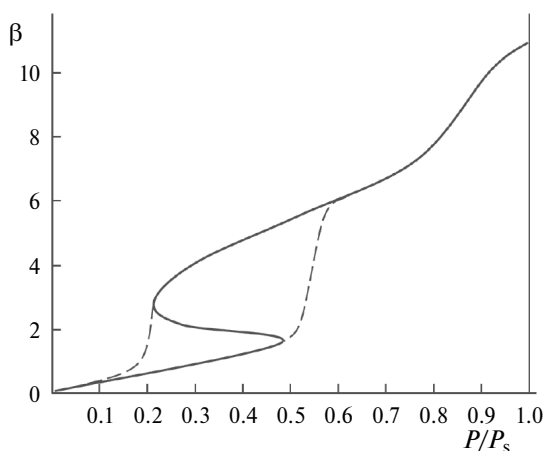
Зависимость (3) справедлива для всех физически допустимых значений параметров влагосодержания и степени диссоциации. Даже для предельно низких значений влагосодержания, когда идет формирование гидратных оболочек оторвавшихся от поверхности пор ионов, можно получить адекватный результат, задав зависимость числа гидратации от влагосодержания $n(\beta)$. Поэтому данную формулу можно использовать во всем диапазоне относительной влажности воздуха.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численное решение системы (1), (2) с учетом (3) позволяет построить изотерму адсорбции водяного пара на поверхности ионита – зависимость $\beta(P/P_s)$, рис. 1, а также найти зависимость степени диссоциации ионогенных групп от влажности воздуха $\alpha(P/P_s)$, рис. 2. При построении этих зависимостей использованы следующие значения параметров системы:

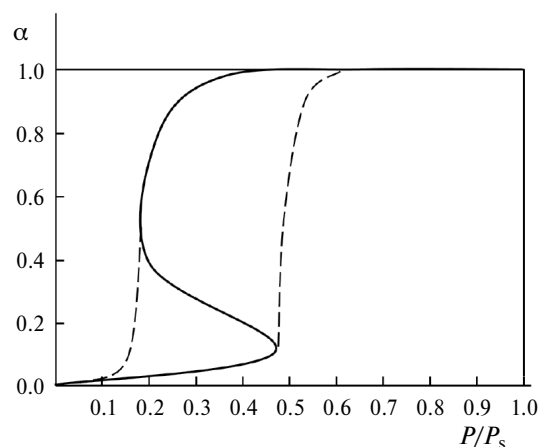
$q = 4.8 \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ, $\epsilon = 79$, $\epsilon_1 = 4$, $V_W = 3 \times 10^{-23}$ см³, $s = 1.2 \times 10^{-15}$ см², $n = 4$, $U = 0$, $\beta_0 = 2$, $K_0 = \exp(-E_0/T) = 1.2$ при температуре $t = 22^\circ\text{C}$.

Изотерма, изображенная на рис. 1, имеет точку перегиба в области средних значений влажности и относится к четвертому типу, свойственному для адсорбции в мезопористых материалах [3], какими, собственно, и являются применяемые в агрохимической практике иониты. Кружками обозначены экспериментальные точки, полученные в работе [15] на образцах клиноптилолита – природного цеолита с катионообменной емкостью 1.17 ммоль/г при температуре 22°C в диапазоне относительной влажности 0.11–0.98. Средний диаметр пор образцов составлял порядка 11 нм, что в соответствии с общепринятой классификацией [3] позволяет отнести их к мезопористым материалам. Следует отметить, что хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений в этом диапазоне при вполне реалистичных параметрах системы подтверждает адекватность предложенной модели. Участки экспериментальной изотермы в работе [15] описаны следующим образом. При малых значениях относительной влажности ($P/P_s < 0.2$) основной вклад вносит ион-дипольное взаимодействие молекул воды с отрицательно заряженными участками матрицы ионита и оторвавшимися от ионогенных групп катионами. Действительно, в соответствии с данной

Рис. 3. Зависимость $\beta(P/P_s)$ с гистерезисом.

моделью отрицательно заряженные участки на поверхности пор возникают при диссоциации ионогенных групп катионообменного материала. В диапазоне 0.2–0.7 рост влагосодержания идет медленно, что, по мнению авторов [15], обусловлено формированием мономолекулярного слоя воды на поверхности пор. На наш взгляд, кроме указанного процесса в данном диапазоне происходит окончательное формирование гидратных оболочек оторвавшихся от ионогенных групп катионов, что дополнительно замедляет сорбционный процесс. В области высоких влажностей ($P/P_s > 0.7$) влагосодержание ионита растет довольно быстро, а при $P/P_s \sim 0.9$ –1.0 происходит полное затопление пор, и адсорбция прекращается. В соответствии с предложенной в данной работе моделью быстрый рост влагосодержания ионита может быть объяснен осмотическим эффектом: с ростом концентрации ионов в растворе усиливается влагопоглощение на его поверхности.

Как указано в [4], для изотерм данного типа экспериментально обнаружен гистерезис, причем как в области высоких, так и низких значений активности сорбируемых молекул. Полученная модельная изотерма тоже “допускает” подобное критическое явление. Действительно, меняя параметры ионита, например, s или β_0 , можно получить характерные скачкообразные участки на изотерме при высоких, а также и при низких значениях относительной влажности воздуха. Такие ситуации могут возникнуть, например, в ионитах со слабой гидратацией поверхностных ионогенных групп или с редко размещенными ионогенными группами. На рис. 3 представлена модельная изотерма адсорбции (сплошная кривая) для ионита с редко размещенными ионогенными группами ($s = 4.8 \times 10^{-15} \text{ см}^2$), имеющая характерный s-образный участок в области низких и средних значений влажности. Пунктирные линии показывают, как

Рис. 4. Зависимость $\alpha(P/P_s)$ с гистерезисом.

можно интерпретировать данный участок на практике: правая пунктирная линия соответствует ветви адсорбции, а левая — десорбции.

В рамках предложенной модели гистерезис на изотермах адсорбции можно объяснить взаимосвязью между количеством поглощенной воды и диссоциацией ионогенных групп. С одной стороны, увеличение содержания воды способствует усилению гидратации, а, следовательно, и диссоциации ионогенных групп. С другой стороны, имеет место осмотический эффект — зависимость влагосодержания от степени диссоциации. При наличии такой взаимной зависимости возможна ситуация, когда флуктуационное увеличение влагосодержания усиливает диссоциацию ионогенных групп, что в силу осмотического эффекта приводит к переходу дополнительных молекул воды в фазу ионита и резкому увеличению толщины пленки адсорбированной воды.

Если изотерма адсорбции имеет гистерезис, то он проявится также и в зависимости степени диссоциации ионогенных групп от влажности воздуха $\alpha(P/P_s)$, рис. 4. Для ионитных субстратов это явление нежелательное, поскольку скачкообразный выброс ионов в почву в результате резкой диссоциации ионогенных групп или, напротив, резкое выведение ионов из почвы в результате ассоциации (восстановления) ионогенных групп негативно действуют на растения.

“Некритическая” зависимость $\alpha(P/P_s)$, рис. 2, дает возможность оценить выход полезных для растений ионов в почву. При низких значениях влажности ионогенные группы диссоциированы слабо, и ионы в почву не выходят. При $P/P_s \sim 0.3$ –0.4 диссоциирует около 90% ионогенных групп. То есть в области средних и высоких влажностей почти все ионогенные группы диссоциированы. Однако наиболее эффективно ионы могут выходить в почву

и усваиваться растениями только при практически полном затоплении пор ионита. На рис. 1 эта область соответствует $P/P_s \sim 0.9-1.0$ — это по существу “рабочий” диапазон влажности для цеолитов, входящих в состав почвенных субстратов. Другими словами, только сильно увлажненный цеолитный почвенный субстрат может доставлять растениям необходимые питательные элементы. Это ограничивает использование таких субстратов исключительно тепличными хозяйствами с хорошим контролем влажности. Действительно, в открытом грунте во время длительной засухи с теплыми ночами, когда отсутствует конденсация водяного пара, цеолитный субстрат как удобрение не функционирует. С другой стороны, в случае затяжных дождей вышедшие из цеолита ионы будут “разбавляться” внешней водой, что сильно снизит эффективность подкормки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы свидетельствуют, что при теоретической интерпретации имеющихся экспериментальных данных по адсорбции воды в ионитах на основании термодинамического подхода принципиально важно как можно точнее учитывать электростатическую энергию зарядов в сорбированной пленке.

Численное решение системы уравнений, описывающих адсорбцию молекул воды на поверхности ионита, дало возможность построить изотерму адсорбции с характерной точкой перегиба в области средней влажности, соответствующую изотермам четвертого типа, имеющим при определенных значениях параметров системы петлю гистерезиса. Модельная изотерма описывает адсорбцию в мезопористых материалах, какими и являются иониты, и вполне соответствует экспериментальной изотерме адсорбции данного типа для клинотилолита. Кроме того, полученные в рамках предложенного подхода зависимости позволяют давать конкретные практические рекомендации

по использованию таких ионитов в сельском хозяйстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов В.С., Перышкина Н.Г., Хорошко Р.П. Ионитные почвы. Минск: Наука и техника, 1978. 270 с.
2. Солдатов В.С., Косандрович С.Ю., Ионова О.В., и др. // Агрохимия. 2020. № 3. С. 31.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
5. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 172 с.
6. Kreuer K. // J. Membrane Sci. 2001. V. 185. P. 29.
7. Kusoglu A., Weber A. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
8. Kononenko N., Nikonenko V., Fomenko M., et al. // Adv. Colloid Interfac. 2017. V. 246. P. 196.
9. Gierke T., Munn G., Wilson F. // J. Polym. Sci., Pol. Phys. 1981. V. 19. P. 1687.
10. McLean R., Doyle M., Sauer B. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6541.
11. Гантман А.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1713.
12. Агафонов В.М., Иванов И.В. // Там же. 1996. Т. 70. № 5. С. 888.
13. Иванов И.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 534.
14. Иванов И.В. // Там же. 2021. Т. 95. № 12. С. 1893.
15. Котова Д.Л., Артамонова М.Н., Крысанова Т.А., и др. // Сорбц. хроматограф. процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 390.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 584 с.
17. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.

УДАЛЕНИЕ ФОСФАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ
СТАТИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ НА ЗОЛОШЛАКОВОМ СОРБЕНТЕ. АНАЛИЗ
КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИЗОТЕРМ
АДСОРБЦИИ© 2024 г. Т. Г. Короткова^{а, *}, А. М. Заколюкина^а, С. А. Бушумов^а^аКубанский государственный технологический университет, 350072, Краснодар, Россия

*e-mail: korotkova1964@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 15.01.2024 г.

Принята к публикации 17.02.2024 г.

Проведены экспериментальные исследования статической сорбции в системе фосфаты – сорбент при дозах сорбента 1, 2 и 5 г в диапазоне начальных концентраций фосфатов в растворе от 2 до 5000 мг/дм³. В качестве сорбента исследован прокаленный сорбент на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики. Исследования проведены на частоте вращения магнитной мешалки 200 об./мин при водородном показателе pH 7 и времени сорбции 120 мин, найденным в результате оптимизации. Температура при проведении экспериментальных исследований составляла 25±2°С. Выявлено наличие максимума коэффициента распределения K_d и эффективности очистки. Полученные данные обработаны двухпараметрическими изотермами адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина–Радушкевича. Методом линеаризации определены константы изотерм адсорбции. Приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных. Выполнен теоретический анализ изотерм адсорбции для описания зависимости коэффициента распределения K_d от начальной C_0 и равновесной C_e концентраций адсорбтива в растворе. Для изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича функции $K_d = f(C_e)$ и $K_d = f(C_0)$ являются монотонно убывающими во всем диапазоне изменения адсорбтива в растворе. Для изотерм Темкина и Дубинина–Радушкевича производная функции dK_d/dC_e меняет свой знак с плюса на минус, что является достаточным условием существования максимума функции. Функции $K_d = f(C_e)$ и $K_d = f(C_0)$ имеют максимум при небольших концентрациях C_e . Качественное описание экспериментальных данных максимума коэффициента распределения K_d получено с использованием изотерм Темкина и Дубинина–Радушкевича. Адекватное количественное описание экспериментальных данных максимума функции $K_d = f(C_0)$ получено с использованием изотермы Темкина при дозе сорбента 1 г, а при дозе сорбента 2 г – по изотерме Дубинина–Радушкевича. Изотермы Темкина и Дубинина–Радушкевича применены для описания коэффициента распределения $K_d = f(C_e)$ в системе ионы аммония – сорбент. Выявлен максимум функции при малых концентрациях ионов аммония в растворе, сравнение расчетных и экспериментальных данных показало качественное согласование теории и эксперимента.

Ключевые слова: коэффициент распределения, фосфаты, ионы аммония, прокаленный сорбент, золошлаковые отходы теплоэнергетики, эффективность очистки

DOI: 10.31857/S0044453724100153, **EDN:** EAQQAM

ВВЕДЕНИЕ

Вопросу удаления ионов аммония и фосфатов из водных растворов, в том числе сточных вод, посвящено большое количество работ, направленных на исследование сорбционной емкости адсорбентов и их возможном применении в производственных масштабах [1–3]. Наибольшей поглощательной способностью обладают природные цеолиты и модифицированные материалы.

Динамическая емкость природного сорбента (дисперсного кремнезема – опоки) по иону аммония составляет 2.37–5.34 мг/г при скорости потока 1.76–0.44 см/мин, соответственно [4], сорбционная емкость: цеолит 9.5–13.7 мг/г, цеолитовый клиноптилолит 12.29 мг/г, цеолит натуральный китайский 9.41 мг/г, углеродные нанотрубки 17.05 мг/г, аэробные гранулы 24.5 мг/г [1], натуральные минералы (бентонит) 4.22–4.92 мг/г [5]. Сорбционная

емкость по фосфатам: цеолит 0.69 мг/г, биоуголь 3.6 мг/г, композит цеолит-биоуголь 2.41 мг/г [6], эфиопская рифтовая пемза 0.2779 мг/г [7].

В связи с ценностью природных адсорбентов в настоящее время для очистки сточных вод широко исследуются отходы производства в нативном и модифицированном видах: активированный уголь, полученный из кокосовой скорлупы [8], активированный уголь, полученный из отработанных шин (покрышек) методом пиролиза [9], стальной шлак электродуговой печи с высоким содержанием кальция [10]. Большое внимание уделено золе уноса и золошлаку теплоэнергетики, занимающими значительные площади на золоотвалах [11–13].

Нами разработан сорбент на основе золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС, физико-химические свойства которого приведены в [14]. Сорбент получен путем прокаливания в течение 30 мин при температуре 600°C (прокаленный сорбент) и апробирован на удалении нефтепродуктов [15] и ионов аммония из водных растворов [16, 17]. Максимальная величина адсорбции составила 1.1251 мг/г при дозе сорбента 1 г [16] и 1.0864 мг/г при дозе сорбента 2 г [17]. Было обнаружено, что с ростом начальной концентрации ионов аммония C_0 коэффициент распределения K_d имеет максимум при малых концентрациях. Аналогичную зависимость имеет и эффективность очистки E в силу пропорциональности этих величин. Максимум эффективности очистки получен нами при удалении сорбентом нефтепродуктов [15].

Данная закономерность по эффективности очистки получена также в работах [18, 19], где приведены исследования при малых концентрациях ионов аммония [18] и аммиачного азота в растворе [19]. В работе [12] выявлено, что при увеличении начальной концентрации с 500 до 2000 мг/дм³ эффективность удаления фосфора синтетическим цеолитом возрастала до 57.6%, а при изменении начальной концентрации с 2000 до 8000 мг/дм³ она существенно снижалась. Исследователи объяснили это тем, что синтетический цеолит имел больше вакантных адсорбционных активных центров при более низкой исходной концентрации; однако если исходная концентрация фосфора в сточных водах превышала определенное значение, то большая часть активных участков оказывалась занятой, что приводило к снижению эффективности удаления.

Изменение эффективности удаления фосфатов и ионов аммония в зависимости от их начальной концентрации в исходном растворе обнаружено в работе [20], где большие различия наблюдались при низких концентрациях. Эффективность удаления снижалась, когда концентрация фосфатов превышала 200 мг/дм³, а ионов аммония 10 мг/дм³. Исследователи провели аналогию на похожие закономерности для фосфатов и ионов аммония.

Коэффициент распределения K_d (константа фазового равновесия) представляет собой согласно ГОСТ 32630–2014 отношение равновесной величины адсорбции A_e к равновесной концентрации адсорбтива в растворе после сорбции C_e и является функцией температуры, давления и состава равновесных фаз.

$$K_d = \frac{A_e}{C_e}. \quad (1)$$

Исследованиям K_d при адсорбции посвящено большое количество работ [21–23] в основном в виде зависимости $\ln(K_d) = f(1/T)$, где T – температура процесса сорбции в К. В работе [21] K_d стронция и цезия определяли для системы песок – раствор. Результаты исследований сравнивали с K_d , являющимся параметром идентификации, найденным при обработке экспериментальных данных колоночной сорбции. В работе [23] для четырех значений температур (303, 313, 323, 333 К) исследован K_d для удаления 4-пиколина из сточной воды с использованием природной золы уноса при pH 6.22; $C_0 = 100$ мг/дм³ и $m = 4$ г/дм³. Обзорная работа [22] охватывает результаты исследований, связанные с извлечением поллютантов геоматериалами (почвами и горными породами), где взаимодействие поллютантов с геоматериалами количественно оценено с помощью коэффициента распределения K_d . Помимо специфических свойств геоматериалов K_d зависит от значения pH порового раствора, температуры окружающей среды, типа и содержания веществ, присутствия микроорганизмов и т.д. В работе отмечено, что K_d варьируется в широких пределах, и методы, принятые для его определения, имеют свои ограничения и недостатки. Таким образом, исследователи критически оценивают эти методы, с тем чтобы они могли быть изменены или заменены новыми, которые могут быть легко внедрены для быстрого получения надежных результатов. С учетом вышеизложенного в своей работе авторы подчеркнули важность и роль параметров, влияющих на определение K_d .

В литературных источниках приводятся экспериментальные данные в системе ионы аммония – сорбент по исследованию K_d от температуры T при фиксированных значениях водородного показателя pH, начальной концентрации адсорбтива в растворе C_0 , дозе сорбента m и объеме исходного раствора V [24, 25].

Для описания фазового равновесия при статической сорбции в системе извлекаемый компонент – адсорбент разработаны термодинамически обоснованные и полумпирические изотермы адсорбции в виде зависимости между равновесной величиной адсорбции A_e (сорбционной емкостью) и равновесной концентрацией адсорбтива в растворе после сорбции C_e . Широкое применение

получили изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и Дубинина–Радушкевича [18, 25–28]. Определение параметров изотермы адсорбции проводят методом линеаризации [28, 29]. В большинстве работ делается вывод о характере протекания и механизме процесса адсорбции на основании положения экспериментальных точек относительно расчетной кривой изотермы адсорбции.

Авторам не удалось обнаружить исследования коэффициента распределения K_d на основе анализа изотерм адсорбции в зависимости от дозы сорбента m , начальной C_0 и равновесной C_e концентрации компонента в растворе в широком диапазоне изменения концентраций адсорбтива в растворе.

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований фазового равновесия статической сорбции в системе фосфаты – сорбент при дозах сорбента 1, 2 и 5 г в диапазоне начальных концентраций фосфатов в растворе от 2 до 5000 мг/дм³ и выполнен анализ изотерм адсорбции на возможность предсказания кривых зависимости коэффициента распределения K_d и эффективности извлечения E как функции от C_0 и C_e . В качестве изотерм рассмотрены изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Еловича и Дубинина–Радушкевича.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовое равновесие в системе фосфаты – прокаленный сорбент

Были приготовлены серии растворов с содержанием фосфатов 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000 и 5000 мг/дм³: при дозе сорбента 1 г в диапазоне начальной концентрации от 2 до 1000 мг/дм³, при дозе сорбента 2 г – от 2 до 2000 мг/дм³ и при дозе сорбента 5 г – от 2 до 5000 мг/дм³. Объем исследуемого модельного раствора 50 см³. Оптическую плотность растворов определяли в аккредитованной в национальной системе аккредитации аналитической лаборатории ООО “Аналитическая лаборатория Кубани” на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (Россия). По оптической плотности D рассчитывали содержание фосфатов C , мг/дм³, по предварительно установленной градуировочной зависимости

$$C = \frac{D + 0.00048}{0.72184}. \quad (2)$$

Концентрацию фосфатов в растворах X , мг/дм³, определяли по выражению

$$X = \frac{C \cdot 50 \cdot p}{V} \quad (3)$$

где C – содержание фосфатов, найденное по градуировочной характеристике, мг/дм³; V – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³;

50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см³; p – коэффициент разбавления пробы.

По результатам оптимизации приняты следующие параметры статической сорбции: частота вращения магнитной мешалки ММ 2А (Чехия) 200 об./мин, водородный показатель рН 7, время сорбции 120 мин. Температура при проведении экспериментальных исследований составляла $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Равновесная величина адсорбции (сорбционная емкость) A_e , мг/г, прокаленного сорбента по отношению к фосфатам вычислена с учетом порового объема сорбента

$$A_e = \frac{C_0V - [C_e(V - v_p m)]}{m} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} + C_e v_p. \quad (4)$$

где V – объем исходного раствора ($V = 0.05$ дм³); v_p – удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_p = 0.506 \times 10^{-3}$ дм³/г) [14]; m – масса сорбента, г.

Эффективность извлечения фосфатов E , %, определена как отношение количества фосфатов, поглощенных чистым прокаленным сорбентом, к количеству фосфатов в исходном растворе, выраженное в процентах

$$E = \frac{C_0V - (V - v_p m)C_e}{C_0V} \cdot 100 = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} + \frac{v_p m C_e}{C_0 V} \right) \cdot 100. \quad (5)$$

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) показывает, что при дозах прокаленного сорбента 1, 2 и 5 г коэффициент распределения K_d и эффективность извлечения E имеют максимум при изменении концентрации фосфатов от 2 до 1000 мг/дм³, которые сдвигаются в сторону больших концентраций с увеличением дозы сорбента. При дозе сорбента 1 г при $C_0 = 10$ мг/дм³, $K_d = 2.0111$ дм³/г, а $E = 97.601\%$. При дозе сорбента 5 г при $C_0 = 300$ мг/дм³, $K_d = 16.5295$ дм³/г, а $E = 99.943\%$.

Выполним анализ двухпараметрических изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина–Радушкевича и проведем обработку экспериментальных данных фазового равновесия статической сорбции.

Теоретический анализ двухпараметрических изотерм адсорбции

Изотерма Ленгмюра. Изотерма Ленгмюра имеет вид

$$A_e = A_{\max} \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}, \quad (6)$$

Таблица 1. Экспериментальные исследования фазового равновесия в системе фосфаты – прокаленный сорбент

C_0 , мг/дм ³	m , г	D	V , см ³	p	C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	K_d , дм ³ /г	E , %
Доза сорбента 1 г								
2	1.0004	0.052	25	1	0.145	0.0928	0.6380	92.803
5	1.0009	0.067	25	1	0.187	0.2405	1.2865	96.299
10	1.0013	0.052	15	1	0.242	0.4874	2.0111	97.601
20	0.9980	0.040	5	1	0.561	0.9742	1.7372	97.224
50	0.9983	0.081	0.5	1	11.288	1.9446	0.1723	77.652
100	1.0010	0.112	0.2	1	38.956	3.0689	0.0788	61.439
200	1.0022	0.085	0.05	1	118.420	4.1300	0.0349	41.391
300	1.0012	0.077	0.025	1	214.674	4.3698	0.0204	29.167
500	1.0009	0.059	1	100	412.003	4.6044	0.0112	18.434
1000	0.9997	0.131	1	100	910.728	4.9258	0.0054	9.849
Доза сорбента 2 г								
2	2.0010	0.041	40	1	0.072	0.0482	0.6713	96.481
5	1.9994	0.040	25	1	0.112	0.1223	1.0903	97.802
10	2.0020	0.048	25	1	0.134	0.2465	1.8349	98.684
20	2.0008	0.038	15	1	0.178	0.4954	2.7882	99.130
50	1.9990	0.041	10	1	0.287	1.2436	4.3282	99.437
100	2.0010	0.046	5	1	0.644	2.4830	3.8561	99.369
200	1.9987	0.054	0.1	1	37.737	4.0783	0.1081	81.513
300	2.0015	0.072	0.5	10	100.410	5.0368	0.0502	67.208
500	2.0007	0.04	1	100	280.395	5.6301	0.0201	45.057
1000	2.0008	0.055	5	1000	768.591	6.1718	0.0080	24.697
2000	2.0015	0.254	1	100	1762.717	6.8196	0.0039	13.649
Доза сорбента 5 г								
2	5.0020	0.036	40	1	0.063	0.0194	0.3070	97.001
5	4.9987	0.037	25	1	0.104	0.0490	0.4721	98.028
10	5.0013	0.037	25	1	0.104	0.0990	0.9532	99.014
20	4.9991	0.038	25	1	0.107	0.1990	1.8667	99.494
50	4.9987	0.044	25	1	0.123	0.4990	4.0487	99.766
100	4.9991	0.047	25	1	0.132	0.9989	7.5934	99.875
200	4.9999	0.055	25	1	0.154	1.9986	13.0016	99.927
300	4.9990	0.065	25	1	0.181	2.9989	16.5295	99.943
500	4.9991	0.048	0.5	10	67.162	4.3631	0.0650	87.247
1000	4.9986	0.056	1	100	391.222	6.2874	0.0161	62.857
2000	4.9999	0.097	0.5	100	1350.438	7.1791	0.0053	35.895
5000	5.0001	0.127	2	1000	4415.106	8.0829	0.0018	16.166

Обозначения: C_0 – начальная концентрация фосфатов в растворе, m – масса сорбента, D – оптическая плотность раствора, V – аликвота раствора, взятая на анализ, p – коэффициент разбавления пробы, C_e – равновесная концентрация фосфатов в растворе после сорбции, A_e – равновесная величина адсорбции, K_d – коэффициент распределения, E – эффективность извлечения фосфатов.

где A_e , C_e — равновесные значения величины адсорбции и концентрации адсорбтива в растворе после сорбции, мг/г и мг/дм³ соответственно; $A_{\max}$ — максимальное значение величины адсорбции, мг/г; k_L — константа Ленгмюра, дм³/мг.

Используют пять выражений линеаризации изотермы Ленгмюра [28]. Широкое распространение получило выражение вида

$$\frac{C_e}{A_e} = \frac{C_e}{A_{\max}} + \frac{1}{k_L A_{\max}}. \quad (7)$$

Линейная зависимость строится в координатах

$$\frac{C_e}{A_e} = f(C_e). \quad (8)$$

Аппроксимация экспериментальных данных прямой (7) позволяет определить $A_{\max}$ и k_L . Если экспериментальные значения располагаются близко к прямой и аппроксимация имеет высокий коэффициент детерминации R^2 , то можно сделать вывод о гомогенном мономолекулярном процессе адсорбции адсорбата на активных центрах сорбента, обладающих равной энергией независимо от их расположения.

Коэффициент распределения K_{dL} , дм³/г, связан с равновесными значениями величины адсорбции (сорбционной емкостью) и концентрацией адсорбтива в растворе после сорбции соотношением

$$K_{dL} = \frac{A_e}{C_e}. \quad (9)$$

Тогда с учетом уравнения (6) получим

$$K_{dL} = A_{\max} \frac{k_L}{1 + k_L C_e}. \quad (10)$$

Анализ уравнения (10) показывает, что с возрастанием C_e , а, следовательно, и C_0 в силу их пропорциональности, величина K_{dL} является монотонно убывающей функцией.

Изотерма Фрейндлиха. Изотерма Фрейндлиха имеет вид

$$A_e = k_F C_e^{1/n}, \quad (11)$$

где k_F — константа Фрейндлиха, дм³/г; $1/n$ — коэффициент неоднородности.

Линеаризация изотермы Фрейндлиха записывается выражением вида

$$\ln A_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \quad (12)$$

Линейная зависимость строится в координатах

$$\ln A_e = f(\ln C_e). \quad (13)$$

Аппроксимация экспериментальных данных прямой (12) позволяет определить k_F и n . При высоком коэффициенте детерминации R^2 можно предположить о характере многослойной адсорбции на гетерогенной поверхности с центрами адсорбции, характеризующимися разной энергией, имеющей экспоненциальное распределение.

Уравнение для расчета коэффициента распределения K_{dF} , дм³/г

$$K_{dF} = \frac{k_F}{C_e^{(n-1)/n}}. \quad (14)$$

Анализ уравнения (14) показывает, что с возрастанием C_e величина K_{dF} также является монотонно убывающей функцией. Следовательно функции $K_{dF} = f(C_e)$ и $K_{dF} = f(C_0)$ — монотонно убывающие.

Изотерма Еловича. Изотерма Еловича имеет вид

$$\frac{A_e}{A_{mE}} = k_E C_e \exp\left(-\frac{A_e}{A_{mE}}\right), \quad (15)$$

где A_{mE} — максимальная сорбционная емкость, мг/г; k_E — константа Еловича, дм³/мг.

Линеаризация изотермы Еловича

$$\ln \frac{A_e}{C_e} = \ln(k_E A_{mE}) - \frac{A_e}{A_{mE}}. \quad (16)$$

Линейная зависимость строится в координатах

$$\ln \frac{A_e}{C_e} = f(A_e). \quad (17)$$

Аппроксимация экспериментальных данных прямой (16) позволяет определить A_{mE} и k_E . Вычисление A_e проводится одним из итерационных методов путем задания начального приближения по A_e с последующим уточнением до достижения сходимости между заданным и расчетным значением A_e с некоторой точностью. При описании с высокой точностью экспериментальных данных изотермой Еловича судят о многослойной адсорбции, сопровождающейся экспоненциальным ростом центров адсорбции по мере протекания процесса адсорбции.

Уравнение для расчета коэффициента распределения K_{dE} , дм³/г, не содержит C_e

$$K_{dE} = A_{mE} k_E \exp\left(-\frac{A_e}{A_{mE}}\right). \quad (18)$$

Величина A_e пропорциональна значениям C_0 и C_e . Анализ уравнения (18) показывает, что

с ростом A_e функция является монотонно убывающей. Следовательно, функции $K_{dE} = f(C_e)$ и $K_{dE} = f(C_0)$ – также монотонно убывающие.

Изотерма Темкина. Изотерма Темкина имеет вид

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln(k_T C_e), \quad (19)$$

где B_T – константа, характеризующая теплоту адсорбции, Дж г/(моль мг); k_T – константа Темкина, соответствующая максимальной энергии связывания, дм³/мг; $R = 8.314$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура, К.

Линеаризация изотермы Темкина

$$A_e = \frac{RT}{B_T} \ln k_T + \frac{RT}{B_T} \ln C_e. \quad (20)$$

Линейная зависимость строится в координатах

$$A_e = f(\ln C_e). \quad (21)$$

Изотерма Темкина, как и Ленгмюра, характеризуется мономолекулярный процесс адсорбции адсорбата на активных центрах сорбента, обладающих равной энергией. Отличительной особенностью является учет энергетического взаимодействия между центрами адсорбции и поглощенным компонентом (адсорбатом).

Уравнение для расчета коэффициента распределения K_{dT} , дм³/г

$$K_{dT} = \frac{RT}{C_e B_T} \ln(k_T C_e). \quad (22)$$

В уравнении (22) величина C_e находится в знаменателе и в числителе под знаком логарифма. Наличие коэффициентов k_T и B_T/RT при C_e не дает возможности судить о монотонности данной функции. Оценим функцию (22) на наличие экстремума. Обозначим K_{dT} через y , C_e через x , RT/B_T через a и k_T через b . Тогда уравнение (22) примет вид

$$y = \frac{a}{x} \ln(bx). \quad (23)$$

Для нахождения экстремума найдем производную функции (23) и приравняем ее к нулю.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a[1 - \ln(bx)]}{x^2} = 0. \quad (24)$$

Величина $a > 0$. Тогда при $x > 0$ производная функции равна нулю при $\ln(bx) = 1$.

Получим

$$\frac{dy}{dx} = 0 \quad x_0 = \frac{e}{b}. \quad (25)$$

Если

$$x < x_0, \text{ то } \ln(bx) < 1, \quad (26)$$

следовательно, $dy/dx > 0$.

Если

$$x > x_0, \text{ то } \ln(bx) > 1, \quad (27)$$

следовательно, $dy/dx < 0$.

Найдем значение выражения $1 - \ln(bx)$ при двух значениях переменной x , меньше и больше x_0 : $x = e/(2b)$ и $x = 2e/b$.

Получим

$$1 - \ln\left(b \frac{e}{2b}\right) = 0.69315 > 0,$$

$$1 - \ln\left(b \frac{2e}{b}\right) = -0.69315 < 0.$$

Таким образом, при возрастании величины x производная функции меняет свой знак с положительного на отрицательный, что является достаточным условием существования максимума функции.

Изотерма Дубинина–Радушкевича. Изотерма Дубинина–Радушкевича имеет вид

$$A_e = A_m \exp(-k_{DR} \epsilon^2), \quad (28)$$

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right),$$

где A_m – максимальное значение величины адсорбции, мг/г; k_{DR} – константа Дубинина–Радушкевича, моль²/кДж²; ϵ – потенциал Поляни, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная $R = 8.314 \times 10^{-3}$ кДж/(моль К); T – температура, К.

Линеаризация изотермы Дубинина–Радушкевича

$$\ln A_e = \ln A_m - k_{DR} \epsilon^2. \quad (29)$$

Линейная зависимость строится в координатах

$$\ln A_e = f(\epsilon^2). \quad (30)$$

Аппроксимация экспериментальных данных прямой (29) позволяет определить A_m и k_{DR} . Изотерму Дубинина–Радушкевича применяют для оценки физической либо химической адсорбции.

Уравнение для расчета коэффициента распределения K_{dDR} , дм³/г, примет вид

Таблица 2. Параметры изотерм адсорбции

Изотерма адсорбции	Единица измерения	Параметр	Значение		
			Доза сорбента		
			1 г	2 г	5 г
Ленгмюр	мг/г	$A_{\max}$	4.9358	6.7705	8.0515
	дм ³ /мг	k_L	0.0718	0.0546	0.0322
	—	R^2	0.9984	0.9976	0.9983
Темкин	Дж г/(моль мг)	B_T	4413.989	3937.028	3687.961
	дм ³ /мг	k_T	7.9959	26.4618	28.5864
	—	R^2	0.9849	0.9791	0.9342
Дубинин—Радускевич	мг/г	A_m	3.5434	5.2814	8.8560
	моль ² /кДж ²	k_{DR}	0.1436	0.1166	0.1196
	—	R^2	0.9508	0.9908	0.8325
Елович	мг/г	A_{mE}	0.9188	1.1322	1.2502
	дм ³ /мг	k_E	2.154	2.939	2.850
	—	R^2	0.9329	0.8223	0.6135
Фрейндлих	—	n	2.6302	2.5981	2.7473
	дм ³ /г	k_F	0.5675	0.6672	0.6307
	—	R^2	0.8676	0.7552	0.5715

Примечание: R^2 — коэффициент детерминации.

$$K_{dDR} = \frac{A_m}{C_e} \exp \left(-k_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right). \quad (31)$$

По уравнению (31) сложно предсказать характер изменения данной функции. Оценим функцию (31) на наличие экстремума. Обозначим K_{dDR} через y , C_e через x , A_m через a , k_{DR} через b и RT через c . Тогда уравнение (31) примет вид

$$y = \frac{a}{x} \exp \left(-b \left[c \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) \right]^2 \right). \quad (32)$$

Для нахождения экстремума найдем производную функции (32) и приравняем ее к нулю.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a \left(2bc^2 \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x - 1 \right)}{e^{bc^2 \ln \left(\frac{x+1}{x} \right)} \cdot x^2 (x+1)} = 0. \quad (33)$$

Так как $b > 0$, $c > 0$ и в знаменателе под знаком логарифма выражения (33) число больше 1, то знаменатель при $x > 0$ является положительным числом. Приравняем к нулю числитель и учтем, что $a > 0$. Обозначим $2bc^2$ через d . Тогда

$$d \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x - 1 = 0. \quad (34)$$

Уравнение (34) не имеет аналитического решения. Корень функции может быть найден одним из численных методов. Для выявления характера функции найдем величину d при двух значениях параметра x : при $x = 1/e$ и $x = e$.

$$d \ln \left(1 + \frac{1}{1/e} \right) - \frac{1}{e} - 1 = 0. \quad (35)$$

$$d = \frac{e+1}{e \ln(e+1)} = 1.0416.$$

Если $d > 1.0416$ — функция уравнения (35) положительная, если $d < 1.0416$ — отрицательная.

$$d \ln \left(1 + \frac{1}{e} \right) - e - 1 = 0. \quad (36)$$

$$d = \frac{e+1}{\ln \left(\frac{e+1}{e} \right)} = 11.87.$$

Если $d > 11.87$ — функция уравнения (35) положительная, если $d < 11.87$ — отрицательная.

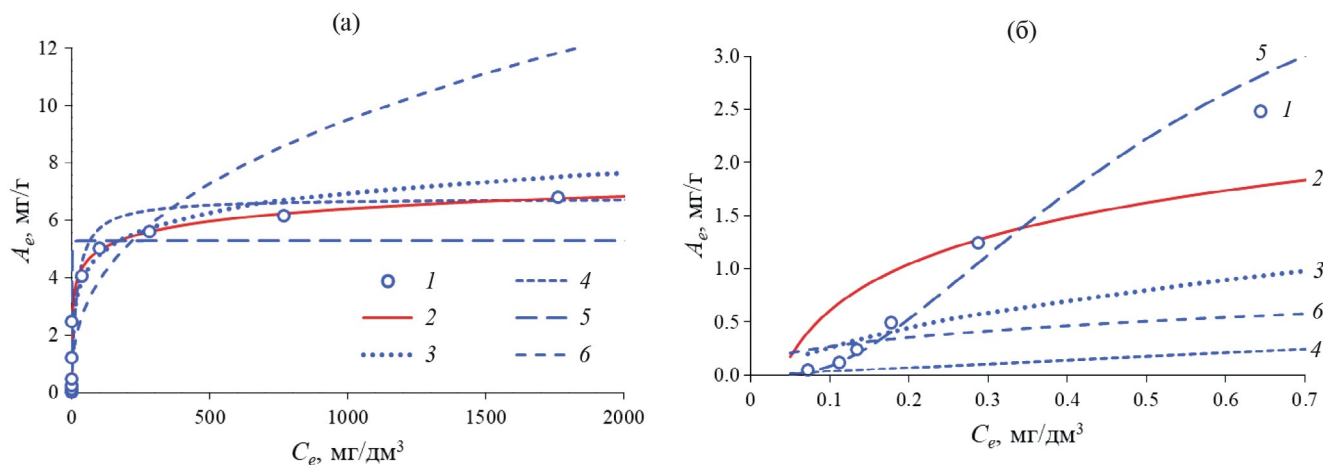


Рис. 1. Зависимости A_e от C_e для дозы сорбента 2 г: при изменении C_e до 2000 мг/дм³ (а); при изменении C_e до 0.7 мг/дм³ (б); 1 – эксперимент, изотермы: Темкина (2), Еловича (3), Ленгмюра (4), Дубинина–Радушкевича (5), Фрейндлиха (6).

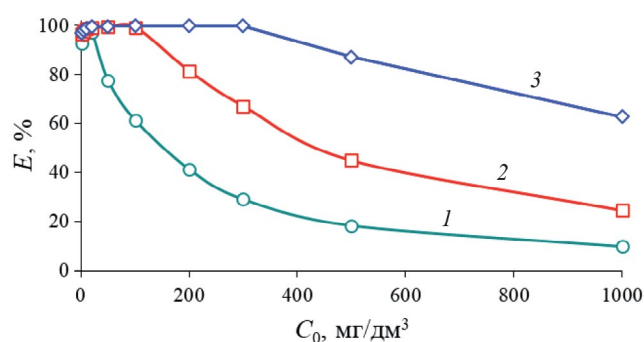


Рис. 2. Экспериментальная зависимость E от C_0 для доз сорбента: 1 (1), 2 (2), 5 г (3).

Таким образом, если величина $d < 1.0416$ или $d > 11.87$ функция является возрастающей либо убывающей. Если $1.0416 < d < 11.87$, то функция (уравнение (35)) на данном интервале меняет свой знак с положительного на отрицательный. Следовательно, производная функции (уравнение (33)) в интервале $1.0416 < d < 11.87$ меняет свой знак с плюса на минус, что свидетельствует о существовании максимума функции.

Определение параметров изотерм адсорбции и построение графических зависимостей

Параметры изотерм адсорбции, найденные методом линеаризации, приведены в табл. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимости равновесной величины адсорбции A_e от равновесной концентрации C_e фосфатов в растворе приведено на рис. 1 для различных диапазонов изменения C_e . Для малых значений равновесных

концентраций фосфатов C_e в растворе после сорбции (рис. 1б) лучшее описание дает изотерма Дубинина–Радушкевича. При больших концентрациях $C_e > 35$ мг/дм³ – изотерма Темкина (рис. 1а).

Экспериментальные значения эффективности извлечения E фосфатов из раствора в зависимости от начальной концентрации фосфатов в растворе C_0 приведены на рис. 2, где цифрами показаны дозы сорбента. С увеличением дозы сорбента высокое значение эффективности извлечения E отвечает большему диапазону начальной концентрации фосфатов в растворе C_0 . Например, для дозы сорбента 5 г при малых концентрациях C_0 от 2 до 10 мг/дм³ E возрастает, для C_0 от 10 до 300 мг/дм³ $E > 99\%$ и для $C_0 > 300$ мг/дм³ снижается, т.е. наблюдается максимум функции.

На рис. 3 приведено сравнение экспериментальных и расчетных значений E по моделям адсорбции при различных диапазонах изменения C_0 для дозы сорбента 2 г.

Изотерма Дубина–Радушкевича предсказывает высокую эффективность извлечения фосфатов при изменении C_0 от 2 до 200 мг/дм³. Наилучшее согласование экспериментальных и расчетных данных по эффективности извлечения фосфатов получено по изотерме Темкина.

Коэффициент распределения смеси фосфаты – сорбент

Предварительно построим графические зависимости производных по уравнению (37) (изотерма Темкина) (рис. 4) и по уравнению (38) (изотерма Дубинина–Радушкевича) (рис. 5). Уравнения (37) и (38) записаны на основе уравнений (24) и (33) путем обратной замены переменных.

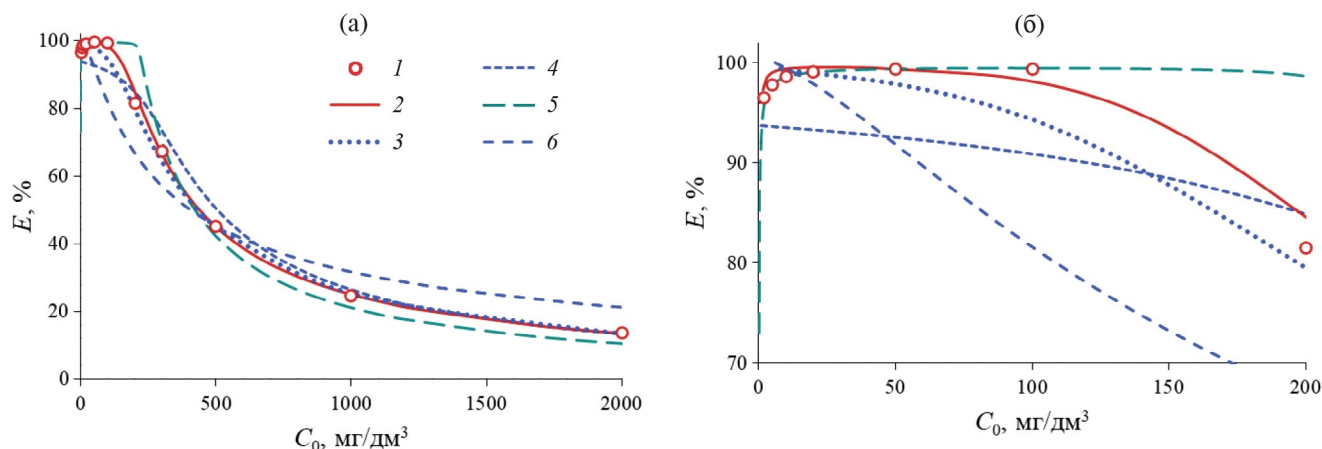


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных значений эффективности извлечения фосфатов из раствора по моделям адсорбции для дозы сорбента 2 г: при изменении C_0 до 2000 мг/дм³ (а); при изменении C_0 до 200 мг/дм³ (б); 1 – эксперимент, изотермы: Темкина (2), Еловича (3), Ленгмюра (4), Дубинина–Радужкевича (5), Фрейндлиха (6).

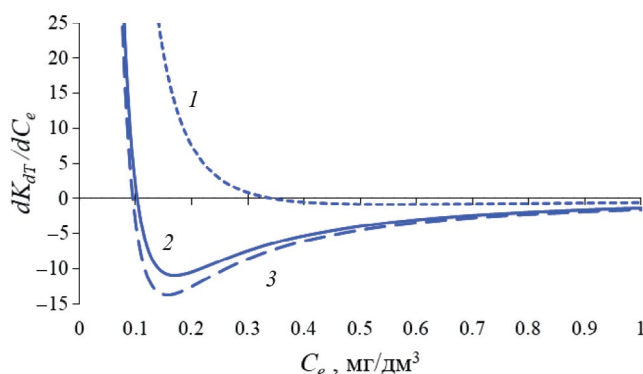


Рис. 4. Графическая зависимость производной по уравнению (37) (изотерма Темкина) для дозы сорбента: 1 (1), 2 (2) и 5 г (3).

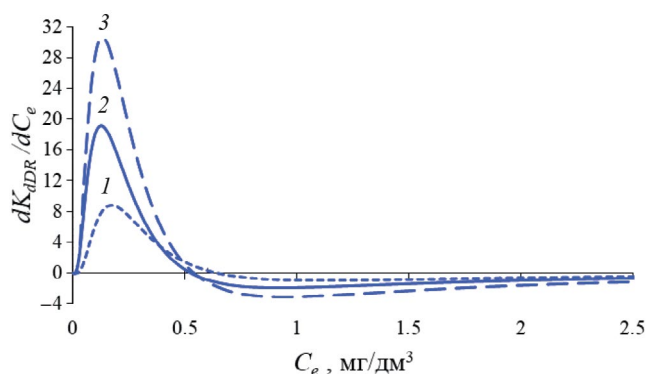


Рис. 5. Графическая зависимость производной по уравнению (38) (изотерма Дубинина–Радужкевича) для дозы сорбента: 1 (1), 2 (2) и 5 г (3).

$$\frac{dK_{dT}}{dC_e} = \frac{RT}{B_T} \frac{[1 - \ln(k_T C_e)]}{C_e^2} \quad (37)$$

$$\frac{dK_{dDR}}{dC_e} = \frac{A_m \left(2k_{DR} (RT)^2 \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) - C_e - 1 \right)}{e^{k_{DR} (RT)^2 \ln \left(\frac{C_e + 1}{C_e} \right)} \cdot C_e^2 (C_e + 1)}. \quad (38)$$

Обе графические зависимости показывают наличие корня функции (рис. 4 и рис. 5), при котором производная dK_d/dC_e равна 0. Обе функции меняют знак с плюса на минус, что подтверждает наличие максимума функций $K_{dT} = f(C_e)$, $K_{dT} = f(C_0)$ и $K_{dDR} = f(C_e)$, $K_{dDR} = f(C_0)$. В табл. 3 приведены корни функций уравнений (37) и (38).

Для вычисления коэффициента распределения K_d выполнены расчеты равновесной сорбционной емкости A_e по изотермам адсорбции путем задания равновесных концентраций фосфатов C_e в растворе. Для построения зависимости $K_d = f(C_0)$ начальная концентрация фосфатов C_0 определена из уравнения (4). Объем раствора принят равным $V = 0.05$ дм³ как при проведении экспериментальных исследований для возможности сравнения расчетных и экспериментальных K_d .

$$C_0 = \frac{A_e m + C_e (V - v_p m)}{V}. \quad (39)$$

Расчет C_0 проведен по следующему алгоритму: задавались значением C_e , по уравнению изотермы адсорбции вычисляли A_e , по уравнению (39)

Таблица 3. Корни функций уравнений (37) и (38)

Изотерма адсорбции	Производная	Доза сорбента		
		1 г	2 г	5 г
		C_e , мг/дм ³		
Темкин	$\frac{dK_{dT}}{dC_e} = 0$	0.3399594578	0.1027247515	0.0950900368
Дубинин–Радускевич	$\frac{dK_{dDR}}{dC_e} = 0$	0.6470993381	0.5255312924	0.5395529883

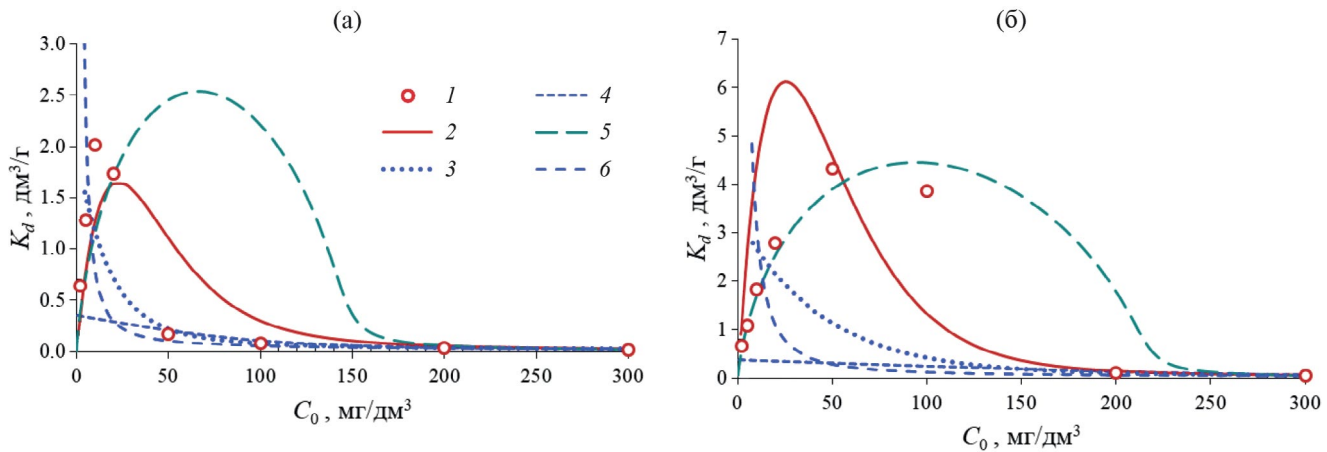


Рис. 6. Зависимости коэффициента распределения K_d от начальной концентрации фосфатов C_0 в растворе для дозы сорбента: 1 г (а) и 2 г (б); 1 — эксперимент, изотермы: Темкина (2), Еловича (3), Ленгмюра (4), Дубинина–Радускевича (5), Фрейндлиха (6).

определяли C_0 , зная A_e и C_e рассчитывали K_d по уравнению (1) и строили зависимость $K_d = f(C_0)$.

На рис. 6 приведены зависимости K_d от C_0 для доз сорбента 1 г и 2 г. Расчет K_d с использованием изотерм адсорбции Фрейндлиха и Еловича показал резко убывающую монотонную кривую, с использованием изотермы Ленгмюра эта зависимость является практически прямой линией с низкими значениями K_d , а с использованием изотерм Темкина и Дубинина–Радускевича обе зависимости имеют максимум в области низких концентраций C_0 . Такое поведение K_d было теоретически получено выше на основе анализа изотерм адсорбции.

Сравнение кривых с использованием изотерм Темкина и Дубинина–Радускевича (рис. 6) показывает, что зависимость $K_d = f(C_0)$ с использованием изотермы Темкина имеет ярко выраженный максимум при малых концентрациях C_0 от 15 до 20 мг/дм³, а максимум с использованием изотермы Дубинина–Радускевича расположен в диапазоне C_0 от 60 до 80 мг/дм³ (рис. 6а).

Качественное описание экспериментальных данных максимума функции получено с использованием изотерм Темкина и Дубинина–Радускевича. На наш взгляд, лучшее описание при дозе сорбента 1 г получено с использованием изотермы Темкина, а при дозе сорбента 2 г — по изотерме Дубинина–Радускевича.

В качестве примера на рис. 7 приведена графическая зависимость коэффициента распределения K_d от равновесной концентрации фосфатов в растворе C_e для дозы сорбента 1 г. Лучшее описание экспериментальных данных максимума функции получено с использованием изотермы Темкина, что объясняется пропорциональностью C_e и C_0 и подтверждает результаты, приведенные на рис. 6а).

Проведенные исследования показали, что зависимость K_d от C_e и C_0 для смеси фосфаты — сорбент имеет максимум при низких концентрациях фосфатов в исходном растворе C_0 . Изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича не применимы для зависимости $K_d = f(C_e)$ или $K_d = f(C_0)$, имеющей экстремум. Адекватное описание данной зависимости

Таблица 4. Экспериментальные исследования фазового равновесия в системе ионы аммония – прокаленный сорбент [16]

C_0 , мг/дм ³	C_e , мг/дм ³	A_e , мг/г	K_d , дм ³ /г	E , %
5	3.833	0.06029	0.0157	24.120
20	13.969	0.30790	0.0220	30.864
30	22.665	0.37863	0.0167	25.214
50	40.498	0.49522	0.0122	19.825
100	86.441	0.71991	0.0083	14.436
200	184.638	0.86038	0.0047	8.617
300	283.698	0.96224	0.0034	6.387

Обозначения: C_0 – исходная концентрация ионов аммония в растворе, C_e – равновесная концентрация ионов аммония в растворе после сорбции, A_e – равновесная величина адсорбции, K_d – коэффициент распределения, E – эффективность извлечения ионов аммония.

Таблица 5. Константы изотерм адсорбции Темкина и Дубинина–Радушкевича

Изотерма Темкина			Изотерма Дубинина–Радушкевича		
B_T , Дж г/(моль мг)	k_T , дм ³ /мг	R^2	A_m , мг/г	k_{DR} , моль ² /кДж ²	R^2
11629.609	0.3028	0.9934	0.6079	7.6839	0.8568

получено при использовании изотерм Темкина и Дубинина–Радушкевича.

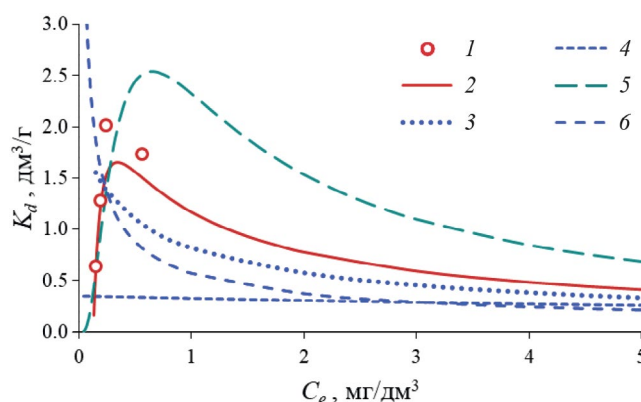
Коэффициент распределения смеси ионы аммония – сорбент

В работе [16] нами приведены экспериментальные данные по фазовому равновесию в системе ионы аммония – сорбент при дозе сорбента 1 г (табл. 4), которые представлены в виде полученной зависимости $A_e = f(C_e)$ на основе изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Экспериментальная зависимость $K_d = f(C_e)$ имеет максимум функции при $C_e = 13.969$ мг/дм³ ($C_0 = 20$ мг/дм³).

Применим изотермы Темкина и Дубинина–Радушкевича для нахождения теоретической зависимости $K_d = f(C_e)$ в системе ионы аммония – сорбент. Выполним аппроксимацию экспериментальных данных на основе изотерм Темкина и Дубинина–Радушкевича. Константы данных изотерм адсорбции, найденные методом линейризации, приведены в табл. 5.

По уравнениям (37) и (38) на рис. 8 построены графические зависимости производных dK_{dT}/dC_e и dK_{dDR}/dC_e . Обе функции меняют знак с плюса на минус. Корень обеих функций оказался равным $C_e = 9$ мг/дм³, при котором функции имеют максимум в координатах $K_d = f(C_e)$ (рис. 9).

На рис. 10 приведена графическая зависимость эффективности извлечения ионов аммония E , %, от концентрации ионов аммония в исходном растворе

**Рис. 7.** Зависимости коэффициента распределения K_d от равновесной концентрации фосфатов C_e в растворе для дозы сорбента 1 г; 1 – эксперимент, изотермы: Темкина (2), Еловича (3), Ленгмюра (4), Дубинина–Радушкевича (5), Фрейндлиха (6).

C_0 , мг/дм³. Форма кривых идентична графическим зависимостям рис. 9, что объясняется пропорциональностью величин E и K_d , C_e и C_0 .

Таким образом, применение изотерм Темкина и Дубинина–Радушкевича для описания зависимости $K_d = f(C_e)$ (или $K_d = f(C_0)$) при фазовом равновесии в системе ионы аммония – сорбент (в статике) при малых концентрациях адсорбтива в растворе является адекватным.

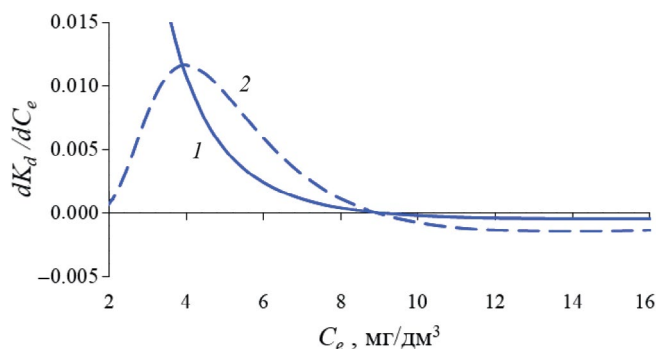


Рис. 8. Графические зависимости производных по уравнению (37) (1 – изотерма Темкина) и уравнению (38) (2 – изотерма Дубинина–Радускевича).

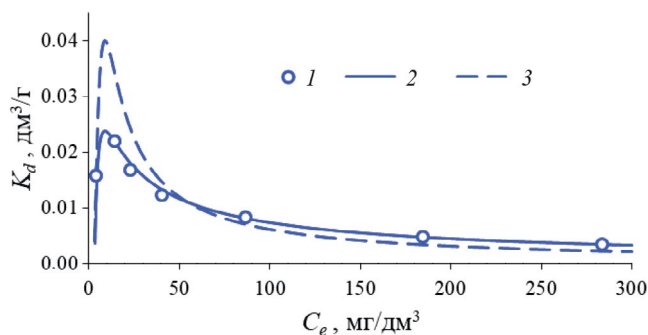


Рис. 9. Зависимости коэффициента распределения K_d от равновесной концентрации ионов аммония C_e в растворе для дозы сорбента 1 г; 1 – эксперимент, изотермы: Темкина (2), Дубинина–Радускевича (3).

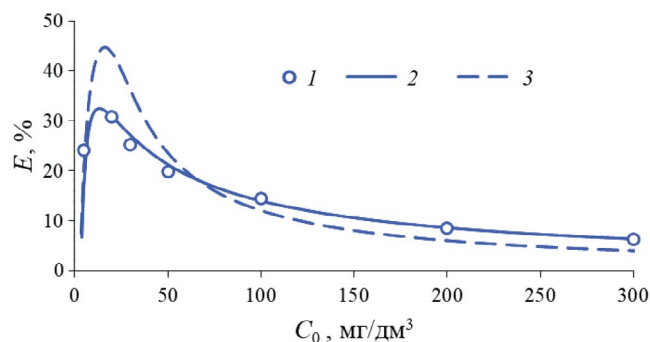


Рис. 10. Зависимости эффективности извлечения ионов аммония E , %, от концентрации ионов аммония C_0 в исходном растворе для дозы сорбента 1 г; 1 – эксперимент, изотермы: Темкина (2), Дубинина–Радускевича (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный теоретический анализ коэффициента распределения на основе изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Еловича, Темкина и Дубинина–Радускевича позволил установить наличие максимума функции при небольших концентрациях адсорбтива при использовании изотерм Темкина и Дубинина–Радускевича. Экспериментальное исследование фазового равновесия физической адсорбции (в статике) в системах фосфаты – сорбент и ионы аммония – сорбент выявило наличие максимума коэффициента распределения и эффективности очистки (извлечения). Качественное описание экспериментальных данных K_d получено при использовании изотерм Темкина и Дубинина–Радускевича.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ, № гос. регистрации 122101000007-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V.K., Sadegh H., Yari M. et al. // Global J. Environ. Sci. Manage. 2015. V. 1. № 2. P. 149. DOI: 10.7508/gjesm.2015.02.007
2. Usman M.O., Aturagaba G., Ntale M. et al. // Water Science & Technology. 2022. V. 86. № 12. P. 3113 DOI: 10.2166/wst.2022.382
3. Kalló D. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001. V. 45. № 1. P. 519. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.15>
4. Кондрашова А.В., Кузьмина Р.И. // Наука и бизнес: пути развития. 2022. № 5 (131). С. 135. <https://elibrary.ru/item.asp?id=49185808>
5. Seruga P., Krzywonos M., Pyżanowska J. et al. // Molecules. 2019. V. 24. 3633 DOI:10.3390/molecules24203633
6. Deng Z., Gu S., Cheng H. et al. // Appl. Sci. 2022. V. 12. 5334. <https://doi.org/10.3390/app12115334>
7. Fetene Y., Addis T. // Air, Soil and Water Research. 2020. V. 13. P. 1. DOI:10.1177/1178622120969658
8. Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B. et al. // Environ Sci Pollut Res. 2013. V. 20. P. 533. DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3
9. Ghising R.B., Jha V.K. // Journal of Nepal Chemical Society. 2022. V. 43. No. 1. P. 17. DOI: 10.3126/jncs.v43i1.46998
10. Ahmad S.Z.N., Hamdan R., Wan Mohamed W.A. // MATEC Web of Conferences 103. 2017. 06018 DOI: 10.1051/mateconf/201710306018
11. Affandi K.A., Bagastyo A.Y., Fitriana A.R. // J. of Environment and Sustainability. 2021. V. 5. No 1. P. 25. DOI: <https://doi.org/10.22515/sustinere.jes.v5i1.129>

12. Zhang K., Dyk L.V., He D. *et al.* // Green Processing and Synthesis. 2021. V. 10. No. 1. P. 349.
<https://doi.org/10.1515/gps-2021-0032>
13. Lam N.H., Ma H.T., Bashir M.J.K. *et al.* // Intern. J. of Environmental Analytical Chemistry. 2021. V. 101. № 15. P. 2668.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1708907>
14. Bushumov S.A., Korotkova T.G. // RASĀYAN J. of Chemistry. 2020. V. 13. № 3. P. 1619.
<https://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335454>
15. Короткова Т.Г., Бушумов С.А. // Химическая технология. 2023. Т. 24. № 11. С. 423
DOI: 10.31044/1684-5811-2023-24-11-423-431
16. Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 2. С. 291.
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303>
17. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. // Theoretical and Applied Ecology. 2023. № 4. pp. 99–109
DOI: 10.25750/1995-4301-2023-4-099-109
18. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J. *et al.* // ChemEngineering. 2023. V. 7. No. 5.
<https://doi.org/10.3390/chemengineering7010005>
19. Zhao Y., Luan H., Yang B. *et al.* // Water. 2023. V. 15. № 5. P. 956.
<https://doi.org/10.3390/w15050956>
20. Wu D., Zhang B., Li C. *et al.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 304. № 2. pp. 300–306.
DOI:10.1016/j.jcis.2006.09.011
21. Reynolds W.D., Gillham R.W., Cherry J.A. // Can. Geotech. J. 1982. V. 19. № 1. P. 92.
DOI:10.1139/t82-008
22. Pathak P., Singh D.N., Pandit G.G. *et al.* // Int. J. Environment and Waste Management. 2014. V. 14. № 1. P. 27.
DOI:10.1504/IJEWM.2014.062980
23. Pangarkar B.L., Shrimal P., Daware G.B. *et al.* // Water Practice and Technology. 2022. V. 17. № 11. P. 2386.
<https://doi.org/10.2166/wpt.2022.128>
24. Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B. *et al.* // Environmental Science and Pollution Research. 2012. V. 20. № 1. P. 533.
DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3
25. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W. *et al.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. V. 10. No. 6.
DOI:10.1007/s13762-012-0168-x
26. Конькова Т.В., Рысева А.П., Малькова Ю.О. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 28.
DOI: 10.31857/S004445372101012X
27. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y. *et al.* // Water Science & Technology. 2013. V. 67. № 6. P. 1324.
DOI: 10.2166/wst.2013.690
28. Hamdaoui O., Naffrechoux E. // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 147. № 1–2. P. 381.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
29. Benmessaoud A., Nibou D., Mekatel El Hadj *et al.* // Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2020. V. 39. № 4. P. 153.
DOI: 10.30492/ijcce.2019.35116

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.91

СОРБЦИЯ ТРИТЕРПЕНОВОГО ГЛИКОЗИДА НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

© 2024 г. Н. В. Мироненко^{а, *}, В. Ф. Селеменев^а, И. В. Шкутина^б, У. С. Ищенко^а

^аВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: natashamir@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Проведено исследование сорбции тритерпеновых сапонинов активными углями различных марок в равновесных условиях. Установлено влияние поверхностной активности гликозидов на ход кривых. В работе проведена оценка изотерм сорбции с использованием формального подхода, основанного на подборе уравнений сорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Редлиха–Петерсона), максимально близко описывающих полученные зависимости. С использованием сорбционных кривых в координатах уравнения Ленгмюра были рассчитаны некоторые термодинамические характеристики исследуемого процесса (энергия сорбционного процесса, энтальпия и энтропия).

Ключевые слова: сапонин, активные угли, ассоциация, сорбционное поглощение

DOI: 10.31857/S0044453724100165, **EDN:** EAJXMM

ВВЕДЕНИЕ

Число лекарственных средств растительного происхождения составляет более 50% от общего количества производимых препаратов [1]. Весьма распространенными компонентами, входящими в их состав в качестве действующих веществ, являются стероидные или тритерпеновые гликозиды. Из них особый интерес представляют известные молекулярные структуры, имеющие одну или две углеводные цепочки (от 1 до 4 и более сахарных остатков), соединенные с агликоном тетра- или пентациклического строения (рис. 1).

К сложностям, возникающим при работе с такими молекулами, относятся как разнообразие индивидуальных соединений в общей фракции, так и лабильность гликозидной связи даже в средах, близких к нейтральным [2]. Поэтому успешно развивающееся в настоящее время научное направление, связанное с образованием супрамолекулярных структур, в частности, для адресной доставки лекарственных препаратов или их контролируемого высвобождения, может являться одним из путей решения данной проблемы. Описан широкий ряд получаемых молекулярным капсулированием комплексных соединений (ассоциатов): гликозидов с рядом аминокислот, циклодекстрином, доксорубицином и другими веществами [3–5]. Подробно рассмотрены физико-химические основы образования комплексных соединений тритерпеновых

сапонинов с природным биополимером — хитозаном [6, 7]. Возросший в последнее время научный интерес к активным углям (сорбентам с известной собственной фармакологической активностью) позволил сделать предположение о возможности использования их в качестве компонентов — матриц для сорбционного поглощения гликозидов, что и явилось целью настоящего исследования.

При этом одной из важнейших задач химии гетерогенных процессов является установление характера взаимодействия растворенного вещества и сорбента. В частности, для использования таких сорбентов необходима количественная информация о сорбционных взаимодействиях, структуре адсорбционных комплексов, механизме адсорбции и термодинамических характеристиках адсорбционного равновесия. Такие исследования необходимы для понимания факторов, управляющих адсорбционным процессом и обеспечивающих возможность выбора как существующих, так и разработки новых эффективных сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся пентациклический терпеноид *Quillaia Saponaria Molina*, относящийся к типу β -амирина, в основе которого лежит углеродный скелет олеана. Структурная формула сапонины приведена на рис. 1. В работе

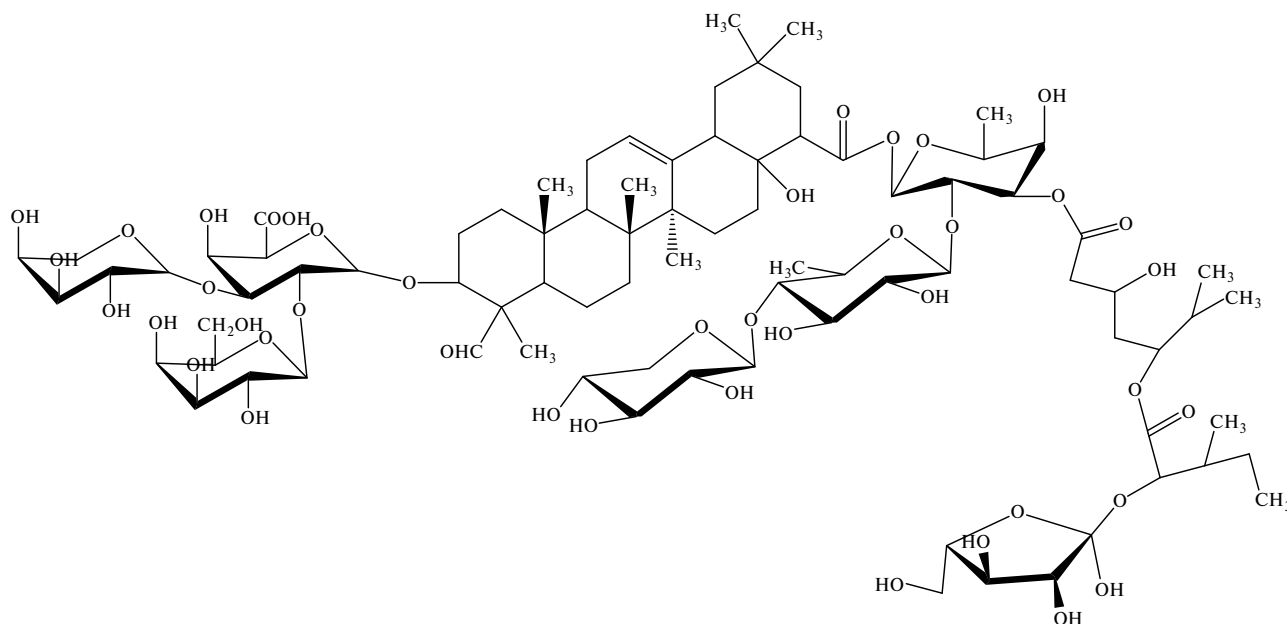


Рис. 1. Структурная формула сапонина-бидесмозиды *Quillaia Saponaria Molina*.

с помощью программы ChemDraw Professional пакета ChemOffice, Perkin Elmer 2021 были проведены расчеты размеров молекулы. Площадь, занимаемая агликоном – квиллайевой кислотой, составила 0.6 nm^2 . Площадь молекулы равна 1.38 nm^2 , она сопоставима, согласно литературным данным [8], с площадью молекулы додецилсульфата натрия (1.42 nm^2).

Образец сапонина представлял собой порошок светло-бежевого цвета, хорошо растворимый в спирте и воде, плохо – в хлороформе и этилацетате. Молекулярная масса сапонина – 2100 г/моль , рН 5%-ного (мас.) водного раствора – 5.8 ± 0.1 , рК глюкуроновой кислоты, входящей в структуру сапонина – 3.18 (эксперим.), 3.28 (теорет.). Значения критических концентраций мицеллообразования – $0.6\text{--}0.8 \text{ мг/мл}$ и $10\text{--}15 \text{ мг/мл}$ [7, 9].

Выше отмечено, что в состав углеводной цепочки сапонина входит глюкуроновая кислота, карбоксильная группа которой может находиться в растворе в зависимости от рН среды в молекулярной и диссоциированной форме (рис. 2).

В качестве сорбента выступали активные угли следующих марок:

- уголь марки ОУ-А производства ОАО “Фарм-стандарт-Лексредства”;
- уголь древесный марки БАУ-А производства ООО “ПрофСнаб”;
- уголь древесный Norit GAC1240W производства Norit Group (Нидерланды) [10–12].

Физико-химические характеристики углей приведены в табл. 1. Микрокристаллиты углерода

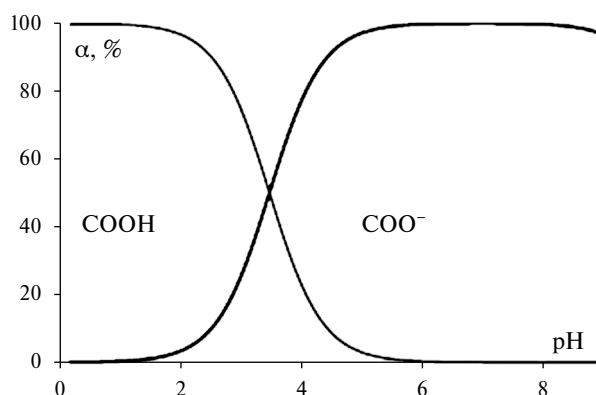


Рис. 2. Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм сапонина *Quillaia saponaria Molina* (рассчитана в программе Marvin Sketch 22.14, Chem-Axon).

представляют собой пакеты плоских слоев, образованных конденсированными гексагональными ароматическими кольцами атомов углерода (рис. 3). В этих слоях каждый атом углерода связан с соседними гибридизированной sp^2 -связью, вследствие чего расстояние между ними равно 0.1415 nm . Слои гексагональных углеродных колец между собой связаны дисперсионными силами и расстояние между ближайшими слоями равно 0.3354 nm .

Концентрацию сапонина в водном растворе определяли спектрофотометрически при двух длинах волн – 210 и 280 nm (спектрофотометр

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики активных углей

Параметр	ОУ-А [10]	БАУ-А [11]	Norit GAC1240W [12]
Общий удельный объем пор, см ³ /г	0.52	1.5–2.1	0.85
Удельный объем макропор (0.1–0.004 мкм), см ³ /г	—	1.19–1.80	0.24–0.28
Удельный объем мезопор (0.0015–0.004 мкм), см ³ /г	0.13–0.18	0.08–0.16	0.06–0.07
Удельный объем микропор (<0.0015 мкм), см ³ /г	0.25–0.38	0.23–0.35	0.38–0.43
Удельная поверхность мезопор $S_{уд}$, м ² /г	138	57	—
Суммарная площадь поверхности S_{Σ} , м ² /г	805	915	1100
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	225	217	200

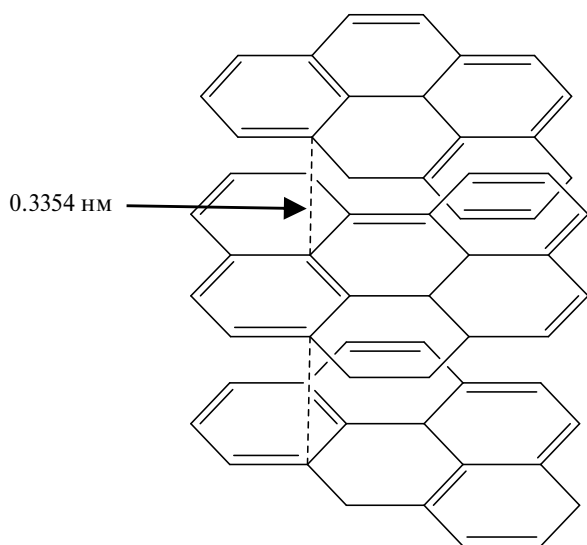


Рис. 3. Неупорядоченная структура микрокристаллического углерода (активного угля).

СФ-2000, Россия) [13]. Уравнения градуировочных графиков $D = (29.56 \pm 1.59) C + 0.014$ и $D = (2.04 \pm 0.04) C$ соответственно (D – величина оптической плотности, C – концентрация раствора, мг/мл). Диапазон рабочих концентраций – 0.01–0.6 мг/мл, относительные ошибки анализа 9.0 и 6.1% соответственно.

Сорбционное равновесие в системе “сапонин – активированный уголь” изучали при температурах 298, 313 К в статических условиях методом переменных концентраций. Навески сорбента массой 0.2 ± 0.0002 г в воздушно-сухом состоянии заливали в конические колбы с притертой крышкой растворами сапонины объемом 200 мл с концентрациями 0.01–40 мг/мл (0.005 – 19 ммоль/дм³). Содержимое колб выдерживали при перемешивании в течение 4 ч до установления равновесия в системе (время определено в предварительных опытах). Затем отбирали аликвоты и анализировали на со-

держание сапонины УФ-спектрофотометрическим методом, как описано выше.

Размеры частиц сапонины в водных растворах определяли методом динамического светорассеяния. В работе использовался прибор Photocor-Complex (Россия) с источником света – гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632.7$ нм) мощностью 10 мВт, позволяющий проводить измерения размера частиц в диапазоне от 1 нм до 6 мкм, погрешность измерения $\pm 1\%$. Измерения проводили в кювете объемом 20 мл. Автоматизирующую функцию для раствора тритерпенового сапонины измеряли в течение 8–10 мин.

Поверхность активных углей исследовали методом растровой электронной микроскопии (Исследования проведены в центре коллективного пользования Воронежского государственного университета).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что благодаря гидрофобной структуре углеродные материалы являются весьма эффективными сорбентами для поглощения органических веществ из водных растворов. Поэтому особый интерес вызывает структура адсорбционного слоя на границе фаз раствор – сорбент, о которой можно судить, анализируя вид изотерм сорбции тритерпенового сапонины на активных углях различных марок (рис. 4 и 5).

Одним из факторов, оказывающих влияние на сорбционные параметры, является пористость сорбента. С учетом площади молекулы сапонины (1.38 нм²) можно предположить заполнение преимущественно мезо- и макропор сорбентов. Микропоры с диаметром менее 1 нм остаются недоступными и бесполезными с практической точки зрения. Минимальное значение сорбционного параметра (рис. 4) наблюдается при сорбции на угле марки БАУ-А, что может быть обусловлено низкой величиной удельной поверхности мезопор.

Интерес вызывают локальные перегибы, вызванные, видимо, изменением состояния гликозида в водном растворе и в сорбенте. В области малых

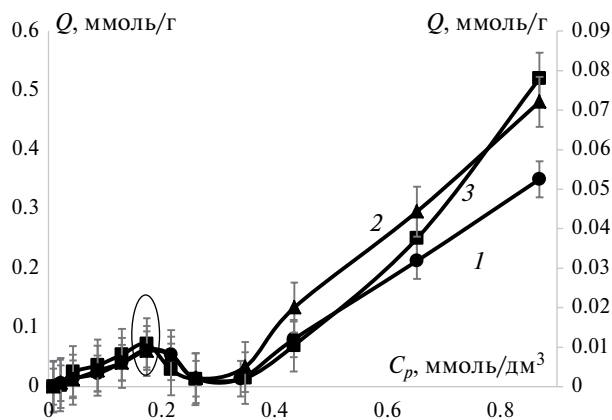


Рис. 4. Изотермы сорбции сапони́на на активньх углях при 298 К: 1 — ОУ-А, 2 — Norit GAC1240 W, 3 (правая ось) — БАУ-А.

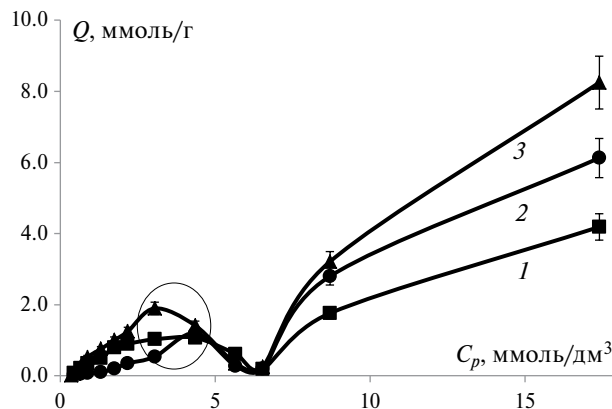


Рис. 5. Изотерма сорбции сапони́на на углях при 298 К в области больших концентраций: 1 — ОУ-А, 2 — БАУ-А, 3 — Norit GAC1240 W.

Таблица 2. Значения площадей сорбентов, приходящихся на одну молекулу сорбата

Активные угли, марки	$\omega_{эфф}, \text{нм}^2$	
	1 перегиб на изотерме (рис. 4)	2 перегиб на изотерме (рис. 5)
ОУ-А	3.18 ± 0.06	0.22 ± 0.03
БАУ	6.82 ± 0.15	0.06 ± 0.02

концентраций такие изменения приходится на диапазон 0.13–0.22 ммоль/дм³ (с локальным максимумом в области 0.17 ммоль/дм³ — первый перегиб). Аналогично в области больших концентраций — локальные максимумы при 3.04 ммоль/дм³ (Norit) и 4.35 ммоль/дм³ (БАУ-А, ОУ-А) (второй перегиб). В этом случае сведения о действительных изменениях структуры адсорбционного слоя ПАВ может дать расчет площади адсорбента, приходящего в среднем на одну адсорбированную молекулу ПАВ, т.е. величины $\omega_{эфф} = S_a / (a_{\infty} N_a)$ (где S_a — удельная поверхность адсорбента г/м³, a_{∞} — емкость сорбента, ммоль/г, N_a — число Авогадро, моль^{−1}) и сопоставление ее с площадью ω_m , экранируемой одной молекулой ПАВ при различных способах ее ориентации на границе раздела фаз [8]. В вычислениях следует брать не общую удельную поверхность, а поверхность, приходящуюся на мезо- и макропоры, т.е. максимально доступную при сорбции крупных органических молекул (табл. 2).

Значения $\omega_{эфф}$ для первого перегиба на изотермах намного превышают площадь молекулы гликозида ($S = 1.38 \text{ нм}^2$), что является одним из аргументов в пользу мономолекулярного слоя. Важно отметить, что в рассматриваемом диапазоне равновесных концентраций в водном растворе отсутствуют ассоциаты гликозида. Об этом свидетельствуют как ранее проведенные эксперименты по

исследованию поверхностной активности сапонинов в водных растворах [9], так и полученные концентрационные зависимости гидродинамических радиусов молекул и ассоциатов гликозидов (рис. 6). В области преимущественно малых концентраций сапонинов (до 0.13 ммоль/дм³) можно отметить наличие частиц с размерами от 1 до 10 нм, из них основную долю составляют единичные молекулы с размерами до 3–4 нм. По мере увеличения содержания сапони́на в растворе возрастает доля ассоциатов с гидродинамическими радиусами порядка десятков и даже сотен нм.

В области второго перегиба на изотермах величина $\omega_{эфф}$ значительно меньше площади не только молекулы сапони́на, но и его агликона. Приведенный факт свидетельствует о полимолекулярной структуре адсорбционного слоя, обусловленной, в первую очередь, формированием ассоциатов в фазе сорбентов. Согласно рис. 6 уже при концентрациях 1.7 ммоль/дм³ в растворе образуются крупные агломераты с размерами, превышающими 100 нм. Можно полагать, что доля этих структур с возрастанием концентрации сапони́на будет только увеличиваться. Поэтому одной из причин возникновения локального минимума на изотермах будут не только конкурирующие процессы ассоциации в растворе и сорбенте, показанные авторами статьи ранее [7], но и стерический фактор,

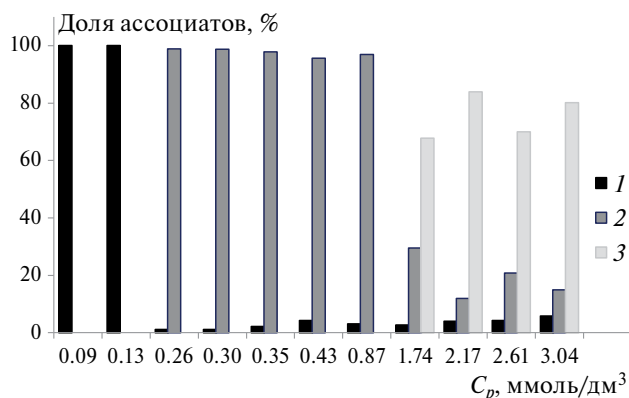


Рис. 6. Концентрационная зависимость гидродинамического радиуса в ассоциатах сапони́на в водных растворах с гидродинамическим радиусом 1–10 (1), 15–150 (2), 160–250 нм (3).

приводящий к затруднению заполнения мезопор активных углей.

Резкое увеличение сорбционного параметра в области больших концентраций может являться следствием превалирования процесса концентрирования на поверхности активных углей крупных ассоциатов по сравнению с конкурирующим процессом ассоциации в растворе. Дальнействующие силы гидрофобных взаимодействий обуславливают не только ассоциацию дифильных молекул, но и их притяжение к гидрофобной поверхности на больших расстояниях, чем к гидрофильной. Таким образом, у углеродных поверхностей в этом случае есть особые преимущества, проявляющиеся в более интенсивном дисперсионном взаимодействии с молекулами и ассоциатами водной среды. В пользу этого утверждения свидетельствует низкая степень регенерации (не более 54%) углей по сравнению с другими неионогенными сорбентами [14]. Наибольшее значение сорбционного параметра, обусловленное преимущественно заполнением макропор, наблюдается на гранулированном угле марки Norit и на углеродном материале марки БАУ-А. Причиной минимального значения параметра Q (сорбционного параметра, ммоль/г) при сорбции на угле ОУ-А может являться отсутствие макропор и минимальная суммарная площадь поверхности.

Описание сорбции веществ в рамках общепринятых моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха–Петерсона [12, 15–17] позволяет рассчитать некоторые равновесные параметры. В расчетах использовали линеализованные формы уравнений, которые имеют следующий вид:

– Ленгмюра

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{K_L \cdot Q_\infty \cdot C_p} + \frac{1}{Q_\infty},$$

где K_L (константа адсорбционного равновесия, г/ммоль) и Q_∞ (максимальная емкость монослоя, ммоль/г) – константы уравнения Ленгмюра; Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³. Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения $1/Q$ от $1/C_p$;

– Фрейндлиха

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p$$

где K_F и $1/n$ – константы Фрейндлиха, отвечающие емкости и интенсивности адсорбции соответственно; C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³. Экспериментальные данные по адсорбции сапони́на на активированном угле представляли в координатах линейного уравнения Фрейндлиха $\ln Q$ от $\ln C$;

– Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ)

$$\frac{C_p}{Q(1 - K_s C_p)} = \frac{1}{Q_\infty \cdot K_L} + \left(\frac{K_L - K_s}{Q_\infty \cdot K_L} \right) C_p,$$

где K_s – константа заполнения мономолекулярного слоя, K_L – константа заполнения полислоев, Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г, Q_∞ – максимальная емкость монослоя, ммоль/г, C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³.

– Модель Редлиха–Петерсона

$$\ln \left(\frac{K_R C_p}{Q} - 1 \right) = \ln \alpha + \beta \ln C_p$$

где K_R – константа равновесия; Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³, α и β – параметры уравнения Редлиха–Петерсона. На основании экспериментальных данных величин адсорбции Q и соответствующих им равновесных концентраций сапони́на эмпирически подбирались такие значения параметров K_R , α и β , чтобы разница между правой и левой частями линейного уравнения была минимальной.

В табл. 3 представлены параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха–Петерсона, рассчитанные графическим способом.

Значения множественных коэффициентов детерминации (R^2) при линеаризации изотерм полимолекулярной адсорбции сапони́на показывают, что сорбция с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра в диапазоне 0.02–1 ммоль/л и уравнением БЭТ в диапазоне 2–17 ммоль/л. Полученные результаты

Таблица 3. Параметры уравнения моделей изотерм адсорбции сапони́на на активированном угле

Параметры модели	Значение		
	ОУ-А	БАУ-А	Norit GAC1240 W
Модель Ленгмюра			
K_L , л/ммоль	0.600±0.004	0.222±0.002	1.490±0.014
R^2	0.993	0.994	0.977
Модель Фрейндлиха			
K_F , (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/п}	0.020±0.003	0.051±0.004	0.034±0.002
1/п	0.87±0.04	1.11±0.04	1.01±0.05
R^2	0.949	0.962	0.947
Модель БЭТ			
K_L , г/ммоль	2.72±0.05	2.94±0.08	3.47±0.14
K_S , дм³/ммоль	0.04±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01
R^2	0.982	0.973	0.959
Модель Редлиха–Петерсона			
K_R , л/г	1.44±0.21	1.49±0.28	1.49±0.23
α	9.07±0.23	9.47±0.17	9.47±0.14
β , л/ммоль	0.20±0.03	0.21±0.04	0.21±0.03
R^2	0.853	0.813	0.845

подтверждают выдвинутые ранее предположения о механизме сорбции на активированном угле.

Для расчета теплового эффекта сорбции сапони́на проведена линеаризация изотерм сорбции при различных температурах по уравнению Ленгмюра. Полученные значения констант сорбционного равновесия (K_L) при решении уравнения Ленгмюра графическим способом позволили рассчитать кажущуюся энтальпию сорбции сапони́на (ΔH^*) активированным углем по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta H^* = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{K_{L2}}{K_{L1}} \right)$$

где K_{L1} и K_{L2} , – константы сорбционного равновесия при температуре системы T_1 и T_2 соответственно, К; $R = 8.31$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная.

Термодинамическую константу равновесия можно приравнять к значению коэффициента распределения сапони́на между фазами

$$K_L = \frac{a_{\text{Sap (solid)}}}{a_{\text{Sap (liquid)}}},$$

где a – активности сапони́на в фазе угля и равновесном растворе соответственно.

Для вычисления термодинамической константы равновесия необходимо знать активности сапони́на в двух фазах. Этот расчет вызывает некоторые трудности, связанные с учетом коэффициента активности. Поэтому мы выражали состояние равновесия через кажущуюся константу равновесия:

$$\tilde{K} = \frac{C_{\text{Sap (solid)}}}{C_{\text{Sap (liquid)}}},$$

которая связана с термодинамической величиной через коэффициенты активности следующим образом:

$$K_L = \tilde{K} \cdot \frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}}.$$

Величину $\frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}}$ будем считать постоянной.

При подстановке термодинамической константы равновесия, выраженной через концентрации и коэффициенты активности, в общее уравнение изменения энергии Гиббса в процессе сорбции получим следующее:

$$\Delta G_{\text{р-ия}}^0 = -RT \ln \frac{C_{\text{Sap (solid)}}}{C_{\text{Sap (liquid)}}} - \frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}},$$

Таблица 4. Термодинамические характеристики сорбции в системе водный раствор сапонины — активированный уголь

Марка угля	T , К	$-\Delta G^*$, кДж/моль	$-\Delta H^*$, кДж/моль	$-\Delta S^*$, Дж/(моль К)	$-T\Delta S^*$, кДж/моль
ОУ-А	298	11.6	93.8	275.8	82.2
	313	16.9	93.8	245.6	76.9
БАУ-А	298	15.6	28.1	41.9	12.5
	313	17.9	28.1	32.8	10.3
Norit GAC1240 W	298	16.2	33.2	57.1	17.0
	313	18.7	33.2	46.4	14.5

в котором первый член уравнения представляет собой кажущуюся энергию Гиббса процесса распределения сапонины между углем и раствором [12]. Общий вид уравнения изменения кажущейся энергии Гиббса следующий:

$$\Delta G_{\text{р-ия}}^* = \Delta G_{\text{р-ия}}^0 + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}},$$

где $\Delta G_{\text{р-ия}}^* = -RT \ln \frac{C_{\text{Sap (solid)}}}{C_{\text{Sap (liquid)}}}.$

Кажущуюся энергию Гиббса сорбции (ΔG^*) сапонины при комнатной температуре рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G^* = -RT \ln \tilde{K}$$

В качестве стандартной концентрации для адсорбированного вещества выбрана удельная величина сорбции 1 ммоль/г. Стандартным состоянием сорбата является раствор с концентрацией 1 моль/дм³, обладающий свойствами идеального раствора. Стандартному состоянию адсорбированного вещества соответствует адсорбент, в котором адсорбционные центры полностью заполнены адсорбатом $Q/Q_{\infty} = 1$, а стандартному состоянию адсорбционных центров соответствует адсорбент, в котором все адсорбционные центры свободны $Q/Q_{\infty} = 0$.

Величину энтропийного вклада (ΔS^*) сорбции рассчитывали по уравнению:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{T}$$

Полученные термодинамические характеристики сорбции сапонины на активных углях представлены в табл. 4.

Процесс поглощения сапонины сопровождается выделением теплоты (процесс экзотермический), данное явление характерно для большинства систем органический сорбат — сорбент (табл. 4). Рассчитанные значения величины ΔG^*

подтверждают физический характер адсорбции ($\Delta G^* < 40$ кДж/моль), когда слабо адсорбирующиеся молекулы воды вытесняются из адсорбционного слоя сильно адсорбирующимися молекулами ПАВ [15–17]. Можно полагать, что в основе механизма взаимодействия гликозида с активными углями лежат дисперсионные силы, величина которых в случае поглощения ассоциата может превышать таковую при сорбции единичной молекулы. Эти же силы могут являться причиной агрегации дифильных молекул в фазе гидрофобного сорбата.

В ходе работы методом растровой электронной микроскопии были получены характерные изображения поверхностей активированного угля (рис. 7). На рисунке видно большое количество частиц активированного угля вытянутой пластинчатой формы, приблизительный размер которых лежит в интервале от 1 до 2 мкм (рис. 7а).

Как видно из рис. 7, при адсорбции сапонины с концентрацией ниже ККМ (рис. 7а) на поверхности активированного угля нет видимых изменений, из чего мы можем сделать вывод о заполнении сапонином объема пор сорбента. При увеличении концентрации сапонины до концентрации выше ККМ (рис. 7в) наблюдается процесс полимолекулярного заполнения поверхности углеродного материала, что также подтверждается выбором моделей для описания процесса адсорбции сапонины на поверхности угля.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Лекарства из растительных веществ. Новосибирск: Гео, 2010. 215 с.
2. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Образование и расщепление гликозидных связей. М.: Наука, 1978. 180с.

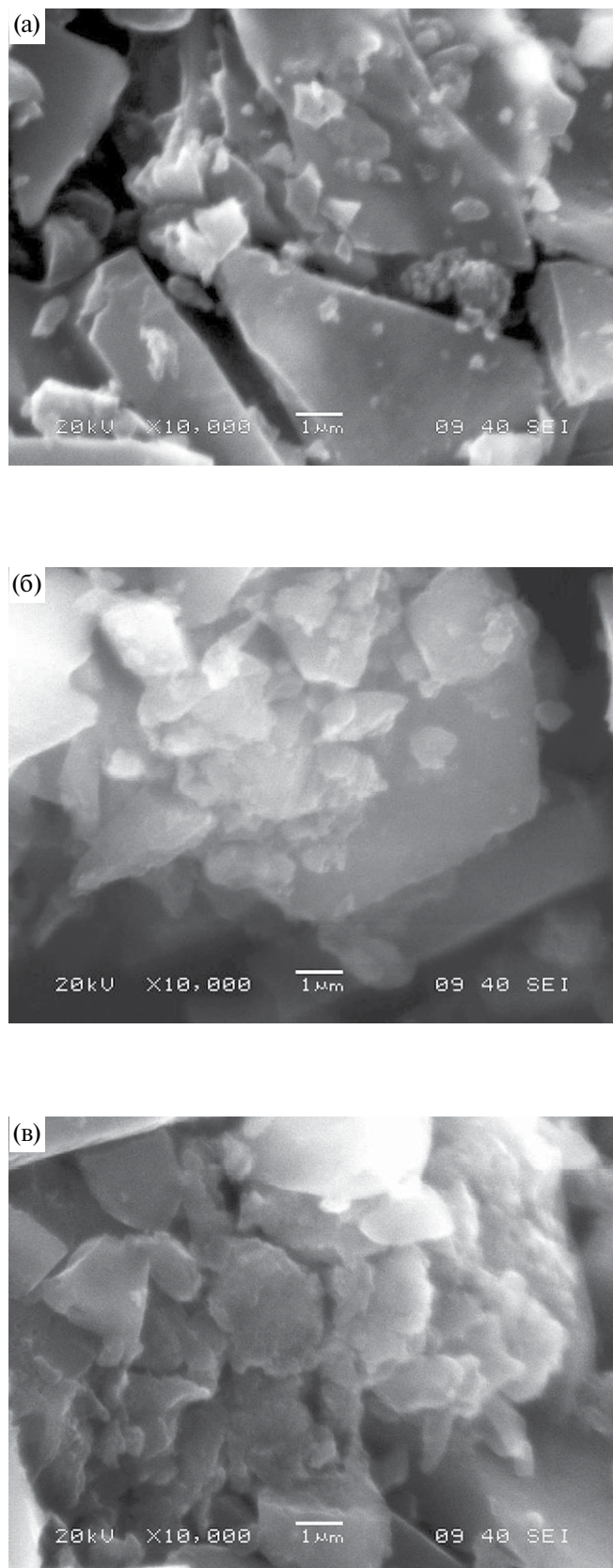


Рис. 7. Топография поверхности активированного угля: $C = 0.4$ (а), 2 (б), 40 мг/мл (в).

3. Яковишин Л.А., Гришовец В.И., Клименко А.В. и др. // Хим.-фарм. журн. 2014. Т. 48. № 6. С. 37.
4. Яковишин Л.О., Рубінсон М.А. // *Ukrainica Bioorganica Acta*. 2009. Т. 7. № 1. С. 32–35.
5. Яковишин Л.А., Гришовец В.И., Корж Е.Н. и др. // Макрогетероциклы. 2015. Т. 8. Вып. 1. С. 94.
6. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1870. (Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenov V.F. // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 90. № 12. P. 2459.) DOI: 10.7868/S0044453716120219
7. Смусева С.О., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А. и др. // Журн. общ. химии. Санкт-Петербург, 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1367. (Smuseva S.O., Mironenko N.V., Brezhneva T.A. et al. // *Russian J. of Gen. Chem.*. 2017. Vol. 87. № 8. С. 1775.) DOI:10.1134/S1070363217080230
8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. 256 с.
9. Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 4. С. 26–33.
10. Иванец М.Г., Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Гриншпан Д.Д. // Неорг. материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1170.
11. Максимов А.Ю., Максимова Ю.Г., Кузнецова М.В., и др. // Прикладная биохимия и микробиология. 2007. Т. 43. № 2. С. 193.
12. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Свиридова Е.С. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 119. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3227>
13. Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Калмыкова А.С., Селеменев В.Ф. // Химия растительного сырья. Барнаул, 2021. № 4. С. 267. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021049268>
14. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств: материалы 7-й Международной научно-методической конференции “Фармобразование-2018”, г. Воронеж, 28–30 марта 2018 г. С. 532.
15. Nikita Chrishel Corda, M. Srinivas Kini // International Conference on Research in Mechanical Engineering Sciences (RiMES2017). 2018. V.144. № 02022. DOI:10.1051/mateconf/201714402022
16. Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. // *Water Research*. 2004. № 38. P. 2043–2052. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.034.
17. Wongsooksin K. Adsorption of Homoisoflavonoid and extracted dye from heartwood of *Ceasalpinia Sappan* Linn. on silk fibers and treatment of dye effluent by activated carbons. Suranaree University of Technology. 2008. 279с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК: 544-971; 544.18; 543.544.5

ПРЕДСКАЗАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВЫХ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2024 г. А. Е. Карнаева^{a, *}, И. В. Миненкова^a, О. И. Гриневиц^a, Ю. В. Миненков^b,
А. А. Отлёт^b, А. Н. Ставрианиди^{a, c}, А. К. Буряк^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

^cМГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

*e-mail: karnaevajun@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2024 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2024 г.

В данной работе для новых продуктов трансформации N,N-диметилгидразина рассчитаны термодинамические характеристики, значения которых можно использовать для прогнозирования времен удерживания этих соединений и надежной идентификации. В рамках приближения идеального газа — жесткого ротатора — гармонического осциллятора впервые были предсказаны энтропии в газовой фазе, а в рамках метода Феллера—Петерсона—Диксона впервые получены надежные энтальпии образования в газовой фазе для рассматриваемых соединений. Удерживание рассмотренных изомерных производных триазола в условиях метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии хорошо коррелирует с полученными значениями термодинамических характеристик.

Ключевые слова: НДМГ, изомеры, термодинамические характеристики адсорбции, квантовые расчеты

DOI: 10.31857/S0044453724100174, **EDN:** EAGLET

ВВЕДЕНИЕ

N,N-Диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ) — высокоэффективное жидкое топливо, используемое в космической промышленности в России и Китае. Высокая реакционная способность НДМГ приводит к быстрому образованию промежуточных продуктов, которые, в свою очередь, также могут активно вступать в различные окислительные реакции или взаимодействовать друг с другом [1]. В зависимости от условий образуются разные продукты трансформации НДМГ [2]. Так в ряде публикаций перечислены сотни продуктов трансформации НДМГ [3, 4], ряд таких соединений хорошо изучен, и уровень их токсичности может быть выше, чем у самого НДМГ. Но большая часть продуктов трансформации НДМГ не идентифицирована полностью, по многим веществам даны только предполагаемые структуры без дополнительной проверки с помощью дополнительных методов [1]. В нашей работе [5] удалось выделить пять новых веществ из смеси продуктов трансформации НДМГ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии

(ВЭЖХ) и установить структурные формулы этих веществ с помощью тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения и ЯМР-спектроскопии. Этими веществами оказались N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид, N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид, N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид и N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид). В работе [6] для основных продуктов трансформации были посчитаны некоторые термодинамические характеристики, в том числе и теплота образования, в рамках полуэмпирического метода PM3. В настоящей работе для данных веществ впервые решено было получить значения основных термодинамических характеристик с помощью метода Феллера—Петерсона—Диксона и высокоуровневых квантово-химических расчетов в приближении DLPNO-CCSD(T), а также сравнить полученные значения со значениями, полученными с использованием полуэмпирических методов PM3 и PM7.

Таблица 1. Рассматриваемые соединения

№	Вещество	IUPAC	Структурная формула	Обозначение
1	N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид	N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide		1_1
2	N,N-диметил-N'-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-5-ил)формимидамид	N,N-dimethyl-N'-(1-methyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)formimidamide		1_2
3	N,N-диметил-N'-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)формимидамид	N,N-dimethyl-N'-(4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)formimidamide		1_3
4	N',N''-(1-метил-1H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид)	N',N''-(1-methyl-1H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)		2_1
5	N',N''-(4-метил-4H-1,2,4-триазол-3,5-диил)бис(N,N-диметилформимидамид)	N',N''-(4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl)bis(N,N-dimethylformimidamide)		2_2

Расчет термодинамических характеристик для гетероциклических изомерных соединений, разделяемых методами жидкостной и газовой хроматографии, является важной задачей, поскольку может быть использован для прогнозирования времен удерживания этих соединений и их идентификации в сложных смесях [7]. Отдельной важной проблемой в этой области исследований является определение порядка выхода изомерных соединений, так как они вызывают наибольшие трудности при идентификации методом масс-спектрометрии: молекулярная масса, а, следовательно, и сигналы m/z молекулярных ионов и аддуктов для них одинаковы, при этом фрагментация в tandemной масс-спектрометрии часто идет неселективно [8]. Рассматриваемая группа производных НДМГ представляет собой изомеры положения заместителей в триазольном цикле, различающиеся как теплотой образования, так и параметрами хроматографического удерживания, поэтому целью исследования была проверка связи молекулярных дескрипторов, в частности квантово-химических дескрипторов, и порядка элюирования этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографическое разделение методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, США), оснащенном масс-спектрометром MaXis Impact (Bruker, США). Хроматографическое разделение и масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации НДМГ проводилось как описано в работе [5]. Для хроматографического разделения использовали колонку Agilent Poroshell 120 EC-C18 2.7 мкм 3.0 × 50 мм. Хроматограмма получена при следующих условиях: элюенты ацетонитрил–вода, градиентный режим от 0 до 60% ацетонитрила за 10 мин, затем градиент от 60 до 100% ацетонитрила за 3 мин; скорость потока 0.25 мл/мин.

Расчеты проводились для веществ, представленных в табл. 1. Данные соединения впервые были описаны нами как продукты трансформации НДМГ [5].

Молекулярные дескрипторы рассчитаны с помощью программных пакетов ChemoPy [9] и Mord-

Таблица 2. Рассчитанные молекулярные дескрипторы

Обозначение дескриптора	Расшифровка
MDEC11	Расстояния между первичными атомами углерода
MDEN23	Расстояния между вторичными и третичными атомами азота
THSA	Суммарная гидрофобная площадь поверхности молекулы
TPSA	Суммарная полярная площадь поверхности молекулы
PNSA1	Вклад частично отрицательно заряженных атомов в общую площадь контактирующей с растворителем поверхности молекулы
PPSA1	Вклад частично положительно заряженных атомов в общую площадь контактирующей с растворителем поверхности молекулы
RDFU3	Невзвешенная радиальная функция распределения 3-го порядка
WHIM, Ds	Описывает плотность (D) атомов молекуле
Petit3D	Индекс, который описывает характеристики трехмерной формы молекулы

red [10]. В работе посчитаны дескрипторы, перечисленные в табл. 2. Расчеты энтальпии адсорбции на графене проводили в программном пакете CP2K по методу, описанному в работе [11].

Детали расчетов по методу Феллера–Петерсона–Диксона

Теоретическая стандартная энтальпия реакции ($\Delta_r H^0$) при 298.15 K была рассчитана с помощью следующего модифицированного метода Феллера–Петерсона–Диксона (FPD) [12–14], представленного уравнением:

$$\Delta_r H^0(298.15 \text{ K}) = \Delta E_{\text{CBS}} + \Delta H_{\text{CORR}} + \Delta E_{\text{CV}} + \Delta E_{\text{IT}} + \Delta E_{\text{PNO}}, \quad (1)$$

где ΔE_{CBS} – изменение электронной энергии реакции при экстраполяции на бесконечный базисный набор; ΔH_{CORR} – изменение энтальпийной поправки в реакции при комнатной температуре; ΔE_{CV} – эффект от учета остовно-валентной электронной корреляции; ΔE_{IT} – эффект

от использования итеративных триплетов (T1) в методе DLPNO-CCSD(T) [15]; ΔE_{PNO} – поправка, обусловленная использованием по умолчанию настроек NormalPNO вместо более точных, но требовательных к вычислительным ресурсам настроек TightPNO. Этот подход был успешно применен нами в недавних исследованиях [16–19].

Оптимизация геометрии и расчет частот

Для каждого из исследуемых соединений нами был выполнен предварительный конформационный поиск с использованием программы CREST [20]. Геометрические структуры наиболее энергетически выгодных конформаций рассматриваемых производных НДМГ, а также других соединений, включенных в модельные реакции (табл. 3), были оптимизированы с использованием метода PBE0 [21,22] теории функционала плотности (DFT), реализованного в программном пакете ORCA 5.0 [23]. Для учета внутримолекулярных нековалентных дисперсионных взаимодействий была использована эмпирическая дисперсионная поправка D3(BJ) [24]. Полноэлектронные базисные наборы def2-TZVP [25] были использованы для всех атомов. Вспомогательные базисные наборы def2/J [26] использовались в сочетании с приближением RIJCOSX [27] для ускорения вычислений. Для процедуры оптимизации геометрии использовались следующие более жесткие, чем по умолчанию, настройки: изменение энергии TolE = 1×10^{-6} а.е., среднеквадратичный градиент TolRMG = 3×10^{-5} а.е. Для устранения численного шума использовалась сетка интегрирования DFT большего размера, чем по умолчанию, DEFGRID3. Для оптимизированных структур были рассчитаны частоты колебаний в гармоническом приближении, чтобы подтвердить их соответствие минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Вычисленные частоты были масштабированы с коэффициентом 0.983, недавно предложенным Bakowies и von Lilienfeld [28] для подхода PBE0-D3/TZVP для получения точных тепловых поправок к энтальпиям (ΔH_{CORR}) в приближении идеального газа – жесткого ротатора – гармонического осциллятора

Расчет электронной энергии

Все одноточечные (single point) энергии были получены с помощью метода связанных кластеров CCSD(T) на основе доменов с локальной парой естественных орбиталей (DLPNO-CCSD(T) [29–31] имплементированного в программе ORCA 5.0. Были приняты настройки DLPNO по умолчанию “NormalPNO”. Атомы H, C, N были описаны с помощью корреляционно-согласованных наборов Даннинга [32] cc-pVnZ-гауссового типа. Только валентные электроны атомов H, C, N были

включены в расчет энергии корреляции в соответствии с используемыми в программе ORCA по умолчанию настройками “замороженного остова”. Экстраполяция на бесконечный базисный набор была выполнена в рамках двухточечной (TZ/QZ) схемы, предложенной Martin [33]:

$$E_{\text{CCSD}(T)}^n = E_{\text{CCSD}(T)}^\infty + \frac{A}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^4}. \quad (2)$$

Ниже представлено более подробное описание различных энергетических вкладов в уравнении (1).

Член ΔE_{CBS} оценивали как разницу между суммарными энергиями реагентов и продуктов, вычисленных в приближении DLPNO-CCSD(T)/CBS на основе их фиксированных оптимизированных геометрических структур. В данных расчетах использовались вспомогательные базисные наборы *сс-pVnZ/C* [34], требуемые для приближения “разложения единицы” (RI), которое лежит в основе подхода DLPNO. Вспомогательные базисные наборы гауссовых функций, необходимых для расчетов с базисными наборами *сс-pwCVnZ* были автоматически сгенерированы с помощью опции AutoAux [35].

Поправка на влияние остова-валентной электронной корреляции на энергии реакций, ΔE_{CV} , была принята равной разности DLPNO-CCSD(T) энергий реакций, полученных с включением корреляции остова ($1s^2$) электронов атомов C и N и со стандартными настройками “замороженного остова”. В этих расчетах использовались базисные наборы *сс-pwCVnZ* ($n = 2, 3$) [36] с последующей экстраполяцией по уравнению (2).

Эффект ΔE_{IT} от более точного итеративного расчета (T) поправки, по сравнению с каноническим вариантом ее вычисления оценивался как разность энергий реакции, полученных с помощью методов DLPNO-CCSD(T1) и DLPNO-CCSD(T) с базисными наборами *сс-pVTZ*.

Влияние более точных настроек PNO, ΔE_{PNO} , было определено как разность DLPNO-CCSD(T)/*сс-pVTZ* энергий реакций, полученных с использованием TightPNO (TCutPairs = 10^{-5} , TCutPNO = 10^{-7} , and TCutMKN = 10^{-3}) и NormalPNO настроек, используемых по умолчанию.

Опорные энтальпии образования

В рамках подхода, основанного на составлении реакций, теплота образования целевого соединения рассчитывается в соответствии с законом Гесса из теоретической энтальпии реакции $\Delta_r H^0$, рассчитанной по уравнению (1) и надежно определенных справочных значений стандартных энтальпий образования других реагентов. В этой

Таблица 3. Опорные энтальпии образования в ккал/моль

Молекула	$\Delta_f H_m^\circ (g, 298.15 \text{ K})$
C ₆ H ₆ (бензол)	19.892±0.053 ¹
CH ₄ (метан)	−17.811±0.011 ¹
C ₈ H ₈ (стирол)	35.492±0.129 ¹
C ₄ H ₆ (1,3-бутадиен)	26.546±0.076 ¹
C ₄ H ₅ N (пиррол)	25.88±0.12 ²
CNH ₅ (метиламин)	−5.079± 0.055 ¹
NH ₃ (аммиак)	−10.888±0.007 ¹
C ₂ NH ₇ (диметиламин)	−4.166±0.096 ¹
C ₇ H ₈ (толуол)	−122.94±0.30 ¹
C ₂ H ₄ (этилен)	12.52±0.029 ¹
C ₂ H ₆ (этан)	−20.081±0.029 ¹
C ₂ H ₅ N (этенамин)	13.076±0.165 ¹
C ₅ H ₅ N (пиридин)	33.6±0.10 ¹
C ₆ H ₅ NH ₂ (анилин)	20.75±0.2 ¹

¹ Взяты из онлайн базы данных (ATcT) [37,38]

² Взято из работы [39].

работе опорные энтальпии образования, в основном, были заимствованы из онлайн базы данных Active Thermochemical Tables (ATcT) [37, 38] Аргоннской национальной лаборатории, их значения приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена хроматограмма водного раствора продуктов трансформации НДМГ с выделенными ионами с m/z 154 (пики 1_1, 1_2, 1_3) и m/z 224 (пики 2_1 и 2_2).

Энтальпии образования соединений в газовой фазе

В табл. 4 приведены предсказанные энтальпии образования и абсолютные энтропии изученных соединений в газовой фазе при 298.15 К. Для расчета по методу Феллера–Петерсона–Диксона, основанному на составлении химических уравнений, мы использовали автоматический генератор сбалансированных модельных реакций, разработанный нами ранее в работе [17]. В данной работе при составлении химических уравнений информация

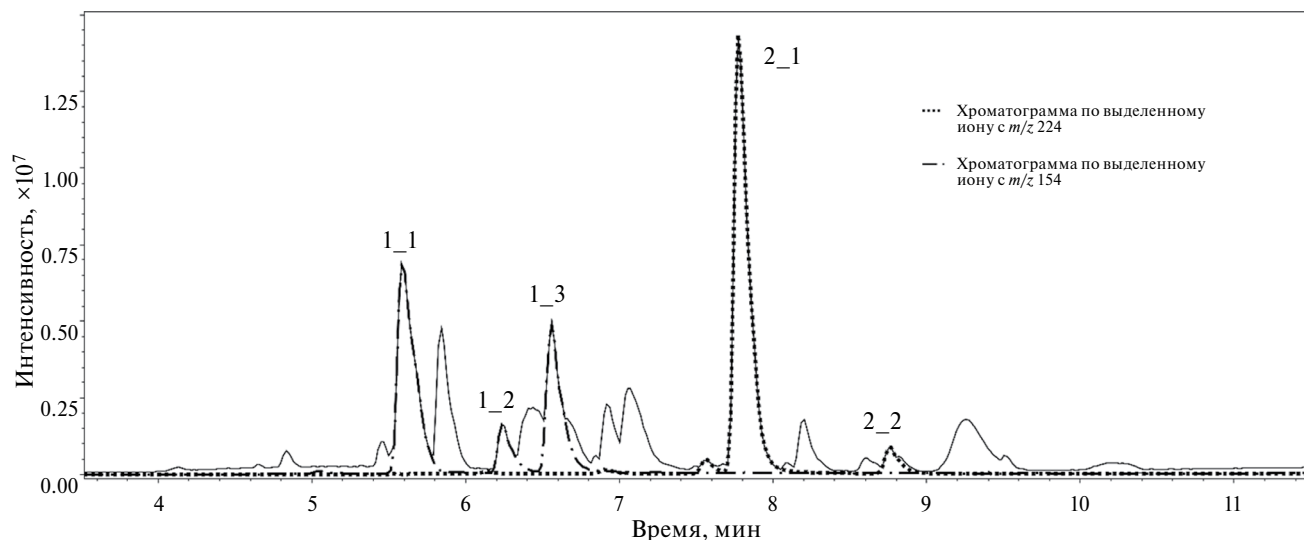


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси продуктов трансформации в условиях ОФ ВЭЖХ.

Таблица 4. Предсказанные энтальпии образования в газовой фазе при 298.15 К ккал/моль и абсолютные энтропии в газовой фазе в кал/(моль К)

Соединение	$\Delta_f H_m^\circ (g, 298.15 \text{ K})$ FPD (DLPNO–CCSD(T)) ¹	$\Delta_f H_m^\circ (g, 298.15 \text{ K})$ PM3 ²	$\Delta_f H_m^\circ (g, 298.15 \text{ K})$ PM7 ³	S° (ЖРГО) ⁵
1_1	58.2 ± 0.6 [538] ⁴	86.5	86.9	108.4
1_2	54.3 ± 0.6 [538] ⁴	83.1	81.0	109.4
1_3	63.3 ± 0.6 [538] ⁴	80.5	79.2	111.1
2_1	69.8 ± 0.7 [1674] ⁴	108.5	110.1	146.5
2_2	76.9 ± 0.7 [1675] ⁴	102.6	104.5	146.6

¹ Метод Феллера–Петерсона–Диксона, основанный на DLPNO–CCSD(T)/CBS-расчетах.

² Полуэмпирический метод PM3 [40].

³ Полуэмпирический метод PM7 [41].

⁴ Количество сгенерированных и сбалансированных химических реакций, по которым было произведено усреднение и расчет погрешностей.

⁵ Приближение идеального газа – жесткого ротатора – гармонического осциллятора.

о гибридизации углерода в продуктах и реагентах игнорировалась. Все сгенерированные программой химические реакции были отсортированы в порядке возрастания значения $(N + |\Delta M|)$, где N – сумма стехиометрических коэффициентов всех реагентов и продуктов реакции, $|\Delta M|$ – модуль разности суммарных коэффициентов продуктов и реагентов. Меньшая сумма $N + |\Delta M|$ подразумевает большую компенсацию ошибок в теоретической энтальпии реакции $\Delta_r H^0$, что, в свою очередь, позволяет наиболее точно предсказать энтальпию образования исследуемого соединения на основе закона Гесса. В данной работе для вычисления энтальпий образования были использованы реакции, характеризующиеся минимальным значением $N + |\Delta M|$.

Полученные в этой работе энтальпии образования изучаемых веществ выглядят адекватно. Так, в литературе есть значения энтальпии образования как для НДМГ и для его более простых продуктов трансформации. Для НДМГ $\Delta_f H_g^\circ = 19.91 \pm 0.86$ ккал/моль [42], а для диметиламина $\Delta_f H_g^\circ = 26.6$ ккал/моль [43]. Далее мы сравнили наши предсказанные значения по методу Феллера–Петерсона–Диксона с их аналогами из полуэмпирических методов PM3 [40] и PM7 [41]. Согласно результатам расчетов, приведенным в табл. 4, абсолютные значения энтальпий образования из PM3/7 методов оказались на 20–30 ккал/моль завышенными по сравнению с высокоуровневыми квантово-химическими расчетами FPD. Более

Таблица 5. Предсказанные значения молекулярных дескрипторов

Соединение	$\Delta_{\text{ads}} H_m^\circ$ (g, 298.15 K) DFT ¹ ккал/моль	MDEC-11	MDEN-23	THSA	TPSA
1_1	–79.26	0.651	2.498	1496	132
1_2	–38.97	0.721	2.575	1266	290
1_3	–56.82	0.721	2.294	1322	205
2_1	–63.82	1.641	3.987	2276	378
2_2	–62.14	1.693	3.821	2291	373
Соединение	PNSA1	PPSA1	RDFU3	WHIM, Ds	Petitj3D
1_1	894	734	4.034	1.38	0.756
1_2	749	808	4.173	1.47	0.833
1_3	819	708	4.263	1.49	0.949
2_1	1271	1383	7.711	1.32	0.817
2_2	1364	1300	7.901	1.40	0.882

¹ Метод расчета на основе теории функционала плотности (ab initio DFT) [11].

того, рассчитанные по PM3/7 методам значения энтальпий образования демонстрируют отсутствие корреляции с FPD значениями, и поэтому эти методы не могут быть рекомендованы для надежных предсказаний термодинамических свойств этих соединений.

Полученные по методу FPD значения энтальпий образования гораздо лучше коррелируют с удерживанием исследуемых соединений в условиях ВЭЖХ, чем рассчитанные традиционными методами PM3/7. Конечно, сама по себе сложность молекул не всегда связана с сильным удерживанием в обращенно-фазовом (ОФ) режиме, но, несмотря на наличие атомов азота в заместителях, соединения 2_1 и 2_2 элюируются позже их менее замещенных аналогов (рис. 1).

Целесообразно в этой связи рассмотреть еще один квантово-химический дескриптор (табл. 5), ранее предложенный в нашей лаборатории — энтальпию адсорбции на графене [11]. Энтальпии адсорбции для изомеров 2_1 и 2_2 отличаются незначительно, а в случае первых трех изомеров для соединения 1_1 вновь наблюдаются аномально высокие значения. Таким образом, удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ слабо коррелирует с адсорбцией из газовой фазы на слабополярном сорбенте — графене, что может быть объяснено иным — сольвофобным — механизмом удерживания.

Как можно видеть из значений других молекулярных дескрипторов, представленных в табл. 5, аналогичная проблема с аномально высокими значениями для соединения 1_1 наблюдается постоянно. Тем не менее, для пар изомеров 1_2/1_3 и 2_1/2_2 наблюдаются логичные закономерности — увеличение суммарной гидрофобной

площади поверхности молекулы (THSA), снижение суммарной полярной площади поверхности молекулы (TPSA), и соответствующие вклады частично положительно (PPSA1) и частично отрицательно (PNSA1) заряженных атомов. Дескрипторы, описывающие расстояния между первичными атомами углерода (MDEC11) и вторичными и третичными атомами азота (MDEN23), по-разному отражают порядок выхода рассматриваемых критических пар. Радиальная функция распределения (PFP, RDF) [44] не зависит от размеров и числа атомов в молекуле, является невырожденной относительно трехмерного расположения атомов и инвариантной при смещении или вращении всей молекулы. Невзвешенная радиальная функция распределения третьего порядка RDFU3, как и ее взвешенные аналоги (по заряду, полярности и массе), значения которых здесь опущены, наилучшим образом коррелирует с удерживанием, однако, при расчете RDF более низких и высоких порядков также наблюдаются аномальные значения для первого соединения. Любопытно также отметить, что не зависящий от размеров молекулы индекс Petitjean [45], который также описывает характеристики трехмерной формы молекулы, корректно отображает увеличение удерживания для первой группы и второй групп изомеров. Аналогично некоторые WHIM дескрипторы, в частности описывающий плотность (D) атомов в молекуле, взвешенный по электротопологическим индексам Кира–Холла (Kier & Hall) [46], хорошо коррелирует с удерживанием как для первой, так и для второй групп изомеров. Таким образом, удерживание рассмотренных изомерных производных триазола в условиях ОФ ВЭЖХ хорошо коррелирует с количеством заместителей у молекулы, ее вытянутой

трехмерной формой и распределением плотности атомов, описываемым такими дескрипторами как RDFU3 и WHIM-Ds. Также удерживание в парах изомеров возрастает с увеличением доступной растворителю гидрофобной площади молекулы (THSA) и уменьшением аналогичной полярной площади молекулы (TPSA), что согласуется с предполагаемым преобладающим сольвофобным механизмом удерживания.

ВЫВОДЫ

1. В рамках приближения идеального газа — жесткого ротатора — гармонического осциллятора впервые были предсказаны энтропии в газовой фазе для ряда производных НДМГ.

2. В рамках метода Феллера—Петерсона—Диксона, основанного на построении химических реакций, впервые были получены надежные энтальпии образования в газовой фазе для производных НДМГ.

3. Полуэмпирические методы PM3/7 не могут быть рекомендованы для предсказания энтальпий образования рассмотренных продуктов трансформации НДМГ.

4. Удерживание рассмотренных изомерных производных триазола в условиях ОФ ВЭЖХ хорошо коррелирует с полученными значениями энтальпий образования. В критических парах пиков изомерных соединений наблюдается зависимость порядка выхода от индекса эксцентричности (Petitj3D), а также распределения плотности атомов, описываемого таким дескрипторами как RDFU3 и WHIM-Ds. Также удерживание в парах изомеров возрастает с увеличением гидрофобной (THSA) и уменьшением полярной (TPSA) доступных растворителю площадей молекулы, что согласуется с предполагаемым преобладанием сольвофобного механизма в удерживании рассмотренной группы соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22—13—00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milyushkin A.L., Karnaeva A.E. // Science of the Total Environment. 2023. С. 164367.
2. Karnaeva A.E., Milyushkin A.L., Khesina Z.B. et al. // Environmental Science and Pollution Research. 2022. Т. 29. № 42. С. 64225.
3. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Popov M.S. et al. // Microchemical Journal. 2021. Т. 171. С. 106821.
4. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N. V., Pikovskoi I.I. et al. // Chemosphere. 2019. Т. 228. С. 335.
5. Milyushkin A.L., Birin K.P., Matyushin D.D. et al. // Ibid. 2019. Т. 217. С. 95.
6. Товасаров А.Д. // Известия научно-технического общества "КАХАК". 2012. Т. 37. № 3. С. 72.
7. Bach E., Szedmak S., Brouard C. et al. // Bioinformatics. 2018. Т. 34. № 17. С. i875.
8. Cao M., Fraser K., Huege J. et al. // Metabolomics. 2015. Т. 11. С. 696.
9. Cao D.S., Xu Q.S., Hu Q.N. et al. // Bioinformatics. 2013. Т. 29. № 8. С. 1092.
10. Moriwaki H., Tian Y.S., Kawashita N. et al. // J. of Cheminformatics. 2018. Т. 10. № 1. С. 1.
11. Grinevich O.I., Volkov V.V., Buryak A.K. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. Т. 24. № 48. С. 29712.
12. Dixon D.A., Feller D., Peterson K.A. // Annual reports in Computational chemistry. 2012. Т. 8. С. 1.
13. Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A. // Theoretical Chemistry Accounts. 2012. Т. 131. С. 1.
14. Feller D., Peterson K.A., Dixon D.A. // The J. of Chemical Physics. 2008. Т. 129. № 20.
15. Guo Y., Riplinger C., Becker U. et al. // Ibid. 2018. Т. 148. № 1.
16. Minenkova I., Sliznev V.V., Cavallo L. et al. // Inorganic Chemistry. 2019. Т. 58. № 12. С. 7873.
17. Minenkova I., Otyotov A.A., Cavallo L. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. Т. 24. № 5. С. 3163.
18. Minenkova I., Osina E.L., Cavallo L. et al. // Inorganic Chemistry. 2020. Т. 59. № 23. С. 17084.
19. Otyotov A.A., Minenkov Y., Zaitsau D.H. et al. // Ibid. 2022. Т. 61. № 28. С. 10743.
20. Pracht P., Bohle F., Grimme S. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. Т. 22. № 14. С. 7169.
21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Physical Review Letters. 1996. Т. 77. № 18. С. 3865.
22. Adamo C., Barone V. // The J. of Chemical Physics. 1999. Т. 110. № 13. С. 6158.
23. Neese F. // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2022. Т. 12. № 5. С. e1606.
24. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // The J. of Chemical Physics. 2010. Т. 132. № 15.
25. Weigend F., Ahlrichs R. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. Т. 7. № 18. С. 3297.
26. Weigend F. // Ibid. 2006. Т. 8. № 9. С. 1057.
27. Neese F., Wennmohs F., Hansen A. et al. // Chemical Physics. 2009. Т. 356. № 1—3. С. 98.
28. Bakowies D., von Lilienfeld O.A. // J. of Chemical Theory and Computation. 2021. Т. 17. № 8. С. 4872.
29. Riplinger C., Neese F. // The J. of Chemical Physics. 2013. Т. 138. № 3.
30. Riplinger C., Sandhoefer B., Hansen A. et al. // The J. of Chemical Physics. 2013. Т. 139. № 13.

31. *Riplinger C. Pinski P., Becker U. et al.* // Ibid. 2016. T. 144. № 2.
32. *Dunning Jr T.H.* // The J. of Chemical Physics. 1989. T. 90. № 2. C. 1007.
33. *Martin J.M.L.* // Chemical Physics Letters. 1996. T. 259. № 5–6. C. 669.
34. *Weigend F., Köhn A., Hättig C.* // The J. of Chemical Physics. 2002. T. 116. № 8. C. 3175.
35. *Pracht P., Bohle F., Grimme S.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. T. 22. № 14. C. 7169.
36. *Peterson K.A., Dunning Jr T.H.* // The J. of Chemical Physics. 2002. T. 117. № 23. C. 10548.
37. *Ruscic B., Bross D.H.* Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122r of the Thermochemical Network <https://atct.anl.gov>.
38. *Ruscic B. Pinzon R.E., Morton M.L. et al.* // The J. of Physical Chemistry A. 2004. T. 108. № 45. C. 9979.
39. *Scott D.W. Berg W.T., Hossenlopp I.A. et al.* // The J. of Chemical Physics. 1967. T. 71. № 7. C. 2263.
40. *Stewart J.J. P.* // J. of Computational Chemistry. 1989. T. 10. № 2. C. 221.
41. *Stewart J.J. P.* // J. of Molecular Modeling. 2013. T. 19. C. 1.
42. 1,1-Dimethylhydrazine // NIST Chemistry WebBook <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57147&Mask=1A8F>
43. *McMahon T. B., Ohanessian G.* // Chemistry—A European Journal. 2000. T. 6. № 16. C. 2931.
44. *González M.P. Arce M.P., López B. et al.* // European J. of Medicinal Chemistry. 2008. T. 43. № 7. C. 1360.
45. *Petitjean M.* // J. of Chemical Information and Computer Sciences. 1992. T. 32. № 4. C. 331.
46. *Kier L.B., Hall L.H., Frazer J.W.* // J. of Mathematical Chemistry. 1991. T. 7. № 1. C. 229.

ЗАГРУЗОЧНЫЕ СВОЙСТВА КАПИЛЛЯРНЫХ ПОРИСТОСЛОЙНЫХ КОЛОНОК РАЗЛИЧНОГО ДИАМЕТРА С СИЛИКАГЕЛЕВЫМ СОРБЕНТОМ

© 2024 г. Ю. В. Патрушев^{a, b, *}, Ж. Х. Хамидов^b

^aФИЦ “Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН”, 630090 Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: patrush@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.01.2024 г.

После доработки 17.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

Исследовано влияние диаметра капиллярной пористослойной колонки с силикагелевым сорбентом на загрузочные свойства. Было приготовлено три колонки диаметром 0.25 мм, 0.32 мм и 0.53 мм с силикагелевым регулярнопористым сорбентом. Показано, что загрузочная емкость колонки с регулярнопористым сорбентом диаметром 0.32 мм в 7.3 раза выше, чем для коммерческой колонки GS-GasPro такого же диаметра. На примере разделения алифатических углеводородов C₄ показано, влияние величины вводимой пробы на разрешение хроматографических пиков.

Ключевые слова: газовая хроматография, пористослойная капиллярная колонка, силикагелевый сорбент, загрузочная емкость

DOI: 10.31857/S0044453724100183, EDN: DZXYSV

Основными характеристиками хроматографической колонки являются ее эффективность (число теоретических тарелок) и селективность (разрешение хроматографических пиков). Эффективность зависит, прежде всего, от качества изготовления колонки. Это, в частности, равномерное распределение гранул сорбента внутри насадочной колонки или равномерное нанесение пленки неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки. Селективность колонки зависит исключительно от химических свойств неподвижной фазы.

Еще одной важной характеристикой хроматографической колонки является ее загрузочная емкость. Это количество вещества, введенное в колонку, которое вызывает существенное снижение эффективности. Обычно считают, что существенное снижение эффективности составляет 20% от максимально достижимой на данной колонке [1]. Загрузочная емкость зависит от количества неподвижной фазы в колонке. Для насадочной колонки загрузочная емкость достаточно высокая и перегрузить ее не просто [2]. Поэтому данному параметру не уделяется необходимое внимание при работе с насадочной колонкой. Однако, при использовании высокоэффективных капиллярных колонок необходимо знать, какое количество введенного

вещества приведет к перегрузке. Поскольку перегруженная колонка теряет эффективность и это приводит к ухудшению разделения соседних хроматографических пиков [3].

Загрузочная емкость также зависит от типа неподвижной фазы. Если это неподвижная жидкая фаза (НЖФ), то в этом случае работает весь объем НЖФ. Загрузочная емкость колонки при этом зависит от объема НЖФ, который приходится на единицу длины колонки. Этот объем, в свою очередь, зависит от толщины слоя НЖФ и от диаметра колонки. Таким образом, если необходимо получить максимальную загрузочную емкость, необходимо использовать капиллярную колонку максимального диаметра с максимально возможной толщиной слоя НЖФ.

Для пористослойных колонок, где в качестве неподвижной фазы используется пористый твердый адсорбент, решающее значение имеет не толщина слоя сорбента, а его удельная площадь поверхности. Поскольку процесс адсорбции-десорбции происходит на границе раздела фаз, то количество молекул аналита, находящихся в равновесном состоянии на участке колонки, равной высоте, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) зависит от величины удельной площади поверхности сорбента. Чем выше площадь поверхности, тем

больше пробы можно ввести без перегрузки колонки. В отличие от колонок с НЖФ, где аналиты распределяются во всем объеме слоя неподвижной фазы, загрузочная емкость пористослойных колонок значительно ниже [4]. Это приводит к быстрой перегрузке колонки пробой и ухудшению разделения. В работе [5] были рассмотрены несколько типов пористослойных колонок и были определены их загрузочные емкости. Было показано, что капиллярная колонка диаметром 0.32 мм с слоем НЖФ OV-1 (диметилполисилоксан) толщиной 0.5 мкм имеет загрузочную емкость 0.7 мкг. При этом, пористослойная капиллярная колонка Rt-Q-BOND (сорбент на основе дивинилбензола) диаметром 0.32 мм и толщиной слоя сорбента 10 мкм имеет загрузочную емкость около 0.2 мкг. То есть, имея в 20 раз более толстый слой НФ, пористослойная колонка имеет в 3.5 раз меньшую загрузочную емкость. Вероятно, это связано с тем, что доступ молекул адсорбата в глубину слоя сорбента невозможен, в отличие от слоя НЖФ.

Проблему низкой загрузочной емкости пористослойных капиллярных колонок можно решить увеличением удельной площади поверхности адсорбента. Так, в работе [6] представлена капиллярная колонка с силикагелем в качестве неподвижной фазы, который имеет высокую удельную площадь поверхности за счет наличия упорядоченной пористой системы. При этом загрузочная емкость такой колонки примерно на порядок выше, чем для коммерческой колонки GS-GasPro с аналогичными размерами.

В настоящей работе рассмотрены загрузочные свойства коммерческой колонки GS-GasPro диаметром 0.32 мм и колонок различного диаметра с сорбентом на основе регулярнопористого силикагеля. Показано влияние загрузочной емкости на разделительные свойства пористослойной колонки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы

Хроматографические эксперименты проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и автодозатором Agilent G4513A. В таб. 1 представлены капиллярные колонки, использованные в данной работе. В качестве колонки сравнения использовали колонку GS-GasPro (Agilent). Выбор колонки сравнения обусловлен тем, что данный тип колонок с силикагелевым сорбентом выпускается единственным производителем (Agilent) и имеет диаметр 0.32 мм. Остальные колонки, исследованные в данной работе, были изготовлены по методике, описанной в [6]. Смесь углеводородов $C_1 - C_4$ для исследования загрузочной емкости была предоставлена ООО "Чистые газы", Новосибирск. Для количественной

калибровки пламенно-ионизационного детектора использовали метанол квалификации "для градиентной ВЭЖХ" (J. T. Baker, Netherlands) и *n*-гексан, квалификации "чистый" (АО "Экос-1").

Хроматограммы записывали и обрабатывали с помощью программного обеспечения ChemStation (Agilent).

Проведение эксперимента

Для исследования загрузочной емкости хроматографических колонок, в них вводили разное количество смеси углеводородов $C_1 - C_4$. Количество вводимой пробы варьировали путем изменения отношения сброс: поток в испарителе от 2:1 до 100:1. Рассчитывали число теоретических тарелок (т.т.) по пику бутена-1, который использовали в качестве тестового вещества. Для того, чтобы сопоставить площадь хроматографического пика с массой тестового вещества, проводили предварительную калибровку пламенно-ионизационного детектора. Для этого готовили ряд калибровочных растворов *n*-гексана в метаноле. Концентрация *n*-гексана в приготовленных растворах составляла от 0.006 мкг/мкл до 11.3 мкг/мкл. Калибровочные растворы, объемом 0.5 мкл, вводили в капиллярную колонку диаметром 0.53 мм и длиной 25 м с неподвижной жидкой фазой диметилполисилоксан. Толщина пленки НЖФ — 5 мкм. Испаритель хроматографа был установлен в режим "без сброса", поэтому вся проба, введенная в испаритель, попадала в колонку. По зависимости площади пика от массы введенного *n*-гексана определяли абсолютный коэффициент чувствительности пламенно-ионизационного детектора. Коэффициент чувствительности использовали для того, чтобы разделить массы компонентов газовой смеси $C_1 - C_4$, введенных в исследуемые колонки. Поскольку при определении загрузочной емкости не требуется высокая точность количественных измерений, то можно принять, что чувствительность ПИД к гексану и бутену-1, по которому рассчитывали загрузочную емкость, примерно одинакова.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех исследованных колонок построили зависимость числа теоретических тарелок N от массы бутена-1 m (рис. 1). Как видно, для всех колонок, кроме Si-053, наблюдается примерно одинаковая абсолютная эффективность при малых массах вводимой пробы (около 30000 т.т.). Для колонки Si-053 максимальная эффективность составляет около 20000 т.т. Для коммерческой колонки GS-GasPro эффективность меняется слабо при загрузках примерно до 10 нг. При увеличении массы вводимой пробы выше этого значения, число теоретических тарелок уменьшается.

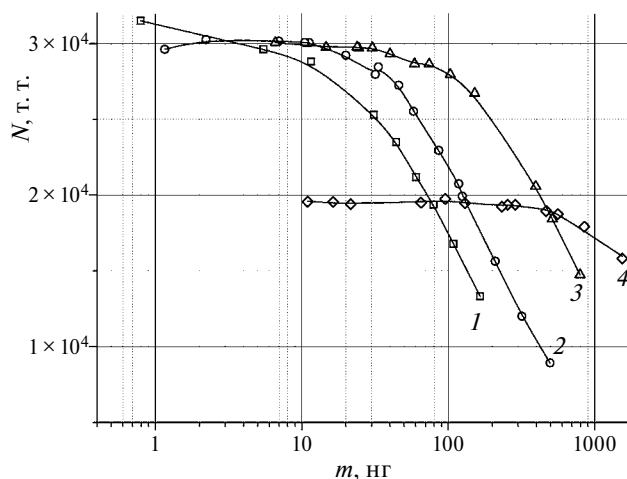


Рис. 1. Зависимости числа теоретических тарелок от массы бутена-1 в пробе для колонок: 1 – GS-GasPro, 2 – Si-025, 3 – Si-032, 4 – Si-053.

Таблица 1. Эффективность и загрузочная емкость капиллярных хроматографических колонок, использованных в работе

Колонка	l , м	d , мм	m (80%), нг	N , т.т.	N/l м ^{***} , т.т.
GS-GasPro	30	0.32	31	31500	1050
Si-025	15	0.25	71	30200	2013
Si-032	30	0.32	225	30000	1000
Si-053	30	0.53	1535	19700	657

Обозначения: l – длина, d – диаметр, m – загрузочная емкость (масса введенного бутена-1, при которой эффективность снижается на 20%); N – число теоретических тарелок (т.т.); N/l м – удельная эффективность (число теоретических тарелок на 1 м колонки).

При введении в колонку GS-GasPro 31 нг бутена-1 эффективность снижается на 20%. Для колонок с регулярнопористыми силикагельными сорбентами такое же снижение эффективности происходит при существенно больших нагрузках (см. табл. 1). Так, для колонки Si-032 с аналогичными размерами величина загрузочной емкости в 7.3 раза выше. Колонка Si-053 диаметром 0.53 мм позволяет вводить пробу в 50 раз больше, чем колонка GS-GasPro.

Колонка Si-053 характеризуется минимальной удельной эффективностью среди исследованных колонок. Однако это справедливо только для нагрузок, меньших, чем 0.5 мкг. При массе вводимой пробы более, чем 0.5 мкг, эффективность колонки Si-053 становится выше, чем у остальных колонок

(см. рис. 1). Поэтому, несмотря на низкую максимально достижимую эффективность, данная колонка может быть использована для разделения компонентов с высокими концентрациями.

Теперь рассмотрим колонку Si-025. Из табл. 1 видно, что удельная эффективность данной колонки в два раза выше, чем колонки GS-GasPro. Загрузочная емкость колонки Si-025 также более чем в 2 раза выше, чем GS-GasPro. Это позволяет использовать короткую колонку Si-025 вместо колонки GS-GasPro длиной 30 м. Поскольку время разделения пропорционально длине капилляра, то колонка Si-025 позволяет при большей нагрузке проводить разделение в 2 раза быстрее.

Для сравнения разделительных свойств исследуемых колонок, в них вводили смесь углеводородов C_1 – C_4 . На рис. 2 представлены хроматограммы для коммерческой колонки GS-GasPro (рис. 2(a)) и для колонок Si-025, Si-032 и Si-053. Видно, что порядок удерживания всех соединений одинаковый и общая картина разделения на всех колонках схожая. Некоторую разницу в селективности колонки GS-GasPro и колонок с регулярнопористым силикагелем можно объяснить различной текстурой сорбентов. Сорбент в колонках Si-025, Si-032 и Si-053 представляет собой силикагель с упорядоченной пористой системой и узким распределением пор по диаметрам [6]. Производитель колонок GS-GasPro не указывает текстурные характеристики слоя сорбента, расположенного на внутренней поверхности капилляра, заявляя лишь, что это химически связанный с поверхностью капилляра силикагель.

Подробнее рассмотрим разделение группы непредельных углеводородов C_4 на колонках GS-GasPro и Si-025 (рис. 3). Чаще всего возникают проблемы с разделением некоторых компонентов данной группы. Обычно пик бутена-1 хорошо отделен от остальной группы пиков. Далее близко друг от друга элюируются бутadiен-1,3, *транс*-бутен-2, изобутен и *цис*-бутен-2. В этой же группе пиков обычно присутствует изопентан, примеси которого можно найти во фракции углеводородов C_1 – C_4 .

Разделение группы непредельных углеводородов C_4 на колонке GS-GasPro представлено на рис. 3а. На фрагменте хроматограммы можно видеть две пары плохо разделенных компонентов. Это *транс*-бутен-2/изобутен и *цис*-бутен-2/изопентан. При малых нагрузках (до 12 нг) фактор разрешения R для пары пиков *транс*-бутен-2/изобутен равен 1. При больших нагрузках разрешение данных пиков становится неудовлетворительным (см. табл. 2). Пару пиков *цис*-бутен-2/изопентан не удается разделить даже при малых нагрузках. То есть селективность по данным компонентам недостаточна для удовлетворительного разделения.

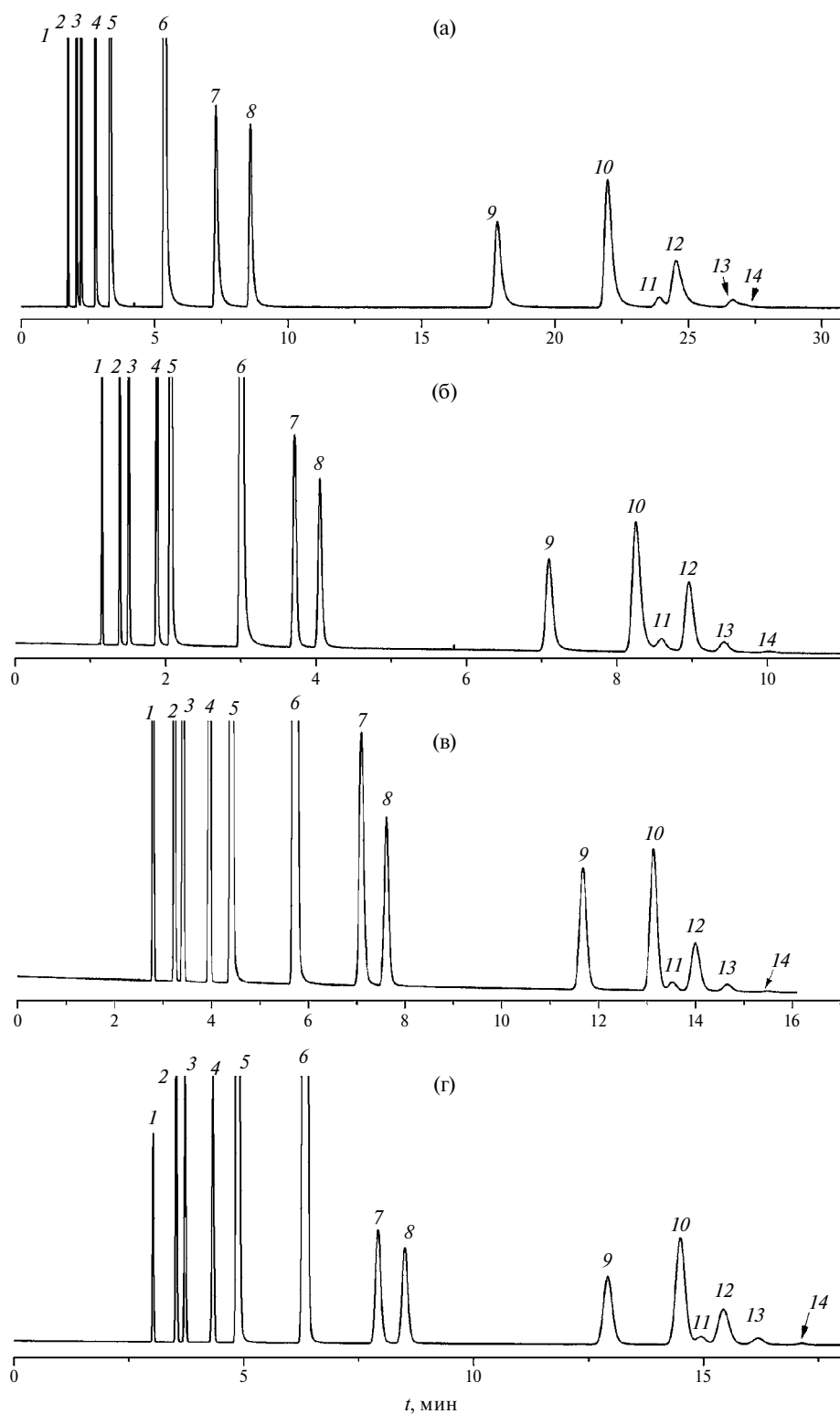


Рис. 2. Хроматограммы смеси углеводородов C1 – C5 на колонках с сорбентом на основе силикагеля: (а) колонка GS-GasPro 30 м × 0.32 мм; T = 60°C, P = 0.6 бар; (б) колонка Si-025 15 м × 0.25 мм; T = 60°C, P = 2.5 бар; (в) колонка Si-032 30 м × 0.32 мм; T = 70°C, P = 2.5 бар; (г) колонка Si-053 30 м × 0.32 мм; T = 70°C, P = 1.6 бар. Газ-носитель – гелий. Детектор – пламенно-ионизационный; 1 – метан, 2 – этан, 3 – этилен, 4 – ацетилен, 5 – пропан, 6 – пропилен, 7 – изобутан, 8 – *n*-бутан, 9 – бутен-1, 10 – бутадиев-1,3, 11 – *транс*-бутен-2, 12 – изобутен, 13 – *цис*-бутен-2, 14 – изопентан.

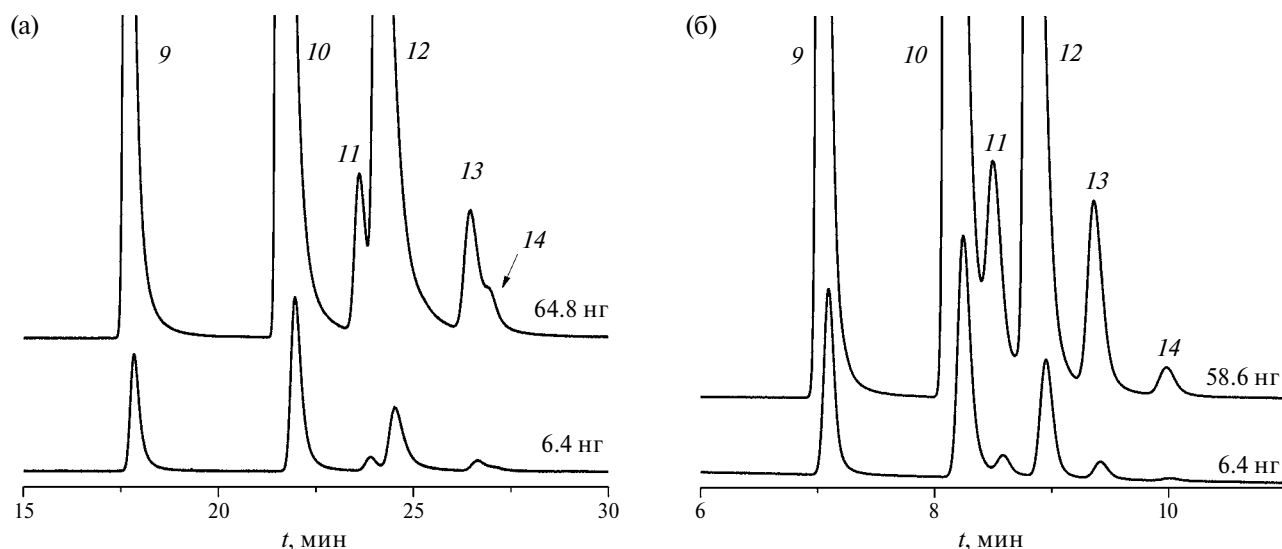


Рис. 3. Разделение углеводородов $C_4 - C_5$ а) на колонке GS-GasPro и б) на колонке Si-025. Нумерация пиков и условия хроматографирования – см. рис 2.

Таблица 2. Зависимость разрешения (R) пар пиков бутadiен-1,3/*транс*-бутен-2 и *транс*-бутен-2/изобутен от количества вводимой пробы для колонок GS-GasPro и Si-025

m , нг	R (бутadiен-1,3 / <i>транс</i> -бутен-2)	R (<i>транс</i> -бутен-2 / изобутен)
Si-025		
4.7	1.6	1.6
6.4	1.5	1.6
24.6	1.5	1.4
51.8	1.4	1.2
58.6	1.4	1.2
105.2	1.4	0.9
GS-GasPro		
6.4	3.7	1.0
9.0	3.7	1.0
12.8	3.6	1.0
32.4	3.5	0.9
64.9	3.3	0.7

Таким образом, для того чтобы разделить все компоненты данной смеси, необходимо, учитывая низкую загрузочную емкость и низкую селективность по паре компонентов *цис*-бутен-2/изопентан, повышать общую эффективность колонки. Поэтому обычно на практике используют колонки GS-GasPro длиной 60 м. Это позволяет повысить

эффективность разделения, что компенсирует недостаточную селективность и низкую загрузочную емкость. Однако при этом увеличится и время разделения.

Разделение группы пиков непредельных углеводородов C_4 на колонке Si-025 представлено на рис. 3б. Видно, что в отличие от колонки GS-GasPro, пара пиков *транс*-бутен-2/изобутен разделяется удовлетворительно. Величина фактора разрешения для данной пары пиков больше 1 при загрузках до 100 нг (см. табл. 2). Бутadiен-1,3 и *транс*-бутен-2 при любой величине загрузки удовлетворительно разделяются на колонке GS-GasPro ($R > 3$). Эти же аналиты несколько хуже разделяются на колонке Si-025. Однако, как видно из табл. 2, для пары пиков бутadiен-1,3/*транс*-бутен-2 фактор разрешения R даже при загрузке 100 нг составляет 1.4. Кроме того, на данной колонке при любых загрузках хорошо разделяются пики *цис*-бутена-2 и изопентана даже при длине колонки 15 м. Разделение исследуемой смеси на колонке Si-025 занимает 10 мин (пик изопентана). На колонке GS-GasPro пик изопентана элюируется на 27 минуте. То есть на колонке Si-025 удается провести разделение почти в 3 раза быстрее. Ее загрузочная емкость при этом более, чем в 2 раза выше, чем на коммерческой колонке.

Таким образом, можно рекомендовать колонку Si-025 для быстрого разделения смеси углеводородов $C_1 - C_4$ вместо широко используемой колонки GS-GasPro. Колонку Si-053 можно использовать для разделения компонентов, концентрация которых в пробе велика. Благодаря высокой загрузочной емкости данная колонка может использоваться с детектором по теплопроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seferovic W., Hinshaw J.V., Ettre L.S.* // J. Chromatogr. Sci. 1986. V. 24. P. 374.
<https://doi.org/10.1093/chromsci/24.9.374>.
2. *Ueta I., Takahashi K., Saito Y.* // Anal. Sci. 2012. V. 28. P. 953.
<https://doi.org/10.2116/analsci.28.953>.
3. *Oden K., de Zeeuw J.* // North America: Chromatography Online. 2022. V. 40. № 6. P. 248.
<https://doi.org/10.56530/lcgc.na.uw7875j1>
4. *Ji Z., Majors R.E., Guthrie E.J.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 842. P. 115.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00126-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00126-0)
5. *Патрушев Ю.В., Николаева О.А., Сидельников В.Н.* // Журн. физ. химии. 2017. № 4. С. 730.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717040227>.
6. [*Patrushev Y.V., Nikolaeva O.A., Sidel'nikov V.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 4. P. 776.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024417040203>.
7. *Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н., Ковалев М.К., Мельгунов М.С.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1355.
8. [*Patrushev Y.V., Sidel'nikov V.N., Kovalev M.K., Mel'gunov M.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 7. P. 1202.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024408070261>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

СОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА И ПИРИДАЗИНО[4,5-с]ХИНОЛИНА В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

© 2024 г. С. А. Рыжкин^а, А. В. Капитонов^а, С. В. Курбатова^{а, *}, М. Н. Земцова^б

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева, Самара, Россия

^бСамарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail curbatsv@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 02.01.2024 г.

Исследованы закономерности сорбции некоторых производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридазино[4,5-с]хинолина в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии из водноацетонитрильных растворов на октадецилсиликагеле. Определены физико-химические характеристики и факторы удерживания сорбатов при различном содержании ацетонитрила в элюенте. Проанализированы зависимости изменения фактора удерживания в зависимости от строения сорбатов и состава элюента.

Ключевые слова: ОФ ВЭЖХ, сорбция, производные 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридазино[4,5-с]хинолина, октадецилсиликагель, факторы удерживания

DOI: 10.31857/S0044453724100198, **EDN:** DZSKSP

Значительное число публикаций, посвященное исследованию особенностей строения и физико-химических свойств гетероциклических соединений природного и синтетического происхождения, связано с их многообразием и широким спектром практически значимых свойств [1–3]. Разнообразие строения гетероциклов обусловлено, прежде всего, природой и числом гетероатомов и заместителей, входящих в состав молекул, а также природой взаимодействия неподеленных электронных пар гетероатомов и электронов циклической системы, в максимальной степени проявляемое в ароматических гетероциклах. Подобное взаимодействие приводит, как правило, к неравномерному распределению электронной плотности, уменьшению энергии делокализации и, таким образом, к изменению параметров молекул, а следовательно, и их свойств по сравнению с соответствующими углеводородными аналогами. Предполагается, что именно возможность перемещения электронов внутри подобных молекулярных структур является одной из основных причин значительной биологической активности большинства гетероциклических соединений [1].

Наиболее широким спектром важных в практическом отношении свойств характеризуются азотистые гетероциклы, многие из которых составляют основу соединений, играющих важную роль в биологических процессах (нуклеиновые кислоты,

хлорофилл, гем, многие витамины и т.п.), входят в состав уже используемых лекарственных препаратов (дибазол, метронидазол, этимизол, нафтизин, нитроксолин и др.) [1–5]. Среди азотистых гетероциклических соединений особое место занимают производные хинолина и тетрагидрохинолина, практическое применение которых связано как с высокой биологической активностью этих соединений, так и с другими полезными свойствами, позволяющими использовать их в качестве красителей, термостойких полимеров, аналитических реагентов и многих других практически важных материалов [5–7]. Среди диазинов наиболее известными являются производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот и являющиеся основой многих противовирусных препаратов, используемых, например, для лечения гепатита, ВИЧ инфекций и пр. Лекарственные препараты на основе пиридазина обладают гипотензивными и аденолитическими свойствами, используются для профилактики и лечения заболеваний иммунной системы, воспалительных и ишемических заболеваний и пр. Кроме того, производные пиридазина используют в качестве регуляторов роста растений и гербицидов [1–3].

Широкое практическое применение азотистых гетероциклов и проявляемые ими свойства, обусловленные особенностями строения молекул, делают эти вещества весьма интересными объектами

исследования взаимосвязи структура — свойство. Детальное исследование влияния строения молекул на проявляемые ими свойства может быть реализовано с помощью хроматографических методов и, в частности, варианта жидкостной хроматографии, поскольку варьирование качественного и количественного состава компонентов подобной хроматографической системы позволяет реализовать участие молекул сорбатов в различных типах межмолекулярных взаимодействий и, таким образом, охарактеризовать особенности строения молекул аналитов и их влияние на проявляемые физико-химические свойства [8].

Ранее нами исследованы особенности хроматографического поведения производных 4-карбокси-, 4-аминохинолина и некоторых производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина [9, 10]. На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что для этих соединений наблюдаются достаточно существенные отклонения от известных закономерностей обращенно-фазового варианта высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) [11].

Данных о влиянии строения на свойства производных пиридазина в литературе крайне мало, а сведений о сорбционных характеристиках этих соединений нами не обнаружено. В публикациях, посвященных пиридазину, речь идет, главным образом, о методиках синтеза его производных и возможностях их практического применения [12, 13].

Таким образом, целью настоящей работы явилось исследование влияния строения производных 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридазино[4,5-с]хинолина на их удерживание из водноацетонитрильных растворов на октадецилсиликагеле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Милихром-1А, оснащенный УФ-спектрофотометрическим детектором, при длине волны 254 нм.

В качестве сорбента использовали октадецилсированный силикагель ProntoSil-120-C18, с удельной площадью поверхности 500 м²/г; размер зерен сорбента 5 мкм; размеры колонки 75×2 мм. Элюирование осуществляли в изократическом режиме при 298 К. В качестве подвижной фазы использовали смеси ацетонитрил — вода с разным количественным составом. Объемная скорость потока элюента составляла 100 мкл/мин. Для приготовления подвижных фаз использовали тридистиллированную воду и ацетонитрил. Дегазирование осуществляли воздействием на приготовленные водно-ацетонитрильные смеси ультразвука с помощью установки марки УЗДН-2Т. Пробу сорбата

готовили растворением кристаллического вещества в соответствующей подвижной фазе. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (*k*), рассчитанного известным способом [8]. Погрешность определения не превышала 2%.

Формулы исследованных соединений, а также полученные экспериментально значения фактора удерживания, усредненные по 5–7 значениям, и рассчитанные с использованием программы HyperChem 8 Professional значения молярного объема (*V*), поляризуемости (α), липофильности ($\lg P$) и дипольного момента (μ) представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение исследованных нами гетероциклических соединений характеризуется либо наличием насыщенного циклического фрагмента тетрагидрохинолина, либо пиридазинового фрагмента, аннелированного с хинолином. Особенностью структуры тетрагидрохинолинов является сочетание ароматического кольца и насыщенного гетероцикла, что способствует возникновению структурных деформаций и искажению геометрии этих молекул по сравнению с хинолином. Атом азота пиридинового кольца в хинолине проявляет отрицательный мезомерный и индуктивный эффекты и смещает распределение электронной плотности в конденсированной ароматической системе. В пиперидиновом фрагменте тетрагидрохинолина атом азота способен к проявлению лишь отрицательного индуктивного эффекта [3]. В целом тетрагидрохинолины обладают свойствами алкилариламинов и сочетают в себе свойства донора водорода и донора электронов, при этом ароматический фрагмент способен к проявлению сильных дисперсионных и π – π -взаимодействий, а атом азота гетероцикла может вступать в различные специфические взаимодействия [2].

Молекула пиридазина является плоской с энергией делокализации 92.4 кДж/моль (значительно меньшей, чем у пиридина и пиразина) и сильно поляризованной (дипольный момент составляет 3.94 D). Два иминных атома азота в пиридазине оттягивают электронную плотность атомов углерода в цикле, что способствует уменьшению основных свойств пиридазина по сравнению с пиридином [2]. Тем не менее, предполагается, что пиридазин, как и тетрагидрохинолин, обладает слабоосновными свойствами и является электронодефицитным соединением. Особенностью пиридазина является его высокая температура кипения (207°C), превышающая примерно на 80–90°C значения температуры кипения других азинов. Принято считать, что данный факт обусловлен способностью связи N–N к поляризации, приводящей к ассоциации молекул в жидком состоянии [3].

Таблица 1. Фактор удерживания (k) при разных концентрациях ацетонитрила в элюенте и физико-химические характеристики сорбатов

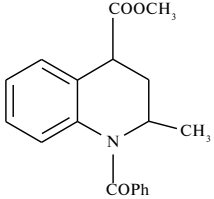
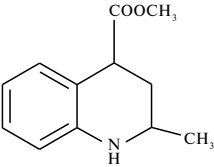
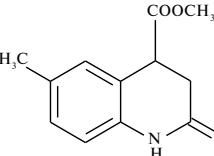
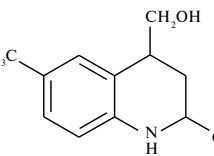
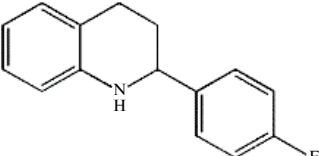
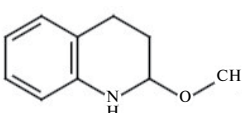
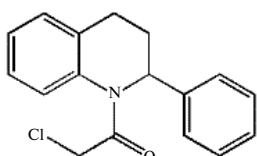
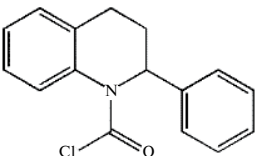
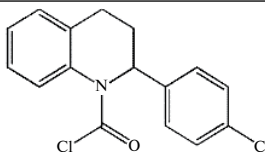
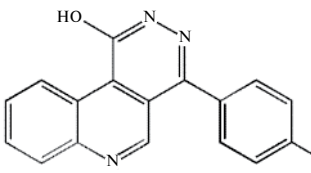
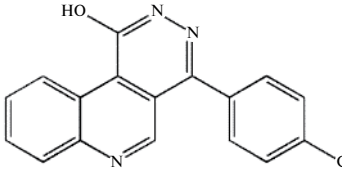
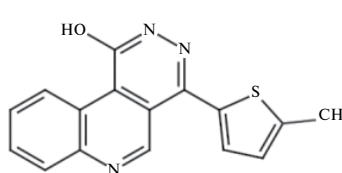
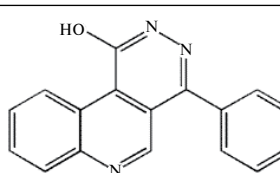
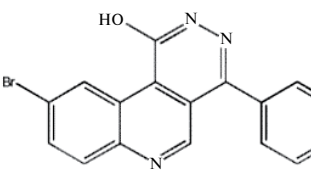
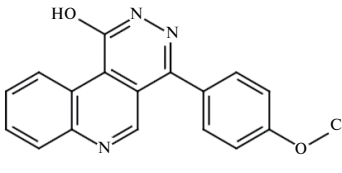
№	Формула	k			$V, \text{Å}^3$	$\lg P$	$\alpha, \text{Å}^3$	μ, D
		70%	60%	50%				
1		0.98	1.36	1.93	339	3.20	40.9	4.26
2		0.63	1.07	1.20	232	1.72	26.1	3.17
3		0.39	0.48	0.74	234	0.85	26.7	5.11
4		0.48	0.57	1.06	229	1.79	26.6	2.07
5		2.43	3.84	12.16	214	0.83	26.1	0.56
6		2.30	3.48	4.91	162	0.32	19.0	2.42
7		1.82	3.42	6.63	261	1.69	31.9	3.86
8		2.26	3.52	5.07	244	2.17	30.0	3.42

Таблица 1. (окончание)

№	Формула	k			$V, \text{\AA}^3$	$\lg P$	$\alpha, \text{\AA}^3$	μ, D
		70%	60%	50%				
9		3.29	7.36	10.60	258	1.95	32.0	3.28
10		1.64	1.95	2.93	244	1.27	30.9	3.06
11		2.17	2.87	5.04	256	1.65	32.9	2.32
12		1.84	2.33	3.67	250	0.51	32.3	1.52
13		1.62	1.91	2.68	242	1.88	31.0	1.34
14		2.21	2.82	2.85	263	1.93	33.6	0.78
15		1.62	1.93	2.81	267	0.88	33.4	1.54

Примечание. Далее нумерация веществ в соответствии с данной таблицей.

Аннелирование пиридазина с хинолином приводит к изменению многих характеристик молекул, при этом переход от производных тетрагидрохинолина к производным пиридазина не оказывает существенного влияния на размерные характеристики молекул — диапазон изменения молярного

объема для всех исследованных нами гетероциклов лежит в пределах $162\text{--}339 \text{\AA}^3$, причем эти минимальное и максимальное значения соответствуют производным тетрагидрохинолина. Для производных пиридазина эти значения изменяются сравнительно мало в диапазоне от 244 до $267 \text{\AA}^3$.

Значения поляризуемости молекул производных тетрагидрохинолина и пиридазина лежат в диапазонах 19.0–40.9 Å³ и 30.9–33.6 Å³ соответственно.

Основное влияние на изменение физико-химических параметров исследованных соединений оказывают природа и положение заместителей и функциональных групп. Строение молекул производных тетрагидрохинолина различается отсутствием или наличием функциональной группы у атома азота или находящейся в положении 4 гетероцикла, а также природой заместителей в положении 2. У производных пиридазина разница в строении обусловлена преимущественно различной природой заместителей в положении 4 пиридазинового фрагмента. Указанные особенности строения влияют на изменение физико-химических характеристик соответствующих веществ, причем более существенными эти изменения оказываются для производных тетрагидрохинолина. Так, присутствие полярных функциональных групп изменяет величину дипольного момента, при этом максимальные значения этой величины также характерны для производных тетрагидрохинолина, преимущественно с заместителями, соединенными с атомом азота в пиридиновом фрагменте (вещества **1**, **3**, **7**). Величина липофильности изменяется в более широких пределах как для тетрагидрохинолинов, так и для производных пиридазина. Тем не менее, значения $\lg P$ в среднем оказываются несколько большими для производных с насыщенным гетероциклом, за исключением веществ, в молекулах которых присутствует дополнительный гетероатом в положении 2 (вещества **3**, **5**, **6**). Для производных пиридазина минимальными значениями этого фактора характеризуются вещества **12** и **15** с тиенилом и метоксифенилом в положении 4.

Для определения влияния перечисленных особенностей строения молекул гетероциклов на их хроматографическое удерживание нами были проанализированы зависимости значений фактора удерживания на октадецилсиликагеле от физико-химических характеристик аналитов.

Из табл. 1 следует, что значения фактора удерживания исследованных веществ на ОДС изменяются в сравнительно широких пределах — от 0.74 для вещества **3** до 12.16 для соединения **5** (при концентрации ацетонитрила, равной 50%). Причем и минимальное, и максимальное значения фактора удерживания соответствуют производным тетрагидрохинолина. Для производных пиридазина разброс этих значений при данном составе элюента оказывается существенно меньшим и лежит в диапазоне 2.65–5.04.

Поскольку в ОФ ВЭЖХ удерживание, как известно, реализуется преимущественно за счет дисперсионных взаимодействий между молекулами сорбатов и неподвижной фазой, следует ожидать,

что возрастание объема молекул, их поляризуемости и липофильности должно привести к росту удерживания [8]. Однако, известно так же, что подобные закономерности строго выполняются лишь для хроматографических систем, в которых отсутствуют дополнительные специфические взаимодействия сорбатов с сорбентом и элюентом. Молекулы исследованных нами сорбатов, помимо гетероатома в основном фрагменте, включают функциональные группы и заместители, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям и образованию водородной связи с компонентами хроматографической системы. Таким образом, соединение **6** с минимальными значениями объема и поляризуемости сравнительно хорошо удерживается на поверхности октадецилсиликагеля вне зависимости от состава элюента (диапазон изменения величины k лежит в пределах 2.30–4.91). В то же время для вещества **1** с максимальными значениями объема и поляризуемости диапазон значений фактора удерживания составляет лишь 0.98–1.93 в зависимости от концентрации ацетонитрила в элюенте. Однако, как уже было отмечено выше, для этого вещества оказывается максимальным значение дипольного момента, что способствует усилению его взаимодействия с компонентами элюента и, таким образом, снижает удерживание. Вещество **3** с максимальным значением дипольного момента характеризуется значениями фактора удерживания, меньшими единицы при всех исследованных составах элюента. При этом на удерживание производных пиридазина величина дипольного момента практически не влияет: для веществ **10** и **14** значения фактора удерживания составляют 2.93 и 2.85 при значениях дипольного момента 3.06 и 0.78 соответственно.

Полученные результаты хорошо иллюстрируют графики, приведенные на рис. 1, из которых следует, что при определенной симпатности в изменении удерживания исследованных веществ и их объема и поляризуемости строгая пропорциональность в изменении этих величин отсутствует. При этом максимальное отклонение от линий тренда наблюдается для точек, соответствующих уже охарактеризованным выше веществам **1**, **5** и **6**. С точки зрения строения молекулы этих веществ характеризуются следующими особенностями. У вещества **5** отсутствуют заместители в положении 4 и связанные с атомом азота, а также присутствует фенильный радикал в положении 2, следствием чего, вероятно, и является минимальное значение величины дипольного момента. Иное положение фенильного радикала в веществе **1**, соединенного с атомом азота насыщенного гетероцикла через карбонильную группу в положении 1, существенно влияет на параметры данного вещества и, следовательно, на удерживание. При этом фенил, как известно, в зависимости от природы фрагмента,

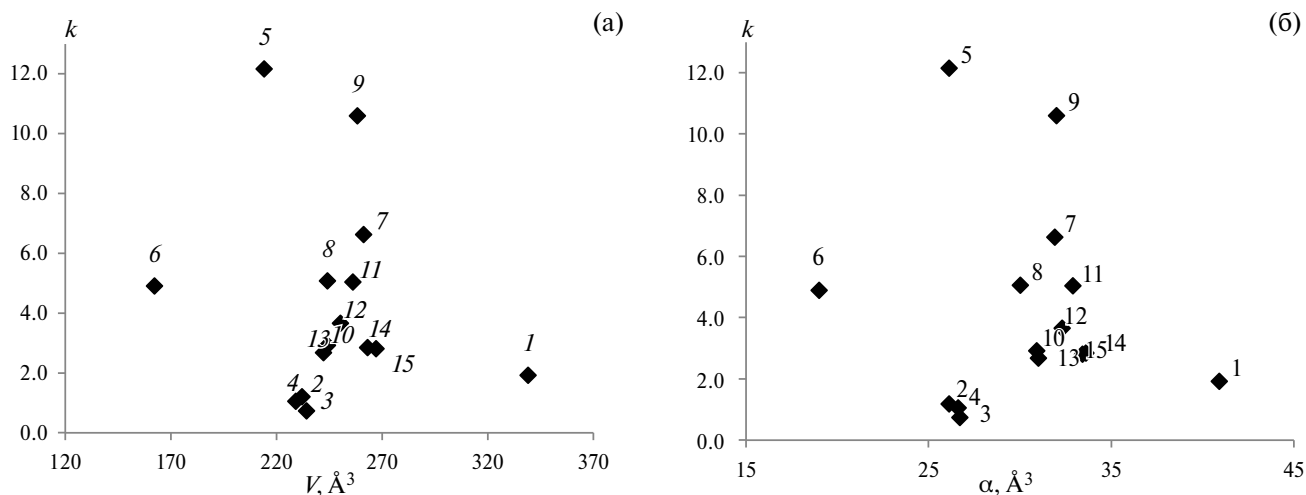


Рис. 1. Зависимости фактора удерживания исследованных веществ от объема (а) и поляризуемости (б) молекул исследованных веществ.

с которым он связан в молекуле, может выступать в качестве либо донора, либо акцептора π -электронной плотности, поэтому оказывается способным взаимодействовать преимущественно либо с неполярной неподвижной фазой, либо с полярным элюентом. Вероятно, именно этими обстоятельствами можно объяснить отклонение точек, соответствующих веществам **1** и **5**, от общей зависимости, причем по разные стороны линии тренда. Отклонение точки, соответствующей веществу **6**, вероятно, связано с минимальными значениями поляризуемости и объема его молекул при возросшем по сравнению с веществом **5** значением дипольного момента. Влияние заместителей на сорбцию пиридазинохинолинов оказывается менее существенным, возможно, в связи с основной ролью в удерживании аннелированных пиридазинового и хинолинового фрагментов и присутствием объемных фенила или тиенила в положении 4, в результате чего отклонение точек, соответствующих этим веществам, от линии тренда на приведенных графиках оказывается минимальным.

Таким образом, с одной стороны, удерживание исследованных сорбатов в описываемой хроматографической системе осуществляется в соответствии с их физико-химическими параметрами, обуславливая симбатность в их изменении, а с другой стороны, определяется склонностью молекул этих соединений к конкурентным взаимодействиям с компонентами подвижной фазы, что приводит к отсутствию строгой пропорциональности.

Для исследования влияния состава элюента на удерживание производных хинолина нами были использованы модели Снайдера–Сочевинского и Скотта–Кучеры, суть которых достаточно хорошо изложена в литературе [14–16]. Модель

Снайдера–Сочевинского, как известно, аппроксимирует зависимость удерживания от состава элюента уравнением вида $\lg k = a - n \lg X_m$, а модель Скотта–Кучеры базируется на использовании уравнения $1/k = A + BX_m$. Несмотря на то, что обе модели были предложены для описания адсорбции в нормальнофазовой жидкостной хроматографии, они вполне удовлетворительно характеризуют адсорбцию органических соединений и на неполярных сорбентах из среды полярного элюента, что иллюстрируют многочисленные опубликованные данные [16–18]. Основным недостатком этих моделей является их пренебрежение взаимодействием между молекулами элюента и сорбатов, вследствие чего при адсорбции сложных полифункциональных соединений, способных к специфическим взаимодействиям с компонентами элюента, часто наблюдаются существенные отклонения от данных моделей [19].

Графики зависимости фактора удерживания производных хинолина от состава элюента в координатах модели Снайдера–Сочевинского представлены на рис. 2. Аналогичные графики для модели Скотта–Кучеры имеют весьма близкий характер и здесь не приведены. Анализ полученных зависимостей показал, прежде всего, некоторое отличие зависимостей для веществ **1–4**, удерживание которых незначительно изменяется с изменением состава элюента, а соответствующие графики составляют отдельную корреляционную серию. Данный факт может быть обусловлен строением молекул этих веществ, имеющих функциональные группы в положении 4, которые отсутствуют в молекулах остальных исследованных нами гетероциклов. Вероятно, подобное строение способствует усилению взаимодействия этих сорбатов

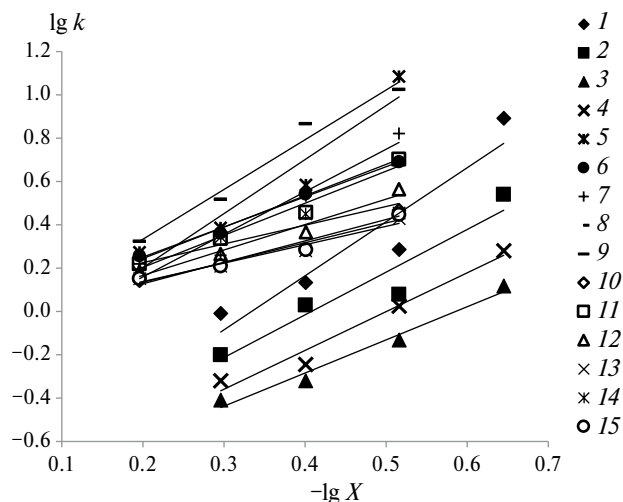


Рис. 2. Зависимости фактора удерживания от состава элюента.

с полярными компонентами элюента и уменьшению удерживания. Из рис. 2 следуют также определенные отклонения от указанной модели и для некоторых других веществ, что дополнительно иллюстрируют коэффициенты аппроксимации, приведенные в табл. 2 для двух моделей. В целом уровень аппроксимации зависимости удерживания от состава элюента оказывается примерно одинаковым для обеих моделей: коэффициенты аппроксимации лежат в пределах 0.847–0.993 для модели Снайдер–Сочевинского и 0.888–0.993 для модели Скотта–Кучеры.

Значения коэффициента n в уравнении Снайдер–Сочевинского, как известно, трактуют как число молекул полярного компонента растворителя, вытесняемых с поверхности адсорбента при адсорбции одной молекулы сорбата [14, 16].

Коэффициенту A в уравнении модели Скотта–Кучеры соответствует обратная величина фактора удерживания в отсутствие органического модификатора в элюенте. Однако, полученные для исследованных сорбатов отрицательные значения коэффициента A в модели Скотта–Кучеры не позволили нам интерпретировать этот параметр в соответствии с его физическим смыслом (этот недостаток модели, проявляющийся при анализе зависимости удерживания от состава элюента для различных типов сорбатов, отмечен и в литературе [8]). Предполагается, что такие значения коэффициента A могут быть обусловлены недостаточной строгостью полученных корреляций, связанной, в свою очередь, с неучтенным в данной модели влиянием элюента.

Если пренебречь отклонениями от линейности для некоторых веществ, то в соответствии с указанной трактовкой коэффициентов из данных табл. 2

следует, что производные тетрагидрохинолина (вещества 1–9) вытесняют с поверхности сорбента примерно от 1.5 до 2.5 молекул органического компонента, а производные пиридазина — от 1 до 1.5 молекул. Такое различие в количестве вытесняемых молекул элюента может быть следствием разных причин. Прежде всего, известно, что число вытесняемых молекул полярного компонента (т.е. значения n) определяется не столько размерами молекул сорбатов, сколько полярностью его функциональных групп и стерическим фактором [8]. При этом ориентирующее действие полярных компонентов элюента приводит к тому, что молекулы сорбатов взаимодействуют с поверхностью сорбента не всей своей поверхностью, а лишь наиболее гидрофобной ее частью, а полярные группы, сольватированные молекулами органического модификатора, ориентированы в сторону объема раствора. Таким образом, сорбаты, молекулы которых располагаются параллельно поверхности неподвижной фазы, способны вытеснить число молекул модификатора, близкое к теоретическому значению, которое рассчитывается как отношение площадей поверхности молекулы сорбата и молекулы органического модификатора элюента. При отклонении молекул удерживаемого соединения от оптимального положения будет увеличиваться и отклонение величины n , полученной в результате эксперимента, от расчетных значений ($n_{\text{теор}}$).

В табл. 2, помимо значений коэффициентов, полученных на основании экспериментальных данных, приведены значения коэффициента $n_{\text{теор}}$, рассчитанные нами как отношение площадей поверхности молекул сорбата и ацетонитрила. Из сопоставления этих данных следует существенно большая величина теоретических значений $n_{\text{теор}}$ практически для всех исследованных веществ, что позволяет высказать предположение о том, что молекулы данных сорбатов контактируют с сорбентом лишь отдельными фрагментами в зависимости от природы и стереохимии сорбата и степени их взаимодействия с элюентом. (Возможность различной ориентации молекул тетрагидрохинолинов относительно поверхности сорбента из объема водноацетонитрильного элюента была показана нами ранее с помощью квантово-химических расчетов [20, 21]).

Кроме того, поверхность ОДС, как известно, не соответствует модели идеальной неполярной поверхности в связи с различной степенью модификации поверхности силикагеля и, таким образом, присутствием на его поверхности свободных силанольных групп, непосредственно на которых может быть реализована адсорбция молекул аналитов [20]. Сама поверхность модифицированного силикагеля, как показано в литературе [8, 20], не является плоской неполярной поверхностью, а представляет собой некоторую разрыхленную

Таблица 2. Параметры уравнений Снайдера–Сочевинского и Скотта–Кучеры

№	$\lg k = a - n \lg X_m$				$1/k = A - BX_m$		
	$-a$	$n_{\text{эксп}}$	$n_{\text{теор}}$	R^2	$-A$	B	R^2
1	0.83	2.49	3.93	0.893	0.50	3.07	0.971
2	0.80	1.97	2.88	0.912	0.63	4.29	0.944
3	0.90	1.53	2.91	0.977	0.65	6.53	0.983
4	0.90	1.79	2.81	0.968	0.77	5.84	0.962
5	0.30	2.49	3.01	0.915	0.30	1.34	0.973
6	0.03	1.39	2.37	0.993	0.13	1.08	0.993
7	0.23	1.96	3.59	0.938	0.26	1.43	0.923
8	0.05	1.45	3.37	0.989	0.30	1.34	0.973
9	0.13	2.30	3.58	0.975	0.30	1.19	0.972
10	0.07	0.99	3.31	0.957	-0.04	1.10	0.960
11	0.09	1.48	3.47	0.973	0.15	1.19	0.989
12	0.07	1.17	3.41	0.966	0.04	1.12	0.973
13	0.03	0.85	3.27	0.961	-0.11	0.97	0.955
14	-0.05	0.86	3.56	0.847	-0.01	0.96	0.888
15	0.05	0.91	3.68	0.953	-0.08	1.02	0.949

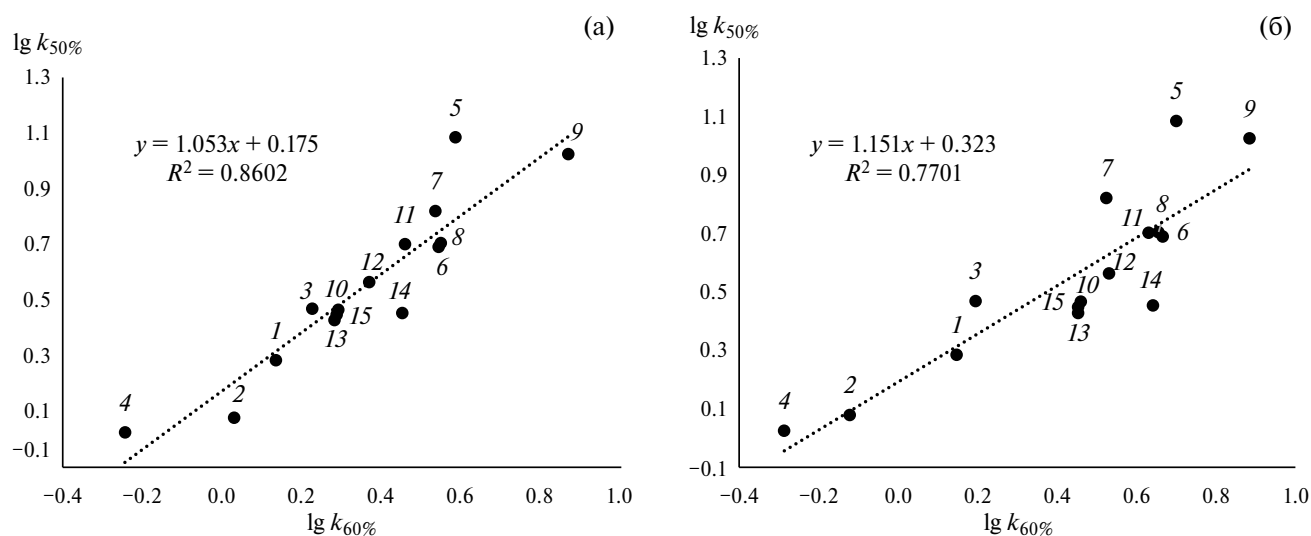


Рис. 3. Корреляции (а, б) между факторами удерживания исследованных соединений при различных составах элюента.

приповерхностную зону, заполненную, помимо модифицирующих лигандов, молекулами растворителя. Именно в связи с этими обстоятельствами способность молекул разделяемых веществ сорбироваться на ее поверхности либо внедряться между отдельными радикалами, модифицирующими поверхность, очевидно, будет зависеть не только от строения молекул сорбатов, но и от структуры модифицирующих радикалов и концентрации органического компонента в растворе элюента. Таким

образом, изменение концентрации ацетонитрила в элюенте может привести к изменению механизма удерживания, косвенной иллюстрацией чего являются графики зависимости между факторами удерживания при различных составах элюента, приведенные на рис. 3. Как известно, близкая к линейной зависимость между двумя величинами означает пропорциональность приращений этих величин, а, следовательно, и близость свойств или процессов, характеризуемых этими величинами

[22]. В таком случае, близкая к линейной зависимость между факторами удерживания одних и тех же сорбатов при разных составах элюента k_A и k_B , описываемая соотношением $\lg k_A = a + b \lg k_B$, свидетельствует о близости соответствующих хроматографических процессов, а наличие отклонений от линейности характеризует их различия [8]. Таким образом, можно предположить, что при концентрациях ацетонитрила 50 и 60% процессы в хроматографической колонке термодинамически сравнительно близки, что следует из удовлетворительной корреляции между соответствующими факторами удерживания (рис. 3а). Увеличение концентрации ацетонитрила до 70% приводит к отклонениям от линейной зависимости и снижению уровня корреляции (рис. 3б), что может быть, вероятно, обусловлено либо усилением взаимодействия молекул сорбата с элюентом, либо изменением механизма удерживания с увеличением содержания в элюенте органического компонента [8]. Аналогичные закономерности были установлены нами при исследовании влияния состава элюента на удерживание производных бензотриазола [23].

Таким образом, сложность и неоднозначность процессов, протекающих при хроматографировании производных пиридазинолхинолина и тетрагидрохинолина, является, на наш взгляд, несомненным побудительным мотивом для проведения дальнейших исследований в этом направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. школа, 1978. 559 с.
2. *Джилкрист Т.* Химия гетероциклических соединений: Пер. с англ. М.: Мир. 1996. 464 с.
3. *Joule J.A., Mills K.* Heterocyclic Chemistry. 5th ed.; A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2010. 689 p.
4. *Nagaraju Kerru N., Gummidi L., Maddila S., et al.* // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 1909.
5. *Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В.* Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия, 2001. 192 с.
6. *Медведева С.М., Шихалиев Х.С., Крыльский Д.В., Синяева Л.А.* // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2014. Т. 14. № 6. С. 970.
7. *Медведева С.М., Крысин М.Ю., Зубков Ф.И. и др.* // Химия гетероциклических соединений. 2014. № 9. С. 1388. [*Medvedeva S.M., Krysin M.Y., Shikhaliev K.S., et al.* // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2014. T. 50. № 9. С. 1280.]
8. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
9. *Парамонова А.С., Курбатова С.В., Земцова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 2. С. 333. DOI: 10.7868/S0044453714020216. [*Paramonova A.S., Kurbatova S.B., Zemtsova M.N.* // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2014. T. 88. № 2. С. 320.]
10. *Nekrasova N.A., Kurbatova S.V.* // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1492. P. 55.
11. *Савченкова А.С., Курбатова С.В., Земцова М.Н.* // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2014. Т. 14. С. 468.
12. *Butnariu R.M., Mangalagiu I.I.* // *Bioorg. & Med. Chemistry* 2009. V.17 P. 823.
13. *Гомкцян Т.А., Шаинова Р.С., Карапетыан А.В., А.П. Енгоян А.П.* // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 10. С. 1580. DOI: 10.31857/S0044460X21100140. [*Gomktsyan T.A., Shainova R.S., Karapetyan A.V., Yengoyan A.P.* // *Rus. J. of General Chemistry*. 2021. T. 91. № 10. С. 2019.]
14. *Soczewiński E.* // *J. Chromatogr. A*. 2002. V. 965. № 1–2. P. 109.
15. *Scott R.P.W., Kucera P.* // *J. Chromatogr. A*. 1979. V. 171. P. 37.
16. *Сайфутдинов Б.Р., Буряк А.К.* // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 6. С. 774. DOI: 10.1134/S002329121906017X. [*Saifutdinov B.R., Buryak A.K.* *Colloid Journal*. 2019. T. 81. № 6. С. 754.]
17. *Ядрова А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1296. DOI: 10.7868/S0044453718080150. [*Yadrova A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., et al.* // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2018. T. 92. № 8. С. 1572.]
18. *Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Пятагин А.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 514. [*Lanin S.N., Nikitin Yu.S., Pyatugin A.A.* // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2000. T. 74. № 3. С. 437.]
19. *Пономарев Ф.В., Долгоносков А.М.* // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 646.
20. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др.* Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
21. *Некрасова Н.А., Курбатова С.В.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 4. С. 798. DOI: 10.15372/JSC20170418. [*Nekrasova N.A., Kurbatova S.V.* // *J. of Structur. Chem*. 2017. T. 58. № 4. С. 767.]
22. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
23. *Джабиева С.А., Курбатова С.В., Белоусова З.П.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 264. DOI: 10.7868/S0044453716020126. [*Dzhabieva S.A., Kurbatova S.V., Belousova Z.P.* // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2016. T. 90. № 2. С. 451.]

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.63

ЭИС-ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНОГО СЛОЯ В ПОРИСТОМ ТАНТАЛЕ

© 2024 г. А. В. Сюгаев^а, *, М. А. Еремина^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

*e-mail: syual@udman.ru, syual@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 08.04.2024 г.

Принята к публикации 10.04.2024 г.

Электрохимической импедансной спектроскопией изучено влияние потенциала (E) на емкость (C) пористого тантала, покрытого слоем аморфного Ta_2O_5 . Показано, что в широком диапазоне потенциалов наблюдается положительная линейная зависимость $1/C^2$ от потенциала, значение коэффициента наклона которой может использоваться для контроля оксидного слоя в пористом тантале. Установлено, что трансформация оксидного слоя при отжигах в диапазоне температур 100–700°C существенно влияет на $1/C^2(E)$ -графики. Отжиги при температурах 100–500°C увеличивают концентрацию кислородных вакансий в оксидном слое из-за перехода части кислорода в тантал, что приводит к появлению участков с меньшим коэффициентом наклона по сравнению с исходным образцом. После отжигов при температурах 600 и 700°C в оксидной пленке формируется фаза TaO , что сопровождается значительным возрастанием емкости и ее слабой зависимостью от потенциала из-за появления в оксидной пленке высокой концентрации доноров. Показана перспективность использования $1/C^2(E)$ -зависимостей для контроля оксидного слоя в пористом тантале, что может быть полезно для технологии танталовых конденсаторов.

Ключевые слова: электрохимическая импедансная спектроскопия, пористый тантал, оксид тантала (V), емкость, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044453724I00203, **EDN:** DZQVGS

ВВЕДЕНИЕ

Танталовые конденсаторы являются важным типом электролитических конденсаторов и широко используются на практике. Роль анода в таких конденсаторах выполняет пористая основа из спеченного дисперсного порошка тантала, покрытого изолирующим слоем аморфного оксида тантала Ta_2O_5 . Стабильность работы танталовых конденсаторов определяется состоянием оксидного слоя, для которого характерны неоднородности (механические, химические, кристаллические). Неоднородности оказывают негативное влияние на стабильность конденсаторов, значительно повышая токи утечки и вероятность пробоя. По этой причине необходим простой способ контроля оксидного слоя в танталовых конденсаторах.

Проблему можно решить с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), исследуя влияние потенциала на характеристики оксидированного пористого тантала в водном электролите. Сама по себе пористость оказывает существенное влияние на электрохимический импеданс, что связано с неравномерным

распределением электрических характеристик в пористой матрице [1–4]. Данные ЭИС используют для исследования геометрических параметров пористых структур и распределения пор по размерам, что отражено в одном из последних обзоров [5]. Особенности электрохимического импеданса пористых танталовых тел рассмотрены в нашей предыдущей работе [6]. Релаксация пористой структуры не зависит существенным образом от потенциала в отличие от границы раздела между полупроводниковым слоем Ta_2O_5 и электролитом. Для оксидных полупроводников потенциал влияет на емкость области пространственного заряда в соответствии с уравнением Мотта–Шоттки и, как следствие, на емкость границы раздела полупроводник/электролит [7–12]. В случае оксидных пленок исследования зависимости емкостных характеристик от потенциала позволяет определить такие важные характеристики, как тип проводимости, концентрацию носителей заряда (доноров/акцепторов), потенциал плоских зон. На наш взгляд, они могут использоваться для диагностики состояния оксидного слоя в пористых телах.

Цель работы — изучение влияния потенциала на спектры электрохимического импеданса и емкостные характеристики пористого тантала с оксидным слоем аморфного Ta_2O_5 , в том числе после отжига в диапазоне температур 100–700°C; исследование возможности использования этого подхода для контроля оксидного слоя в пористом тантале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы танталовые пористые образцы, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда размером $4.45 \times 3.10 \times 1.46$ мм (аноды к танталовым конденсаторам), с приваренным танталовым токосъемником. Образцы были получены из танталового порошка, которые спекали при высокой температуре в вакуумной печи [6]. Плотность образцов после спекания составляла 5.0 г/см^3 , что меньше, чем у тантала (16.65 г/см^3), и свидетельствует о высокой пористости образцов. Далее спеченный пористый тантал окисляли электрохимическим способом в водном растворе H_3PO_4 , в результате чего тантал покрывался слоем аморфного Ta_2O_5 . Образцы далее будут обозначаться Ta/Ta_2O_5 . Часовые отжиги Ta/Ta_2O_5 проводили в атмосфере аргона после предварительного вакуумирования рабочей области печи при температурах (T) от 100 до 700°C (с шагом 100°C). Площадь поверхности образцов исследовали методом БЭТ по четырем точкам при разном парциальном давлении азота на приборе SORBI MS. Поскольку площадь одного образца выходила за пределы измерения, измеряли усредненную площадь поверхности сразу на 10 образцах.

ЭИС-исследования выполнены на потенциостате Р-45Х со встроенным модулем измерения импеданса (ООО Electrochemical Instruments, г. Черноголовка). Электролитом служил водный раствор сульфата натрия концентрацией 1 моль/л, деаэрированный высокочистым аргоном. Для качественной пропитки электролитом всего порового пространства образцы выдерживали в электролите не менее 16 ч. Измерения проводили в стеклянной ячейке с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Расстояние между образцом и капилляром Луггина составляло 1 мм. Токосъемники изолировали с помощью парафина.

Спектры электрохимического импеданса записывали при различных потенциалах образцов относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Предварительные измерения показали, что направление изменения потенциала (E) не оказывает существенного влияния на емкостные характеристики и для достижения стационарного состояния достаточно 5 мин выдержки при заданном потенциале. Амплитуда изменения потенциала при записи спектров составляла $\pm 5 \text{ мВ}$, диапазон частот — от 50 кГц до 100 МГц.

Емкость (C) рассчитывали по формуле:

$$C = -\frac{1}{2\pi f Z''}, \quad (1)$$

где f — частота переменного тока (Гц), Z'' — мнимая часть импеданса.

При анализе зависимостей емкостных характеристик от потенциала использовали уравнение Мотта и Шоттки для полупроводников n - и p -типа [7]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad (2)$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N} \left(E - E_{fb} + \frac{kT}{e} \right), \quad (3)$$

где C — емкость области пространственного заряда, ϵ — диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, A — площадь, e — элементарный заряд, N — концентрация носителей заряда, E — потенциал образца, E_{fb} — потенциал плоских зон, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Для проведения исследований методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовали образцы после электрохимических измерений, которые измельчали в порошок. Дифракцию измеряли в интервале углов от 10° до 70° на дифрактометре MiniFlex600 (Rigaku) в $CoK\alpha$ -излучении, оценка фазового состава выполнена с использованием программы PHAN% [13]. РФЭС-спектры измеряли на спектрометре ЭС-2401 с $AlK\alpha$ -возбуждающим излучением (1486.6 эВ). Порошок наносили на углеродный скотч. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения CasaXPS, полученные спектры калибровали по линии адсорбированных углеводородов с энергией связи 285.0 эВ в $C1s$ -спектрах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние потенциала на емкость Ta/Ta_2O_5

Электронно-микроскопические изображения пористых образцов Ta/Ta_2O_5 подробно анализируются в нашей предыдущей работе [6]. Средняя толщина оксидного слоя на поверхности спеченных частиц тантала составляет $\sim 100 \text{ нм}$. БЭТ-исследования показали, что усредненная площадь поверхности одного Ta/Ta_2O_5 составляет 917 см^2 .

На рис. 1 приведены ЭИС-данные и значения емкости, измеренные при различных потенциалах. Пористость образцов обуславливает появление на $Z''(Z')$ зависимостях при высоких частотах характерного участка с углом наклона относительно оси

абсцисс около 45 град (см. вставку) [5]. Далее характерен почти вертикальный ход годографов, что свидетельствует о преимущественно емкостном поведении образцов. Снижение потенциала приводит к падению Z'' (рис. 1а) и возрастанию емкости образцов (рис. 1в) в соответствии с уравнением (1). Снижение потенциала также приводит к небольшому возрастанию Z' (рис. 1а) и, как следствие, уменьшению значений фазового угла (рис. 1б), что может быть связано с возрастанием токов утечки [4, 14]. Влияние потенциала на спектры электрохимического импеданса и емкость обусловлено процессами на границах оксид/электролит внутри пористого танталя.

Анализ Мотта–Шоттки для оксидных пленок на плоских образцах проводят обычно с помощью емкостных характеристик, измеренных при высоких частотах переменного тока, обычно при $f=1000$ Гц. Предполагается, что емкость области пространственного заряда не зависит от частоты переменного тока. Такой упрощенный подход с произвольным выбором частоты часто критикуется [15–19], поскольку не учитываются различные особенности строения границ раздела оксидного полупроводника и электролита, например, вклад поверхностных состояний, распределение глубоких локализованных донорных уровней в кристаллически разупорядоченном полупроводнике, влияние частоты на диэлектрическую проницаемость. Предпочтительным является использование эквивалентных схем и моделей, учитывающих особенности границы полупроводник/электролит [15–19], чтобы избежать искажений при определении емкости области пространственного заряда и при проведении анализа.

В нашем случае поиск адекватной модели сильно осложняется одновременной релаксацией как границ раздела оксид/электролит, так и пористой структуры. Для пористых тел уменьшение частоты приводит либо к более глубокому проникновению сигнала переменного тока в пору, либо его проникновению в более мелкие поры в зависимости от выбранной модели [1–4]. По этой причине емкость, измеренная даже при достаточно низкой частоте, может относиться не ко всей внутренней поверхности пористого тела. Отсутствие существенного влияния потенциала на ЭИС-результаты и емкость при высоких частотах (рис. 1) может быть обусловлено преимущественной релаксацией пористой структуры образцов.

Рассмотрение осложняется также возможной неоднородностью оксидного слоя в пористой структуре. Например, при подготовке образцов перед спеканием проводилась вакуумная возгонка связующего вещества (камфора) из пористой структуры, и ее эффективность могла быть неодинакова для пор разного диаметра/глубины, что могло привести к неоднородному распределению примесей. Электрохимическое формирование

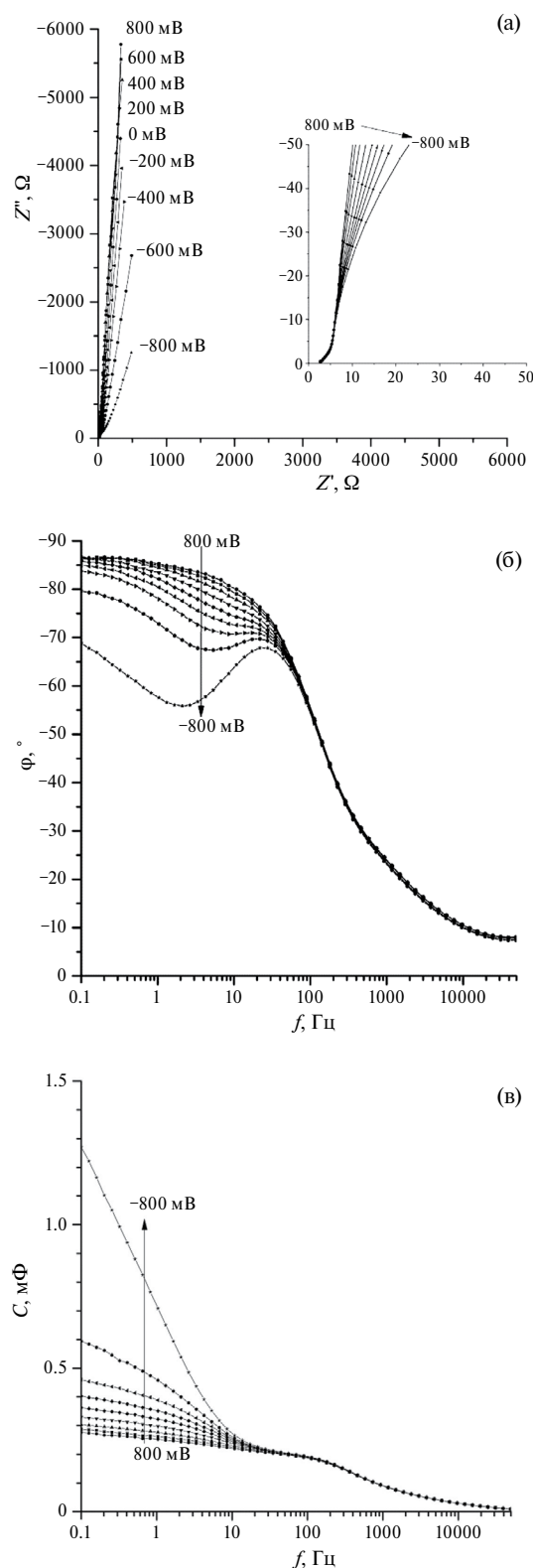


Рис. 1. Графики Найквиста (а); зависимость фазового угла (б) и емкости (в) от частоты переменного тока для Ta/Ta₂O₅ в 1 M Na₂SO₄ в зависимости от потенциала (потенциалы относительно Ag/AgCl электрода сравнения указаны на рисунках).

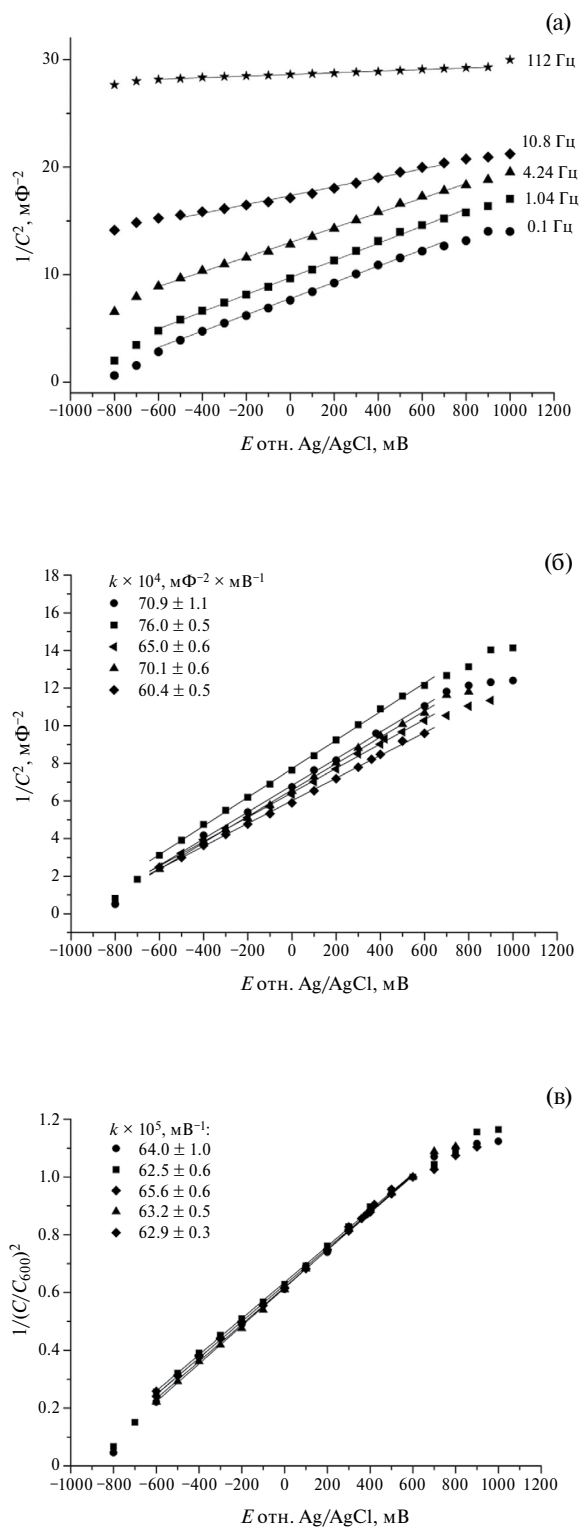


Рис. 2. Графики $1/C^2(E)$ для образца $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$, измеренные при разных частотах переменного тока (а); графики $1/C^2(E)$ для пяти образцов $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ из одной серии, измеренные при $f=0.1$ Гц (б); те же графики ($f=0.1$ Гц) после нормировки на емкость при $E=600$ мВ (в). На рисунках (б) и (в) приведены значения коэффициентов наклона (k) линейных участков.

оксида в порах разного размера могло идти по-разному из-за неодинакового массопереноса в них. При ЭИС-измерениях активация более мелких пор или более глубоких стенок пор идет при более низких частотах, поэтому различия в состоянии оксидного слоя в порах разного размера повлияет на результаты, измеренные при разных частотах переменного тока. Для диагностики оксидного слоя в пористых образцах предпочтительнее брать не высокие, а низкие частоты переменного тока, при которых заряжается наибольшая доля поверхности и максимально учитывается возможная неоднородность состава/структуры оксида и электрических характеристик в порах разного размера.

На рис. 2а приведены зависимости $1/C^2(E)$ при различных частотах переменного тока: 0.10, 1.04, 4.24, 10.8 и 112 Гц. Наблюдается близкая к линейной зависимость с положительным коэффициентом наклона, что согласуется с уравнением (2) для полупроводника n -типа. Увеличение частоты переменного тока приводит к уменьшению коэффициента наклона зависимости. Значительно меняется точка пересечения линейной зависимости с осью абсцисс: -1014 , -1222 , -1896 , -4190 и -37870 мВ при 0.1, 1.04, 4.24, 10.8 и 112 Гц, соответственно. В анализе Мотта–Шоттки точка пересечения зависимости с осью абсцисс отвечает потенциалу плоских зон (E_{fb}) полупроводника (см. уравнения (2) и (3)) и является его важной характеристикой. Для пленок Ta_2O_5 в растворах с нейтральным pH потенциал плоских зон близок к -1000 мВ отн. Ag/AgCl [20, 21], что хорошо согласуется с нашими результатами, полученными при низких частотах. Далее будут анализироваться зависимости $1/C^2(E)$, полученные при $f=0.1$ Гц.

На рис. 2б приведены зависимости $1/C^2(E)$ для пяти образцов одной серии. Линейную регрессию проводили в диапазоне потенциалов от -600 до 600 мВ, поскольку при $E > 600$ мВ и $E < -600$ мВ наблюдались небольшие отклонения от линейной зависимости. Значения коэффициентов (k) приведены на рисунке. Разброс в величине емкости для образцов при $E=600$ мВ составлял 0.28 – 0.32 мФ ($\sim 15\%$), что связано с вариациями площади поверхности, и приводит к заметному разбросу значений коэффициента k . Для учета геометрического фактора проведена нормировка зависимости $1/C^2(E)$ на величину емкости при потенциале $E=600$ мВ (C/C_{600}). После нормировки (рис. 2в) разброс коэффициентов наклона для разных образцов одной серии значительно уменьшился. Коэффициент нормированной зависимости может использоваться для неразрушающей диагностики оксидного слоя в пористых образцах $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$. Его аномальное значение, как и необычный вид нормированной зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала, может быть признаком аномалий в составе и структуре оксидного слоя.

Влияние термообработок Ta/Ta₂O₅ на емкостные характеристики

Влияние термообработок на зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала образцов изучено в интервале температур от 100 до 700 °С (рис. 3а, б). При термической обработке пленок аморфного Ta₂O₅ на тантале идет так называемое растворение оксида в тантале, обусловленное диффузией атомов кислорода из оксида в металл, которая возможна уже при $T=200$ °С [22]. Обеднение кислородом оксидного слоя приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, что должно сказываться на емкостных характеристиках.

Термообработка при температуре всего 100 °С повлияла на зависимость $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала. Если при средних потенциалах (от –400 до 300 мВ) поведение напоминает исходный образец, то при анодных потенциалах наблюдается уменьшение наклона зависимости, а при катодных потенциалах — его увеличение. После термообработки при $T=200$ °С “средний” участок практически пропадает, наблюдаются только “анодный” и “катодный” участок с меньшим и большим наклоном, соответственно. При дальнейшем увеличении температуры с 200 до 300 и 400 °С постепенно уменьшается потенциал угловой точки на графике с 0 до –200 и 500 мВ соответственно.

На рис. 3в приведены значения емкости образцов ($f=0.1$ Гц) и оценка концентрации носителей заряда в оксидной пленке. Оценку проводили по коэффициентам наклона “анодных” участков зависимостей $1/C^2(E)$ (без нормировки) в соответствии с уравнением (2). Для исходного образца концентрацию доноров приняли за единицу (выбрали образец со средними показателями); предполагали, что диэлектрическая проницаемость (ϵ) оксида после отжига не меняется. Расчет абсолютного значения для концентрации носителей не проводили, поскольку точное определение емкости области пространственного заряда для пористых образцов затруднительно. Кроме того, при низких частотах переменного тока точное определение емкости пространственного заряда осложняется сильным влиянием поверхностных состояний и токов утечки [18].

Отжиги при температурах 600 и 700 °С приводит к значительному возрастанию емкости по сравнению с исходным образцом. После отжига при $T=600$ °С потенциал очень слабо влияет на емкостные характеристики (рис. 3б). При отрицательных потенциалах появляется небольшой участок (от –500 до –200 мВ) с отрицательным коэффициентом. После отжига при $T=700$ °С влияние потенциала на емкость в анодной области (от 200 до 600 мВ) снова усиливается. При промежуточных потенциалах емкость достигает 14.7 мФ (при –300 мВ), что в пересчете на площадь поверхности образца

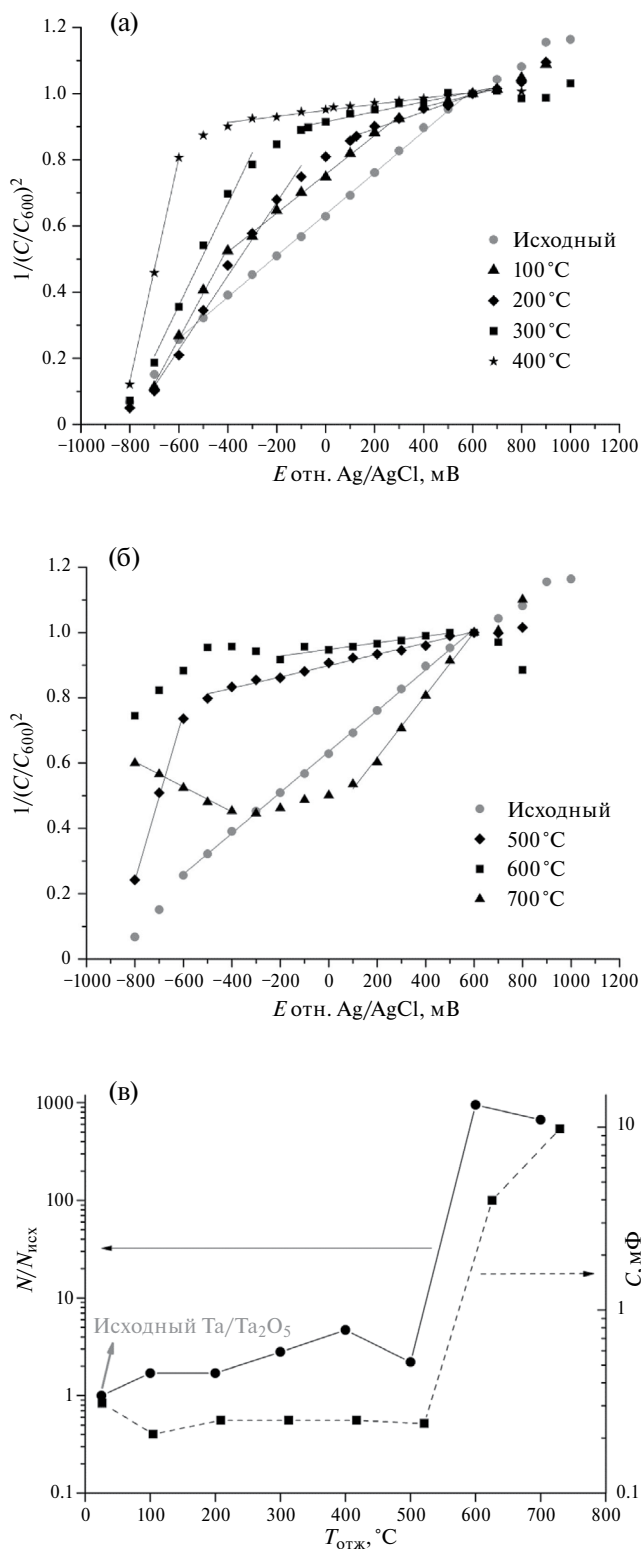


Рис. 3. Нормированные зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала для исходного и отожженных Ta/Ta₂O₅ (а, б); зависимость для емкости (правая ось) при $E=600$ мВ, $f=0.1$ Гц и относительной концентрации доноров в оксидной пленке (левая ось) от температуры отжига (в).

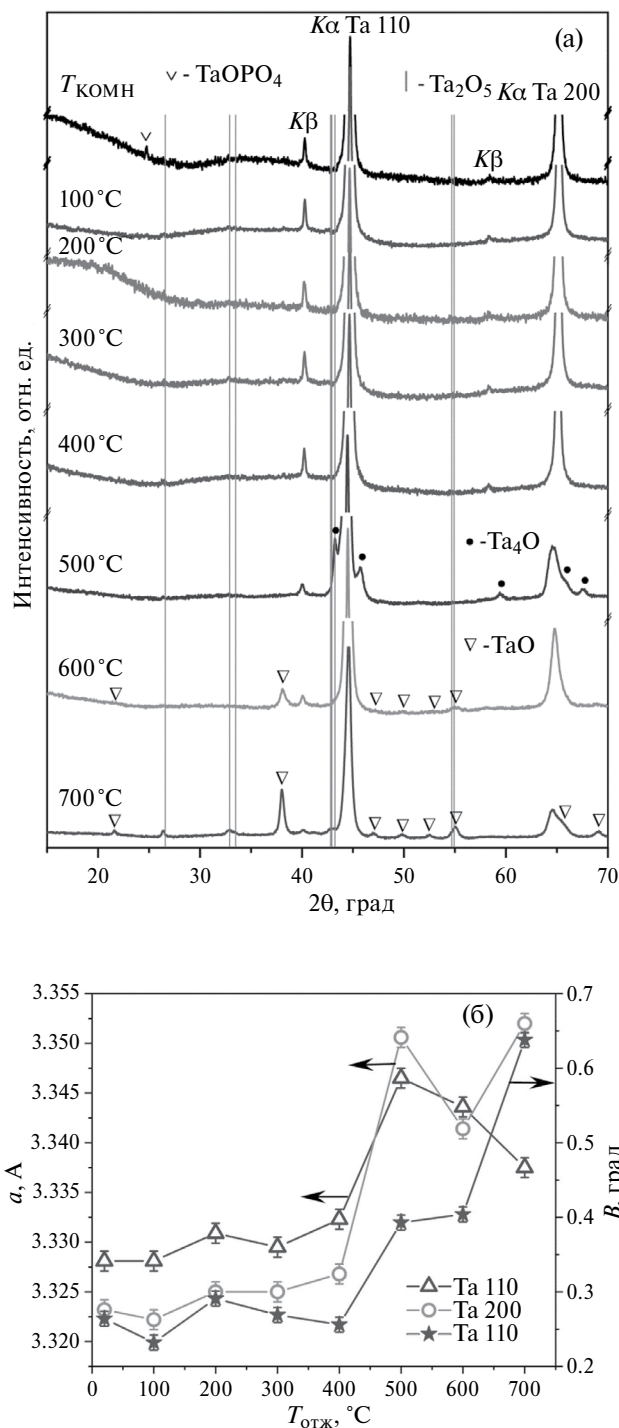


Рис. 4. Дифрактограммы образцов после отжига при разных температурах (а); зависимость параметра решетки тантала (левая ось), определенная для плоскостей отражения (110) и (200), и ширины линии (110) на половине высоты от температуры отжига образцов (б).

(данные БЭТ) дает удельное значение $\sim 16 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$. Это значение согласуется с удельной емкостью слоя Гельмгольца для полупроводниковых

электродов $10\text{--}20 \mu\text{Ф}/\text{см}^2$ [16]. По-видимому, при средних потенциалах рост емкости ограничивается достижением емкости слоя Гельмгольца. При потенциалах от -800 до -400 мВ появляется участок с выраженным отрицательным наклоном зависимости, что может быть признаком формирования в пленке структур с p -типом проводимости. Оценки концентрации носителей показали, что после отжига $600\text{--}700^\circ\text{C}$ они значительно, на 2–3 порядка, возрастают (рис. 3в).

Влияние термообработок Ta/Ta₂O₅ на структуру и состав оксидного слоя

Дифрактограммы образцов приведены на рис. 4а. На дифрактограмме исходного образца наблюдаются рефлексы тантала 110 и 200. Также есть признаки присутствия небольшой доли кристаллической фазы TaO·PO₄ [ICSD#36–199], которая могла сформироваться при анодном формировании пленки из раствора фосфорной кислоты. Наблюдается широкое и малоинтенсивное гало в интервале углов $25^\circ\text{--}45^\circ$, которое указывает на наличие рентгеноаморфного оксида Ta₂O₅. Присутствуют отдельные малоинтенсивные рефлексы от фазы кристаллического оксида Ta₂O₅ [ICSD#79–1375]. Параметр решетки тантала заметно увеличен, что может свидетельствовать о присутствии в тантале примесных атомов, например, кислорода [23].

Отжиги при температурах $100\text{--}400^\circ\text{C}$ не приводят к значительным изменениям фазового состава. Исчезает фаза TaO·PO₄ и немного возрастает интенсивность рефлексов кристаллического оксида Ta₂O₅. Наблюдается сдвиг линий тантала в сторону меньших углов, что связано с увеличением параметра решетки из-за растворения в нем кислорода (рис. 4б). Растворение кислорода также способствует уширению линии 110. Искажения решетки при внедрении атомов кислорода приводят к тому, что параметры, определенные для разных плоскостей отражения, отличаются. Изменения на дифрактограммах свидетельствуют об увеличении концентрации внедренных атомов кислорода с ростом температуры отжига. В тантале может раствориться до 5 ат. % кислорода, при этом параметр решетки тантала возрастает до $\sim 3.34 \text{ \AA}$ [23]. Поскольку все отжиги проводились в среде аргона, то насыщение тантала кислородом идет за счет кислорода оксидной пленки, которая, в свою очередь, обедняется кислородом. Полученные результаты согласуются с литературными данными [22].

Качественные изменения фазового состава наблюдаются после отжига при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Отжиг при $T=500^\circ\text{C}$ приводит к формированию субоксида Ta₄O [ICSD#15–243] с орторомбической решеткой [24]. После отжига при $T=600^\circ\text{C}$ фаза Ta₄O исчезает и появляется фаза тетрагонального TaO [ICSD#17–709], после отжига

при $T=700^\circ\text{C}$ значительно увеличивается интенсивность линий фаз TaO и Ta_2O_5 , при этом ширина линий тантала возрастает, а интенсивность — снижается (рис. 4б).

Таким образом, наблюдается постепенное насыщение тантала кислородом и формирование сначала субоксида (Ta_4O), а затем оксида (TaO) на границах тантал/оксид. Температура кристаллизации аморфного Ta_2O_5 составляет 700°C (рис. 4а), что соответствует литературным данным [25].

В оксидных полупроводниках n -типа роль доноров выполняют кислородные вакансии и межузельные катионы, а изменение их концентрации влияет на емкость области пространственного заряда в соответствии с уравнением (2). Дифракционные исследования показали, что увеличение температуры обработки усиливает перенос части кислорода из оксидной пленки в металл, что должно повышать концентрацию кислородных вакансий и уменьшать наклон зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала. По-видимому, именно эти процессы приводят к появлению участка с небольшим коэффициентом наклона при положительных потенциалах для термообработанных образцов и его постепенному расширению при увеличении температуры отжига (рис. 3а). Объяснение второго линейного участка с большим коэффициентом наклона при отрицательных потенциалах с помощью дифракционных данных затруднительно. $1/C^2(E)$ зависимости с двумя участками с разными наклонами описаны в литературе и часто объясняются наличием нескольких донорных уровней в оксидной пленке. Подробное обсуждение подобных зависимостей можно найти в работах [18, 19].

Был проведен анализ тонкого поверхностного слоя (~ 3 нм) методом РФЭС. Его состав практически не меняется после отжига вплоть до $T=600^\circ\text{C}$. Спектры $\text{Ta}4f$ уровня для некоторых образцов приведены на рис. 5а. Положение основных составляющих с энергией связи ~ 26.3 эВ ($\text{Ta}4f_{7/2}$) и ~ 28.2 эВ ($\text{Ta}4f_{5/2}$) соответствует Ta_2O_5 [26]. Небольшие составляющие ($\sim 5\%$) при ~ 22.2 эВ ($\text{Ta}4f_{7/2}$) и ~ 24.1 эВ ($\text{Ta}4f_{5/2}$) можно отнести к металлическому танталу, появление которого связано с измельчением пористого образца перед проведением измерений. При 700°C появляется интенсивная составляющая при ~ 23.0 эВ ($\text{Ta}4f_{7/2}$) и ~ 24.8 эВ ($\text{Ta}4f_{5/2}$), которую можно отнести к TaO , что хорошо согласуется с дифракционными данными. На рис. 5б приведено соотношение атомных процентов для Ta^{5+} и O^{2-} , рассчитанных из интенсивности составляющих в $\text{Ta}4f$ и $\text{O}1s$ спектрах с энергиями связи ~ 26.3 эВ и ~ 530.5 эВ, соответственно.

Соотношение $\text{Ta}^{5+}/\text{O}^{2-}$ для термообработанных (100 – 500°C) образцов получилось ниже, чем для исходного образца, что указывает на более высокую концентрацию O^{2-} в поверхностном слое

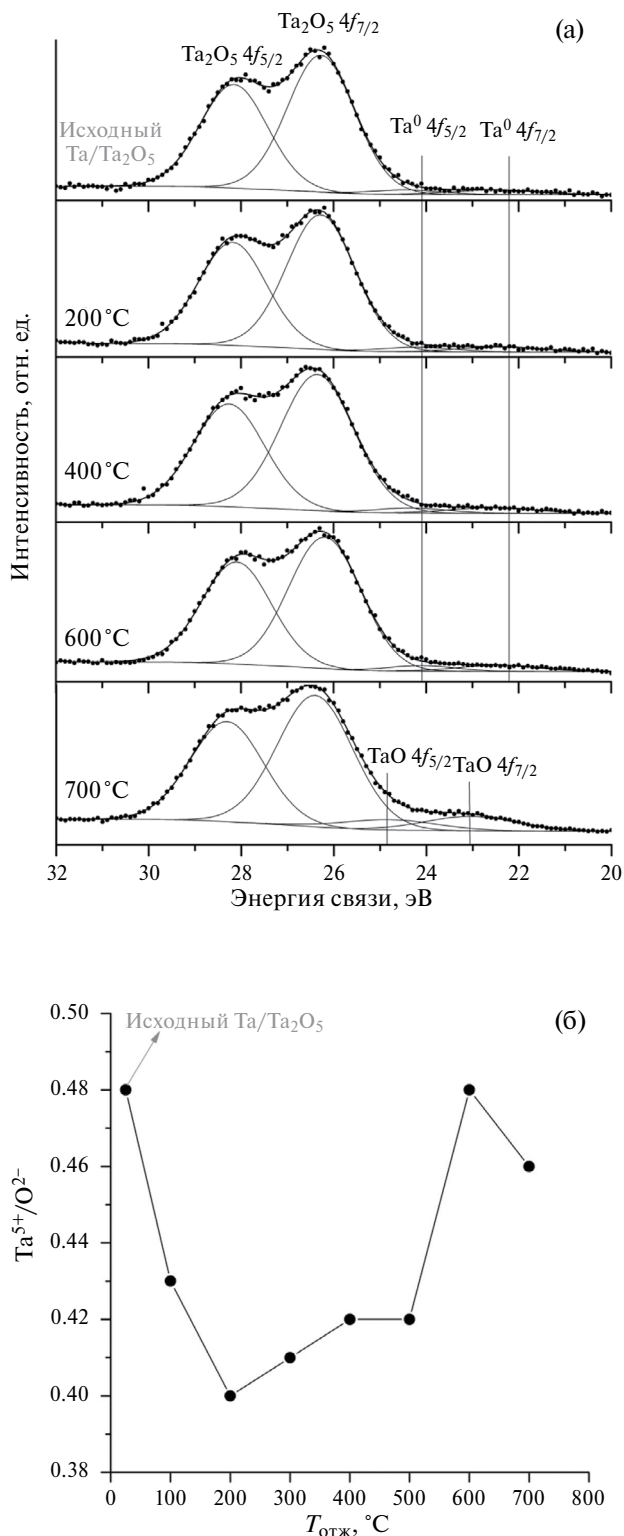


Рис. 5. РФЭС-спектры $\text{Ta}4f$ -уровня (а); соотношение атомных концентраций $\text{Ta}^{5+}/\text{O}^{2-}$ в поверхностном слое образцов, определенных из данных РФЭС (б). На рис. 5а вертикальными линиями отмечены положения линий фазы Ta_2O_5 , остальные линии обозначены символами.

отожженных образцов по сравнению с исходным образцом. Повышенное количество O^{2-} могло появиться из-за взаимодействия с остаточным кислородом в камере, где проводили термообработку образцов, или хемосорбционного взаимодействия поверхности оксида с электролитом. В отличие от внутренней части пленки, где концентрация кислородных вакансий после отжига растет, в тонком поверхностном слое она уменьшается. Возможно, что эти изменения состава поверхностного слоя являются одной из причин появления участка с большим коэффициентом наклона зависимости $1/(C/C_{600})^2$ от E при отрицательных потенциалах (см. рис. 3а, б).

Формирование фазы TaO после отжига при температурах 600 и 700°C приводит к значительному возрастанию количества кислородных вакансий и емкости (рис. 3в). Кроме того, при этих температурах на зависимостях появляются участки с отрицательным наклоном (рис. 3б), что может быть признаком формированием в оксидной пленке структур с p -типом проводимости. Одной из причин появления p -типа проводимости может быть легирование Ta₂O₅ атомами азота [21], однако тщательное измерение РФЭ-спектров в области энергий N1s электронов показало отсутствие азота в образцах. На основании имеющихся данных затруднительно определить причину появления участков с отрицательным наклоном на зависимостях $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Таким образом, ЭИС измерения нормированных зависимостей $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала является информативным способом контроля оксидного слоя внутри пористого тантала. Подход оказался чувствительным при исследовании трансформации в оксидном слое, особенно, после термообработок образцов при низких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена методика неразрушающего контроля состояния оксидного слоя в пористом тантале, заключающаяся в ЭИС измерениях зависимости нормированного емкостного параметра $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала в водном электролите. Для серии образцов пористого тантала со слоем аморфного Ta₂O₅ установлено линейное возрастание $1/(C/C_{600})^2$ с потенциалом в широком диапазоне. Нормировка на емкость при потенциале 600 мВ позволяет учесть вариации истинной площади поверхности для серии пористых образцов, а коэффициент наклона нормированной зависимости может использоваться для контроля состояния оксидного слоя внутри пористой структуры. Необычное значение этого коэффициента является признаком аномалий в структуре или составе оксидного слоя.

Исследование термически обработанных образцов в диапазоне температур 100–700°C показали большую чувствительность предлагаемого подхода в диагностике состояния оксидного слоя в пористом тантале. Отжиги приводят к увеличению концентрации кислородных вакансий (доноров) в оксидной пленке из-за диффузии кислорода в тантал, что приводит к появлению на зависимостях $1/(C/C_{600})^2$ от потенциала участков с меньшим коэффициентом наклона по сравнению с исходным образцом. Особенно значительно концентрация носителей заряда и емкость возрастают после отжига при температурах 600 и 700°C, когда в оксидной пленке начинает формироваться фаза TaO. Предлагаемая методика может использоваться в технологии танталовых конденсаторов.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации FUUE-2024-0011). Авторы выражают благодарность с.н.с. А.А. Чулкиной за проведение БЭТ измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song H.-K., Jung Y.-H., Lee K.-H., Dao L.H. // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 44. P. 3513. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00121-8)
2. Song H.-K., Hwang H.-Y., Lee K.-H., Dao L.H. // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 2241. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00436-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00436-3)
3. Abouelamaiem D.I., He G., Neville T.P. et al. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 284. P. 597. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.190>
4. Syugaev A.V., Zonov R.G., Mikheev K.G. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2023. V. 181. № 111533. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111533>
5. Huang J., Gao Y., Luo J. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 166503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc655>
6. Сюгаев А.В., Порсев В.Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2024. Т. 26. № 1. С. 135. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817> (Syugaev A.V., Porsev V.E. // *Condensed Matter and Interphases*. 2024, V. 26. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>)
7. Toor Ihsan-ul-Haq // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. C391. <https://doi.org/10.1149/2.083111jes>
8. Baka O., Bacha O., Redha Khelladi M., Azizi A. // *Bull. Mater. Sci.* 2023. V. 46. № 84. <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02915-5>

9. *Mibus M., Jensen C., Hu X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 244103.
<http://doi.org/10.1063/1.4882656>
10. *Daideche K., Azizi A.* // J Mater Sci: Mater Electron. 2017. V. 28. P. 8051.
<http://doi.org/10.1007/s10854-017-6511-8>
11. *Levine K.L., Tallman D.E., Bierwagen G.P.* // J. Mater. Process. Tech. 2008. V. 199. P. 321.
<http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.08.023>
12. *Mardare A.I., Ludwig A., Savan A., Hassel A.W.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2014. V. 15. № 015006.
<http://doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/015006>
13. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309.
<http://doi.org/10.1007/BF02471306>
14. *Jang J.H., Yoon S., Ka B.H. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A1418.
<https://doi.org/10.1149/1.1931469>
15. *Ge H., Tian H., Zhou Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 2401.
<https://doi.org/10.1021/am404743a>
16. *Hankin A., Bedoya-Lora F.E., Alexander J.C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 26162.
<https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>
17. *Nguyen H.T., Tran T.L., Nguyen D.T. et al.* // J. Korean Ceram. Soc. 2018. V. 55. P. 244.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2018.55.3.11>
18. *Ла Мантия Ф., Хабзаки Х., Сантамария М., Ди Кварто Ф.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 1395.
(*La Mantia F., Habazaki H., Santamaria M., Di Quarto F.* // Russian J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 1306.
<https://doi.org/10.1134/S102319351011011X>)
19. *Di Quarto F., La Mantia F., Santamaria M.* // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 5090.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.065>
20. *Deo M., Möllmann A., Haddad J. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 780.
<https://doi.org/10.3390/nano12050780>
21. *Chun W.-J., Ishikawa A., Fujisawa H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1798.
<https://doi.org/10.1021/jp027593f>
22. *Freeman Y., Lessner P.* // IMAPS High Temperature Electronics Network (HiTEN2019). P. 000091.
<https://doi.org/10.4071/2380-4491.2019.HiTen.000091>
23. *Garg S.P., Krishnamurthy N., Awasthi A., Venkattraman M.* // J. Phase Equilibria. 1996. V. 17. P. 63.
<https://doi.org/10.1007/BF02648373>
24. *Korshunov A.V., Pustovalov A.V., Morozova T.P., Perevezentseva D.O.* // Oxid. Met. 2020. V. 93. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s11085-020-09957-8>
25. *Sethi G., Bontempo B., Furman E. et al.* // J. Mater. Res. 2011. V. 26. P. 745.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2010.77>
26. *Guo Sheng Moo J., Awaludin Z., Okajima T., Ohsaka T.* // J. Solid State Electrochem. 2013. V. 17. P. 3115.
<https://doi.org/10.1007/s10008-013-2216-y>

УДК 544.431.2

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ УПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИЕЙ
В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ© 2024 г. В. В. Варфоломеева^а, *, А. В. Терентьев^а^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: varf2@ssau.ru

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Определены наиболее энергетически выгодные пути реакции водородно-связанной системы ацилхлорид–гидроксилсодержащее соединение. Установлены новые схемы каталитических процессов в гомогенной среде и на границе раздела фаз. Образование тримолекулярных водородно-связанных комплексов повышает эффективность процесса. Эффективность каталитического процесса определяется геометрическими требованиями к снижению энергетических затрат на переходное состояние. Показана значимость нахождения геометрии переходного состояния каждой элементарной стадии реакции. Впервые дана количественная оценка взаимосвязи свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ и времени полуреакции $t_{1/2}$ для би- и тримолекулярных реакций. Установлены непреодолимые активационные барьеры элементарных стадий реакции, рассчитанные функционалом B3LYP. Управление реакцией посредством водородной связи осуществляется введением в систему донорно-акцепторных групп для изменения структуры основного и переходного состояний.

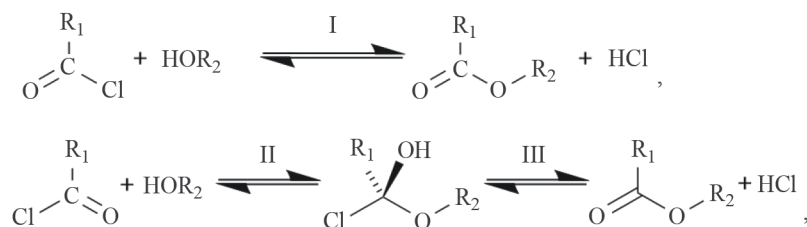
Ключевые слова: управление реакцией, водородная связь, свободная энергия активации, количественная оценка

DOI: 10.31857/S0044453724100216, EDN: DZPGZI

ВВЕДЕНИЕ

В неполярных средах реакции замещения по одинарным связям углерод–хлор и присоединения к кратным связям углерод–кислород

нуклеофильных реагентов (H_2O , ROH , RCOOH) предполагает общий характер поведения ацилхлоридов [1–3]. Система ацилхлорид–гидроксилсодержащее соединение может быть представлена одно- и многостадийными процессами



в которых есть прямые и обратные реакции с возможным образованием интермедиатов типа α -алкокси- α -гидроксистероения. Такие интермедиаты еще недостаточно изучены, но, надо полагать, что их природа может быть различной. На ход реакции влияют межмолекулярные водородные связи [4], которые вносят изменения в энергетическую составляющую предреакционных комплексов, интермедиатов и переходного состояния, что влияет на их пространственную структуру. Сегодня интерес

в изучении водородно-связанных систем связан с катализом водородными связями и поиском способов управления химической реакцией на уровне отдельных реагирующих молекул [5–7].

Алкоголиз и гидролиз ацилхлоридов относят к наиболее важным синтетическим реакциям [8], которые идут по пути I и II, III. В работах [8–10] выдвинуто предположение, что для реакций вообще, и, в частности, для реакций, протекающих по механизму присоединения-отщепления, не

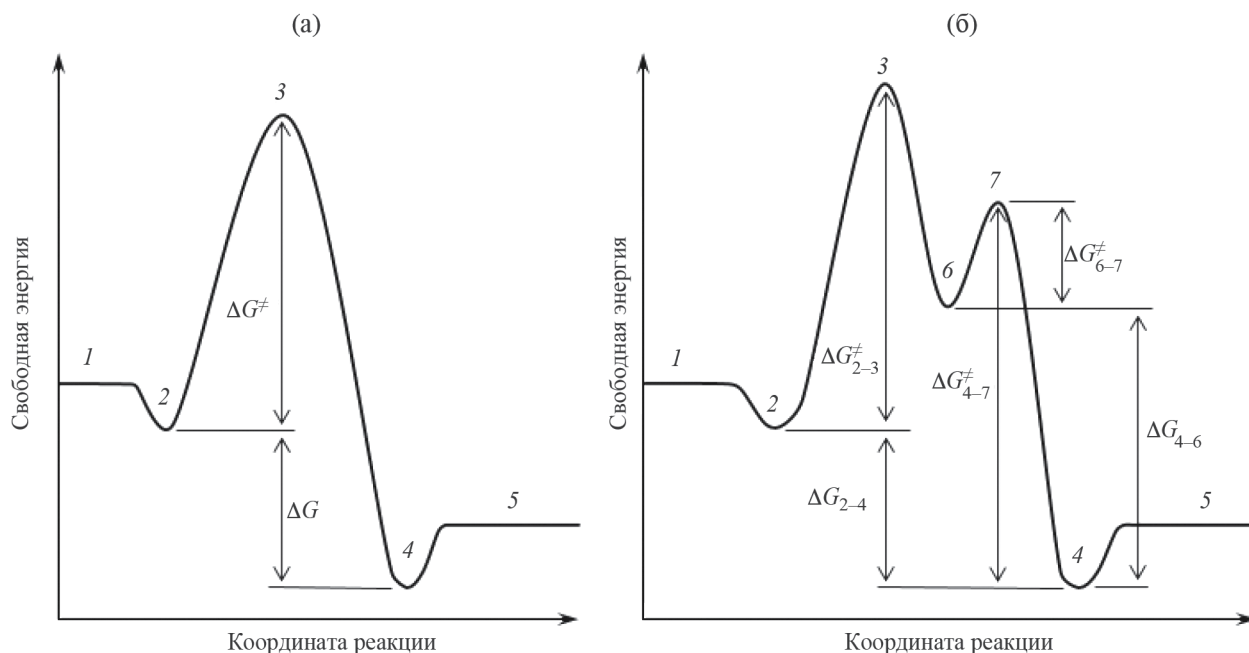


Рис. 1. Энергетический профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции для одно- (а) и двухстадийной (б) реакции.

существует какого-то одного предпочтительного переходного состояния, выделяемого как единичная структура. Двухстадийная реакция по пути II, III включает различные элементарные процессы образования водородно-связанных предреакционных комплексов с конкурирующими конформационными изомерами вблизи седловой точки. Исследование траектории подхода нуклеофила для второй стадии [8] дали еще одно предположение, что одним из определяющих факторов является конформация интермедиата.

Принимая во внимание оба предположения ясно, что эффективное воздействие на молекулярную систему и уменьшение свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ зависит от структуры переходного состояния, наличия и структуры интермедиатов. Таким образом, результативно влиять на величину $\Delta G^\ddagger$ можно изменением пространственной геометрической структуры, которую во многом определяют водородные связи. Эти изменения способствуют протеканию определенных реакций по менее энергетическому пути. На более продвинутом уровне управлять реакцией лучше всего располагая данными об активационных барьерах $\Delta G^\ddagger$ и их значимости в эффективности процесса. Количественная оценка взаимосвязи $\Delta G^\ddagger$ и времени полуреакции $t_{1/2}$ необходима в поиске закономерностей, ответственных за структуру и свойства, состав, вероятность протекания элементарных процессов, обусловленных ими. До настоящего времени для таких сложных молекулярных систем как

ацилхлорид–гидроксилсодержащее соединение количественной оценки элементарных стадий реакции не проводили. Было установлено [11, 12], что эффективность реакционной системы повышают тримолекулярные реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты би- и тримолекулярных реакций в гомогенной среде проводили с помощью функционала электронной плотности B3LYP, который хорошо подходит для вычисления реакционных барьеров моно-, би- и тримолекулярных реакций с переносом протона [13]. Для подтверждения того, что оптимизированные структуры являются экстремумами, проводился расчет матрицы Гессе. Все стационарные состояния при минимуме энергии не имели мнимых частот, а переходные состояния имели только одну мнимую частоту. Поиск реагентов, продуктов и интермедиатов проводился из переходных состояний путем следования по кривой внутренней координаты реакции (IRC). Все расчеты проводили с использованием программного пакета Firefly [14] на суперкомпьютере Сергей Коровлев.

Для оптимизации структур, следования по IRC и расчета свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ в газовой фазе был использован метод B3LYP/aug-cc-pVDZ. Расчеты на границе раздела фаз проводили с использованием базиса cc-pVDZ. Причины отказа от диффузных функций и влияние на точность

расчетов обсуждались нами в статье [12]. При расчете с базисным набором *ss-pVDZ* значения $\Delta G^\ddagger$ систематически занижались на 13.8 кДж моль⁻¹.

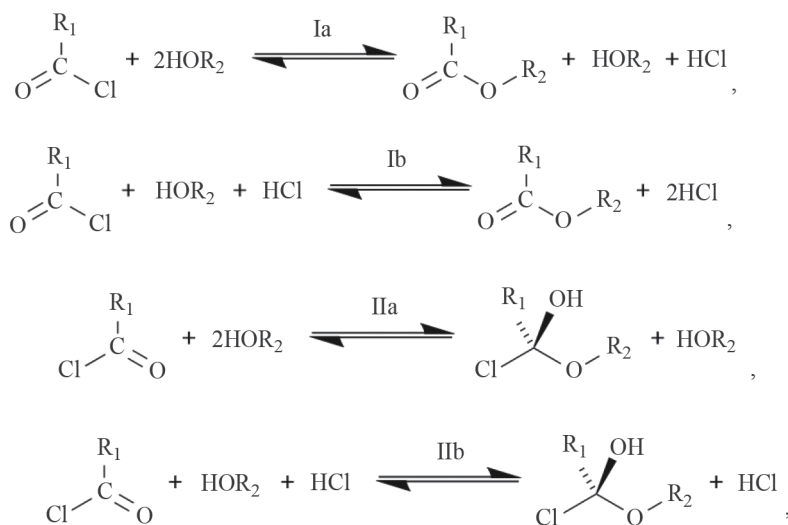
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение вопроса влияния геометрической структуры молекулы на снижение $\Delta G^\ddagger$ предполагает рассмотрение энергетического профиля одно- и двухстадийной реакций. На рис. 1 области **1** и **5** относятся к невзаимодействующим реагентам и продуктам. Область **2** — предреакционный комплекс. Области **3** и **7** — переходные состояния. Область **4** — послереакционный комплекс. Область **6** соответствует интермедиату.

Известно, что путь реакции определяется ее механизмом, который обусловлен геометрией молекул реагентов, продуктов и формированием структуры переходного состояния. Для установления полной картины постадийного механизма сложных

химических реакций нужны значения $\Delta G^\ddagger$. Активационные барьеры $\Delta G^\ddagger$ — это разность нулевых энергий между реагентами и переходным состоянием для каждой элементарной стадии. Отсутствие понимания переходных состояний ограничивает нашу способность прогнозировать каталитический процесс и, как следствие, осуществлять кинетический контроль по реакционным барьерам. Для поиска энергетически выгодного пути важно оценить возможность реализации каждой элементарной стадии реакции, из которых складывается процесс в целом. В этом случае следует исследовать структуры переходных состояний с разной геометрией. Считается, что пороговые барьеры, которые усредняются по всем элементарным стадиям, имеют малую теоретическую ценность.

В гомогенной среде водородно-связанная система ацилхлорид–гидроксилсодержащее соединение представлена бимолекулярными реакциями **I**, **II** и тримолекулярными реакциями



вероятность протекания которых зависит от начальных концентраций C_0 . При равенстве концентраций реагентов C_0 , оценить времена би- и тримолекулярных полуреакций $t_{1/2}$ можно основываясь на уравнении Эйринга:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right),$$

где k_B , h , R , κ — постоянные Больцмана, Планка, универсальная газовая постоянная и трансмиссионный коэффициент, соответственно. Часто при использовании уравнения возникают вопросы выбора трансмиссионного коэффициента κ .

Результаты расчета значений $\Delta G^\ddagger$ методом B3LYP/aug-ss-pVDZ показали хорошее согласие с различными экспериментальными данными [11, 12, 15–25]. Так, например, для тримолекулярной

реакции значение общего энергетического барьера $\Delta G^\ddagger$ равно 105 кДж/моль [25]. Из эксперимента известно, что при $T = 90^\circ\text{C}$ время реакции при концентрации реагентов в области 0.1 М равно 20 часов. Значит $t_{1/2}$ около 2.5 часов. Учитывая, что время полуреакции $t_{1/2} = 3/2 \cdot k^{-1} \cdot C_0^{-2}$, из экспериментального времени полуреакции можно рассчитать значение $\Delta G^\ddagger$ по уравнению

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln(3h/(2C_0^2 \kappa k_B T t_{1/2})). \quad (1)$$

При трансмиссионных коэффициентах κ от 0.7 до 1 значения $\Delta G^\ddagger$ попадают в диапазон 101–102 кДж/моль (рис. 2). Тогда разница со значением, рассчитанным методом B3LYP/aug-ss-pVDZ составляет всего 3–4 кДж/моль, что считается желаемой расчетной точностью для величин размерности энергии [26].

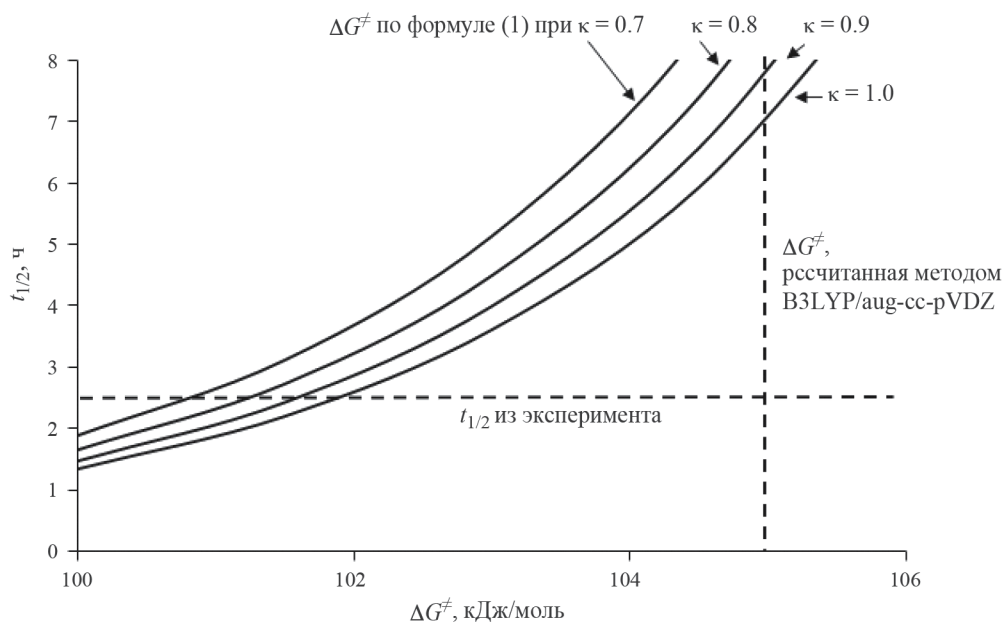


Рис. 2. Зависимости времени полуреакции $t_{1/2}$ от значений свободной энергии активации $\Delta G^{\ddagger}$ (кДж/моль), рассчитанные по уравнению (1) при начальных концентрациях реагентов $C_0 = 0.1$ М и времени полуреакции $t_{1/2} = 2.5$ ч.

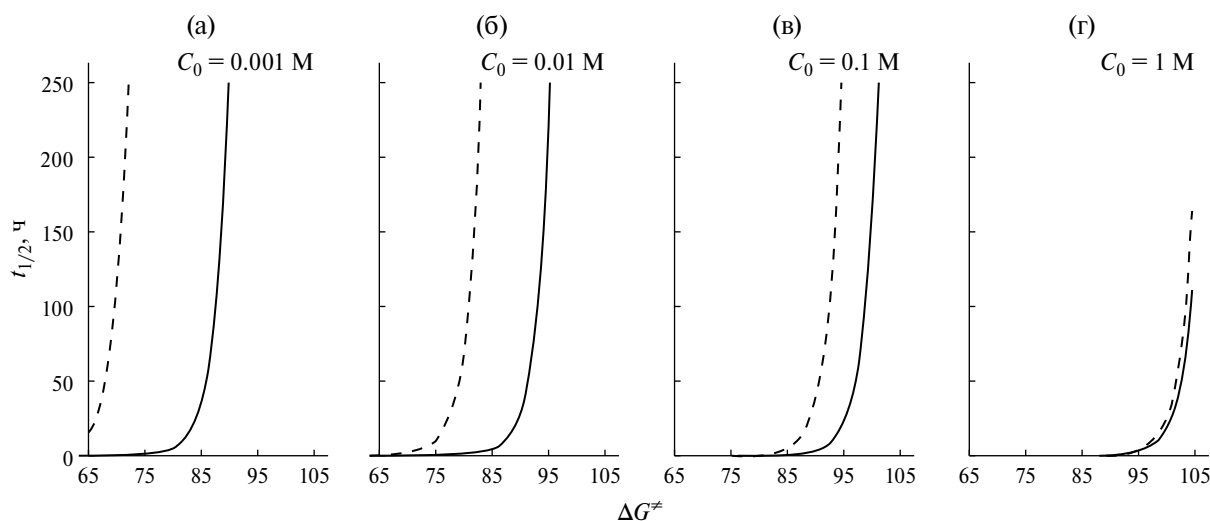


Рис. 3. Зависимости времени полуреакции $t_{1/2}$ от значений свободной энергии активации $\Delta G^{\ddagger}$ (кДж/моль) для би- (сплошные линии) и тримолекулярных (штриховые линии) реакций при различных начальных концентрациях $C_0 = 0.001$ (а), 0.01 (б), 0.1 (в), 1 М (г) и температуре $T = 25^\circ\text{C}$.

Из рис. 2 видно, что при рассматриваемых энергиях и временах полуреакции значения $\Delta G^{\ddagger}$ не сильно зависят от трансмиссионного коэффициента. Поэтому при расчетах можно принять значение $\kappa = 1$ [27, 28].

Учитывая, что в рассматриваемой системе скорость реакции зависит от начальной концентрации реагирующих веществ C_0 [29], были получены

зависимости времени полуреакции $t_{1/2}$ от значений свободной энергии активации $\Delta G^{\ddagger}$ (рис. 3). Также считая, что при различных начальных концентрациях C_0 элементарная стадия не реализуется при $t_{1/2} \geq 100$ ч, были получены значения непреодолимых барьеров (табл. 1).

Таким образом, впервые для сложной системы, как ацилхлорид–гидроксилсодержащее соединение,

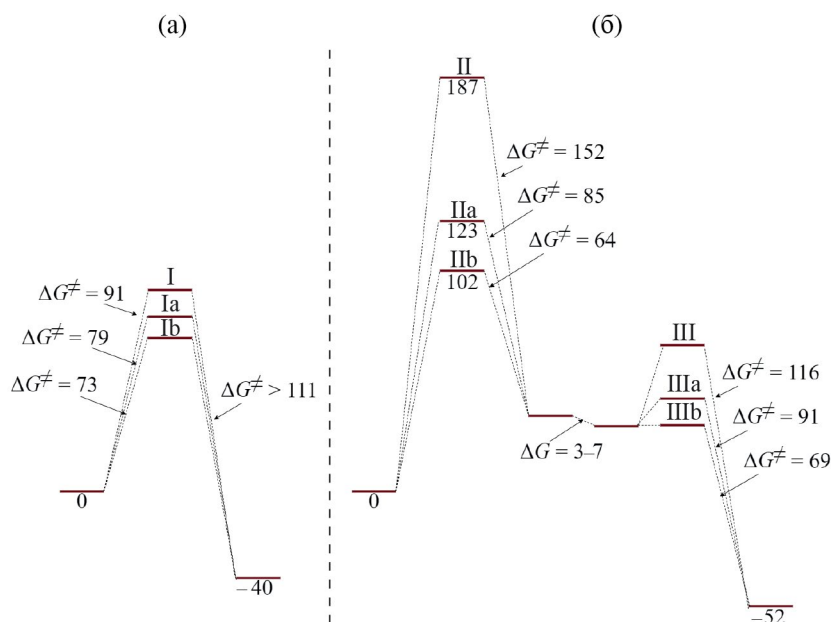


Рис. 4. Диаграммы свободной энергии G (кДж/моль) системы бутаноилхлорид – n -бутанол: **I**, **Ia** и **Ib** – прямые реакции (а) и реакции с возможным образованием интермедиата (справа), рассчитанные при $T = 298$ К.

Таблица 1. Граничные значения свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ при превышении которых элементарные би- (а) и тримолекулярные (б) реакции при $T = 25^\circ\text{C}$ в значимой мере не идут

C_0 , М	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	
	а	б
0.001	85–90	70
0.01	90–95	80–85
0.1	95–100	90–95
1	105	100–105

появилась возможность количественной оценки реализации би- и тримолекулярных реакций. Полученные зависимости (рис. 3, табл. 1) позволяют оценить значимость реакционных барьеров при переходе от би- к тримолекулярной реакции. Кроме того, можно прогнозировать тримолекулярные реакции автокатализа за счет ее продуктов с последующей идентификацией интермедиата.

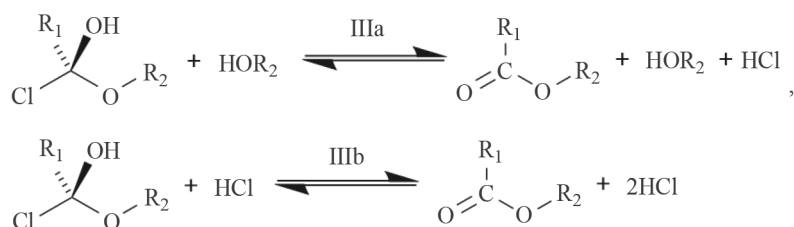
Экспериментально интермедиат был нами обнаружен в системах ацилхлорид–спирт [15, 20–22], ацилхлорид–вода [19], ацилхлорид–карбоновая кислота [18]. Он появлялся не сразу, а лишь через несколько минут после начала реакции. В начале реакции возможны тримолекулярные взаимодействия с двумя молекулами спирта, воды и карбоновой кислоты по схемам **Ia** и **IIa**. В ходе реакции увеличивается концентрация молекул продукта,

и возрастает вероятность тримолекулярного взаимодействия с его участием по схемам **Ib** и **IIb**. Структурно-энергетические характеристики интермедиатов и $\Delta G^\ddagger$ реакции до сих пор не были определены. Сложность и вариативность рассматриваемых систем требует нахождения удачного компромисса при выборе размера базиса и уровня результатов квантово-химического способа расчета, позволяющего получать адекватное описание структурно-кинетических характеристик водородно-связанных комплексов. На первом этапе для определения энергетического профиля каждой элементарной стадии реакции нужно найти геометрию переходного состояния **3** или **7** (рис. 1). На втором этапе следует определить структурно-энергетические параметры предреакционного комплекса **2** и продуктов **5**. Общая картина поведения всех участников элементарных стадий реакции может быть представлена диаграммами свободной энергии G (рис. 4).

Из рис. 4 и табл. 1 видно, что в системе бутаноилхлорид– n -бутанол при комнатной температуре могут быть реализованы все одностадийные реакции **I**, **Ia** и **Ib** при концентрации реагентов 0.01 М и выше, а бимолекулярные реакции при любых концентрациях. При этом все три пути необратимые, значения $\Delta G^\ddagger$ для обратных реакций составляет 111–133 кДж/моль. Прямые двухстадийные реакции по путям **II**, **IIa** и **IIb** при комнатной температуре и концентрациях 0.5 М и меньше не идут. Образование интермедиата при обратной бимолекулярной реакции продуктов по пути **III** не

происходит, так как значение $\Delta G^\ddagger = 116$ кДж/моль. Обратная тримолекулярная реакция **IIIa** при комнатной температуре также маловероятна, значение $\Delta G^\ddagger = 91$ кДж/моль. Основной способ накопления интермедиата — обратная реакция **IIIb**, значение $\Delta G^\ddagger = 69$ кДж/моль.

В результате экспериментального исследования методом диэлектromетрии системы бутаноилхлорид–*n*-бутанол при $T = 20^\circ\text{C}$ были получены



это связано с очень низкими значениями $\Delta G^\ddagger$ в присутствии любого вещества с донорно-акцепторной группой (ОН-, НСl). Это означает, что интермедиат крайне неустойчив и при средних концентрациях может наблюдаться только в равновесии с продуктами и спиртом.

Экспериментально наблюдаемое снижение доли интермедиата с течением времени может быть связано с тем, что при накоплении продуктов возрастает присутствие НСl. Энергия межмолекулярного взаимодействия $\text{ClH}\cdots\text{Cl}$ гораздо ниже, чем энергия водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}$. По этой причине с течением времени снижается вероятность образования тримолекулярных комплексов при рассматриваемых концентрациях и температуре. Таким образом, в начале реакции интермедиат не образуется из-за недостатка НСl, а в конце — из-за недостатка спирта.

Полученные расчетным методом B3LYP/aug-cc-pVDZ результаты для реакций алкоголиза ацилхлоридов с алифатическими и ароматическими спиртами хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, при $T = 20^\circ\text{C}$ и концентрации 0.045 М в CCl_4 , время реакции бутаноилхлорида с *n*-бутанолом 120 минут [21]. Для реакции ацетилхлорида с бензиловым спиртом 180 минут, при концентрации 0.05 М в CCl_4 [20]. Из рис. 3 видно, что при близких концентрациях время реакции от двух часов до трех может быть обусловлено разницей значений $\Delta G^\ddagger$ в несколько кДж/моль. По результатам расчета тримолекулярные реакции алифатических ацилхлоридов ($\text{R}_1 = \text{Alk} = \text{Me}, n\text{-Pr}, n\text{-Pen}, \text{Hex}$) с алифатическими $\text{R}_2 = \text{Alk}$ и ароматическими $\text{R}_2 = \text{Ar}$ спиртами по пути **Ia** идут с одинаковой скоростью, так как средние арифметические значения свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ равны по 81 кДж/моль [12]. Но при реакции по пути **Ib**

кинетические кривые с четко выраженным максимумом (рис. 5) [21]. Значение максимума емкости C_{MAX} сильно возрастает при увеличении концентрации реагентов с 73 пФ при концентрации 0.18 М до 285 пФ при концентрации 0.54 М (рис. 5).

В разбавленном растворе 0.01 М и при концентрациях больше 0.54 М интермедиат экспериментально не фиксируется, максимум емкости отсутствует. По-видимому, для путей **IIIa** и **IIIb**

с $\text{R}_2 = \text{Ar}$ реакционный барьер остается неизменным, а с $\text{R}_2 = \text{Alk}$ он снижается до 75 кДж/моль. Это отличие подразумевает автокатализ в случае алифатических спиртов, который наблюдается экспериментально [15, 21], и определяет итоговую разницу во времени реакции по сравнению с бензиловым спиртом [20].

Экспериментальным подтверждением важности наличия молекулы с донорно-акцепторными группами является обратно пропорциональное

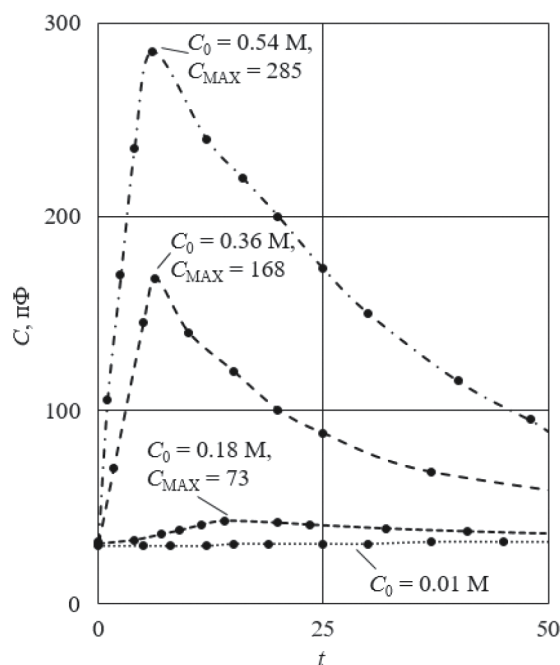


Рис. 5. Кинетические зависимости емкости C от времени t (мин) в диапазоне начальных концентраций C_0 бутаноилхлорида и *n*-бутанола 0.01–0.54 М.

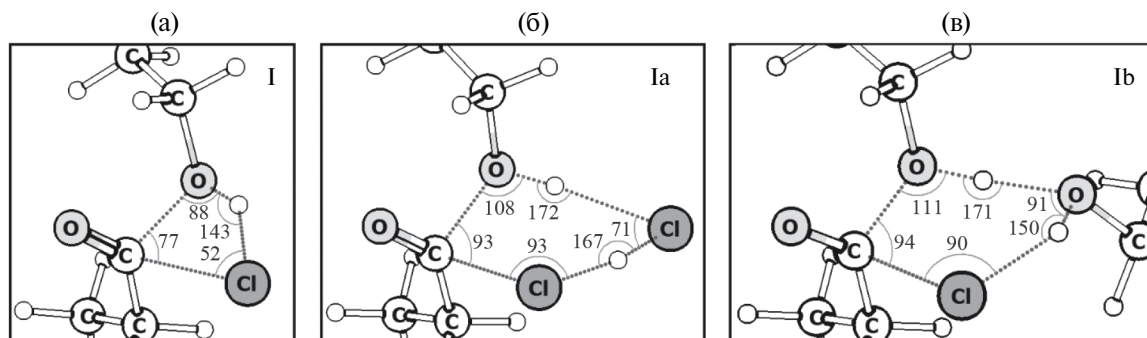


Рис. 6. Значения валентных углов в переходном состоянии при взаимодействии бутаноилхлорида с *n*-бутанолом (а–в).

изменение значений константы скорости в системе ацетилхлорид–гексанол в *n*-гексане при $T = 20^\circ\text{C}$ [15]: при увеличении начальной концентрации спирта значение константы скорости возрастает, при добавлении ацетилхлорида – уменьшается.

В реакции взаимодействия бензоилхлорида с *n*-бутанолом по схемам **I** и **Ia** значения свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$, рассчитанные методом B3LYP/aug-cc-pVDZ, равны и составляют 100 кДж/моль [12]. Экспериментальные наблюдения также показывают, что ароматические ацилхлориды значительно менее реакционноспособны, чем алифатические [30]. При алкоголизе бензоилхлорида константы скорости меньше примерно на 2–3 порядка по сравнению с алифатическими ацилхлоридами [31–34]. При комнатной температуре и концентрации реагентов 0.1 М продукты реакции не были обнаружены в течение 6 часов [12]. С увеличением температуры до 60°C появляется возможность реализации только бимолекулярного механизма, поэтому через 6 часов выход продукта составил 5%.

Понимание механизма элементарных стадий би- и тримолекулярных реакций в гомогенной среде позволяет учитывать взаимодействие на уровне отдельных реагирующих молекул. Квантово-химические расчеты показали, что характерные структурные изменения происходят лишь в области реакционного центра (рис. 6). Это важно для исследования молекулярных систем различных классов. Условия протекания отдельных стадий могут быть подобраны в зависимости от взаимодействующих функциональных групп.

В гомогенной среде эффективность каталитического процесса связана с изменением энергии молекулярной системы, вызываемой третьей молекулой. Если третий участник образует водородные связи $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ и $\text{OH}\cdots\text{O}$, то валентные углы выгодно изменяются в переходном состоянии (рис. 6). Это способствует переносу протона и реализации каталитического процесса. Образование тримолекулярных водородно-связанных комплексов приводит

к снижению $\Delta G^\ddagger$ [11, 12]. Рассчитанные значения $\Delta G^\ddagger$ для элементарных би- и тримолекулярных реакций алкоголиза алифатических ацилхлоридов относятся к диапазону эффективных процессов (рис. 3, табл. 1). Таким образом, эффективное управление реакцией непосредственно связано с использованием взаимодействия посредством водородной связи для ускорения определенных процессов при температуре окружающей среды.

На границе раздела фаз эффективность каталитического процесса связана с затратами энергии на образование геометрически реакционноспособной структуры водородно-связанного комплекса, что обусловлено благоприятным расположением функциональных групп в основном состоянии. Для общего понимания взаимодействия водородно-связанной системы с поверхностными группами твердого катализатора-адсорбента нужны экспериментальные подтверждения факта управления процессом через изменения структуры и свойства. Нами была проведена серия экспериментов для системы бензоилхлорид–спирт [12]. Интерес к системе был обусловлен геометрическими характеристиками молекулы бензоилхлорида. Он хуже реагирует в любых условиях [30–32]. Появление третьей молекулы $\text{R}_2\text{-OH}$ не приводит к образованию предреакционного водородно-связанного комплекса. В переходном состоянии атому хлора необходимо преодолеть отталкивание от π -электронов бензольного кольца. И только прямое включение в процесс макропористого неплюского адсорбента силохрома CX-1 с гидроксильными группами активирует тримолекулярный механизм за счет его структурно-энергетических характеристик даже в разбавленных растворах и существенно повышает выход продукта (табл. 2). В силовом поле неплюского адсорбента происходит изменение геометрии адсорбата, что компенсирует часть энергетических затрат, необходимых для изменения торсионных углов. С одной стороны, адсорбент притягивает молекулу своей OH -группой для образования водородной связи $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ ($r_{\text{H}\cdots\text{Cl}} = 2.31 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{OH}\cdots\text{Cl}} =$

Таблица 2. Выход продукта ArC(O)OR_2 (%) при взаимодействии 0.1 М бензоилхлорида и 0.1 М спирта в чистом растворе *n*-гептана при 60°C на адсорбентах: плоском – графитированная термическая сажа (ГТС) и неплоском – силохром CX-1

Адсорбенты (2.5 мг/мл)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
–	4	7	5
ГТС	8	10	9
CX-1	67	71	65

174°) и $\text{CH}\cdots\text{O}$ ($r_{\text{H}\cdots\text{O}} = 2.58 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{CH}\cdots\text{O}} = 152^\circ$). С другой стороны, дисперсионные силы взаимодействуют с бензольным кольцом бензоилхлорида. Плоская молекула бензоилхлорида уже в основном состоянии становится неплоской (рис. 7). Атомы кислорода и хлора выходят из плоскости бензольного кольца на 23° и 32° соответственно. В переходном состоянии они изменяются до 6° и –121°, соответственно. Бензоилхлорид не претерпевает значительные конформационные изменения при переходе из основного в переходное состояние. В результате $\Delta G^\ddagger$ снижается примерно на 40 кДж/моль. Таким образом, силохром CX-1 создает новый путь протекания реакции через стадию образования тримолекулярного водородно-связанного комплекса. Результаты эксперимента подтвердили найденный механизм управления реакцией посредством водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Только изменением структуры молекул можно эффективно влиять на снижение активационного барьера $\Delta G^\ddagger$. Задача сводится к определению каждой элементарной стадии реакции, где происходит каталитический процесс. Переход на количественный уровень оценки реакций в системе ацилхлорид–гидроксилсодержащее соединение позволил нам показать значимые диапазоны $\Delta G^\ddagger$ при переходе от би- к тримолекулярным реакциям. Установлены непреодолимые барьеры при разных начальных концентрациях, что может иметь большое практическое значение при прогнозировании и исследовании механизмов реакций с участием молекул с донорно-акцепторными группами. Представление обратных реакций многостадийным процессом **III**, **IIIa** и **IIIb** объяснило ранее установленный факт накопления интермедиата в реакции алкоголиза бутаноилхлорида *n*-бутанолом. Автокатализ продуктом реакции идет по тримолекулярному механизму с двумя молекулами HCl. Управление реакцией в гомогенной среде посредством водородных связей сводится к изменению структурно-энергетических характеристик

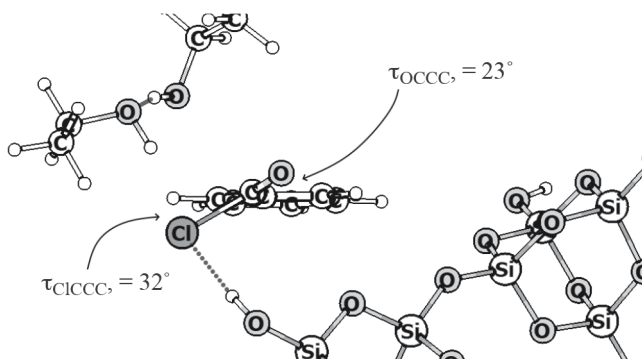


Рис. 7. Тримолекулярная реакция бензоилхлорида с двумя молекулами этанола на поверхности адсорбента силохром CX-1 [12].

предреакционных комплексов и геометрии переходного состояния. Управление реакцией на границе раздела фаз осуществляется изменением геометрии молекулярной системы в силовом поле силохрома CX-1 с гидроксильными группами на поверхности. Основная причина эффективности процессов – снижение энергетических затрат на переходное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968. 1006 с.
2. Satchell D.P.N., Satchell R.S. The Chemistry of Acyl Halides // Ed. by S. Patai. UK: Wiley, 1972. P. 103–136.
3. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: Академкнига, 2003. 391 с.
4. Варфоломеева В.В. Кинетика реакции в системах “хлорангидрид (ангидрид) – гидроксилсодержащее соединение – неполярный растворитель”. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара: Самарский гос. ун-т, 2000. 23 с.
5. Jacobsen E.N., Taylor M.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 10. P. 1521. <https://doi.org/10.1002/anie.200503132>
6. Noncovalent Interactions in Catalysis / Ed. by K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M. F.C. Guedes da Silva et al. UK: RSC, 2019. 653 p. <https://doi.org/10.1039/9781788016490>
7. Doyle A.G., Jacobsen E.N. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 5713. <https://doi.org/10.1021/cr068373r>
8. Smith M.B. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure. USA: Wiley, 2020. 2144 p.
9. Menger F.M. // Tetrahedron. 1983. V. 39. № 7. P. 1013. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91865-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91865-4)

10. *Liotta C.L., Burgess E.M., Eberhardt W.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 17. P. 4849.
<https://doi.org/10.1021/ja00329a035>
11. *Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.* // Изв. Ак. наук. Сер. хим. 2021. № 4. С. 693. [*Varfolomeeva V.V., Terentev A.V.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 4. P. 693.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3138-y>
12. *Varfolomeeva V.V., Terentev A.V.* // J. Iranian Chem. Soc. 2024. V. 21.
<https://doi.org/10.1007/s13738-024-02969-0>
13. *Dunning T.H. Jr.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
14. *Granovsky A.A.* Firefly Version 8,
[www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
15. *Терентьев В.А., Варфоломеева В.В.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 7. С. 1582.
16. *Терентьев В.А., Варфоломеева В.В.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3104.
17. *Терентьев В.А., Варфоломеева В.В.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 1. С. 98.
18. *Терентьев В.А., Варфоломеева В.В.* // Там же. 1996. Т. 66. № 2. С. 301.
19. *Терентьев В.А., Варфоломеева В.В.* // Там же. 1996. Т. 66. № 12. С. 2010.
20. *Варфоломеева В.В., Терентьев В.А.* // Там же. 1998. Т. 68. № 12. С. 1999.
21. *Терентьев В.А., Варфоломеева В.В.* // Там же. 2000. Т. 70. № 3. С. 462.
22. *Варфоломеева В.В., Терентьев В.А., Буланова А.В.* // Там же. 2003. Т. 73. № 11. С. 1900. [*Varfolomeeva V.V., Terent'ev V.A., Bulanova A.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 70. № 4. P. 1799.]
23. *Zhou P.-X., Ye Y.-Y., Liu C. et al.* // ACS Catal. 2015. V. 5. № 8. P. 4927.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00516>
24. *Liang Y., Jiang Y.-Y., Liu Y. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2017. V. 15. № 29. P. 6147.
<https://doi.org/10.1039/C7OB01021D>
25. *Варфоломеева В.В.* // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 5. С. 710. *Varfolomeeva V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 5. P. 855.
<https://doi.org/10.1134/S107036321805002X>
26. *Полл Дж.А.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 349.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203d.0335>
27. *Anslyn E.V., Dougherty D.A.* Modern Physical Organic Chemistry. USA: University Science Books, 2006. 1104 p.
28. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
29. *Варфоломеева В.В.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 11. С. 1835. *Varfolomeeva V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N11. P. 1891.
<https://doi.org/10.1134/S1070363207110084>
30. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1133 с.
31. *Kivinen A.* The Chemistry of Acyl Halides // Ed. by S. Patai. UK: Wiley, 1972. P. 177.
32. *Bentley T.W., Harris H.C., Ryu Z.H. et al.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. № 22. P. 8963.
<https://doi.org/10.1021/jo0514366>
33. *Bentley T.W., Jones R.O.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993. № 12. P. 2351.
<https://doi.org/10.1039/P29930002351>
34. *Bentley T.W., Llewellyn G., McAlister J.A.* // J. Org. Chem. 1996. V. 61. № 22. P. 7927.
<https://doi.org/10.1021/jo9609844>

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 544.016.5

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОКОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЕ
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–СЕРЕБРО¹

© 2024 г. В. А. Ломовской^{a, *}, Н. А. Абатурова^{a, **}, Н. Ю. Ломовская^a, Т. Б. Галушко^a,
О. А. Хлебникова^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва 119071, Россия

*e-mail: Lomovskoy@phche.ac.ru

**e-mail: n5123@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.23 г.

Были получены пленки из водного раствора поливинилового спирта (ПВС) и нитрата серебра AgNO_3 при воздействии ультрафиолетового облучения (УФ). Методом релаксационной спектроскопии изучено влияние наполнителя на их физико-химические и релаксационные свойства. Отмечено, что полученные спектры характеризуются двумя локальными по температуре пиками диссипативных потерь независимо от состояния серебра в структуре ПВС. Однако при наличии хелатов ПВС- Ag^+ снижается интенсивность пика, ответственного за колебания ОН-групп, который частично восстанавливается после облучения образцов УФ-светом. Установлено, что модуль сдвига $G(T)$ для исходной матрицы ПВС выше чем модуль сдвига для наполненной системы (ПВС- AgNO_3). Температура стеклования в области проявления α -пика снижается в наполненных системах.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, наночастицы серебра, композит, диссипативные процессы

DOI: 10.31857/S0044453724100226, **EDN:** DXCKZ

ВВЕДЕНИЕ

Использование металлических наночастиц в различных биотехнических и медицинских приложениях представляет собой одно из важных направлений современного материаловедения. Повышенный интерес к полимерным нанокompозитам с наночастицами серебра обусловлен высоким антимикробным эффектом наносеребра в сочетании с уникальными характеристиками полимера, в данном случае поливинилового спирта.

В целом ряде работ исследованы и описаны композиционные материалы с антимикробной активностью. Например, в работе [1] показано влияние наночастиц серебра, которые проявляют сильную токсичность по отношению к широкому спектру микроорганизмов и низкую токсичность для человека. В настоящее время содержащие серебро материалы используются в раневых повязках и покрытиях биомедицинских инструментов. Металлополимерные композиты также вызывают интерес в различных областях техники. Электрические

характеристики таких композитов близки к свойствам металлов, тогда как механические свойства и способы обработки типичны для пластмасс. Поливиниловый спирт выбран в качестве основной матрицы, так как этот гидрофильный, водорастворимый, биосовместимый пленкообразующий полимер эффективно защищает нанонаполнитель от агломерации. Для получения нанокompозитных материалов полимер-серебро можно использовать два основных способа: предварительно сформированные наночастицы могут быть диспергированы в полимерной матрице или металлические наночастицы формируются непосредственно в полимерной матрице *in situ*. В литературе описаны исследованные методами ПЭМ, спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей калориметрии, способы получения, структура и морфология, оптические и механические свойства нанокompозитных пленок ПВС–Ag. Показано, что по сравнению с чистыми пленками ПВС, композитные материалы имеют увеличенную прочность на разрыв и модуль Юнга. Показана кристаллическая природа наночастиц Ag, С помощью ПЭМ выявлено наличие частиц Ag со средним диаметром 20 нм [2–14].

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Целью данного исследования является анализ влияния наночастиц серебра на физико-механические и физико-химические характеристики выявленных локальных диссипативных релаксационных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод исследования спектров внутреннего трения $\lambda=f(T)$ (где λ — логарифмический декремент затухания колебательного процесса) и температурной зависимости частоты $\nu=f(T)$ колебательного процесса довольно подробно изложены в работах [15, 16].

Для получения композитной системы ПВС-Ag использовали поливиниловый спирт марки "MOWIOL Kurary Specialines Europe" со степенью гидролиза 99% и молекулярной массой 55.5 кДа. Молекулярную массу определяли вискозиметрически. Приготавливался 8% водный раствор ПВС путем смешивания навески полимера и дистиллированной воды. После набухания в течение 24 ч при комнатной температуре смесь нагревали до 90°C при постоянном перемешивании в течении 3 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры. В качестве источника серебра использовали 0.1 М раствор AgNO_3 . К отмеренному количеству раствора ПВС по каплям при перемешивании добавляли определенное количество 0.1 М раствора AgNO_3 . В нашем исследовании брали 194 г 8% раствора ПВС и 6 г 0.1 М раствора AgNO_3 . Приготовленную смесь разливали на чашки Петри. Одну часть образцов подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 1 ч.

Облучение проводилось при помощи ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 Tungsram, основная длина волны 254 нм на расстоянии 10 см от источника облучения. Мощность ультрафиолетового излучения определялась измерителем УФ-излучения фирмы OPHIR производства Израиль и составляла 20 Дж/(м²с).

Часть образцов оставалась без облучения. И еще одна серия была без добавления AgNO_3 , т.е. чистый ПВС. Все приготовленные образцы высушивались сначала при комнатной температуре для удаления влаги и отделения пленок от подложки. Затем пленки досушивали в сушильном шкафу при 60°C в течение 6 ч до постоянного веса, после чего выдерживались в эксикаторе над хлористым кальцием. Были получены пленки толщиной 0.3 мм и с массовой долей AgNO_3 0.6%. Приготовленные таким образом образцы изучались методом релаксационной спектроскопии на горизонтальном крутильном маятнике. Прибор разработан в Институте физической химии и электрохимии РАН, получен патент [17, 18]. Из изготовленных пленок вырубались полоски размером 0.3×5×65 мм³ и консолями закреплялись в зажимах крутильного маятника. При внешнем деформирующем воздействии

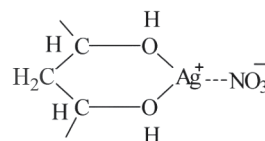
определяли значения логарифмического декремента свободно затухающих крутильных колебаний. Спектры внутреннего трения $\lambda=f(T)$ и температурные зависимости частоты свободно затухающих колебаний $\nu=f(T)$ получали в широком диапазоне температур от -150 до +150°C с шагом нагрева в 2°C.

ИК-спектры снимали на спектрометре Perkin-Elmer 2000 FTIR в режиме пропускания в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹.

Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) проводились с использованием прибора DSC Q100, TA Instruments (США) в диапазоне температур от -100 до 300°C в атмосфере азота.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, при смешивании раствора нитрата серебра с раствором поливинилового спирта образуются растворы хелата серебра [2]:



Ионы серебра в хелатных пленках ПВС+Ag⁺ могут восстанавливаться до серебра под воздействием различных факторов: все виды электромагнитного излучения, нагревание до температур 60–110°C в течение нескольких часов [7], химическое восстановление. В своей работе мы использовали ультрафиолетовое излучение.

На рис. 1а представлены спектры внутреннего трения $\lambda=f(T)$ и температурная зависимость $\nu=f(T)$ рис. 1б для исходного образца ПВС (кривая 1), системы ПВС-Ag⁺ (кривая 2) и системы ПВС-Ag (кривая 3). Для сопоставления экспериментальных кривых на рис. 1 они представлены наложенными друг на друга. Полученные спектры характеризуются двумя локальными по температуре пиками диссипативных потерь независимо от состояния серебра в структуре ПВС. Однако, температуры пиков диссипативных потерь T_{max} и их интенсивность λ_{max} зависят от состояния Ag в матрице ПВС (таблица 1). Следует отметить, что наиболее интенсивный пик потерь наблюдается в области температуры стеклования ПВС. Данный процесс обозначается как α -процесс, молекулярный механизм которого представляется в виде сегментальной подвижности макромолекул. Второй наблюдаемый пик находится в области -40°C. Этот пик в исходном образце связан с размораживанием водородной связи групп -ОН, являющихся привесками к основной цепи молекулы ПВС. Добавление к раствору ПВС раствора AgNO_3 резко

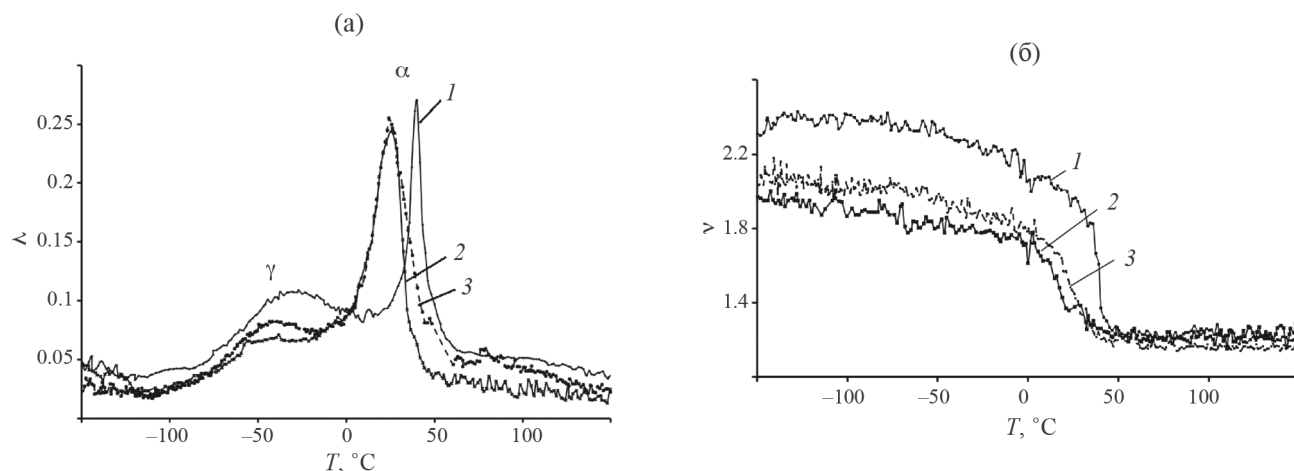


Рис. 1. Спектры внутреннего трения $\lambda=f(T)$ (а), температурно-частотные зависимости $\nu=f(T)$ (б) образцов ПВС (1), ПВС + Ag⁺ (2), ПВС + Ag после УФ-облучения (3).

Таблица 1. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные физико-химические и физико-механические характеристики для α - и γ -процессов в ПВС, ПВС + Ag⁺, ПВС + Ag

Образец	Состав	$T_{\max},^{\circ}\text{C}$	$T_{\max},\text{K}$	$\lambda_{\max}$	$\nu_{T_{\max}},\text{Гц}$	$U,$ кДж/моль	$\tau_{\max},\text{с}$	ΔG	Диапазон изменения частоты, Гц	
альфа -процесс										
1	ПВС	40	313	0.270	1.50	65.5	0.106	0.63	2.05	1.25
2	ПВС+ Ag+	25	298	0.245	1.35	62.3	0.118	0.56	1.88	1.25
3	ПВС+ Ag	25	298	0.255	1.45	62.3	0.110	0.59	1.84	1.18
гамма-процесс										
1	ПВС	−30	243	0.107	2.25	49.9	0.071	0.27	2.4	2.05
2	ПВС+ Ag+	−55	218	0.066	1.82	44.7	0.087	0.11	1.9	1.79
3	ПВС+ Ag	−40	233	0.082	1.90	47.9	0.084	0.19	2.05	1.86

снижает интенсивность γ -пика, вплоть до его исчезновения, что связано с образованием хелатной связи групп $-\text{OH}$ и ионов Ag^+ . Также наблюдается расщепление γ -пика, что связано с образованием микрогетерогенной структуры. Далее при выделении наночастиц серебра хелатные связи исчезают и колебания OH -групп частично восстанавливаются. Данные спектры повторялись неоднократно на исследуемых образцах, поэтому можно говорить об их воспроизводимости.

Исследования, проведенные методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q 100 TA Instruments (США), для исходного чистого ПВС, показали наличие эндотермического эффекта в области температуры стеклования, совпадающего с температурным положением пика диссипативных потерь T_α на спектре $\lambda=f(T)$ (рис. 2).

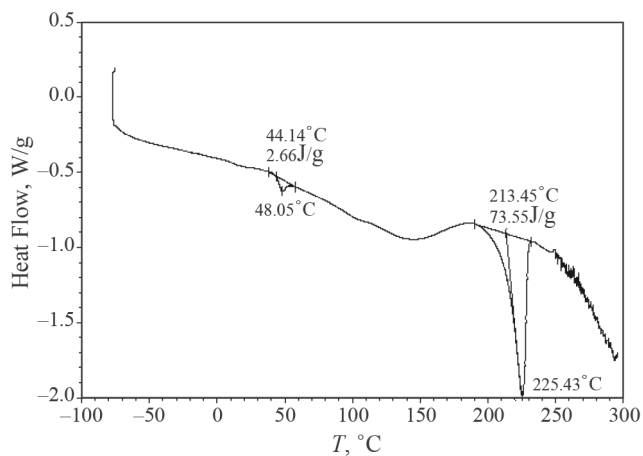
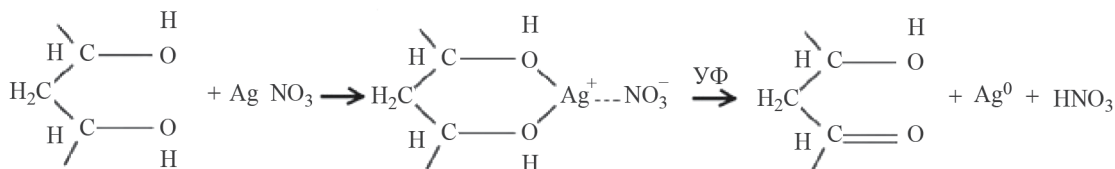


Рис. 2. Кривая ДСК для пленки исходного ПВС.

Схема реакции ПВС и AgNO_3 при УФ-облучении.

Следует отметить, что γ -пик на спектрах, полученных ДСК не удается обнаружить, что указывает на преимущество метода релаксационной спектроскопии, представленного горизонтальным крутильным маятником, по сравнению с методом ДСК.

Для подтверждения полученных результатов снимались также ИК спектры в режиме пропускания (рис. 3). На спектрах видно, что в исходном образце присутствует слабая линия при волновом числе 1380 см^{-1} , именно она соответствует деформационным колебаниям $\text{CH}-\text{OH}$ [19]. После добавления AgNO_3 в образцы интенсивность линии становится меньше, а после УФ-облучения она становится интенсивной.

В литературе [2] мы находим аналогичные выводы, где авторами показано, что в хелатном соединении группы OH , связаны ионами серебра. Релаксационный метод на спектрах внутреннего трения показывает существование диссипативного процесса в температурной области $-20\text{--}40^\circ\text{C}$ и его изменения в зависимости от строения материала. Ультрафиолетовое облучение инициирует процесс восстановления серебра, которое выделяется в виде наночастиц размером от 17 до 30 нм [8]. Связанные OH -группы освобождаются (см. схему реакции), и на спектре внутреннего трения вновь можно обнаружить γ -процесс (рис. 1а, кривая 3).

Исследование температурной зависимости интенсивности диссипативных потерь, т.е. спектра внутреннего трения $\lambda = f(T)$ в режиме свободно затухающего процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, позволяет одновременно провести исследование и температурного изменения частоты диссипативного процесса, т.е. $\nu = f(T)$ (рис. 1б).

Метод релаксационной спектроскопии с использованием горизонтального крутильного маятника существенно отличается от метода ДМА, в котором реализуется процесс вынужденных колебаний $\nu = \text{const}$ во всем температурном интервале исследования диссипативных процессов.

Механизм внутреннего трения для каждого пика диссипативных потерь, проявляемого на спектре $\lambda = f(T)$, (гистерезисный, релаксационный, фазовый) может быть определен по экспериментальным температурным зависимостям частоты

$\nu = f(T)$ свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе. Температурное изменение частоты $\nu = f(T)$ позволяет определить и температурное изменение модуля сдвига $G(T)$ материала, из которого изготовлен исследуемый образец. Экспериментальные зависимости $\nu = f(T)$ (рис. 1б) показывают, что в определенных температурных интервалах, в которых на спектре $\lambda = f(T)$ наблюдаются локальные диссипативные процессы в виде пиков потерь, на зависимости $\nu = f(T)$ наблюдается аномальное изменение частоты ν , а следовательно и модуля сдвига G . Учитывая связь между модулем сдвига и частотой колебательного процесса можно считать, что $G \approx \nu^2$. Введение наполнителя AgNO_3 , и последующего перехода ионов Ag^+ в металлические частицы в структуре матрицы ПВС приводит к снижению частоты колебательного процесса и, соответственно, к снижению модуля сдвига, что свидетельствует о соответствующих структурных изменениях в данных системах.

Максимальное падение частоты наблюдается в интервалах температур T_α для каждой исследованной системы. При температурах $T_\gamma < T < T_\alpha$ (также имеет место аномальное снижение частоты, но более плавное и менее интенсивное, чем при $T = T_\alpha$ (рис. 1б).

При сравнительном анализе частот видны значительные изменения в ходе кривых зависимости частоты от температуры для образцов чистого ПВС и наполненных AgNO_3 .

Зная значения частот в диапазоне температур проявления обнаруженных пиков потерь можно рассчитать дефект модуля сдвига для каждого из пиков исследуемого образца, исходя из модели стандартного линейного тела, по формуле (1), как это показано в наших работах [20, 21]

$$\Delta G = \frac{\nu_n^2(T) - \nu_k^2(T)}{\nu_n^2(T)}. \quad (1)$$

Здесь ν_n и ν_k — начальная и конечная частота каждого из диссипативных процессов.

Исходя из зависимостей (2) и (3), также представленных в [19, 20] можно рассчитать времена релаксации τ и энергию активации U для каждого диссипативного процесса α и γ .

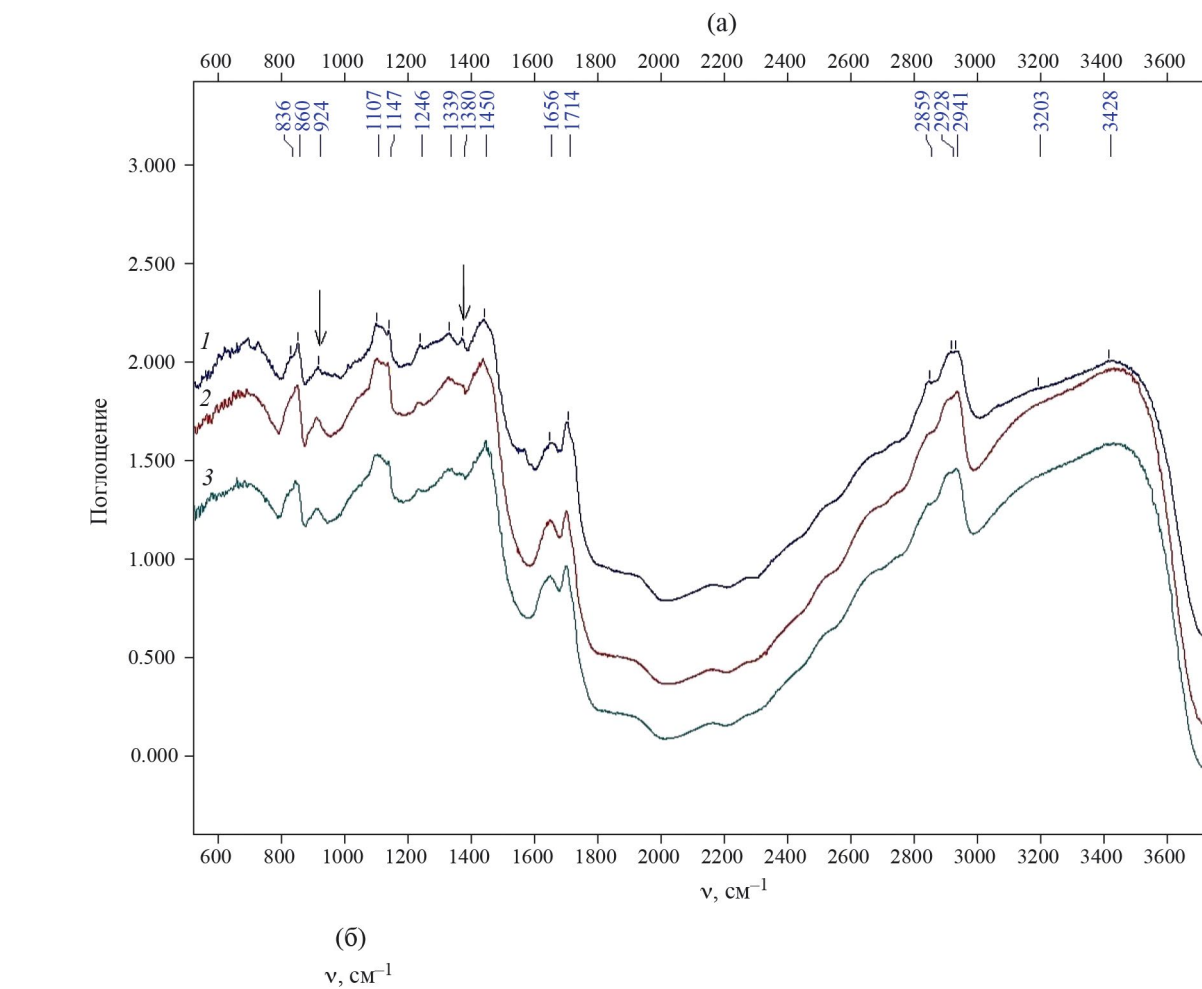


Рис. 3. ИКС-спектры для чистого ПВС (1), композитной пленки ПВС-Ag, не облученной УФ (2), композитной пленки ПВС-Ag, облученной УФ (3), (а); увеличенный участок данного спектра (б).

$$\tau_{\alpha\max} = \frac{1}{2\pi\nu(T=T_{\alpha\max})}, \quad (2)$$

$$U_{\alpha} = RT_{\max} \ln \frac{\tau_{\alpha\max}}{\tau_0}. \quad (3)$$

Все полученные результаты расчетов обобщены в табл. 1.

Таким образом изменения, происходящие в исследуемых характеристиках пленок при введении в ПВС AgNO_3 , характеризуются значительным снижением дефекта модуля сдвига как α так и γ

процессов. Снижается температура α процесса (стеклование). Смещается температура проявления γ процесса в область более низких температур. В хелатной форме интенсивность γ -пика значительно снижается что обусловлено связыванием гидроксильных групп ионами серебра. Также наблюдается расщепление γ -пика, что связано, с образованием микрогетерогенной структуры. После УФ-облучения серебро восстанавливается в виде наночастиц, происходит разрушение хелатов, а исходная структура ПВС частично восстанавливается.

Работа выполнена по Госзаданию. Регистрационный номер 122011300052-[1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jha M., Shimpi N.G.* // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2022.V 5. № 3. P. 159.
2. *Zidan M.* // Material Characterisation. 1999.V.18. Issue 6. September. P. 449.
3. *El-Shamy G., Attia W., Abd El-Kader K.M.* // J. of Alloys and Compounds. 2014 V. 590. P. 309.
4. *Dallas P., Sharma V.K., Zboril R.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. V. 166. Issues 1–2. P. 119.
5. *Gautam A., Tripathy P., Ram S.* // J. Mater. Sci. M. 2006 V. 41 P. 3007.
6. *Mbhele Z.H., Salemane M.G., Sittert C.G. C. E., et al.* // Chem. Mater. 2003. V.15. P. 5019.
7. *Clémenson S., David L., Espuche E.* // J. of Polymer Science Part. A. 2007.V.45. № 131. P. 2657.
8. *Eisa W.H., Abdel-Moneam Y.K., Shaaban Y., et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2011. V. 128, Iss.1–2. P. 109–113.
9. *Ghazy O.A., Shehata M. M., Hosni H.M. et al.* // Optical and Quantum Electronics. 2021.V. 53. Article number: 71.
10. *Porel S., Singh S., Harsha S., et al.* // Chem. Mater. 2005.V.17. № 1. P. 9.
11. *Huang H.H., Ni X.P., Loy G.L., et al.* // Langmuir. 1996. V.12. № 4. P. 909.
12. *Агабеков В.Е., Потапов А.Л., Шахаб С.Н., Иванова. Н. А.* // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 2. С. 6.
13. *Gautama A., Ramb S.* // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 119. № 1–2. P. 266–271
14. *Поджарая К.С.* // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 7. С. 85.
15. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., и др.* // Материаловедение 2010. № 1. С. 29.
16. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
17. *Бондарев М.М., Буйвис С.Б., Ломовской В.А., Шаталов В.Г.* Горизонтальный крутильный маятник. А. с. № 1387634. БИ. 1987.
18. *Ломовской В.А. и др.* Измерительный преобразователь. Патент № 2568963. 2015.
19. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
20. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю.* // Механика композитных материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 43. [*Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B.* // Mechanics of Composite Materials. 2020 T. 56. № 1.С. 27–38].
21. *Ломовской В.А., Суворова О.В., Абатурова Н.А., и др.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 388. [*Lomovskoy V.A., Suvorova O.V., Abaturova N.A., et al.* // High Energy Chemistry. V. 55. № 3. С. 216.]