

ISSN 0044-4537

Том 98, номер 12

Декабрь 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 98 № 12 2024 Декабрь

Основан в 1930 г.

Выходит 12 раз в год

ISSN: 0044-4537

Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
академик РАН А.Ю. Цивадзе

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 12, 2024

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Оценка энталпии смешения расплавов CsX–PbX₂ (X=Cl, Br) методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Д. С. Цветков, Д. А. Малышкин, М. О. Мазурин, В. В. Середа, А. Ю. Зуев 3

Термодинамические свойства стекла (CaO)_{0.5}(Al₂O₃)0.1(SiO₂)_{0.4}

А. С. Архипин, А. Pisch, С. В. Кузовчиков, А. В. Хван, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, И. А. Успенская 9

Энергия Гиббса переноса криптанды[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель

В. А. Исаева, Е. И. Погодина, А. С. Католикова 18

Термодинамическое моделирование системы Ag–Al–In

В. А. Лысенко 24

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Исследование противокоррозионных свойств четвертичных азотсодержащих производных 2-аллил-4-изодецилфенола в водно-солевой и углеводородной системе

М. Р. Байрамов, М. А. Джавадов, М. А. Агаева, Г. М. Мехтиева, Г. М. Гасanova, З. М. Джавадова 32

Кинетическая модель синтеза метил-*трет*-бутиловых эфиров под действием цеолитных катализаторов HY и CuBr₂/HY

А. А. Усманова, К. Ф. Коледина, И. М. Губайдуллин 38

Механизм сопряженного воздействия компонентов каталитической системы Ni/HMOR/SO₄²⁻–ZrO₂ на гидропревращение ароматических углеводородов

С. И. Абасов, Е. С. Исаева, С. Б. Агаева, М. Т. Мамедова, А. А. Искендерова, А. А. Иманова 45

PtCrNi-содержащие катализаторы дегидрирования бициклогексила на основе окисленного углеродного носителя сибунита

А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, Л. М. Кустов, Teng He 52

Катализаторы типа SILP на основе H₃PMo₁₂O₄₀: состав гетерополианионов по данным масс-спектрометрии и активность в окислении серосодержащих субстратов

И. Г. Тарханова, И. В. Миненкова, В. С. Горбунов, В. М. Зеликман, В. Г. Красовский, К. И. Маслаков, А. К. Буряк 56

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энталпии процессов образования смешанных комплексов никеля(II) с L-гистидином и олигоглицинами

Г. Г. Горболова, С. А. Бычкова 64

Объемные свойства растворов галогенидов аммония в смешанном растворителе N-метилпирролидон–вода при 298.15 K

А. Н. Новиков, Е. И. Костылева, А. А. Сривастава, В. А. Василёв 70

Исследование межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах бутилацетат–дибутилфталат и бутилацетат–диоктилфталат

Д. И. Полевщикov, В. В. Лоскутов 77

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Некоторые особенности необменной сорбции триптофана. Роль полярных и $\pi-\pi$ -взаимодействий

О. Н. Хохлова, Е. Р. Каширцева, В. Ю. Хохлов, С. А. Лисицына

87

Эффективные заряды ионов An в AnO₂ (An = Th – Lr)

Ю. А. Тетерин, А. Е. Путков, М. В. Рыжков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров

93

Массоперенос и среднеквадратичные флуктуации плотности молекул в окрестности критической точки

Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин

97

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Характеристика и магнитные свойства наночастиц кобальта с углеродным покрытием, осажденных на диоксид кремния

П. А. Черновский, С. В. Максимов, Г. В. Панкина, Р. Ю. Новоторцев, А. В. Шумицев, С. И. Панфилов, А. А. Новакова, О. Л. Елисеев

110

Физико-химическая модель формирования россыпного золота

С. Д. Варфоломеев, В. Н. Калиниченко, Ю. А. Кузнецов, И. В. Гачок, С. Б. Цыбенова

117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностное натяжение и адсорбция на границе пар–жидкость в системе метан–этан

Д. Ю. Ленева, С. А. Захарова, В. В. Писарева

127

Второе начало термодинамики и поверхностные характеристики дисперсных систем

Ю. К. Товбин

134

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамика сорбции производных хинолина, 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридино[4,5-с]хинолина в условиях ОФ ВЭЖХ

А. В. Капитонов, С. А. Рыжкин, С. В. Курбатова, М. Н. Земцова

139

Увеличение информативности входного сигнала в газовой хроматографии при вводе адсорбтива шприцем на колонку без адсорбента

А. В. Ларин

149

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВОВ CsX-PbX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2024 г. Д. С. Цветков^{a, *}, Д. А. Малышкин^a, М. О. Мазурин^a, В. В. Середа^a, А. Ю. Зуев^a

^aУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Россия

*e-mail: Dmitry.Tsvetkov@ugfu.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Предложен сравнительно простой способ оценки энталпии смешения расплавов методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием стандартного оборудования. Помощью этого метода определены энталпии смешения в расплавах CsX-PbX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Полученные значение энталпии смешения в системе CsCl-PbCl_2 хорошо согласуются с результатами независимых измерений. Для системы CsBr-PbBr_2 измерения выполнены впервые. Показана близость энталпий смешения для обеих исследованных систем.

Ключевые слова: энталпия смешения, галогениды, расплавы, ДСК

DOI: 10.31857/S0044453724120016, EDN: EPIRGJ

Энталпия смешения расплавов является важной термодинамической величиной, непосредственно характеризующей взаимодействие компонентов в расплаве. Ее изучение позволяет делать выводы о строении расплава, природе жидкого состояния в конкретной системе, служит источником информации для разработки теоретических моделей расплавленного состояния, а также для термодинамического анализа и моделирования фазовых равновесий с участием жидкой фазы. Кроме того, различные расплавленные среды являются распространенными объектами в промышленности, что определяет практическую потребность в исследовании их свойств.

В литературе описаны различные способы определения энталпии смешения расплавов; к числу наиболее часто используемых относятся непосредственные калориметрические измерения, а также расчет из температурной зависимости функции Гиббса смешения [1–3]. Последнюю, в свою очередь, часто определяют методом ЭДС или давления пара [3, 4]. Необходимо заметить, что как прямые калориметрические измерения, так и определение энталпии смешения из измерений ЭДС гальванических элементов или давления пара над расплавом требуют наличия соответствующего оборудования, как правило, нестандартного, изготовленного самими исследователями и, потому, не очень широко распространенного. Это накладывает известные ограничения на круг объектов, которые

могут быть исследованы, и приводит к некоторому дефициту экспериментальных данных по термодинамическим свойствам расплавов. Вместе с тем, как показали авторы [5], сравнительно широкодоступный метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) может успешно применяться в том числе для оценки энталпии смешения расплавов наряду с определением теплоемкостей и энталпий фазовых переходов.

По поводу методики, предложенной в [5], необходимо отметить, что, во-первых, она предполагает проведение измерений в нестандартных герметичных стальных тиглях, снабженных вставкой из BN для предотвращения химического взаимодействия с образцом. Такая организация эксперимента имеет неоспоримые преимущества при работе с химически активными образцами, имеющими высокое давление пара, как это имело место в работе [5]. Тем не менее индивидуальное изготовление тиглей и керамических вставок представляет определенные трудности и, при работе с менее агрессивными веществами с низким давлением пара, представляется нецелесообразным. Во-вторых, методика [5] позволяет определять энталпии смешения только в смесях с близкими температурами плавления либо в смесях богатых легкоплавким компонентом. При значительной же разнице температур плавления компонентов концентрационная зависимость энталпии смешения не может быть получена во всем диапазоне составов, в частности, из-за того,

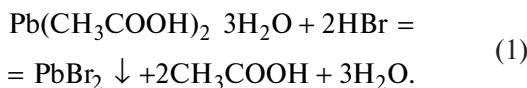
что часть более тугоплавкого компонента не переходит в расплав вплоть до температуры его плавления. Например, в системе LiF–KF с близкими температурами плавления компонентов (разница $\approx 10\text{ K}$) измерения энталпии смешения проведены практически во всем диапазоне составов [5], в то время как в системе LiF–ThF₄ (разница температур плавления $> 250\text{ K}$) измерения удалось провести только диапазоне мольных долей тугоплавкого ThF₄ от 0 до 0.44. Упрощение процедуры измерений по сравнению с [5] и распространение ее на более широкий концентрационный диапазон, таким образом, представляется весьма актуальным.

Целью настоящей работы, таким образом, являлась разработка методики ДСК-измерений энталпии смешения на примере расплавов CsX–PbX₂ (X=Cl, Br), представляющих значительный интерес в связи с необходимостью термодинамического описания фазовых равновесий с участием первоскитоподобных галогенидов CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) и твердых растворов на их основе – перспективных материалов солнечных батарей, светодиодов и детекторов рентгеновского излучения [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с использованием калориметра МНТС96 evo (Setaram, Франция), оснащенного ДСК-сенсором. Измерения выполняли в режиме нагревания со скоростью 2 К мин⁻¹ в динамической атмосфере сухого азота ($p\text{H}_2\text{O} < 10^{-4}$ атм, $p\text{O}_2 < 10^{-4}$ атм) в диапазоне температур 298–983 К при общем давлении (100 ± 3 кПа). Калибровку калориметра по теплоте и температуре выполняли с использованием высокочистых металлов: Ga, In, Sn, Pb и Al.

Для приготовления исследуемых смесей использовали галогениды: CsCl (содержание основного вещества не менее 99.99 мас. %, Ланхит), PbCl₂ (содержание основного вещества не менее 99.5 мас. %, Вектон), CsBr (содержание основного вещества не менее 99.99 мас. %, Вектон) и PbBr₂. Последний получали методом осаждения из водного раствора по следующей схеме:



Навеску Pb(CH₃COOH)₂·3H₂O (содержание основного вещества не менее 99.5 масс. %, Вектон) растворяли при нагревании ($T \sim 80^\circ\text{C}$) и перемешивании в дистиллированной воде. Полученный раствор с концентрацией 1.4 моль·л⁻¹ отфильтровывали на бумажном фильтре, вновь разогревали до $\sim 80^\circ\text{C}$ и добавляли небольшой избыток (относительно стехиометрического количества) раствора концентрированной HBr (> 46 мас. %, ОРТ

“Химреактивы”). Раствор с выпавшими в осадок кристаллами PbBr₂ далее охлаждали до комнатной температуры, после чего кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре под вакуумом и обильно промывали этанолом (> 95 об. %, Самарамедпром) небольшими порциями. Остатки растворителя и промывной жидкости удаляли сушкой в вакуумном сушильном шкафу при 70°C в течение 30 минут. Во время всех описываемых процедур старались минимизировать попадание света на порошок PbBr₂ во избежание фотолиза. Фазовый состав полученного продукта контролировали методом рентгенофазового анализа. Данные были получены в Кα излучении меди на дифрактометре XRD7000S (Shimadzu, Япония).

Указанные порошкообразные компоненты взвешивали в необходимых количествах и помещали в стандартные платинородиевые ДСК-тигли с рабочим объемом 0.45 см³. Массы смесей были не менее 0.42 г. Взвешивание выполняли на микровесах Secura 225D (Sartorius, Германия).

В процессе нагревания происходило плавление компонентов смеси и их смешение с образованием расплава. Соответствующие тепловые эффекты определяли интегрированием измеренного ДСК-сигнала с учетом базовой линии. Таким же образом определяли энталпии плавления чистых исходных солей. Все измерения проводили трижды, каждый раз используя свежеприготовленный образец. Полученные величины мольных энталпий усредняли. Расширенную неопределенность результата оценивали как удвоенное стандартное отклонение (доверительный интервал $\approx 95\%$).

Температуру плавления чистых компонентов определяли как экстраполированную температуру начала плавления по пересечению касательной, проведенной к фронтальной части пика плавления в точке перегиба, и экстраполированной базовой линии. Поскольку переход в жидкое состояние смесей, в отличие от чистых компонентов, происходит в широком интервале температур, а соответствующие эффекты на ДСК-кривых, как будет показано далее, имеют сложный вид и не могут быть разделены на составляющие вклады, суммарные тепловые эффекты относили к средней температуре интервала перехода.

Экспериментально определенные температуры, T_{fus} , и значения суммарных энталпий плавления смесей или чистых компонентов, отнесенные к данным температурам, $\Delta_{\text{fus}}H_{x,T}$, использовали в дальнейших расчетах энталпии смешения расплавов.

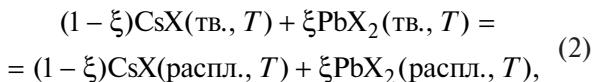
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в качестве примера представлены типичные ДСК-кривые смесей CsCl–PbCl₂ различного состава. Для смесей CsBr–PbBr₂ получены

аналогичные результаты. Видно, что полученные кривые имеют сложный характер с несколькими пиками, из которых собственно к плавлению относится последний, остальные же характеризуют различные физические и химические превращения, протекающие в твердой смеси при нагревании.

В частности, CsCl претерпевает фазовый переход в исследуемой области температур. По этой причине термодинамические характеристики фазового перехода в CsCl необходимо учитывать при дальнейшем расчете. Пик на ДСК-кривой, соответствующий этому переходу из низкотемпературной (б.с.с., $Pm\bar{3}m$) в высокотемпературную (ф.с.с., $Fm\bar{3}m$) модификацию CsCl, виден на рис. 1 ($\xi = 0$) слева от пика плавления CsCl. Определенные в данной работе температура, $T_{tr} = (748.6 \pm 0.8)$ К, и энталпия, $\Delta_{tr}H^\circ_{CsCl} = (3.09 \pm 0.04)$ кДж моль⁻¹, этого фазового перехода неплохо согласуются с литературными данными [7–10].

Ввиду сложного характера различных превращений, протекающих при нагреве и плавлении смесей CsX и PbX_2 и наблюдаемых на ДСК-кривых (см. рис. 1), целесообразно определить общую теплоту суммарного процесса, характеризующего переход от исходной механической смеси бинарных галогенидов к гомогенному расплаву. Этот процесс можно записать как



где “тв.” для всех галогенидов кроме CsCl соответствует наиболее устойчивой (единственной) полиморфной модификации в твердом состоянии, а для CsCl – его низкотемпературной модификации ($Pm\bar{3}m$), а “распл.” соответствует состоянию галогенида в смешанном расплаве состава ξ . Энталпию процесса (2), $\Delta_{fus}H_{x,T}$, определяли как сумму интегралов всех наблюдаемых на ДСК-кривых эффектов в определенных температурных диапазонах ΔT_{fus} . Полученные таким образом величины $\Delta_{fus}H_{x,T}$ и ΔT_{fus} представлены в табл. 1. Необходимо также отметить, что стандартные энталпии и температуры плавления чистых солей, определенные в настоящей работе, хорошо согласуются с величинами, приведенными в литературе [8–10].

Энталпия процесса (2), $\Delta_{fus}H_{x,T}$, связана с молярной энталпиею смешения расплавов при температуре T , $\Delta_{mix}H_T$, следующим образом:

$$\Delta_{mix}H_T = \Delta_{fus}H_{x,T} - \xi\Delta_{fus}H_{PbX_2,T} - \\ -(1 - \xi)\Delta_{fus}H_{CsX,T}^\circ, \quad (3)$$

где ξ , $\Delta_{fus}H_{PbX_2,T}$ и $\Delta_{fus}H_{CsX,T}^\circ$ – мольная доля галогенида PbX_2 ($X=Cl, Br$) в расплаве и молярные энталпии плавления исходных компонентов при

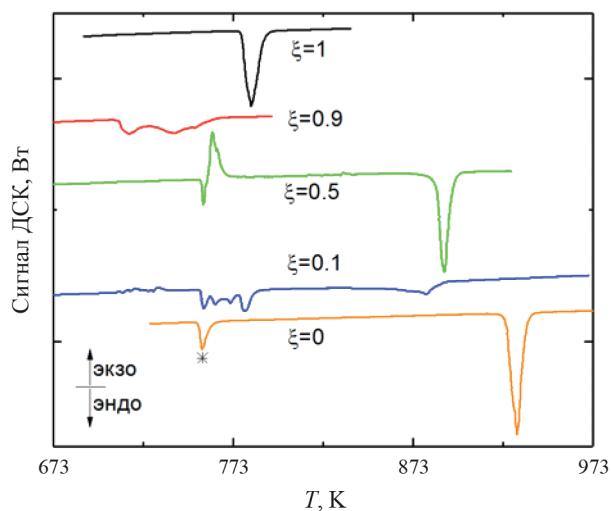


Рис. 1. ДСК-кривые плавления смесей $(1 - \xi)$ CsCl – ξ PbCl₂ различного состава. Звездочкой отмечен фазовый переход в CsCl.

температуре T , соответственно. Чтобы получить в результате расчетов по уравнению (3) зависимость $\Delta_{mix}H_T(\xi)$ при одной температуре, энталпии перехода компонентов и смесей в жидкое состояние были также пересчитаны к одинаковой температуре, и в качестве таковой была выбрана 938.15 К. Этот выбор обусловлен удобством сопоставления с результатами прямых измерений для расплавов CsCl–PbCl₂, выполненных Маккарти и Клеппой [11] методом калориметрии смешения. При пересчете теплоемкости исходной механической смеси твердых солей и расплава рассчитывали как сумму теплоемкостей компонентов (с учетом их мольной доли) в твердом или жидком состоянии соответственно. Таким образом,

$$\Delta_{fus}H_{938.15} = \Delta_{fus}H_{x,T} + \Delta_{corr}H, \quad (4)$$

где значение приращения энталпии для пересчета $\Delta_{fus}H_{x,T}$ на температуру 938.15 К равно

$$\Delta_{corr}H = \int_T^{938.15} \Delta C_p(2) dT. \quad (5)$$

Теплоемкости соответствующих солей брали по данным [10]. Полученные значения энталпий $\Delta_{fus}H_{938.15}$ и рассчитанные по уравнению (3) энталпии смешения при 938.15 К суммированы в табл. 2.

Концентрационные зависимости энталпии смешения в обеих исследованных системах в сравнении друг с другом и с данными Маккарти и Клеппы [11] приведены на рис. 2. Видно хорошее согласие результатов, полученных для системы CsCl–PbCl₂ в настоящей работе, с независимо

Таблица 1. Энталпии, $\Delta_{\text{fus}}H_{x,T}$, и температуры, T_{fus} , перехода в жидкое состояние (2) исследованных смесей CsX-PbX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

ξ_{PbX_2}	$\Delta_{\text{fus}}H_{x,T}$, кДж моль $^{-1}$	$U(\Delta_{\text{fus}}H_{x,T})^*$, кДж моль $^{-1}$	T_{fus} , К	$U(T_{\text{fus}})$ или $\Delta T_{\text{fus}}^{**}$, К
X= Cl				
0.0	23.2***	0.1	917.3	0.4
0.05	20.0	1.2	808	214
0.1	19.7	1.4	795	189
0.15	16.3	1.5	781	160
0.2	13.3	1.3	769	136
0.25	13.5	1.1	789	192
0.3	12.0	0.7	794	188
0.4	11.6	0.9	797	194
0.5	11.1	0.7	799	198
0.6	14.1	1.0	790	178
0.7	16.1	1.9	764	125
0.8	16.9	0.9	759	116
0.85	19.2	1.9	740	80
0.9	19.6	1.4	737	64
0.95	21.3	2.1	742	82
1.0	23.2	0.1	771.2	0.2
X= Br				
0.0	22.1	0.1	910.3	0.2
0.1	15.6	1.2	759	291
0.2	11.8	1.2	719	233
0.3	7.9	0.6	697	174
0.4	7.3	0.6	719	234
0.5	7.9	0.5	734	263
0.6	9.5	0.5	718	232
0.7	11.7	1.0	700	196
0.8	11.3	0.4	642	77
0.9	13.0	1.1	635	63
0.95	14.1	1.0	634	61
1.0	16.3	0.1	644.1	0.1

* Расширенная неопределенность энталпии перехода в жидкое состояние (доверительная вероятность $\approx 95\%$).

** Для чистых компонентов приведена расширенная неопределенность температуры плавления $U(T_{\text{fus}})$ (доверительная вероятность $\approx 95\%$), для смесей – ширина интервала перехода в жидкое состояние ΔT_{fus} .

*** Включает энталпию фазового перехода б.с.с. CsCl в ф.с.с. CsCl (3.09 ± 0.04) кДж моль $^{-1}$ при (748.6 ± 0.8) К и энталпию плавления высокотемпературной модификации ф.с.с. CsCl (20.1 ± 0.1) кДж моль $^{-1}$ при (917.3 ± 0.4) К.

определенными в [11]. Кроме того, энталпии смешения в бромидной и хлоридной системах, как видно из рис. 2, в пределах погрешности совпадают.

О близости характера взаимодействия компонентов исследованных хлоридных и бромидных расплавов CsX-PbX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) также свидетельствуют и практически одинаковые

активности компонентов. В качестве примера на рис. 3 показаны активности галогенидов свинца по данным [12, 13]. Там же показаны активности, рассчитанные по уравнению:

$$a_{\text{PbX}_2} = \xi \gamma_{\text{PbX}_2} = \xi \exp \left(\frac{\Delta \bar{h}_{\text{E,PbX}_2}}{RT} - \frac{\Delta \bar{s}_{\text{E,PbX}_2}}{R} \right), \quad (6)$$

Таблица 2. Энталпии перехода в жидкое состояние, $\Delta_{\text{fus}}H_{x,938.15}$, исследованных смесей CsX–PbX₂ (X=Cl, Br) при 938.15 К и рассчитанные по уравнению (3) энталпии смешения расплавов, $\Delta_{\text{mix}}H_{938.15}$

ξ_{PbX_2}	$\Delta_{\text{corr}}H^*$	$\Delta_{\text{fus}}H_{x,938}$	$U(\Delta_{\text{fus}}H_{x,938})^{**}$	$\Delta_{\text{mix}}H_{938}$	$U(\Delta_{\text{mix}}H_{938})^{**}$
	кДж моль ⁻¹				
X= Cl					
0.0	0.27	23.5***	0.1	0.0	
0.05	1.77	21.8	1.2	-1.8	1.2
0.1	1.98	21.7	1.4	-2.1	1.4
0.15	2.23	18.5	1.5	-5.4	1.5
0.2	2.44	15.8	1.3	-8.3	1.3
0.25	2.18	15.6	1.1	-8.5	1.1
0.3	2.12	14.1	0.7	-10.2	0.7
0.4	2.14	13.7	0.9	-10.9	0.9
0.5	2.17	13.3	0.7	-11.6	0.7
0.6	2.40	16.5	1.0	-8.6	1.0
0.7	2.95	19.0	1.9	-6.4	1.9
0.8	3.13	20.0	0.9	-5.7	0.9
0.85	3.56	22.7	1.9	-3.1	1.9
0.9	3.66	23.3	1.4	-2.7	1.4
0.95	3.61	24.9	2.1	-1.2	2.1
1.0	3.05	26.3	0.1	0.0	
X= Br					
0	0.48	22.6	0.1	0.0	
0.1	3.40	19.0	1.2	-3.4	1.2
0.2	4.08	15.9	1.2	-6.3	1.2
0.3	4.40	12.3	0.6	-9.7	0.6
0.4	3.81	11.1	0.6	-10.8	0.6
0.5	3.37	11.3	0.5	-10.4	0.5
0.6	3.55	13.1	0.5	-8.4	0.5
0.7	3.76	15.4	1.0	-5.9	1.0
0.8	4.81	16.1	0.4	-5.0	0.4
0.9	4.81	17.8	1.1	-3.1	1.1
0.95	4.76	18.9	1.0	-2.0	1.0
1	4.46	20.7	0.1	0.0	

* Приращение энталпии, рассчитанное по уравнению (5), для пересчета от температуры эксперимента T_{fus} (см. табл. 1) к температуре 938.15 К.

** Расширенная неопределенность (доверительная вероятность ≈95%).

*** Включает энталпию фазового перехода (3.09 ± 0.04) кДж моль⁻¹ при (748.6 ± 0.8) К, т.е. соответствует энталпии плавления низкотемпературной модификации CsCl (b.c.c., $Pm\bar{3}m$).

где $\bar{\Delta h}_{E,\text{PbX}_2}$ и $\bar{\Delta s}_{E,\text{PbX}_2}$ – избыточные парциальные молярные энталпия и энтропия галогенида свинца в расплаве, а ξ – его мольная доля.

В первом приближении при расчетах по уравнению (6) вкладом избыточной парциальной молярной энтропии пренебрегали, предполагая, что

основной вклад энталпийный, который рассчитывали из концентрационных зависимостей энталпии смешения следующим образом:

$$\bar{\Delta h}_{E,\text{PbX}_2} = \Delta_{\text{mix}}H_{938.15} + (1 - \xi) \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}H_{938.15}}{\partial \xi} \right)_{P,T}. \quad (7)$$

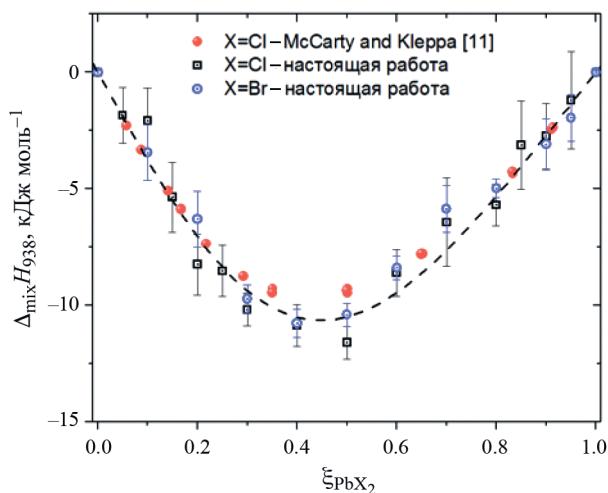


Рис. 2. Энталпия смешения расплавов $\text{CsX}-\text{PbX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) при 938.15 К. Точки – экспериментальные результаты настоящей работы и [11], пунктирная линия – расчет по уравнению (8).

Энталпию смешения, в свою очередь, представляли в виде:

$$\Delta_{\text{mix}} H_{938.15} = \xi(1-\xi)[a + b(1-\xi) + c(1-\xi)^2 + d(1-\xi)^3]. \quad (8)$$

Коэффициенты в уравнении (8) определяли методом нелинейной регрессии по алгоритму Левенберга–Марквардта. Поскольку, как отмечено выше, в пределах погрешности определения энталпии смешения в хлоридной и бромидной системах одинаковы, минимизацию суммы квадратов отклонений выполняли на объединенном массиве данных. Результирующая расчетная линия с коэффициентами: $a = -27313.9$; $b = -24545.2$; $c = -32964.7$; $d = 46697.0$ – показана на рис. 2 пунктиром. Коэффициент детерминации $R^2 = 0.987$.

Как видно из рис. 3, в целом достигается не-плохое согласие экспериментальных и расчетных значений активностей галогенидов PbX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), что также служит дополнительным подтверждением корректности полученных результатов по энталпиям смешения.

Суммируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что предложенный метод определения энталпий смешения расплавов позволяет получать достаточно надежные данные, будучи при этом методически простым и не требующим специфического некоммерческого оборудования или особых условий проведения эксперимента. Этим методом впервые определены энталпии смешения в расплавах $\text{CsBr}-\text{PbBr}_2$, показана их близость к таковым для расплавов $\text{CsCl}-\text{PbCl}_2$.

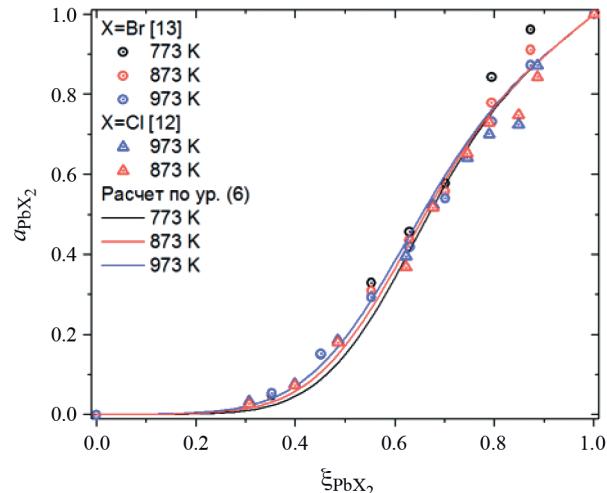


Рис. 3. Активность галогенидов свинца в расплавах $(1-\xi)\text{CsX} - \xi\text{PbX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Точки – экспериментальные данные [12, 13], линии – расчет по (6).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00492).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вагнер К. Термодинамика сплавов, Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1957.
2. Топор Н.Д., Супоницкий Ю.Л. // Успехи химии. 1984. Т. LIII. В. 9. С. 1425.
3. Komarek K.L. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 709.
4. Ipser H., Mikula A., Katayama I. // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2010. V. 34. P. 271.
5. Capelli E., Beneš O., Beilmann M., Konings R.J.M. // J. Chem. Thermodynamics. 2013. V. 58. P. 110.
6. Liang J., Jin Z. // Sol. RRL. 2017. V. 1. 1700086.
7. Ubbelohde A.R.J.P., Woodward I. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1951. V. 208. P. 158.
8. База данных “Термические Константы Веществ”, <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show>Welcome.html>
9. Janz G.J., Slowick J.J. // Z. anorg. allg. Chem. 1990. V. 586. P. 166.
10. Bale C.W. and Bélisie E. Fact-Web Suite of Interactive Programs. www.factsage.com
11. McCarty F.G., Kleppa O.J. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 3846.
12. Bloom H., White M.S. // Aust. J. Chem. 1968. V. 21. P. 2793.
13. Bloom H., White M.S. // Ibid. 1981. V. 34. P. 479.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31, 539.213.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА $(\text{CaO})_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{SiO}_2)_{0.4}$

© 2024 г. А. С. Архипин^{a, b, *}, А. Pisch^b, С. В. Кузовчиков^a, А. В. Хван^a, Н. Н. Смирнова^c, А. В. Маркин^c, И. А. Успенская^a

^aХимический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^bUniversity Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, Grenoble, France

^cНижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: Arkhipin@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 15.06.2024 г.

Термодинамические свойства стекла состава $(\text{CaO})_{0.501}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.098}(\text{SiO}_2)_{0.401}$ ($\text{Ca}40.10$) исследованы с помощью двух методов – низкотемпературной вакуумной адиабатической калориметрии и высокотемпературной калориметрии сброса и растворения. Впервые определена энталпия образования из оксидов (-17.6 ± 2.6 кДж/моль). Показано, что теплоемкость монотонно возрастает с ростом температуры в диапазоне от 8 до 357 К; фазовых переходов в данном интервале температур не обнаружено. Результаты измерений теплоемкости аппроксимированы полуэмпирической моделью Планка–Эйнштейна. Подтверждена возможность применения инкрементной схемы для оценки теплоемкости трехкомпонентных стекол, образованных оксидами кальция, алюминия и кремния.

Ключевые слова: стекло, алюмосиликат кальция, теплоемкость, энталпия образования

DOI: 10.31857/S0044453724120022, **EDN:** EOVMPK

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные оксидные стекла и расплавы представляют интерес для решения задач фундаментального характера в области наук о земле, при разработке новых конструкционных и функциональных материалов (в частности, строительных материалов с низким содержанием CO_2), при поиске новых технологических решений в металлургии. Надежные термодинамические данные позволяют оценить относительную стабильность стекол по отношению к их кристаллическим аналогам и дают возможность установить связь между структурными свойствами (расположением атомов / ближним порядком), термодинамическими свойствами (конфигурационной энтропией, стандартной энталпиией образования, теплоемкостью), а также связать их с динамическими свойствами (температурой стеклования, вязкостью). Для моделирования термодинамических и динамических свойств аморфных фаз, предсказания их стабильности в условиях практического применения необходимо обладать высокоточными термодинамическими данными [1, 2].

В литературе представлены результаты исследования низкотемпературной теплоемкости стекол в широком диапазоне концентраций как SiO_2 , так

и $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3–8]. Эти данные были использованы Рише и соавт. [8] при построении инкрементной схемы для оценки теплоемкости трехкомпонентных стекол, образованных оксидами кальция, алюминия и кремния. Как известно, корректность любой термодинамической модели или метода оценки термодинамических свойств проверяется по результатам независимых измерений, которые не были использованы при параметризации модели. С этой точки зрения, одной из задач настоящего исследования является валидация предложенной инкрементной схемы. Помимо данных о теплоемкости стекол в трехкомпонентной системе $\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2$ в литературе также представлены энталпии растворения и образования стекол для сечения $\text{SiO}_2–\text{CaAl}_2\text{O}_4$, полученные Навротски с соавт. [9, 10]. Получение аналогичных данных для стекол с другим соотношением компонентов позволит в перспективе предложить более надежное описание энергии Гиббса трехкомпонентного стекла в широком диапазоне температур и составов.

Основная цель настоящей работы – исследование термодинамических свойств (теплоемкости и энталпии образования) стекла состава $(\text{CaO})_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{SiO}_2)_{0.4}$ ($\text{Ca}40.10$). Полученные экспериментальные данные могут быть

Таблица 1. Производитель и чистота реагентов

Название	CAS	Производитель	Чистота
CaCO ₃ , карбонат кальция	471-34-1	Alfar Aesar	> 99.95%*
α-Al ₂ O ₃ , оксид алюминия	1344-28-1	Alfar Aesar	> 99.9%
SiO ₂ , диоксид кремния	7631-86-9	Alfar Aesar	> 99.9%

* Чистота по металлу.

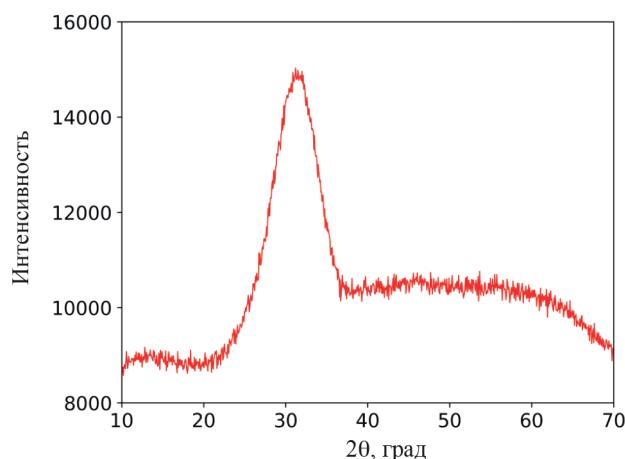


Рис. 1. РФА синтезированного образца стекла, образованного оксидами CaO, Al₂O₃ и SiO₂.

использованы при моделировании жидкой / аморфной фазы в подходе Calphad.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования было выбрано стекло в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS). В стекольном сообществе принята специальная классификация стекол [7, 8]; так, для трехкомпонентной системы Z–Al₂O₃–SiO₂ состав записывается в виде Zxx.yu, где Z – третий оксид, помимо Al₂O₃ и SiO₂, xx – мольная доля SiO₂, uu – мольная доля Al₂O₃. Таким образом, краткое название исследуемого образца стекла – Ca40.10, его брутто-формула – (CaO)_{0.501}(Al₂O₃)_{0.098}(SiO₂)_{0.401}, молярная масса – 62.160 г/моль.

Реактивы. При синтезе изучаемого стекла были использованы карбонат кальция, оксиды алюминия и кремния. Производитель, регистрационный

номер CAS и чистота используемых в работе реагентов представлены в табл. 1; дополнительная очистка веществ не проводилась.

Синтез стекла. Синтез стекла в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ проводили методом закалки. Сначала прекурсоры (CaCO₃, α-Al₂O₃ и SiO₂) высушивали от сорбционной воды в течение 12 ч в муфельной печи в атмосфере воздуха при 300°C, 1000°C и 500°C соответственно. Затем рассчитанные количества исходных порошков перемешивали в миксере (синтез проводился из расчета на 10 г продукта). Получившуюся смесь помещали в Pt/Au тигель и прокаливали в течение 1 часа в муфельной печи при 1000°C для удаления CO₂, после чего температуру повышали до 1600°C (выше температуры ликвидуса) для полного расплавления смеси и выдерживали образец в таких условиях в течение 2 ч. Тигель извлекали из печи щипцами с платиновым наконечником и быстро опускали дно тигля в холодную воду для закалки стекла, причем таким образом, чтобы внутрь тигля вода не попадала. Образец застеклевывался в течение ~10–20 с. Получившееся стекло доставали из тигля и перетирали в порошок в автоматической агатовой ступке. Затем снова помещали размолотое стекло в тигель и выдерживали в печи при 1600°C около 2 ч. Такую последовательность действий повторяли 3 раза для получения максимально гомогенизированного образца. Для подтверждения того, что синтезированный образец не содержит каких-либо кристаллических фаз, проводили порошковый рентгенофазовый анализ (РФА); результат показан на рис. 1. Как видно из представленных данных, на рентгенограмме отсутствуют узкие интенсивные пики, характерные для кристаллических фаз, что, в пределах чувствительности метода, подтверждает аморфность полученного образца.

Низкотемпературная адиабатическая вакуумная калориметрия. Для измерения низкотемпературной изобарной теплоемкости ($C_{p,m}$) образца стекла Ca40.10 использовался прецизионный автоматический адиабатический калориметр БКТ-3 (“Термис”, Москва). Эксперименты проводились в диапазоне температур 8–357 К. Конструкция установки и порядок ее работы подробно описаны ранее в работе [11]. Все измерения проводились с помощью измерительной системы с компьютерным управлением, состоящей из аналого-цифрового преобразователя, цифроаналогового преобразователя и переключателя.

Калориметрическая ячейка представляла собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см³. В нее загружали образец, а затем дегазировали в вакууме при остаточном давлении ≈ 5 Па. Для улучшения теплопередачи во время измерений в ячейку вводили сухой газообразный гелий ($x(H_2O) < 2 \times 10^{-4}\%$) при $p = 4$ кПа и комнатной температуре. Температуру измеряли

железо-родиевым термометром сопротивления. После сборки измерительную систему охлаждали в сосуде с жидким азотом. Если измерения проводили при температуре ниже 80 К, использовали сосуд с жидким гелием. Измерение теплоемкости выполняли автоматически в непрерывном режиме с помощью стандартного метода периодического нагрева образца и попеременного измерения температуры. Для контроля за ограничением обмена теплоты с окружающей средой (режима адиабатичности) использовали аналоговый регулятор температуры. Нагрев в опытах осуществляли в течение 2–5 мин с шагом по температуре 0.6–1.0 К в интервале температур от 8 до 50 К и с шагом 1.5–3.0 К при $T > 50$ К. Тепловое равновесие в опытах устанавливалось в течение 6–15 мин (температурный дрейф составлял менее 10^{-2} К/с). Отношение теплоемкости образца к общей теплоемкости образца с ячейкой составляло ~ 0.3 . Образец сначала измеряли в области жидкого азота, затем следовало измерение в жидком гелии с перекрывающимися температурными интервалами двух серий.

Калибровку калориметра осуществляли посредством измерения теплоемкости пустой калориметрической ампулы (C_k^0). Проверку надежности работы калориметра проводили в ходе измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов (бензойной кислоты, корунда, меди особой чистоты). Отклонения полученных значений $C_{p,m}$ от спортивных данных составили $\pm(1.5\text{--}2)\%$ в интервале 5–17 К, $\pm 0.5\%$ в области 17–40 К и $\pm(0.2\text{--}0.3)\%$ в области температур > 40 К.

Для независимой проверки корректности полученных значений изобарной теплоемкости стекла Ca40.10 были проведены выборочные измерения в области “азотных” температур с использованием адиабатического калориметра БКТ-23 с измерительной системой “Аксамит-1102”. При одинаковых температурах они совпали с приведенными в табл. 2 в пределах погрешности измерений.

Для расчета молярной теплоемкости изученного образца использовали уравнение:

$$C_p = \left[\left(\int_0^\tau U Idt \right) / (T_2 - T_1) - C_k^0 \right] M/m, \quad (1)$$

где C_k^0 – теплоемкость пустой калориметрической ампулы, $\int_0^\tau U Idt$ – количество введенной энергии, U – падение напряжения в нагревателе, I – сила тока, t – время пропускания тока через нагреватель, T_1 и T_2 – температуры калориметра до и после его нагрева, m и M – масса образца исследуемого вещества и его молярная масса, соответственно.

Первичные результаты измерений приведены в табл. 2.

Одним из возможных вариантов аппроксимации температурной зависимости теплоемкости является полуэмпирический подход с использованием комбинации функций Планка–Эйнштейна [12]. Данный метод позволяет описать экспериментальные данные о зависимости $C_p(T)$ и приращения энталпии единой моделью, физически корректно и в пределах погрешности измерений в широком диапазоне температур. При таком подходе теплоемкость задается уравнением:

$$C_p(T) = 3R \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2}, \quad (2)$$

где α_i , θ_i ($i = 1, 2, \dots$) – варьируемые параметры, которые подбираются так, чтобы, с одной стороны, наилучшим образом описать результаты адиабатических измерений, а с другой стороны, использовать разумное достаточное количество оптимизируемых параметров.

Из общих соотношений термодинамики, интегрируя температурные зависимости теплоемкости (2), могут быть получены другие термодинамические функции стекла ($H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$):

$$\begin{aligned} H^\circ(T) - H^\circ(0) &= \int_0^T C_p(T) dT = \\ &= 3R \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} S^\circ(T) - S^\circ(0) &= \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT = \\ &= 3R \sum_{i=1}^N \alpha_i \left(\frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} - \ln(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}) \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Все расчетные процедуры проводили в программе CpFit [13]. Параметры α_i и θ_i находили с помощью метода наименьших квадратов, используя следующую целевую функцию χ^2 (доп. ограничение: α_i и $\theta_i > 0$):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \omega_i \left[\frac{C_{p,i}^{\text{расч}}(T_i) - C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)}{C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)} \right]^2, \quad (5)$$

где $C_{p,i}^{\text{расч}}(T_i)$ – рассчитанная теплоемкость из уравнения (2) при T_i ; $C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)$ – экспериментальная теплоемкость при T_i ; ω_i – статистический вес (в настоящей работе все $\omega_i = 1$). Параметры модели приведены далее в табл. 3.

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости образца Ca40.10 на 1 моль формульной единицы стекла ($M = 62.16$ г/моль), $p^\circ = 0.1$ МПа

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$
Серия 1		69.61	11.04	185.13	33.75
8.30	0.0417	71.71	11.54	187.75	34.14
8.59	0.0418	74.23	12.16	190.36	34.49
8.89	0.0429	76.76	12.75	192.98	34.85
9.18	0.0435	79.29	13.38	195.60	35.24
9.48	0.0454	81.82	13.97	198.24	35.63
9.79	0.0473	84.36	14.57	200.87	35.93
10.12	0.0507	86.91	15.16	203.48	36.29
10.52	0.0566	89.46	15.72	206.10	36.65
10.97	0.0727	92.01	16.31	208.72	36.94
11.45	0.0939	94.57	16.89	211.35	37.26
11.92	0.1212	97.14	17.46	213.98	37.61
12.40	0.1494	Серия 2		216.62	37.96
12.89	0.1790	83.79	14.46	219.26	38.32
13.38	0.2062	86.79	15.10	221.90	38.63
13.82	0.2338	89.31	15.74	224.55	38.98
14.38	0.2661	Серия 3		227.21	39.37
14.89	0.2993	83.04	14.25	229.86	39.62
15.40	0.3319	85.03	14.72	232.52	39.79
15.91	0.3689	86.70	15.08	235.21	40.22
16.43	0.4070	88.38	15.52	238.81	40.61
16.96	0.4439	90.07	15.86	240.66	40.82
17.49	0.4894	93.43	16.65	243.34	41.06
18.03	0.5387	95.12	17.07	246.04	41.46
18.57	0.5833	96.81	17.44	248.76	41.74
19.11	0.6353	98.49	17.80	251.47	42.06
19.66	0.6955	100.19	18.21	254.18	42.32
20.21	0.7555	102.31	18.70	256.91	42.61
21.17	0.8661	104.86	19.25	259.64	42.86
22.50	1.021	107.41	19.80	262.37	43.17
23.85	1.196	109.97	20.35	265.12	43.49
25.23	1.370	112.53	20.87	267.87	43.71
26.64	1.568	115.10	21.43	270.62	44.04
28.06	1.793	117.67	21.94	273.39	44.29
29.51	2.032	120.24	22.50	276.16	44.52
30.99	2.280	122.81	22.99	278.93	44.84
32.48	2.541	125.39	23.51	281.72	45.13
33.98	2.828	127.96	24.03	284.62	45.49
35.50	3.119	130.54	24.53	287.42	45.59
37.04	3.416	133.13	25.03	290.22	45.94
38.59	3.710	135.71	25.50	293.02	46.20
40.15	4.034	138.29	25.99	295.83	46.42
41.72	4.383	140.87	26.47	298.64	46.70
43.30	4.719	143.46	26.98	302.00	46.99

Таблица 2. Окончание

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль К})$	$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль К})$	$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль К})$
44.90	5.075	146.05	27.44	305.65	47.22
46.50	5.439	148.64	27.88	309.30	47.52
48.11	5.847	151.24	28.36	312.95	47.83
49.73	6.261	153.83	28.84	316.60	48.10
51.35	6.669	156.44	29.26	320.25	48.38
52.99	7.097	159.05	29.70	323.90	48.65
54.63	7.537	161.65	30.14	327.57	48.94
56.28	7.895	164.25	30.56	331.23	49.22
57.93	8.325	166.86	30.96	334.91	49.47
59.59	8.685	169.46	31.40	338.59	49.72
61.25	9.068	172.07	31.83	342.27	50.07
62.92	9.454	174.68	32.25	345.97	50.33
64.59	9.828	177.29	32.62	349.67	50.60
66.26	10.21	179.90	33.03	353.39	50.81
67.94	10.63	182.52	33.41	357.11	51.00

Высокотемпературная калориметрия сброса и растворения. Для определения энталпии образования из оксидов образца стекла Ca40.10 была использована высокотемпературная калориметрия сброса и растворения. В качестве измерительной установки использовали коммерческий изопереболический типа Tian-Calvet калориметр сброса и растворения “Alexsys” фирмы SETARAM (Франция). Конструкция установки и порядок ее работы подробно описаны ранее в работе [14]. Данный прибор оснащен 3D-датчиком Calvet, который обеспечивает высокую чувствительность и исключительную точность измерений. В ходе экспериментов были использованы обе части калориметра (оба сетапа).

Калибровку калориметра осуществляли посредством сбросов перед каждой серией экспериментов оксида алюминия высокой чистоты (99.95%, NIST) в пустые платиновые тигли, которые находились в калориметре. Было проведено 8–10 сбросов оксида алюминия массой 4–13 мг. Приращения энталпии между комнатной температурой и температурой внутри калориметра (800°C / 1073.15 K) рассчитаны по стандартному уравнению для эталонного материала [15]. Погрешность определения калибровочных коэффициентов составила менее 1%.

Для экспериментов готовили спрессованные таблетки исследуемого образца стекла Ca40.10 диаметром 1–2 мм и массой 1.7–9.7 мг. Взвешивания проводили на аналитических весах с точностью 0.00001 г. В качестве растворителя использовали свинцово-боратный расплав ($n(\text{PbO})/n(\text{B}_2\text{O}_3) = 2.01; 30.00 \pm 0.05$ г), который был приготовлен из оксида свинца (II) (99.5%) и борной кислоты

Таблица 3. Параметры α_i и θ_i уравнения (2) для стекла Ca40.10

Параметр	Значение	Параметр	Значение
α_1	0.128125 ± 0.012	α_3	1.07782 ± 0.016
θ_1	90.003 ± 3.3	θ_3	527.483 ± 12
α_2	0.683633 ± 0.020	α_4	0.867402 ± 0.019
θ_2	227.603 ± 6.0	θ_4	1215.92 ± 29

(99.9%), далее помещенный в платиновые тигли. Этот растворитель был выбран из-за быстрого растворения в нем компонентов стекла Ca40.10. В ходе опытов было проведено 15 сбросов исследуемого образца в свинцово-боратный расплав при температуре 800°C / 1073.15 K. Эксперименты проводили в атмосфере сухого воздуха (поток 10 мл/мин). Дополнительно через расплав продували пузырьки воздуха со скоростью 5 мл/мин для ускорения растворения за счет постоянного перемешивания. Растворение каждого образца в растворителе занимало примерно 1.5 ч. Концентрация стекла в расплаве не превышала 0.01 ат. %. При ее достижении (или раньше) свинцово-боратный расплав обновлялся. Для обработки полученных данных использовалось программное обеспечение Calisto фирмы Setaram.

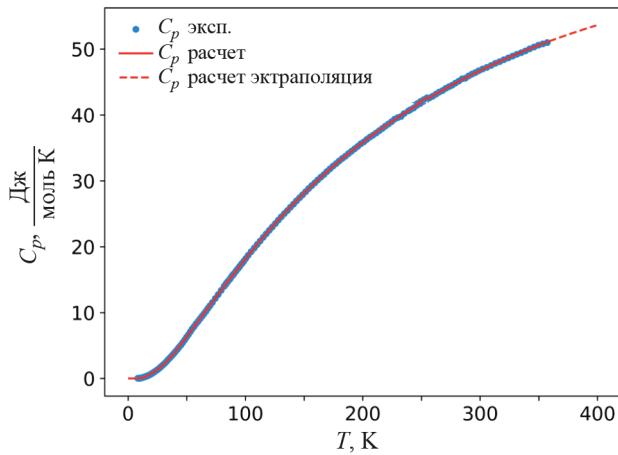


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образца стекла Ca40.10: синие точки – экспериментальные данные (табл. 2), красная линия – расчет с использованием суммы функций Планка–Эйнштейна, красная пунктирная линия – экстраполяция с использованием суммы функций Планка–Эйнштейна к 0 К и выше 350 К.

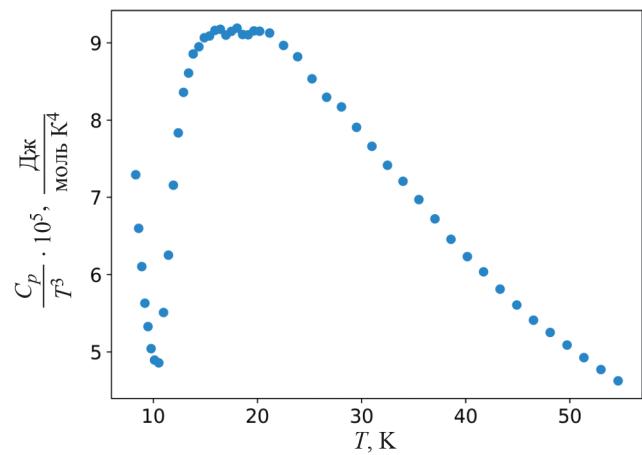


Рис. 4. Отклонение теплоемкости стекла Ca40.10 от закона кубов Дебая ($C_p \sim T^3$ при $T \rightarrow 0$ К). Данные нормированы к 1 молю формульной единицы стекла.

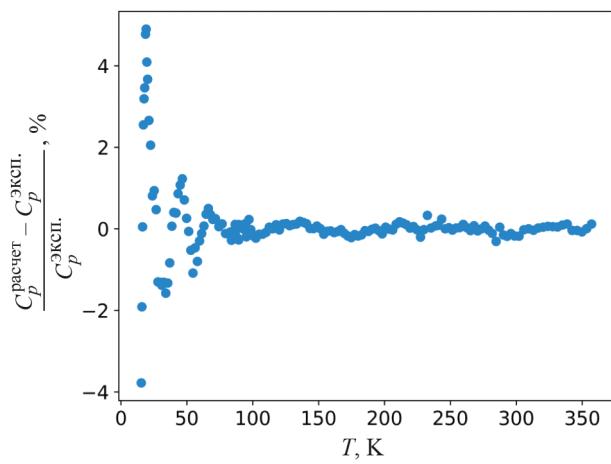


Рис. 3. Разница между измеренной теплоемкостью стекла Ca40.10 (табл. 2) и рассчитанной по уравнению (2) с использованием параметров из табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адиабатическая калориметрия. Экспериментально измеренные значения температурной зависимости мольной теплоемкости стекла Ca40.10 приведены в табл. 2 и на рис. 2. В процессе нагревания от 8 до 357 К температурная зависимость теплоемкости монотонно возрастает с ростом температуры; никаких аномалий в данном интервале температур не обнаружено.

Параметры α_i и θ_i , модели Планка–Эйнштейна [12], полученные минимизацией целевой функции

χ^2 (см. уравнение (5)), представлены в табл. 3. Значения даны с избыточным количеством значащих цифр во избежание потери точности при дальнейших расчетах и возможности корректного воспроизведения результатов эксперимента. На рис. 2 расчетная кривая изображена линией красного цвета, пунктирной линией показана экстраполяция теплоемкости с использованием суммы функций Планка–Эйнштейна к 0 К и выше 350 К.

На рис. 3 представлены относительные отклонения между измеренными и рассчитанными теплоемкостями стекла Ca40.10. Анализируя полученные результаты, можно заметить, что практически для всех точек при $T > 50$ К наблюдаются отклонения меньше, чем 0.4%, в то время как в интервале от 10 до 50 К они составляют около 2%. Данные для температур ниже 15 К на рис. 3 не приведены, поскольку абсолютное значение теплоемкости очень мало, а относительная ошибка существенно выше. Она может быть уменьшена за счет увеличения веса данных в этом интервале температур, но, как показали расчеты, этот искусственный прием практически не сказывается на значениях стандартных термодинамических функций при температурах выше 50 К. Принимая во внимание, что отклонение 0.2% для теплоемкости выше 50 К оценено только на основании измерений стандартных (реперных) веществ без учета возможного разброса измерений реальных выборок, мы считаем, что приведенные в табл. 3 параметры адекватно описывают полученные экспериментальные данные с помощью комбинации функций Планка–Эйнштейна.

Анализ результатов измерений в области очень низких температур (рис. 4) свидетельствует о том, что для стекла Ca40.10 не выполняется закон кубов Дебая ($C_p \sim T^3$ при $T \rightarrow 0$ К). На зависимости C_p/T^3

(T) появляется пик с широким максимумом в районе 17 К. Аналогичные зависимости были обнаружены на других составах стекол в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [6, 8], а также у стекол другой трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [16]. Возможное объяснение появления данного бозонного пика – влияние термической истории образца на теплоемкость при очень низких температурах [17].

Программа Cpfit, использованная в настоящей работе для сглаживания первичных результатов измерений $C_p(T)$, позволяет оценить неопределенность, вносимую в значения стандартных термодинамических функций при использовании модели Дебая и комбинации функций Планка–Эйнштейна. Для изученного стекла разница в значениях $S^\circ(298.15 \text{ K})$ составляет 0.001 Дж/(моль К) при погрешности определения энтропии 0.023 Дж/(моль К).

Стандартные термодинамические функции ($C_p, S^\circ(T)-S^\circ(0), H^\circ(T)-H^\circ(0)$), рассчитанные с использованием уравнений (2)–(4) и параметров из табл. 3, представлены в табл. 4.

Полученные данные $C_p(T)$ были использованы для валидации инкрементной схемы, предложеной в работе [8]. Эта схема основана на учете вкладов парциальных мольных теплоемкостей чистых аморфных оксидов. Как видно из табл. 5, наблюдается очень хорошее согласие между сглаженными значениями теплоемкости, полученными с помощью функций Планка–Эйнштейна, и оцененными суммированием инкрементов $\langle \text{CaO} \rangle, \langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ и $\langle \text{SiO}_2 \rangle$. Наблюдаемые отклонения являются случайными, и практически для всех температур их значение не превышает ошибку эксперимента.

Калориметрия сброса и растворения. Для определения энталпии образования стекла Ca40.10 из составляющих оксидов была использована калориметрия сброса и растворения. Все “протокольные” сведения (масса каждой таблетки m , масса свинцово-боратного расплава $m_{\text{расплава}}$, комнатная температура T_k , температура калориметра T_c , номер свинцово-боратного расплава, тепловой эффект растворения образца при каждом сбросе (Q)) представлены в табл. 6.

Для того, чтобы убедиться, что все эксперименты проводились в приближении бесконечно разбавленного раствора, нами была построена зависимость энталпии растворения стекла Ca40.10 от мольной доли растворенного вещества в свинцово-боратном расплаве (см. рис. 5). Видно, что какая-либо систематическая зависимость теплового эффекта от общего количества исследуемого образца в свинцово-боратном растворителе отсутствует, поэтому все значения были усреднены. Таким образом, энталпия растворения стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 800°C/1073.15 K составила $45.0 \pm 2.3 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции стекла $(\text{CaO})_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{SiO}_2)_{0.4}$

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{К моль})$	$S^\circ - S^\circ(0), \text{ Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ - H^\circ(0), \text{ кДж}/\text{моль}$
0	0	0	0
10	0.032	0.0040	$3.55 \cdot 10^{-5}$
20	0.760	0.200	$3.28 \cdot 10^{-3}$
30	2.084	0.740	$1.70 \cdot 10^{-2}$
40	4.018	1.591	$4.71 \cdot 10^{-2}$
50	6.341	2.733	$9.87 \cdot 10^{-2}$
60	8.758	4.102	0.1742
70	11.16	5.633	0.2738
80	13.53	7.278	0.3973
90	15.86	9.007	0.5443
100	18.14	10.80	0.7143
150	28.14	20.13	1.882
200	35.83	29.32	3.489
250	41.89	38.00	5.438
298.15	46.57 ± 0.013	45.79 ± 0.023	7.572 ± 0.002
300	46.73	46.08	7.658
350	50.59	53.58	10.09
400*	53.64	60.54	12.70
450*	56.06	67.01	15.45
500*	57.99	73.02	18.30

* Экстраполированные данные.

С помощью экспериментально найденного значения энталпии растворения стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 800°C / 1073.15 K, а также литературных данных [18] для тепловых эффектов растворения кристаллических модификаций индивидуальных оксидов ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$), был составлен термохимический цикл и рассчитана энталпия образования из оксидов для исследуемого стекла Ca40.10 при 298.15 K (табл. 7). Эта величина оказалась отрицательной ($-17.6 \pm 2.6 \text{ кДж/моль}$), что косвенно объясняет, почему так легко получаются стекла на основе диоксида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований синтезировано стекло состава $\text{Ca40.10} ((\text{CaO})_{0.501}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.098}(\text{SiO}_2)_{0.401})$, проведена его паспортизация и экспериментальное определение термодинамических свойств с помощью двух калориметрических методов – низкотемпературной

Таблица 5. Сравнение значений теплоемкости стекла Ca40.10, оцененных с помощью инкрементной схемы [8] и аппроксимацией результатов измерений $C_p(T)$ комбинацией функций Планка–Эйнштейна (наст. раб.)

T , К	C_p (аппрокс)	C_p (оцен)	ε , %	T , К	C_p (аппрокс)	C_p (оцен)	ε , %
		Дж/(моль К)			Дж/(моль К)		
50	6.341	6.31	-0.4	200	35.83	35.84	0.0
100	18.14	18.07	-0.4	250	41.89	41.59	-0.7
150	28.14	28.19	0.2	300	46.73	46.69	-0.1

Таблица 6. Тепловой эффект растворения (Q) исследуемого образца стекла Ca40.10 массой m в свинцово-боратном ($2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) расплаве массой $m_{\text{расплава}}$ от комнатной температуры T_{k} до температуры калориметра $T_{\text{c}} = 800^{\circ}\text{C} / 1073.15 \text{ K}$ в атмосфере воздуха при $p^{\circ} = 0.1 \text{ МПа}^*$

Номер расплава	m , мг	$m_{\text{расплава}}$, г	$T_{\text{k}}, ^{\circ}\text{C} / \text{K}$	Q , кДж/моль**
1	6.97	30.00	36.1 / 309.25	49.88
1	4.92	30.00	36.1 / 309.25	47.09
1	5.87	30.00	36.1 / 309.25	51.01***
1	8.67	30.00	36.1 / 309.25	49.44
2	9.66	30.00	32.6 / 305.75	42.56
2	7.51	30.00	32.9 / 306.05	38.52
2	8.69	30.00	32.9 / 306.05	42.79
3	5.75	30.00	32.8 / 305.95	41.88
3	3.81	30.00	32.9 / 306.05	36.18
4	1.73	30.00	32.5 / 305.65	44.93
4	3.22	30.00	32.6 / 305.75	46.43
5	5.62	30.00	32.8 / 305.95	46.07
5	2.77	30.00	32.9 / 306.05	46.06
6	2.20	30.00	30.7 / 303.85	41.45
6	2.51	30.00	30.7 / 303.85	51.42
				$45.0 \pm 2.3 \text{ (5.1\%)}$

* Стандартная неопределенность величин u : $u(p) = 1350 \text{ Па}$, $u(m) = 0.01 \text{ мг}$, $u(m_{\text{расплава}}) = 0.05 \text{ мг}$, $u(T_{\text{k}}) = 0.05 \text{ K}$, $u(T_{\text{c}}) = 0.05 \text{ K}$.

** Тепловой эффект растворения, который включает в себя растворения образца в свинцово-боратном расплаве, а также нагрев образца от комнатной температуры T_{k} до температуры калориметра T_{c} .

*** После сброса данного образца был проведен еще один сброс массой 5.66 мг, который не представлен в табл. 6 и не был учтен в дальнейших расчетах (сбой при эксперименте).

Таблица 7. Термохимический цикл для расчета энталпии образования стекла Ca40.10 из составляющих оксидов

$\text{CaO}_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_1 = -7.08 \pm 2.31 \text{ кДж/моль}$ [18]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_2 = 120.12 \pm 0.17 \text{ кДж/моль}$ [18]
$\text{SiO}_2_{(\text{кварц})}_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{SiO}_2_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_3 = 47.79 \pm 0.32 \text{ кДж/моль}$ [18]
$\text{Ca40.10}_{(\text{ст}, 298.15)} \rightarrow \text{Ca40.10}_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_4 = 45.0 \pm 2.3 \text{ кДж/моль}$ [наст. работа]
$0.501\text{CaO}_{(\text{кр}, 298.15)} + 0.098\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{кр}, 298.15)} + 0.401\text{SiO}_2_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{Ca40.10}_{(\text{ст}, 298.15)}$	$\Delta_fH_{\text{ox}, 298.15} (\text{Ca40.10})$
$\Delta_fH_{\text{ox}, 298.15} (\text{Ca40.10}) = 0.501\Delta H_1 + 0.098\Delta H_2 + 0.401\Delta H_3 - \Delta H_4 = -17.6 \pm 2.6 \text{ кДж/моль}$	

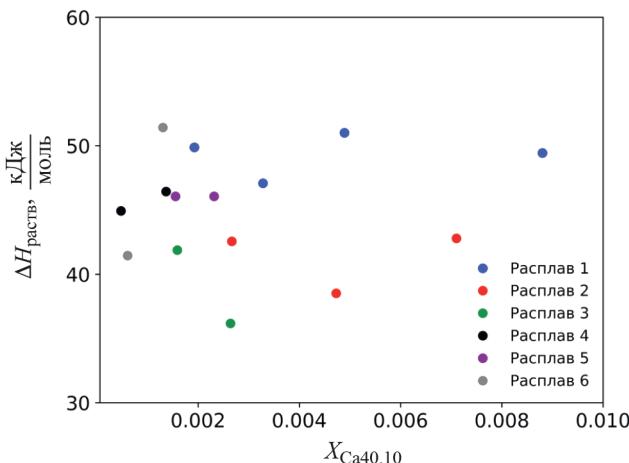


Рис. 5. Энталпия растворения в зависимости от мольной доли растворенного стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 1073.15 K ($m_{\text{раств}} = 30.00 \pm 0.05$ г).

вакуумной адиабатической калориметрии и высокотемпературной калориметрии сброса и растворения.

Показано, что теплоемкость стекла монотонно возрастает с ростом температуры в диапазоне от 8 до 357 K; фазовые переходы в этом интервале температур не обнаружены. Результаты измерений теплоемкости аппроксимированы полуэмпирической моделью Планка–Эйнштейна, которая адекватно описывает экспериментальные данные, полученные методом адиабатической калориметрии. С помощью калориметрии сброса и растворения в свинцово-боратном растворителе определена энталпия образования из оксидов образца стекла Ca40.10, которая составляет -17.6 ± 2.6 кДж/моль при 298.15 K.

В области низких температур у исследованного стекла на кривой $C_p(T)$ обнаружен бозонный пик с широким максимумом около 17 K, что согласуется с литературными данными для аналогичных образцов.

Подтверждена возможность применения инкрементной схемы для оценки теплоемкости трехкомпонентных стекол, образованных оксидами кальция, алюминия и кремния.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353. Работа частично выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета

(адиабатический калориметр БКТ-23 с измерительной системой “Аксамит-1102”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zajac M., Skocek J., Lothenbach B. et al. // Cem. Concr. Res. 2020. V. 129. P. 105975. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105975>
2. Kucharczyk S., Zajac M., Stabler C. et al. // Cem. Concr. Res. 2019. V. 120. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.004>
3. Westrum Jr E. // Trav. IVe Congr. Int. Verre. 1956. P. 396.
4. Robie R.A., Hemingway B.S., H. Wilson. W. // Am. Mineral. 1978. V. 63. № 1–2. P. 109.
5. Richet P., Robie R.A., Hemingway B.S. // Eur. J. Mineral. 1991. V. 3. № 3. P. 475.
6. Richet P., Robie R.A., Hemingway B.S. // Geochim. Cosmochim. Acta 1993. V. 57. № 12. P. 2751. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90388-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90388-D)
7. de Ligny D., Westrum E.F. // Chem. Geol. 1996. V. 128. № 1–4. P. 113. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00167-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00167-0)
8. Richet P., Nidaira A., Neuville D.R. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. № 13. P. 3894. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.03.041>
9. Navrotsky A., Hon R., Weill D. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. № 10. P. 1409.
10. Navrotsky A., Peraudeau G., McMillan P. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. № 11. P. 2039. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90183-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90183-1)
11. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
12. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data 2013. V. 58. № 7. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
13. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
14. Kozin N.Yu., Voskov A.L., Khvan A.V. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 688. P. 178600. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178600>
15. Standard Material 720, Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃), National Bureau of Standards, 1982.
16. Arkhipin A.S., Pisch A., Zhomin G.M. et al. // J. Non Cryst. Solids 2023. V. 603. P. 122098. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122098>
17. Richet P., Robie R.A., Hemingway B.S. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. № 7. P. 1521. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90326-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90326-1)
18. Navrotsky A. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 11. P. 3349. <https://doi.org/10.1111/jace.13278>

ЭНЕРГИЯ ГИББСА ПЕРЕНОСА КРИПТАНДА[2.2.2] ИЗ ВОДЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2024 г. В.А. Исаева^a, *, Е.И. Погодина^a, А.С. Католикова^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 29.03.2024 г.

Методом межфазного распределения вещества между несмешивающимися фазами при температуре 298 К определены значения энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в смешанный растворитель вода–этанол переменного состава. Установлено, что с ростом концентрации спирта в растворе происходит ослабление сольватации криптанда[2.2.2]. С использованием литературных данных рассчитаны значения энергии Гиббса переноса протонированного криптанда[2.2.2] и его комплексов с ионами никеля(II) и меди(II) из воды в водно-этанольные смеси.

Ключевые слова: криптанд, сольватация, энергия Гиббса, водно-этанольный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453724120034, **EDN:** EOUNSC

Неводные и водно-органические растворители как среда для проведения процессов находят широкое применение в различных областях химии и технологии [1–6]. Использование бинарных растворителей за счет варьирования их состава дает возможность подбора оптимальных условий протекания процессов [2–4, 7, 8]. Большое количество реакций, осуществляемых в растворах, относится к процессам комплексообразования [3, 9–11]. Определение индивидуальных термодинамических характеристик пересольватации участников жидкофазных реакций дает возможность установления взаимосвязи параметров сольватации и комплексообразования, выявления закономерностей, позволяющих прогнозировать изменение устойчивости комплексных соединений при замене растворителя [11–13].

Целью настоящей работы является определение значений энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольные смеси переменного состава. Криптанды используются для селективного связывания ионов металлов в водных и неводных растворителях (в качестве экстрагентов для металлов, высокоселективных сорбентов, ионофоров, в электрохимии, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах [14–17]).

Криптанд[2.2.2] представляет собой трехмерный макроцикл, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных ато-

ма кислорода: $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$. В литературе имеется набор данных об изменении энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в индивидуальные органические растворители [18–20], процесс пересольватации криптанда[2.2.2] в водно-органических растворителях охарактеризован данными об изменении энергии Гиббса переноса этого макроцикла из воды в смеси вода–акетонитрил [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель использовали метод распределения частиц между двумя несмешивающимися фазами. В качестве неполярной фазы в настоящей работе был выбран гексан. При выборе неполярного растворителя, который не смешивался бы с водными растворами этанола, опирались на миксотропный ряд растворителей [22], а также данные работы [23], в которой проведен инструментальный контроль смешиваемости системы вода–этанол–гексан рефрактометрическим методом, на основании чего установлено, что гексан не смешивается с водно-этанольным растворителем в области концентраций этанола 0.0–0.5 мол. доли.

Определение энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель выполнено при температуре 298 К. Исходный водный (или водно-этанольный) раствор криптан-

да[2.2.2] готовили с концентрацией 8×10^{-3} моль/л ($[\text{Cryp}]^{\text{исх}}$). Для проведения эксперимента в герметичную термостатируемую ячейку помещали равные аликвоты (по 10 мл) водного (или водно-этанольного) раствора криптанда[2.2.2] и гексана. В течение 8 ч проводили перемешивание с помощью магнитной мешалки. После отстаивания гетерогенной системы в течение 15 ч отбирали пробы (по 5 мл) верхнего (гексанового) и нижнего (водного) (или водно-этанольного) слоев.

Для расчета равновесной концентрации криптанда[2.2.2] в водной ($[\text{Cryp}]^w$), водно-этанольных ($[\text{Cryp}]^{\text{mix}}$) и гексановых ($[\text{Cryp}]^{\text{hex}}$) пробах определяли его содержание гравиметрическим методом после выпаривания растворителя и высушивания сухого остатка до постоянной массы при температуре 338К (так как температура плавления криптанда[2.2.2] составляет 341–345 К).

В связи с высокой летучестью гексана контролировали правильность экспериментального определения $[\text{Cryp}]^{\text{hex}}$ расчетом этой величины по разности исходной концентрации криптанда[2.2.2] ($[\text{Cryp}]^{\text{исх}}$) и равновесной в водном (или водно-этанольном) слое:

$$[\text{Cryp}]^{\text{hex}} = [\text{Cryp}]^{\text{исх}} - [\text{Cryp}]^{w(\text{mix})}. \quad (1)$$

Единичный опыт считали успешным, если разница между значениями равновесной концентрации криптанда[2.2.2] в гексановом слое, определенной экспериментально по сухому остатку и рассчитанной по уравнению (1), не превышала 2×10^{-4} моль/л. Для расчета коэффициента распределения в данном опыте брали усредненное значение $[\text{Cryp}]^{\text{hex}}$.

Холостые опыты по выпариванию (по 5 мл) воды, водно-этанольных смесей и гексана показали отсутствие сухого остатка в растворителях. В каждой точке составов растворителя проводили не менее двух параллельных опытов.

В работе использовали криптанд[2.2.2] (Merck KGaA, Германия, содержание основного компонента $\geq 99\%$), воду (бидистиллят), гексан (“х.ч.”), этанол (“ректификат”). Остаточное содержание воды в этаноле контролировали денсиметрически и учитывали при приготовлении растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы распределения криптанда[2.2.2] между несмешивающимися фазами вода–гексан (k_1) и водно-этанольный растворитель – гексан (k_2) рассчитывали следующим образом:

$$k_1 = [\text{Cryp}]^{\text{hex}} / [\text{Cryp}]^w, \quad (2)$$

$$k_2 = [\text{Cryp}]^{\text{hex}} / [\text{Cryp}]^{\text{mix}}, \quad (3)$$

где $[\text{Cryp}]^i$ – равновесная концентрация криптанда[2.2.2] в воде (w), водно-этанольном растворителе (mix) или гексане (hex).

Экспериментальную погрешность определения k_1 и k_2 оценивали, как частное отклонение отдельных измерений от среднего значения измеряемой величины, исходя из обработки результатов параллельных опытов.

Расчет энергий Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель проводили по уравнению:

$$\Delta_{tr}G^\circ = RT \ln([\text{Cryp}]^w / [\text{Cryp}]^{\text{mix}}) = RT \ln(k_2/k_1). \quad (4)$$

Полученные значения энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в смеси вода–этанол принимали за стандартные значения, что связано с использованием низких концентраций криптанда[2.2.2] в растворах.

Погрешность величины ΔG° переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель рассчитали по формулам для нахождения погрешности косвенно определяемых величин [24].

Значения констант распределения криптанда[2.2.2] между водой (водно-этанольным растворителем) и гексаном, рассчитанные по (2) и (3), приведены в табл. 1. Повышение численных значений констант распределения показывает, что с ростом содержания этанола в исходном растворе происходит увеличение концентрации криптанда[2.2.2] в слое гексана. Однако в целом величина k_2 не превышает 0.232, т.е. в исследуемом концентрационном интервале EtOH большая часть криптанда[2.2.2] остается в водно-этанольном слое, что свидетельствует о термодинамической невыгодности переноса криптанда[2.2.2] из смешанного в безводный органический неполярный растворитель.

Величины энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольные смеси, рассчитанные по константам распределения (уравнение 3), представлены в табл. 1. Собственные значения $\Delta_{tr}G^\circ$ получены в интервале составов смешанного растворителя 0.0–0.5 мол. доли этанола. В табл. 1 также приведено значение энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в этанол, полученное в работе [20], исходя из растворимости соли криптата натрия в воде и спирте с привлечением для расчета величины $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Cryp})$ значений $\Delta_{tr}G^\circ$ катиона натрия и $\Delta_{tr}G^\circ$ реакции комплексообразования.

Сольватирующую способность растворителя определяют его физико-химические свойства, такие как диэлектрическая проницаемость, склонность к автопротолизу, полярность, донорно-акцепторные числа и др. [11, 25–29]. Энергия Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды

Таблица 1. Константы распределения криптанда[2.2.2] между несмешивающимися фазами (вода–гексан (k_1), водно-этанольный растворитель – гексан (k_2)) и энергия Гиббса переноса криптанда[2.2.2] ($\Delta_{\text{tr}}G^\circ$, кДж/моль) из воды в водно-этанольный растворитель, $T = 298$ К

X_{EtOH} , мол. доли						
0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0
$k_1 \pm 0.029$	$k_2 \pm 0.042$					
0.069	0.077	0.148	0.170	0.175	0.232	
$\Delta_{\text{tr}}G^\circ \pm 1.2$						
0.0	0.3	1.9	2.2	2.3	3.0	4.35 [20]

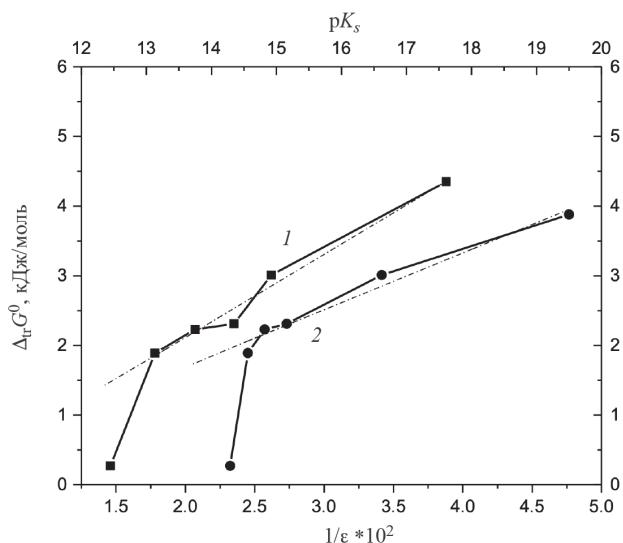


Рис. 1. Корреляционные функции переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель: 1 – $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ступ}) = f(1/\epsilon)$, 2 – $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ступ}) = f(pK_s)$.

в водно-этанольные смеси, в частности, хорошо коррелирует с изменением константы автопротолиза (pK_s) [30] и диэлектрической проницаемостью (ϵ) [30] водно-этанольного растворителя (рис. 1). Отклонение от корреляционных зависимостей (линеаризованные зависимости $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ступ}) = f(1/\epsilon)$ и $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ступ}) = f(pK_s)$ показаны штрихпунктирной линией) наблюдается только для величины энергии Гиббса переноса криптанда из воды в водно-этанольную смесь состава 0.1 мол. доли EtOH, но это отклонение не превышает заявленную погрешность определения $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ступ})$.

Сравнение энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель с энергией Гиббса переноса прочих гетерофункциональных соединений показывает, что увеличение концентрации этанола в растворе может приводить как к росту, так и уменьшению величины $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ в зависимости от типа соединения. Известно, что термодинамические параметры сольватации определяются вкладом функциональных групп растворенной молекулы [31–34]. Рассмотрение результатов ряда исследований показывает, что при переходе от воды к водно-этанольным смесям наблюдается усиление сольватации соединений, которые содержат ароматические фрагменты, нитрогруппы, амидные группы (нитроанилина [35], никотинамида [36], 2-амино-4,5-диметилтиофен-3-карбоксамида [37], ацетаминофена [38], ванилина [39], бензойной кислоты [40], салициловой кислоты [41]) (рис. 2). Приведенные в работах [42–45] данные о растворимости аминокислот и пептидов в воде и водно-спиртовых смесях позволяют рассчитать энергию Гиббса переноса этих соединений из воды в водно-этанольный растворитель. Расчеты показывают, что перенос из воды в водно-этанольный растворитель алифатических соединений, содержащих карбоксильные и аминогруппы, характеризуется достаточно большим положительным значением $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ (ациклических аминокислот (по данным [42–45]), линейных олигопептидов (по данным [44–46])) (рис. 2). Ароматические аминокислоты (фенилаланин (по данным [43, 44]), триптофан (по данным [43, 44])) демонстрируют существенно меньшее значение величины энергии Гиббса переноса их из воды в водно-этанольные смеси. Можно полагать, что основной вклад в упрочнение сольватного состояния алифатических аминокислот в водно-этанольных растворах вносит усиление сольватации по карбоксильной группе, поскольку величины $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ этих аминокислот сопоставимы с величиной $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ уксусной кислоты [47] и значительно превышают величину $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ амиака [48] (рис. 2). При рассмотрении энергии Гиббса переноса криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольный растворитель не наблюдается определяющего вклада в изменение сольватного состояния макроцикла процессов пересольватации определенных функциональных фрагментов (третичного азота, либо оксиэтиленовых цепочек). Об этом косвенно можно судить по соизмеримым значениям $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ амиака [48] и $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ 18-краун-6-эфира [49] (рис. 2), при этом данные величины не превышают величину $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ криптанда[2.2.2].

При рассмотрении процессов сольватации трехмерных макроциклов и их соединений с катионами металлов зачастую используют “криптатное допущение”, основанное на предположении о равенстве термодинамических характеристик

пересольватации криптанда и его комплекса в нейтральных и смешанных растворителях [19, 50–52]. Предположение находит подтверждение для процессов формирования комплексов криптандов с большинством одновалентных ионов [50–52]. Образование протонированного криптанда[2.2.2] также связано с включением катиона внутрь макроциклической полости [53]. Имеющиеся данные о константах протонирования криптанда[2.2.2] в водно-этанольных средах [54] и значения $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ переноса протона в растворитель вода–этанол [55] позволяют рассчитать энергию Гиббса переноса монопротонированного криптанда[2.2.2]:

$$\Delta_{\text{tr}}G_r^\circ = -2.303RT(\lg K^{\text{mix}} - \lg K^W), \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_r^\circ = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{HCryp}]^+) - \\ - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cryp}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(H^+), \quad (6)$$

где $\lg K^{\text{mix}}$ и $\lg K^W$ – константы протонирования криптанда[2.2.2] в водно-этанольном и водном растворах соответственно.

Результаты расчетов показывают, что экранирование протона полостью макроцикла от растворителя определяет близкое значение величин ΔG° переноса свободного и протонированного криптанда[2.2.2] из воды в водно-этанольные смеси (рис. 3).

Включение внутрь макроциклической полости двухвалентных катионов требует больших структурных изменений макроцикла [50, 56], что в некоторых случаях приводит к значительным отклонениям от “криптанного допущения” [50]. К тому же, несмотря на локализацию катиона металла в макроциклической полости при комплексообразовании, сохраняется его частичная доступность для сольватации [50, 51, 56]. Расчет энергии Гиббса переноса моноядерных комплексов криптанда[2.2.2] с катионами меди(II) и никеля(II) из воды в растворитель вода–этанол можно провести по уравнениям, аналогичным (5) и (6), с использованием известных значений $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cu}^{2+})$ [55], $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$ [57] и констант образования криптантов с различными металлами в водно-этанольных растворах [57, 58]. Расчеты показывают (рис. 3), что в водно-этанольных растворах различие в сольватации криптанда[2.2.2] и его комплексных ионов с двухвалентными металлами Cu^{2+} и Ni^{2+} , характеризуемое величиной $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$, может достигать 4 кДж/моль.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в водно-этанольных смесях увеличение концентрации спирта приводит к ослаблению сольватации криптанда[2.2.2]. Экспериментально полученные результаты, а также определенные на их основе расчетные величины дополняют

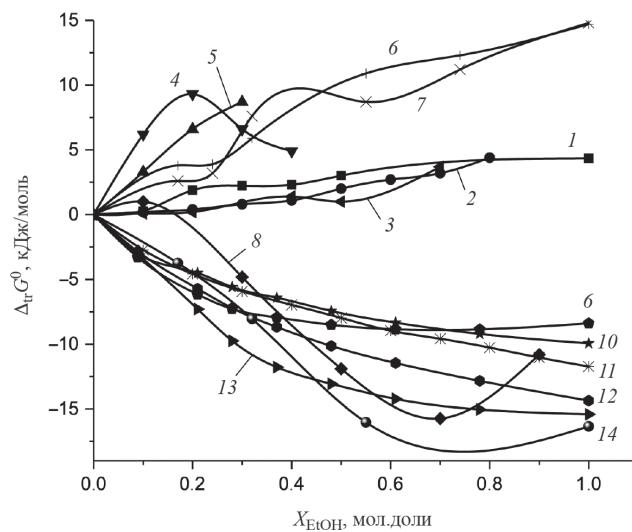


Рис. 2. Энергия Гиббса переноса из воды в водно-этанольный растворитель: 1 – криптанда[2.2.2], 2 – аммиака [48], 3 – 18-краун-6 эфира [49], 4 – уксусной кислоты [47], 5 – глицилглицина [46], 6 – α -аланина [42], 7 – глицина [42], 8 – никотинамида [36], 9 – ацетаминофена [38], 10 – ванилина [39], 11 – π -нитроанилина [35], 12 – бензойной кислоты [40], 13 – салициловой кислоты [41], 14 – 2-амино-4,5-диметилтиофен-3-карбоксамида [37].

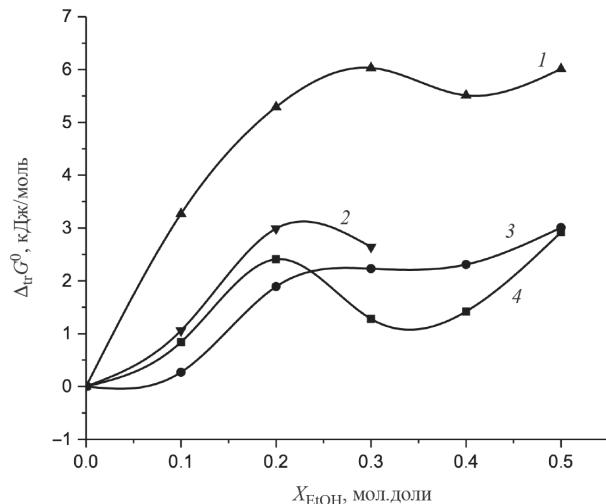


Рис. 3. Энергия Гиббса переноса из воды в водно-этанольный растворитель: 1 – $[\text{NiCryp}]^{2+}$, 2 – $[\text{CuCryp}]^{2+}$, 3 – криптанда[2.2.2], 4 – $[\text{HCryp}]^+$.

справочные данные по термодинамическим свойствам криптандов.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaretskii M.I., Rusak V.V., Chartov E.M. // Coke Chem. 2009. V. 52. № 2. P. 83.
DOI:10.3103/S1068364X09020070
2. Zuorro A., Iannone A., Lavecchia R. // Process. 2019. V. 7. № 3. P. 126.
DOI:10.3390/pr7030126
3. Тележкина А.В., Жуликов В.В., Душик В.В., и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2021. Т. 29. № 4. С. 29.
4. Беляева А.В., Смирнова Ю.А., Лысогорская Е.Н., и др. // Биоорган. химия. 2008. Т. 34. № 4. С. 487. [Belyaeva A.V., Lozinskii V.I., Smirnova Yu.A., et al. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2008. T. 34. № 4. С. 435.
DOI: 10.1134/S1068162008040079]
5. Басок С.С., Кулыгина Е.Ю., Богащенко Т.Ю., Яковенко И.С. // Макрогетероциклы. 2021. Т. 14. № 3. С. 221.
DOI: 10.6060/mhc200609k
6. Baghalabadi V., Razmi H., Doucette A. // Proteomes. 2021. V. 9. P. 44.
<https://doi.org/10.3390/proteomes9040044>
7. Liao L., Jia X., Lou H., et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 11519.
DOI: 10.1039/D1RA00647A
8. Zou T., Nonappa N., Khavani M., et al. // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. P. 12315. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c05319>
9. Гибадуллина Х.В. // Научн. исследов. XXI века. 2020. Т. 2. № 4. С. 11.
10. Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. // Макрогетероциклы. 2022. Т. 15. № 2. С. 101.
DOI: 10.6060/mhc224315m
11. Трубачев А.В., Трубачева Л.В. Минерально-органические растворители в вольтамперометрии металлов: монография. Ижевск: Изд. центр “Удмуртский университет”, 2018. 224 с.
12. Maldonado A.M., Basdogan Y., Berryman J.T., et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 130902.
<https://doi.org/10.1063/1.5143207>
13. Elango K.P. // J. Chem. Research. 2004. P. 794.
<https://doi.org/10.3184/0308234043431375>
14. Bento M.A., Realista S., Viana A.S., et al. // Sustainability. 2021. V. 13. P. 4158.
<https://doi.org/10.3390/su13084158>
15. Salman A.D., Juzsakova T., Jalhoom M.G., et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 5727.
doi:10.3390/ma13245727
16. Mathew A., Parambadath S., Barnabas M.J., et al. // Micropor. Mesopor. Materials. 2017. V. 238. P. 27. 10.1016/j.micromeso.2016.04.033
17. Tapia L., Alfonso I., Sola J. // Org. Biomol. Chem. 2021. V. 19. № 44. P. 9527.
<https://doi.org/10.1039/d1ob01737c>
18. Abraham M.H., Ling H.C. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1984. V. 80. P. 3445.
<https://doi.org/10.1039/F19848003445>
19. Marcus Y. // Rev. Anal. Chem. 2004. V. 23. № 4. P. 269.
<https://doi.org/10.1515/REVAC.2004.23.4.269>
20. Namor A.F.D., de Ponce H.B., Viguria E.C. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1986. V. 82. P. 2811.
<https://doi.org/10.1039/F19868202811>
21. Cox B.G., Schneider H. // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 171.
<https://doi.org/10.1351/pac198961020171>
22. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Изд-во “Водолей”, 2004. 528 с.
23. Граждан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1802.
[Grazhdan K.V., Gamov G.A., Dushina S.V., Sharinin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. T. 86. № 11. P. 1679.
DOI: 10.1134/S0036024412110131]
24. Аксенова Е.Н. Элементарные способы оценки погрешностей результатов прямых и косвенных измерений. М.: МИФИ, 2003–16 с.
25. Чуев Г.Н., Базилевский М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 9. С. 827.
26. Соломинова Т.С., Сапожников Ю.Е., Колбин А.М., и др. // Башкирск. химич. журн. 2010. Т. 17. № 2. С. 54.
27. Xue M., Huang D.-Z., Yang K.-X., et al. // J. Molecul. Liquids. 2021. V. 330. P. 115639.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115639>
28. Танганов Б.Б., Могнолов Д.М. // Изв. вузов. Прикладн. химия и биотехнолог. 2019. Т. 9. № 4. С. 612.
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-612-620>
29. Dolua B.K., Bhattacharya S.K., Kundu K.K. // Ind. J. Chem. 2007. V. 46A. P. 1081.
<http://nopr.nscpr.res.in/handle/123456789/1218>
30. Kiani F., Bahadori A., Sharifi S et al. // Europ. Online J. Natur. Social Scienc. 2013. V. 2. № 1. P. 140.
<http://www.european-science.com>
31. Jimenez-Gravalos F., Diaz N., Francisco E., et al. // Chem. Phys. Chem. 2018. V. 19. № 24. P. 3425.
DOI: 10.1002/cphc.201800733
32. Chung Y., Vermeire F.H., Wu H., et al. // J. Chem. Inf. Model. 2022. V. 62. № 3. P. 433.
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c01103>
33. Tomar D.S., Asthagiri D., Weber V. // Biophysic. J. 2013. V. 105. № 6. P. 1482.
doi: 10.1016/j.bpj.2013.08.011
34. Soteras I., Orozco M., Javier L.F. // Brazil. J. Phys. 2004. V. 34. № 1. P. 48.
DOI: 10.1590/S0103-97332004000100008

35. Akay S., Kayan B., Martinez F. // Phys. Chem. Liquids. 2021. V. 59. № 6. P. 956.
<https://doi.org/10.1080/00319104.2021.1888095>
36. Зевакин М.А., Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1445.
 [Zevakin M.A., Grazhdan K.V., Dushina S.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 8. P. 1269.
 DOI: 10.1134/S0036024406080176]
37. Gomaa E.A., Berghota M.A., Moustafab M.R., et al. // Progress Chem. Biochem. Research. 2018. V. 1. № 1. P. 19.
38. Delgado D.R., Pena M.A., Martinez F. // Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm. 2013. V. 42. № 2. P. 298.
39. Akay S., Kayan B., Jouynban B., et al. // J. Molecul. Liquids. 2021. V. 342. P. 117529.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117529>
40. Akay S., Kayan B., Pena M.A., et al. // Reactions. 2022. V. 3. P. 392.
<https://doi.org/10.3390/reactions3030028>
41. Akay S., Kayan B., Pena M.A., et al. // Intern. J. Thermophys. 2023. V. 44. P. 120.
<https://doi.org/10.1007/s10765-023-03224-z>
42. Dey B.P., Lahiri S.C. // Indian J. Chem. 1986. V. 25A. № 2. P. 136.
43. Bowden N.A., Sanders J.P.M., Bruins M.E. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 488.
 DOI: 10.1021/acs.jced.7b00486
44. Nozaki Y., Tanford C. // J. Biolog. Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.
45. Lu J., Wang X.-J., Yang X., Ching C.-B. // Ibid. 2006. V. 51. № 5. 1593. 10.1021/je0600754
46. Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 16.
 DOI: 10.31857/S0044453720010100
 [Isaeva V.A., Sharnin V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 1. С. 13.
 DOI: 10.1134/S0036024420010100]
47. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 8. С. 1371.
 [Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Ibid. 1997. V. 71. № 8. P. 1226.]
48. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1984. Т. 58. № 1. С. 97.
49. Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Джумашева М.О., и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 12. С. 51.
50. Cox B.G., Stroka J., Schneider I., Schneider H. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1989. V. 85. № 2. P. 187.
<https://doi.org/10.1039/F19898500187>
51. Chantoni M.K., Kolthoff I.M. // J. Solut. Shem. 1985. V. 14. № 1. P. 1.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00646725>
52. Cox B.G., Garsia-Rosas J., Schneider H. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 6. P. 1384.
<https://doi.org/10.1021/ja00396a016>
53. Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 687.
 DOI: 10.31857/S0044453722050132
 [Isaeva V.A., Gamov G.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 5. С. 1004.
 DOI: 10.1134/S0036024422050132]
54. Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 4. С. 600.
 DOI: 10.7868/S0044453718040131
 [Isaeva V.A., Sharnin V.A. // Ibid. 2018. V. 92. № 4. С. 710.
 DOI: 10.1134/S0036024418040088]
55. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.1021/cr980144k>
56. Исаева В.А., Гамов Г.А., Католикова А.С., Погодина Е.И. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 1. С. 126.
 DOI: 10.31857/S0044460X23010146
 [Isaeva V.A., Gamov G.A., Katolikova A.S., Pogodina E.I. // Russ. J. Gener. Chem. 2023. V. 93. № 1. Р. 56.
 DOI: 10.1134/S1070363223010085]
57. Исаева В.А., Погодина Е.И., Католикова А.С., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 4. С. 505.
 DOI: 10.31857/S0044453723040155
 [Isaeva V.A., Katolikova A.S., Pogodina E.I., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 4. С. 651.
 DOI: 10.1134/S0036024423040143]
58. Исаева В.А., Кипятков К.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Там же. 2021. Т. 95. № 5. С. 758.
 DOI: 10.31857/S0044453721050162
 [Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A. // Ibid. 2021. V. 95. № 5. С. 968.
 DOI: 10.1134/S0036024421050162]

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ag–Al–In

© 2024 г. В.А. Лысенко

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: vally2@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 27.04.2024 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации построены термодинамические модели жидкости и тройных твердых растворов в системе Ag–Al–In. Используя эти модели, а также известные в литературе термодинамические модели других фаз этой системы определены координаты нонвариантных точек системы Ag–Al–In и проекция ее поверхности ликвидуса. Рассчитаны политермические сечения фазовой диаграммы этой системы для составов $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$, $x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$ и $x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$, а также изотермические сечения при 973 и 573 К.

Ключевые слова: система Ag–Al–In, фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453724120045, **EDN:** EOSPKB

ВВЕДЕНИЕ

Система Ag–Al–In является подсистемой систем Ag–Al–In–S, Ag–Al–In–Si, Ag–Al–In–O, сплавы которых в виде полупроводниковых тонких пленок перспективны для использования в оптоэлектронике и водородной энергетике [1–3].

Для эксплуатации таких материалов необходимо детальное знание фазовых равновесий в указанных системах, что, в свою очередь, требует знания термодинамических моделей (аналитических выражений для энергий Гиббса) всех существующих в этих системах фаз, включая фазы их подсистемы Ag–Al–In.

Термодинамическое моделирование системы Ag–Al–In до настоящего времени не проводилось. Экспериментальные данные о термодинамических свойствах тройных растворов этой системы отсутствуют. Данные о фазовых равновесиях в системе Ag–Al–In получены в работах [4–7].

В работах [4, 6] путем изотермического отжига образцов с последующим определением их состава, найдены границы области несмешиваемости жидкости при 923–1173 К. В работах [5–7] методом ДТА определены температуры ликвидуса и температуры фазовых переходов в субсолидусной области (при этом неизвестно, к каким фазовым равновесиям они относятся) для политермических сечений $w_{\text{Al}}/w_{\text{In}}=1$ (это эквивалентно $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$; символы w_k и x_k обозначают массовые и мольные доли компонентов соответственно), $w_{\text{Ag}}/w_{\text{In}}=1$ ($x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$) и $w_{\text{In}}/w_{\text{Al}}=89.92/10.08$ ($x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$).

Тройные соединения в системе Ag–Al–In по данным [4–7] отсутствуют.

В нашей работе на базе имеющейся экспериментальной информации были построены термодинамические модели тройных растворов в системе Ag–Al–In, после чего были рассчитаны сечения фазовой диаграммы этой системы и проекция ее поверхности ликвидуса.

СИСТЕМЫ Ag–Al, Ag–In и Al–In

В системе Ag–Al, являющейся бинарной подсистемой Ag–Al–In, помимо жидкой фазы существуют твердые растворы α' , α'' на основе чистых компонентов (ГЦК-структура, структурный тип –Cu; символ α' обозначает раствор на основе Ag, а символ α'' – раствор на основе Al; эти растворы являются разделенными на фазовой диаграмме Ag–Al частями единого твердого раствора α , поэтому для описания их термодинамических свойств используется один и тот же набор параметров), а также промежуточные твердые растворы β (ОЦК-структура, структурный тип –W), γ (ГПУ-структура, структурный тип –Mg) и δ (кубическая структура, структурный тип –Mn).

Обзор имеющихся экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системе Ag–Al дан в работах [8–10]. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [11–14]. В нашей работе для термодинамического описания фаз системы Ag–Al использовались параметры, полученные в [14].

Рассчитанная по этим параметрам фазовая диаграмма системы Ag–Al представлена на рис. 1.

В системе Ag–In помимо жидкости и твердых растворов α' , β , γ (они имеют такую же структуру, что и растворы α' , β , γ в системе Ag–Al) существуют соединения Ag_3In , Ag_2In и AgIn_2 . В дальнейшем для краткости они будут обозначаться символами 3:1, 2:1 и 1:2 в соответствии с числом атомов Ag и In в этих соединениях.

Обзор имеющейся экспериментальной информации о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системе Ag–In дан в работах [15–21]. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [16–21]. Для термодинамического описания фаз системы Ag–In в нашей работе использованы параметры, полученные в [21]. Рассчитанная по этим параметрам фазовая диаграмма системы Ag–In представлена на рис. 2.

Фазовая диаграмма системы Al–In по данным [22–26] характеризуется наличием двух нонвариантных равновесий: эвтектики $L(x_{\text{In}}=0.9996)=\text{Al}+\text{In}$ при 429.6 К и монотектиki $L''(x_{\text{In}}=0.046)=L'(x_{\text{In}}=0.866)+\text{Al}$ при 909.6 К [26]. Верхняя критическая точка купола расслаивания жидкости соответствует температуре 1208.8 К и составу $x_{\text{In}}=0.366$. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [25, 26]. В нашей работе для термодинамического описания фаз системы Al–In использовали параметры, полученные в [26].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗ СИСТЕМЫ Ag–Al–In

Для описания мольной энергии Гиббса тройных растворов использовали формулу:

$$\begin{aligned} G_m^\phi = & \sum_{k=1}^3 x_k G_k^\phi + RT \sum_{k=1}^3 x_k \ln x_k + \\ & + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{n \geq 0} L_{ij}^{n,\phi} (x_i - x_j)^n + \\ & + x_1 x_2 x_3 \sum_{i,j,k \geq 0} L_{ijk}^\phi (x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k, \end{aligned} \quad (1)$$

где ϕ обозначает физическое состояние раствора (жидкость или твердый раствор); G_k^ϕ – энергии Гиббса чистых компонентов (для функций G_k^ϕ использовали выражения, приведенные в версии 4.4. базы данных SGTE для чистых элементов [27]); x_k – мольные доли компонентов в растворе ($k=1, 2, 3$ соответствует Ag, Al, In); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $L_{ij}^{n,\phi}$ – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса раствора ϕ в бинарных подсистемах Ag–Al–In; L_{ijk}^ϕ – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса тройных растворов

(соответствующие этим параметрам функции $(x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k$ были использованы с целью распространить на тройные растворы формализм Редлиха–Кистера [28], т.е. использование функций $(x_i - x_j)^n$ для описания избыточной энергии Гиббса бинарных растворов).

Параметры $L_{ij}^{n,\phi}$ брали из термодинамических описаний бинарных подсистем Ag–Al–In [14, 21, 26]. В ходе моделирования выяснилось, что этих параметров недостаточно для хорошего описания экспериментальных данных по тройной системе и нужно дополнительно найти параметры $L_{23}^{0,\phi}$ ($\phi=\alpha, \beta, \gamma$). Такие параметры должны быть положительными, поскольку их отрицательная величина может привести к искажению существующей фазовой диаграммы системы Al–In (возможное появление на этой фазовой диаграмме широкой области раствора α'' или областей растворов β и γ).

Для нахождения параметра $L_{23}^{0,\alpha}$ использовали экспериментальные данные о максимальной растворимости In в Al, которая составляет 0.045 ат. % при температуре монотектики [23]. Полученный параметр $L_{23}^{0,\alpha}=53823$ Дж/моль практически не меняет фазовую диаграмму системы Al–In, предложенную в [26]. Так, температуры эвтектики и критической точки купола расслаивания жидкости остаются прежними, а температура монотектики возрастает на 0.3 К до 909.9 К при тех же составах несмешивающихся жидкостей.

Параметры $L_{23}^{0,\beta}$, $L_{23}^{0,\gamma}$, а также параметры L_{ijk}^ϕ определяли путем минимизации целевой функции:

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (T_i(\mathbf{P}) - T_i^*)^2 + \sum_j \omega_j^2 (x_j(\mathbf{P}) - x_j^*)^2, \quad (2)$$

где символом \mathbf{P} обозначен определяемый набор параметров; T_i^* , x_j^* – экспериментальные величины температур фазовых равновесий и составов фаз в равновесии; $T_i(\mathbf{P})$, $x_j(\mathbf{P})$ – соответствующие T_i^* , x_j^* расчетные величины; ω_i , ω_j – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения T_i^* , x_j^* . Величины $T_i(\mathbf{P})$ и $x_j(\mathbf{P})$ находили, решая систему нелинейных уравнений, следующую из условия равновесия фаз [29, 30].

Для нахождения параметров использовали следующую экспериментальную информацию.

1. Величины x_{In} на границах области несмешиваемости жидкости при 923, 973, 1023, 1073, 1123 и 1173 К [4, 6].

2. Величины температур ликвидуса, определенные в [5–7] методом ДТА для составов, расположенных на политермических сечениях $w_{\text{Al}}/w_{\text{In}}=1$, $w_{\text{Ag}}/w_{\text{In}}=1$ и $w_{\text{In}}/w_{\text{Al}}=89.92/10.08$.

Минимизацию функции (2) проводили методом Марквардта [31]. Полученный в результате оптимизации набор параметров представлен в табл. 1.

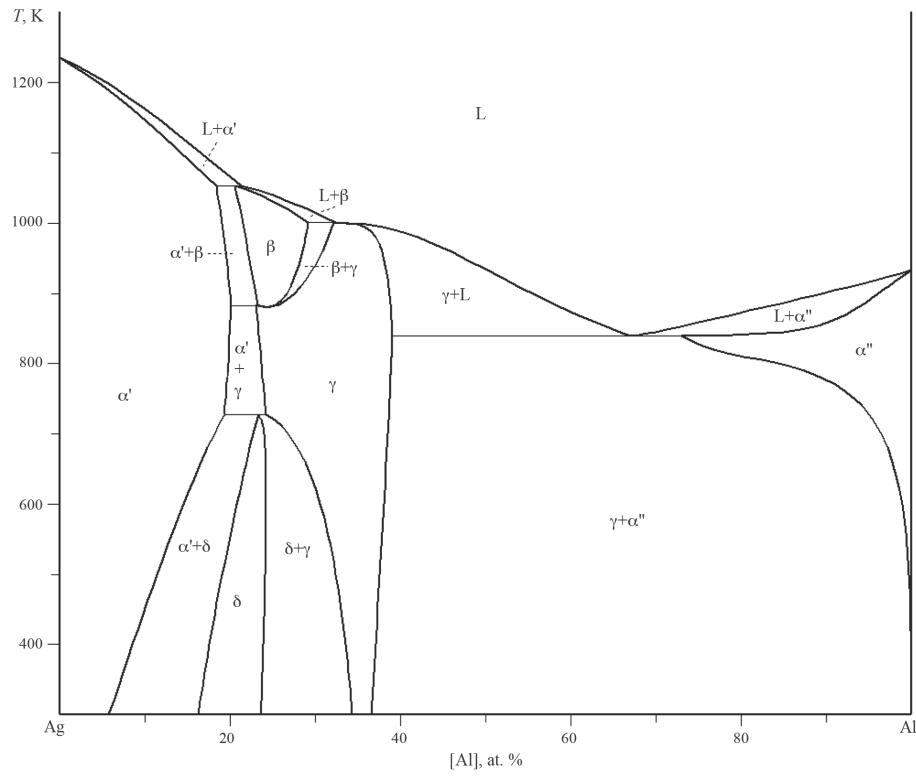


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ag-Al.

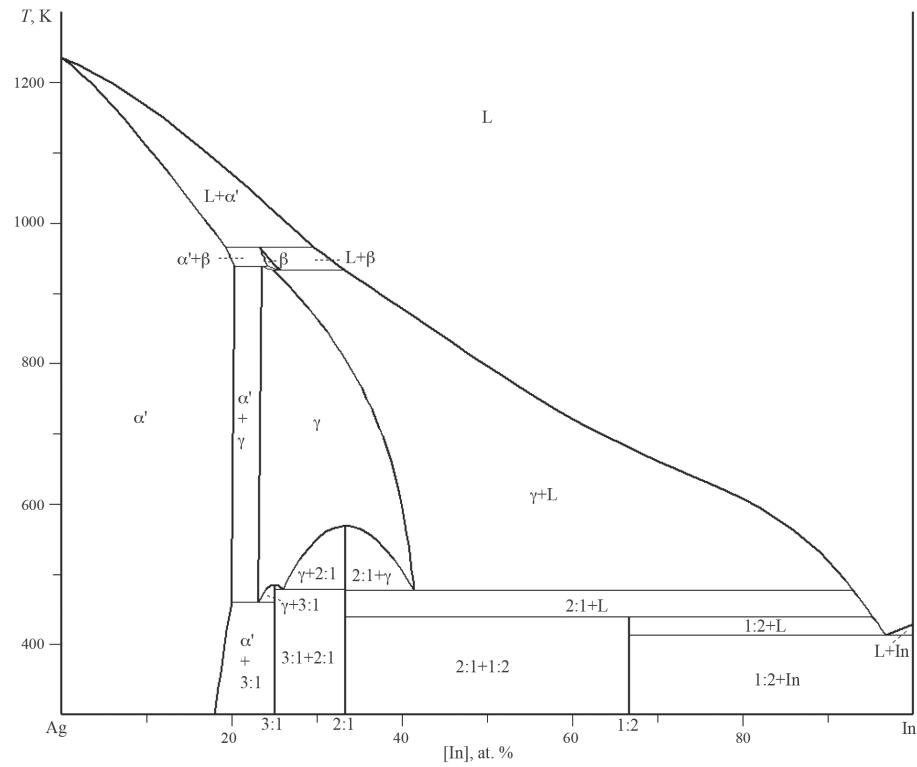


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ag-In.

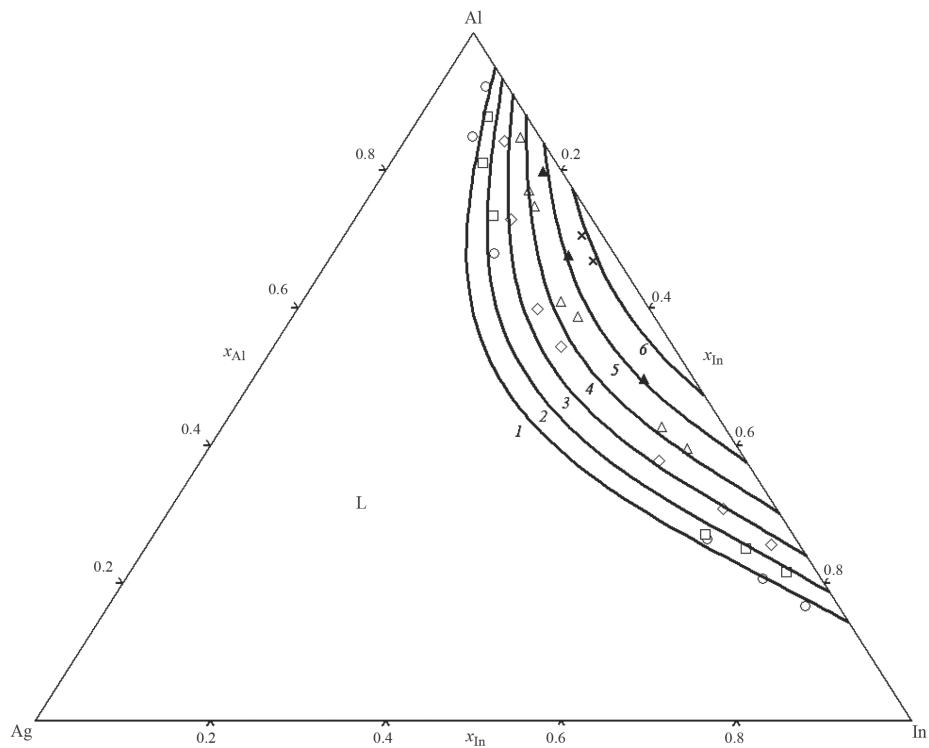


Рис. 3. Рассчитанные области несмешиваемости жидкости при 923 (1), 973 (2), 1023 (3), 1073 (4), 1123 (5) и 1173 К (6) и их сравнение с экспериментальными данными [4, 6].

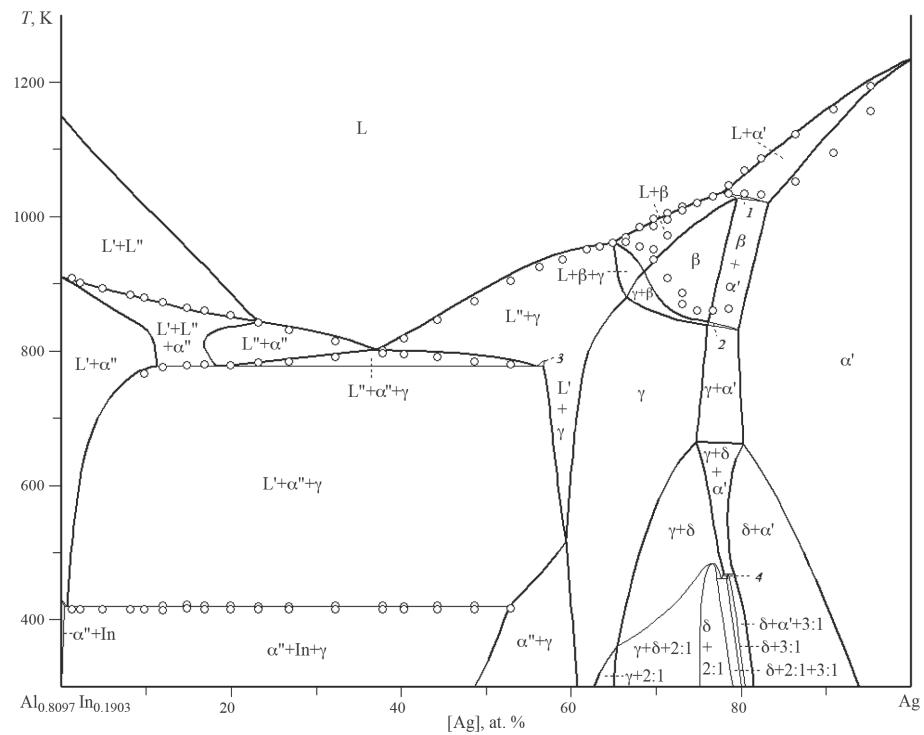


Рис. 4. Политермическое сечение $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$ фазовой диаграммы системы $\text{Ag}-\text{Al}-\text{In}$. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные [5–7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: $\text{L}+\alpha'+\beta$ (1), $\alpha'+\beta+\gamma$ (2), $\text{L}+\text{L}''+\gamma$ (3), $\gamma+\delta+3:1$ (4).

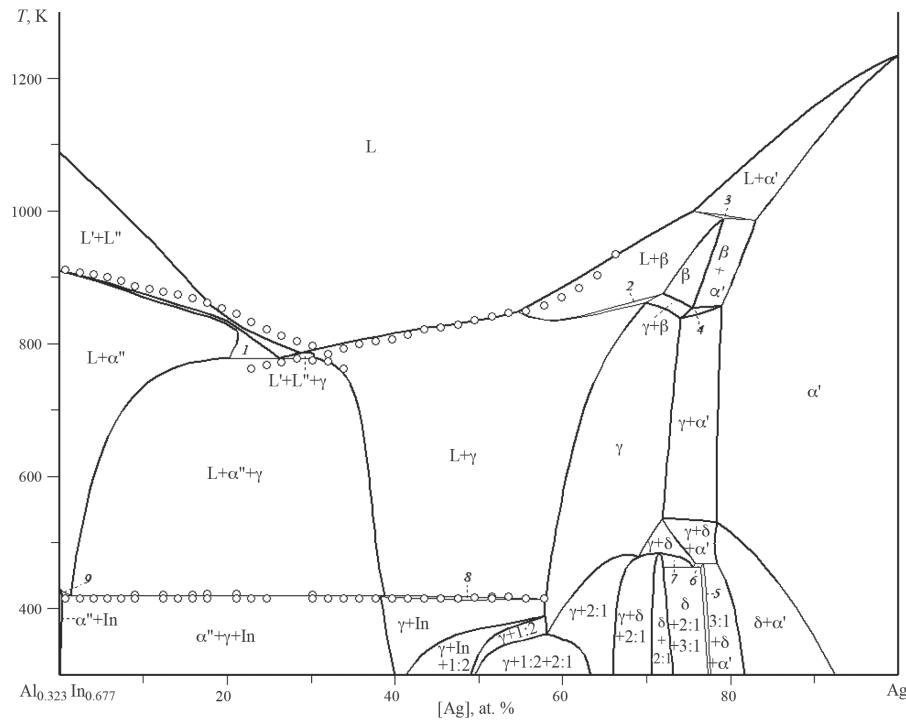


Рис. 5. Политермическое сечение $x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$ фазовой диаграммы системы $\text{Ag}-\text{Al}-\text{In}$. Линии — расчет, точки — экспериментальные данные [5—7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: $\text{L}'+\text{L}''+\alpha''$ (1), $\text{L}+\beta+\gamma$ (2), $\text{L}+\alpha'+\beta$ (3), $\alpha'+\beta+\gamma$ (4), $\delta+3:1$ (5), $\gamma+\delta+3:1$ (6), $\text{L}+\gamma+\text{In}$ (8), $\text{L}'+\alpha''+\text{In}$ (9).

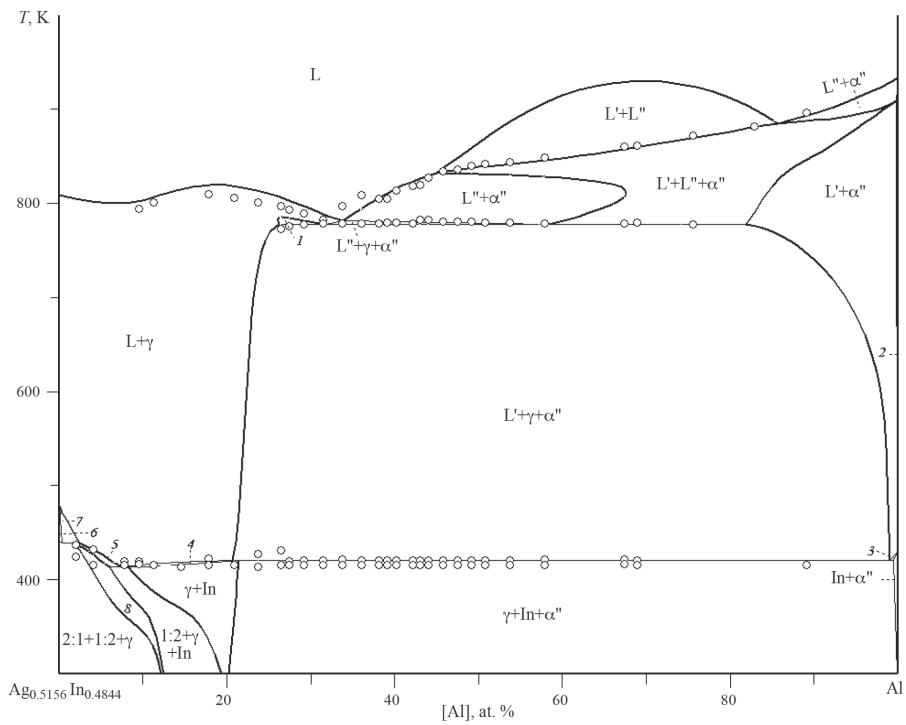


Рис. 6. Политермическое сечение $x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$ фазовой диаграммы системы $\text{Ag}-\text{Al}-\text{In}$. Линии — расчет, точки — экспериментальные данные [5—7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: $\text{L}'+\text{L}''+\alpha''$ (1), α'' (2), $\text{L}'+\alpha''+\text{In}$ (3), $\text{L}+\gamma+\text{In}$ (4), $\text{L}+\gamma+1:2$ (5), $\text{L}+2:1$ (6), $\text{L}+\gamma+2:1$ (7), $\gamma+1:2$ (8).

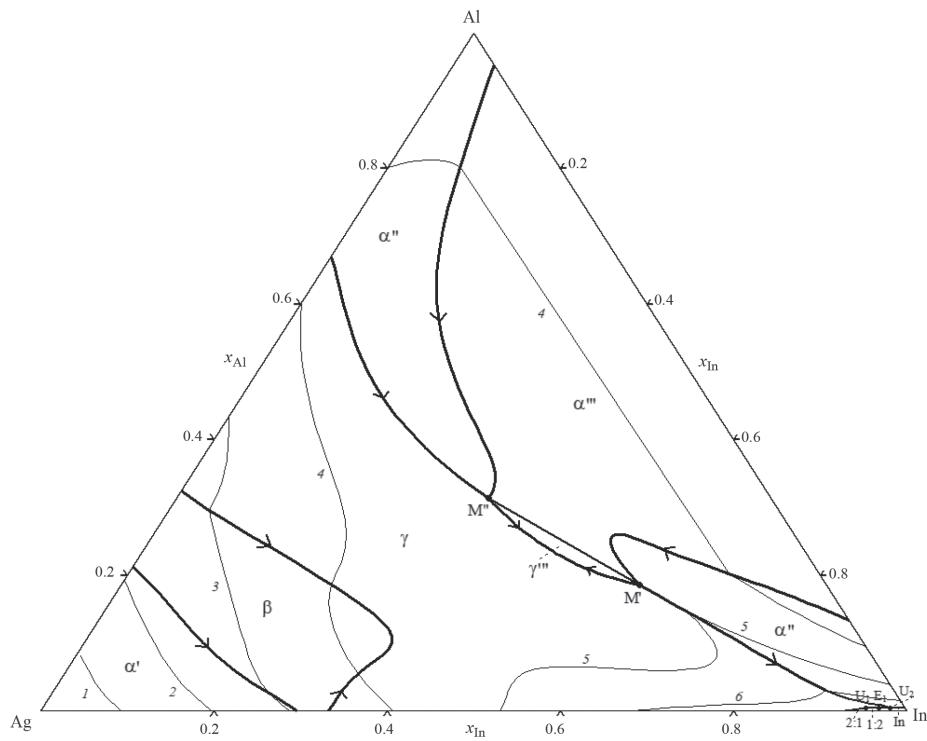


Рис. 7. Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Ag—Al—In. Цифрами обозначены изотермы: 1173 (1), 1073 (2), 973 (3), 873 (4), 773 (5), 673 К (6).

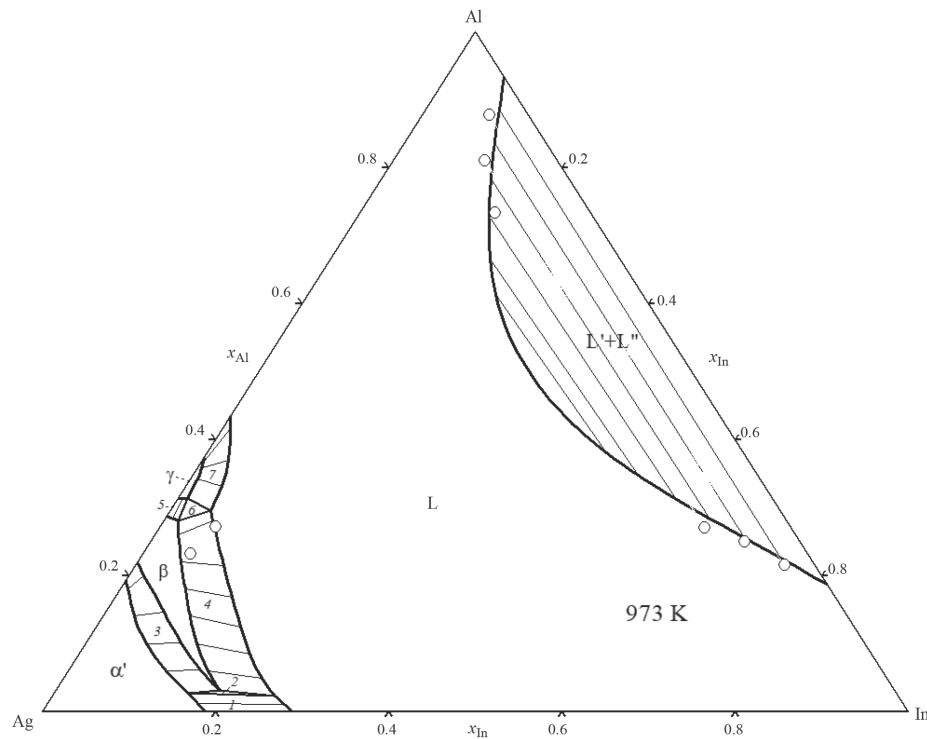


Рис. 8. Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag—Al—In при 973 К. Линии —расчет, точки —экспериментальные данные [4—7]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: $\alpha' + L$ (1), $\alpha' + \beta + L$ (2), $\alpha' + \beta$ (3), $\beta + L$ (4), $\beta + \gamma$ (5), $\beta + \gamma + L$ (6), $\gamma + L$ (7).

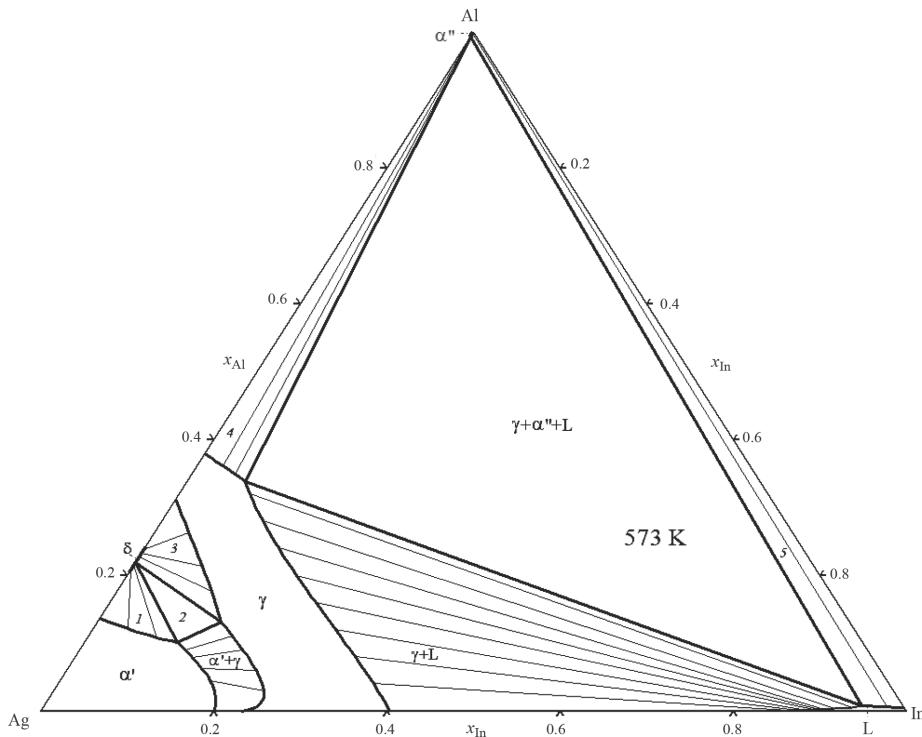


Рис. 9. Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 573 К. Цифрами обозначены области сосуществования фаз: $\alpha' + \delta$ (1), $\alpha' + \gamma + \delta$ (2), $\gamma + \delta$ (3), $\gamma + \alpha''$ (4), $In + \alpha''$ (5).

Таблица 1. Параметры энергии Гиббса тройных растворов в системе Ag–Al–In, полученные в результате оптимизации

Фаза	Параметры (Дж/моль)
L	$L_{000}^L = 22851$; $L_{100}^L = -8969$, $L_{010}^L = 6642$; $L_{200}^L = -28427$; $L_{020}^L = -21326$
α	$L_{210}^\alpha = 61056$
β	$L_{23}^\beta = 56409$, $L_{012}^\beta = 218944$
γ	$L_{23}^\gamma = 37979 + 29.599 T$; $L_{100}^\gamma = -43655$, $L_{102}^\gamma = -99239$

Найденный набор параметров описывает экспериментальные величины x_{In} на границах области несмешиваемости жидкости при 923–1173 К [4, 6] со средним абсолютным отклонением (САО) равным 0.012. Сравнение экспериментальных и расчетных величин x_{In} (рис. 3) показывает их хорошее согласие. Также хорошо согласуются (САО = 5.5 K) расчетные и экспериментальные [5–7] величины температур ликвидуса для составов, расположенных на политермических сечениях $w_{Al}/w_{In} = 1$ ($x_{Al}/x_{In} = 4.255$), $w_{In}/w_{Al} = 89.92/10.08$ ($x_{In}/x_{Al} = 2.096$) и $w_{Ag}/w_{In} = 1$ ($x_{Ag}/x_{In} = 1.064$) (см. рис. 4–6; символы L' и L" на этих рисунках обозначают соответственно

обедненную и обогащенную алюминием части распивающейся жидкости).

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ag–Al–In

Полученные в результате оптимизации (2) термодинамические модели всех фаз системы Ag–Al–In использовали для расчета фазовых равновесий посредством минимизации энергии Гиббса системы.

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Ag–Al–In приведена на рис. 7, где толстые линии относятся к моновариантным равновесиям, а тонкие линии обозначают изотермы ликвидуса при 673–1173 К. Точки, расположенные на пересечении толстых линий, соответствуют нонвариантным равновесиям, координаты которых представлены в табл. 2. Из этих равновесий три относятся к переходному типу и по одному к монотектическому, эвтектическому и эвтектоидному. Символы M' и M" относятся к составу жидкостей L' и L" в монотектическом равновесии. Символы α'' и γ'' обозначают области первичной кристаллизации фаз α'' и γ из двухфазной области L'+L".

Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 973 K представлено на рис. 8. Полученная диаграмма состояний характеризуется наличием обширной области

существования жидкости, а также наличием широких двухфазных областей $L+L''$ и $\beta+L$.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 573 К показано на рис. 9. Фазовые поля α' , γ , $\gamma+\alpha''$, $\gamma+L$, $L+\alpha''$, $\gamma+L+\alpha''$ доминируют на этой диаграмме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе имеющихся в литературе термодинамических описаний бинарных систем Ag–Al, Ag–In и Al–In, а также экспериментальных данных по фазовым равновесиям в тройной системе [4–7] впервые проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Ag–Al–In. Определены координаты нонвариантных равновесий в этой системе и проекция ее поверхности ликвидуса. Рассчитаны изотермические сечения фазовой диаграммы системы Ag–Al–In при 973 К и 573 К, а также политермические сечения для составов $x_{\text{Al}}/x_{\text{In}}=4.255$, $x_{\text{In}}/x_{\text{Al}}=2.096$ и $x_{\text{Ag}}/x_{\text{In}}=1.064$.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (проект № 121031300039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cheng K.W., Huang C.M., Huang Y.L. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. № 1. P. 469.
- Ho W.J., Hu C.H., Yeh C.W., Lee Y.Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. № 8S3. 08RG03.
- Keerthi K., Nair S.B., Sreeram P.R., Philip R.R. // Vacuum. 2019. V. 161. P. 333.
- Campbell A.N., Wagemann R. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. № 6. P. 657.
- Campbell A.N., Wagemann R. // Ibid. 1970. V. 48. № 20. P. 3164.
- Wagemann R. The System Aluminum-Indium-Silver // M. Sc. Thesis. University of Manitoba. Winnipeg. 1964. 97 p.
- Wagemann R. The Systems Silver-Indium And Silver-Indium-Aluminum // Ph.D. Thesis. University of Manitoba. Winnipeg. 1969. 209 p.
- Elliott R.P., Shunk F.A., Giessen W.C. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1980. V. 1. № 1. P. 36.
- McAlister A.J. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1987. V. 8. P. 526.
- Deng Z., Hu Q., Tian Y. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 934. 167980.
- Spencer P.J., Kubaschewski O. // Monatsh. Chem. 1987. V. 118. P. 155
- Lim S.S., Rossiter P.L., Tibbals J.E. // Calphad. 1995. V. 19. № 2. P. 131.
- Terlicka S., Dębski A., Gierlotka W. et al. // Ibid. 2020. V. 68. 101739
- Witusiewicz V.T., Hecht U., Fries S.G., Rex. S. // J. Alloys Compd. 2004. V. 385. № 1–2. P. 133.
- Campbell A.N., Wagemann R., Ferguson R.B. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 11. P. 1703.
- Korhonen T.M., Kivilahti J.K. // J. Electron. Mater. 1998. V. 27. № 3. P. 149.
- Moser Z., Gasior W., Pstrus J. et al. // Ibid. 2001. V. 30. № 9. P. 1120.
- Gierlotka W. // Ibid. 2012. V. 41. № 1. P. 86.
- Wang J., Hudon P., Kevorkov D. et al. // J. Phase Equilib. Diff. 2014. V. 35. № 3. P. 284.
- Muzzillo C.P., Anderson T. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 9. P. 6893.
- Fischer E., Gajavalli K., Mikaelian G. et al. // Calphad. 2019. V. 64. P. 292.
- Elliott R.P., Shunk F.A. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1980. V. 1. № 1. P. 73.
- Murray J.L. // Bull. Alloy Ph. Diagr. 1983. V. 4. № 3. P. 271.
- Singh R.N., Sommer F. // Rep. Prog. Phys. 1997. V. 60. P. 57.
- Ansara I., Bros J.P., Girard C. // Calphad. 1978. V. 2. № 3. P. 187.
- Ansara I., Chatillon C., Lukas H.L. et al. // Ibid. 1994. V. 18. № 2. P. 177.
- Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
- Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345.
- Лысенко В.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1413.; Lysenko V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 8. P. 1252.
- Vassiliev V.P., Lysenko V.A. // J. Alloys Compd. 2016. V. 681. P. 606.
- Реклейтис Г., Рейвиндрэн А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир, 1986. 349 с.

Таблица 2. Рассчитанные нонвариантные равновесия в системе Ag–Al–In

Равновесие	Тип	T, K	Состав жидкости	
			$100 x_{\text{Ag}}$	$100 x_{\text{In}}$
$L'' \leftrightarrow L+L''+\gamma$	M	778.0	32.7 21.6	36.0 59.8
$L+2:1 \leftrightarrow \gamma+1:2$	U_1	439.2	4.7	95.2
$L+\alpha'' \leftrightarrow \gamma+In$	U_2	420.4	1.9	98.0
$L \leftrightarrow \gamma+In+1:2$	E_1	413.6	3.2	96.7
$\alpha'+\gamma \leftrightarrow \delta+3:1$	U_3	465.9		
$\gamma \leftrightarrow \delta+2:1+3:1$	E_2	463.1		

Обозначения: типы равновесий: М – монотектическое, U – переходное, Е – эвтектическое или эвтектоидное.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛЛИЛ-4-ИЗОДЕЦИЛФЕНОЛА В ВОДНО-СОЛЕВОЙ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. М. Р. Байрамов^a, М. А. Джавадов^a, М. А. Агаева^a, Г. М. Мехтиева^{a,*},
Г. М. Гасанова^a, З. М. Джавадова^a

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 07.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Приведены результаты противокоррозионных гравиметрических исследований четвертичных азотсодержащих производных 2-аллил-4-изодецилфенола – четвертичных аммониевых солей – 2-аллил-4-изодецил-6-диэтиламинометилфенола (I) и 2-аллил-4-изодецил-6-пиперидинометилфенола (II) на пластинках из стали Ст. 3 в системе, состоящей из 3%-ного водного раствора NaCl и углеводородов (керосина) при их соотношении 9:1 об. Изучено влияние температуры и концентрации соединений на скорость коррозии, площадь заполнения поверхности металла и защитный эффект (время испытания 5 ч). Установлено, что соединения I и II обладают высокими ингибирующими свойствами. Определены термодинамические параметры процесса адсорбции (ΔG , ΔH , ΔS), исходя из которых предложен хемосорбционный, блокировочный механизм защиты поверхности стали Ст. 3. Процесс хемосорбции описан изотермой Ленгмюра.

Ключевые слова: водорастворимые ингибиторы коррозии, производные фенолов, четвертичные аммониевые соли, степень заполнения поверхности, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453724120051, EDN: EORIYS

ВВЕДЕНИЕ

Ингибиторная защита скважин, трубопроводов и металлического оборудования, используемого в нефтедобывающей промышленности от преждевременного разрушения под воздействием солей, H_2S , CO_2 и др. коррозионно-агрессивных веществ и микроорганизмов является наиболее экономически оправданным способом [1, 2].

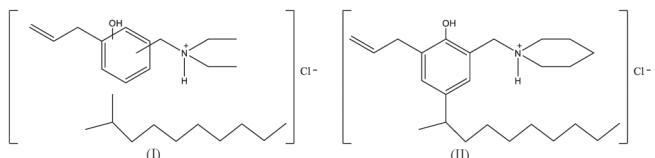
Несмотря на то, что в последние годы были разработаны и предложены к практическому применению различные ингибиторы (или ингибирующие составы) из числа различных органических и неорганических соединений, содержащих в структурах гетероатомы (O, N, S, P) и активные функциональные группы, проблема, связанная с поиском новых, более эффективных и безопасных (с точки зрения “зеленой химии”) ингибиторов является актуальной [3–7].

Применение ингибиторов, отвечающих требованиям “зеленой химии”, позволяет решить и отдельные экологические проблемы, значительно уменьшить попадание различных токсичных веществ, в том числе и летучих продуктов,

образующихся вследствие коррозии оборудования химических производств, трубопроводов и др. конструкций, в окружающую среду [8].

Поэтому при разработке новых ингибиторов коррозии важное значение придается не только их высоким защитным свойствам, обусловленным наличием в их структурах поверхностно-активных функциональных групп, фрагментов с ненасыщенными заместителями и четвертичными атомами азота, фосфора и др., но и сравнительно высокой молекулярной массой (т.е. малой летучестью) [9,10].

Цель настоящей работы – изучение противокоррозионных свойств водорастворимых соединений – четвертичных аммониевых солей (I и II), полученных на основе аминометилированных производных 2-аллил-4-изодецилфенола, нижеследующих структур:



гравиметрическим методом на стали Ст. 3, в среде 3%-ого водного раствора NaCl и керосина (при их соотношении 9:1 об.), выявление закономерностей их хемосорбции на поверхности металла и определение термодинамических параметров процесса (ΔG , ΔH , ΔS).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вышеуказанные соединения (I и II) были синтезированы тройной конденсацией 2-аллил-4-изодецилфенола с формальдегидом и аминами (диэтиламином и пиперидином соответственно) с последующей кватернизацией полученных оснований Манниха хлороводородом при комнатной температуре в течение 3–4 ч (выходы их составляют 97–98% от теоретических). Они представляют собой вязкие вещества светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде.

Структуры их подтверждены данными ЯМР-спектроскопии.

¹H ЯМР-спектр соединения I, (δ, м.д., D₂O): 0.4–1.6 м (23Н, 3CH₃+6CH₂); 2.7–3.2 м (8Н, 3H₂); 3.8–4.3 м (4Н, 2CH₂); 6.5–7.1 м (5Н, CH₂, CH, Ar).

¹³C ЯМР-спектр соединения I, (δ, м.д., D₂O): 4(CH₃); 9(2CH₃); 16(2CH₂); 18(2CH₂); 23(CH₂); 25(CH₂); 28(CH₂); 27(CH₂); 36(CH₂); 42(CH₂); 43(2CH₂); 68(CH₂); 113 (CH); 115(CH₂); 117(CH); 118(C); 126(CH); 135(C); 151(C); 154(C).

¹H ЯМР-спектр соединения II, (δ, м.д., D₂O): 0.3–1.8 м (4Н, 1CH₃+9CH₂); 2.5–3.3 м (8Н, 3CH₂); 3.3–4.3 м (4Н, 2CH₂); 6.5–7.3 м (5Н, Ar).

¹³C ЯМР-спектр соединения II, (δ, м.д., D₂O): 11,1(CH₃); 15(2CH₂); 19(2CH₂); 21(CH₂); 22(CH₂); 23(CH₂); 28(CH₂); 29(CH₂); 37(CH₂); 36(2CH₂); 37(CH₂); 52(CH₂); 73(CH₂); 115(CH=); 118(CH=); 120(C, Ar); 121(C, Ar); 129(CH, Ar); 131(C, Ar); 136(C, Ar); 154(CH, Ar).

Гравиметрические противокоррозионные исследования соединений I и II проводились на пластинках из нелегированной стали марки Ст. 3, которая часто используется в нефтяной промышленности в качестве недорогого конструкционного материала. Испытания проводились в модельной водно-солевой и углеводородной системе, состоящей из 3%-го водного раствора NaCl и керосина (9:1 об.) в течение 5 ч. Было изучено влияние температуры (298, 308, 318, 333К) и мольной концентрации (I – 12.6, 25.3, 37.9 моль/л и II – 12.3, 24.5, 36.8 моль/л) на скорость коррозии, степень защиты и площадь заполнения. Температуру коррозионной среды поддерживали с точностью до ±0.1°C с помощью ультратермостата марки LAIP.

По потере массы стальной пластиинки (в отсутствие и в присутствии соединений I или II) определяли скорость коррозии (K , г/(m² ч)) и степень защиты ее от коррозии (Z , %):

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S\tau},$$

где m_1 – масса пластиинки до испытания, m_2 – масса пластиинки после испытания, S – площадь поверхности пластиинки (m²), τ – время (ч)

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100\%,$$

где K_1 – скорость коррозии без добавки (г/(m² ч)), K_2 – скорость коррозии в присутствии добавки (г/(m² ч)).

Для количественной оценки процесса адсорбции удобным параметром, влияющим на поведение соединения как ингибитора, считается площадь заполнения поверхности (θ) ингибитором. Для ее вычисления в работе использовали известную формулу [11]:

$$\theta = Z/100.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, в условиях залегания нефти в зависимости от глубины, местности, вязкости, а также наличия различных реологических пород и т.д., градиент температуры может изменяться в довольно широких пределах. Например, для азербайджанской нефти месторождение “Сангачалы” при глубине залегания 510–4350 м температура пластов составляет 14–95°C [12]. Исходя из этого, преследовалась цель выявить эффективность синтезированного соединения в зависимости от его концентрации и температуры и на основании полученных результатов высказать механизм их действия, как ингибитора хемосорбционного типа.

Результаты исследований защитных свойств соединений I и II (в зависимости от их концентрации и температуры) приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Анализ данных этих таблиц показывает, что соединения I и II обладают достаточно высокими ингибиторными свойствами в модельных водно-солевых и углеводородных системах. При температуре 298K и минимальной их концентрации 0.05 г/л степень защиты стали Ст. 3 составляет соответственно ~76 и ~91%. Максимальная степень защиты от коррозии ~90% достигается при 298 К и концентрации соединения I 0.15 г/л. Соединение II по своим защитным свойствам превосходит I (в тех же условиях степень защиты составляет ~98%). Высокие ингибиторные свойства соединения II подтверждают ся значениями θ (от 0.90 до 0.98).

Такое поведение соединения II можно объяснить его строением. Оно отличается от соединения I только четвертичным аммониевым фрагментом (в первом случае – диэтиламмониевый, а во

Таблица 1. Результаты антикоррозионных исследований соединения I

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T, K	$v, g/(m^2 \cdot \text{ч})$	$Z, \%$	θ
12.6 (0.05)	298	0.5530	75.92	0.76
	308	0.9851	59.91	0.60
	318	1.6480	35.18	0.35
	333	1.9562	28.41	0.28
25.3 (0.10)	298	0.3893	83.05	0.83
	308	0.7104	71.09	0.71
	318	0.8667	65.91	0.66
	333	1.1925	56.36	0.56
37.9 (0.15)	298	0.2237	90.26	0.90
	308	0.3130	87.26	0.87
	318	0.7053	72.26	0.72
	333	0.9744	64.34	0.64
Без ингибитора	298	2.2966	—	—
	308	2.4572	—	—
	318	2.5425	—	—
	333	2.7326	—	—

Обозначения: C – концентрация соединения I, v – скорость коррозии, Z – степень защиты от коррозии, θ – степень заполнения поверхности.

Таблица 2. Результаты антикоррозионных исследований соединения II

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T, K	$v, g/(m^2 \cdot \text{ч})$	$Z, \%$	θ
12.3 (0.05)	298	0.2114	90.75	0.91
	308	0.4393	82.12	0.82
	318	0.5062	80.09	0.80
	333	0.6189	77.35	0.77
24.5 (0.1)	298	0.0989	95.69	0.95
	308	0.3597	85.36	0.85
	318	0.4536	82.16	0.82
	333	0.5681	79.21	0.79
36.8 (0.15)	298	0.0446	98.06	0.98
	308	0.2347	90.45	0.90
	318	0.3745	85.27	0.85
	333	0.4823	82.34	0.82

втором – пиперидиниевые катионы). Очевидно, что II обладает более высокими хемосорбционными свойствами, чем I, оно почти полностью заполняет поверхность металла с образованием прочного защитного слоя. Безусловно, в процессе образования его (в обоих случаях) участвуют также фенольный гидроксил и аллильная группа. А что касается Cl^- -анионов, то, видимо, они участвуют в процессе притяжения с объемными органическими катионами и тем самым уменьшают их взаимное отталкивание. Исходя из структуры соединений I и II и их поведения на металле можно допустить образование на нем мицеллярных хемосорбционных слоев, ответственных за блокировочный механизм действия. При этом, однако нельзя исключить и ϕ_1 -эффект [13, 14].

Как известно [15], эффективность органических ингибиторов зависит от многих факторов, в том числе и от развитой молекулярной структуры, наличия различных функциональных групп, а также атомов с электродонорными свойствами, способных образовать химическую связь с атомами поверхностного слоя и т.д.

Из литературы известно [16, 17], что при высоких значениях θ , когда число свободных мест на поверхности металла значительно сокращается, процесс адсорбции можно описать следующим уравнением (изотерма Ленгмюра):

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{\text{адс}}},$$

где C – концентрация ингибитора, θ – степень заполнения поверхности, $K_{\text{адс}}$ – константа равновесия процесса адсорбция – десорбция.

Графики зависимости C/θ от C (для I и II соответственно) приводятся на рис. 1. Они носят

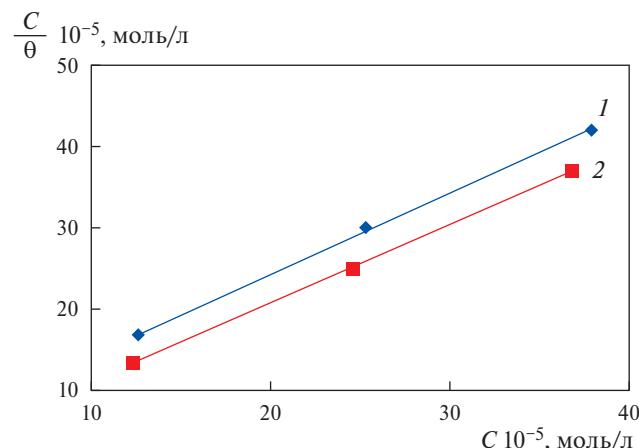
**Рис. 1.** Зависимости C/θ от C для соединений I (1) и II (2).

Таблица 3. Термодинамические параметры процесса адсорбции соединения I

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T, K	$K_{\text{адс}} \times 10^3$	$-\Delta G_{\text{адс}},$ кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}},$ кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}},$ кДж/моль
12.6 (0.05)	298	23.80	34.89	48.49	45.64
	308	11.90	34.19		46.43
	318	4.27	32.72		49.59
	333	3.10	33.38		27.36
25.3 (0.10)	298	19.31	34.40	36.33	6.48
	308	9.68	33.79		8.25
	318	7.69	34.27		6.48
	333	5.03	34.72		4.83
37.9 (0.15)	298	23.81	34.92	34.26	14.56
	308	17.67	35.33		12.76
	318	6.80	33.95		16.70
	333	4.76	34.56		15.02

Таблица 4. Термодинамические параметры процесса адсорбции соединения II

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T, K	$K_{\text{адс}} \times 10^3$	$-\Delta G_{\text{адс}},$ кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}},$ кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}},$ кДж/моль
12.3 (0.05)	298	81.97	37.98	43.40	18.90
	308	37.04	37.22		20.06
	318	32.52	38.09		16.69
	333	27.25	39.39		12.04
25.5 (0.10)	298	77.52	37.84	45.95	27.21
	308	23.15	36.02		32.24
	318	18.59	36.61		29.37
	333	15.36	37.81		24.44
36.8 (0.15)	298	133.16	39.18	55.43	54.53
	308	22.45	35.94		63.28
	318	15.41	36.11		60.75
	333	12.38	37.21		54.71

линейный характер и находятся в соответствии с уравнением Ленгмюра.

В табл. 3 и 4 приводятся вычисленные значения констант равновесия адсорбции ($K_{\text{адс}}$) и термодинамические показатели процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$, $\Delta H_{\text{адс}}$, $\Delta S_{\text{адс}}$).

Отрицательные значения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) указывают на протекание в системе самопроизвольного процесса адсорбции, при котором происходит перенос растворенного вещества (I или II) из объема раствора в поверхностный слой (т.е. имеет место убыль энергии Гиббса). При этом происходит изменение энталпии

системы и выделение теплоты (экзотермический процесс).

Существует зависимость между свободной энергией адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$), температурой и константой равновесия ($K_{\text{адс}}$) [16,17]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln (55.5 K_{\text{адс}}),$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $K_{\text{адс}}$ – константа равновесия, 55.5 молярная концентрация воды.

Исследованные в работе полифункциональные соединения I или II, как было отмечено выше,

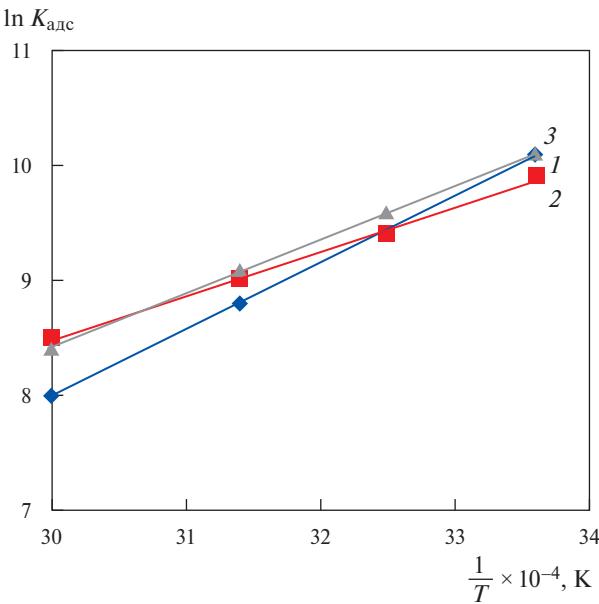


Рис. 2. Зависимости $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения I в концентрациях 12.6×10^{-5} моль/л (1), 25.3×10^{-5} моль/л (2), 37.9×10^{-5} моль/л (3).

содержат в структурах одновременно несколько центров адсорбции. Железо (и др. металлы его подгруппы) характеризуется вакансиями в *d*-зоне и имеет тенденцию к заполнению этих вакансий электронами адсорбата (в нашем случае соединения I или II). Помимо донорно-акцепторного взаимодействия, очевидно, имеет место и процесс хемосорбции (за счет аллильной и OH-групп) молекулы.

Присутствие галогенид-ионов может увеличивать ее ингибиторные свойства соединений с четвертичными атомами азота [14].

Исходя из зависимости $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 2 и 3) были рассчитаны значения изменения энталпии ($\Delta H_{\text{адс}}$) в зависимости от температуры (они приведены в табл. 3 и 4) по формуле [17]:

$$\Delta H_{\text{адс}} = -Rt\alpha$$

Вычисленные значения $\Delta H_{\text{адс}}$ (табл. 3 и 4) явно указывают на протекание в системе при адсорбции (соединения I или II) процесса с убылью энергии.

По известной формуле [16]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}} - T\Delta S_{\text{адс}}$$

были также вычислены значения изменения энтропии ($\Delta S_{\text{адс}}$) системы (табл. 3 и 4).

Вклад энтропии в изменение свободной энергии системы выражается отрицательными числами, что подтверждает протекание в ней самопроизвольных

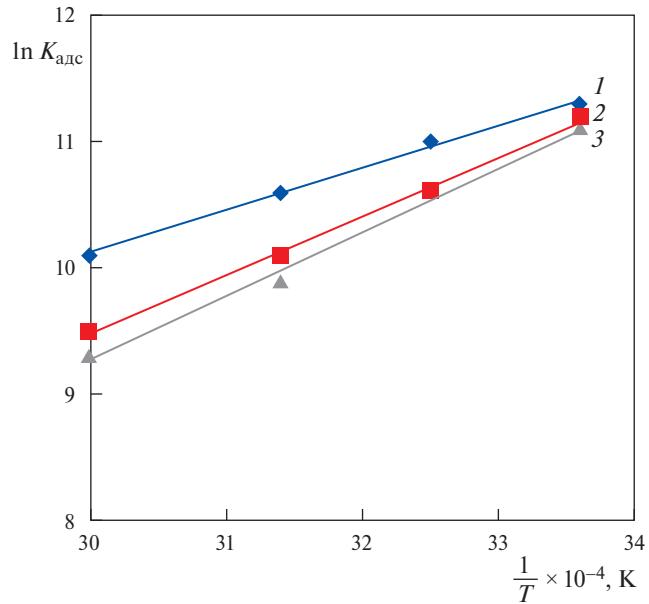


Рис. 3. Зависимости $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения II в концентрациях 12.3×10^{-5} моль/л (1), 24.5×10^{-5} моль/л (2), 36.8×10^{-5} моль/л (3).

процессов адсорбции – десорбции, а возможно, вытеснения молекул воды с поверхности металла (с уменьшением теплоты).

ВЫВОДЫ

1. Органические соединения с четвертичными атомами азота, полученные на основе 2-аллил-4-изодецилфенола, обладают высокими ингибиторными свойствами по отношению к нелегированной стали Ст. 3 в водно-солевых и углеводородных системах ($Z=90$ и 98% соединения I или II соответственно при концентрации 0.15 г/л).

2. Выявлены основные параметры процесса хемосорбции и высказан блокировочный и ϕ_1 -механизм защиты поверхности стали Ст. 3 этими соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Солов Г.Р., Шавшукова С.Ю., Бугай Д.Е., Злотский С.С. // Вестн. АН РБ. 2015. Т. 20. № 4. С. 74.
- Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Рябухина В.Н. // Пробл. сбора, подгот. и трансп. нефти и нефтепродуктов. 2015. № 3. Т. 101. С. 155.
- Левашова В.И., Пирогов Н.В. // Нефтехимия. 2008. Т.48. № 6. С.479. [Levashova V.I., Pirogov N.V. // Pet. Chem. 2008. V.48. № 6. P. 484. <https://doi.org/10.1134/S0965544108060145>]
- Нафикова Е.В., Левашова В.И., Дегтярь Т.Ф. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 397. [Nafikova E.V., Levashova V.I., Degtyar T.F. // Neftkhimия. 2011. V.51. No. 5. P. 397.]

- Levashova V.I., Dekhtyar' T.F.* // Pet. Chem. 2011. V.51. № 5. P. 391.
<https://doi.org/10.1134/S0965544111050112>
5. *Рахматуллин Р.Р., Левашова В.И., Дегтярь Т.Ф.* // Там же. 2013. Т. 53. № 2. С. 151. [Rakhmatullin R.R., Levashova V.I., Dekhtyar' T.F.] // Pet. Chem. 2013. V. 53. № 2. P. 134.
<https://doi.org/10.1134/S0965544113020102>
6. *Кудрявцев Д.Б., Пантелейева А.Р., Юргина А.В.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 303. [Kudryavtsev D.B., Pantaleeva A.R., Yurina A.V. et al.] // Ibid. 2011. V. 51. № 4. P. 293.
<https://doi.org/10.1134/S096554411103008X>
7. *Yuli Panca Asmara, Tedi Kurniawan, Adus Deter Edy Sytjipto, Jamiluddin Jafar.* // Indonesian J. Sci. Techn. 2008. № 3(2). P. 158.
8. *Кузнецов Ю.И., Казальский Л.П.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227. [Yu.I. Kuznetsov, L.P. Kazansky.] // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 219.
DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753>
9. *Плотникова М.Д., Туунов И.А., Новиков А.А. и др.* // Химия и техн. топлив и масел. 2015. № 3. С. 16.
10. *Смирнова Н.А., Сафонова Е.А.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1857. [Smirnova N.A., Safonova E.A.] // Russ. J. Phys. Chem. 2010. V. 84. № 10. P. 1695.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410100067>
11. *Fauda A.S., Eldesoky A.M., Elmasi M.A., et al.* // Intern. J. of electrochemical science. 2013. № 8. P. 10219.
12. *Суручев М.Л., Горбунов А.Т., Зобродин Д.П. и др.* / Методы извлечения остаточной нефти, Москва, "Недра", 1991, с. 38.
13. *Badawi A.M., Hegazy M.A., El-Sawy A.A., et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2000. V. 124. P. 458.
14. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. М.: Химия, Ленинград. 1986. 144 с.
15. *Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1294. [Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kuznetsov Y.I., et al.] // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 8. P. 1414.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417080027>
16. *Mehdiyeva G.M., Bayramov M.R., Hosseinzadeh Sh.B., Hasanova G.M.* // Turk. J. Chem. 2020. № 3. P. 668.
17. *Abd El-Lateef H.M., Tantawy A.H., Abdelhamid A.A.* // J. of Surfactants and Detergents. 2017. V. 20. P.735.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ HY И CuBr₂/HY

© 2024 г. А. А. Усманова^{a,*}, К. Ф. Коледина^{a, b}, И. М. Губайдуллин^{a, b}

^aИнститут нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, 450075, Россия

^bУфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062, Россия

*e-mail: aausmanova@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2024 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2024 г.

В данной работе рассматривается кинетическая модель реакции синтеза метил-*трет*-бутиловых эфиров межмолекулярной дегидратацией *трет*-бутанола с метанолом с использованием в качестве катализатора цеолита HY с иерархической структурой (HY_{mmm}), а также каталитической системы на основе CuBr₂, нанесенного на цеолит HY_{mmm}. На основе экспериментальных данных построена кинетическая модель, с разработкой многостадийной схемы химических превращений. Кинетическая модель основывается на законе действующих поверхностей, с учетом процессов адсорбции и десорбции на поверхности катализатора. Решение обратной задачи реализовано в виде задачи глобальной оптимизации, что позволило определить параметры кинетической модели – кинетические константы и энергии активации.

Ключевые слова: метил-*трет*-бутиловый эфир, *трет*-бутанол, межмолекулярная дегидратация, микро-, мезо- и макропористый цеолит HY_{mmm}, модель Ленгмюра–Хиншельвуда, глобальная оптимизация

DOI: 10.31857/S0044453724120065, **EDN:** EONVQG

Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) используется как антидetonационная присадка к бензинам вместо тетраэтилсвинца. Для синтеза МТБЭ используют два альтернативных подхода: первый – присоединение спирта к двойной связи из изобутилена и этанола; второй – межмолекулярная дегидратация *трет*-бутилового и метилового (этилового) спиртов. Основой обоих способов является кислотный катализ, в качестве катализаторов используются сульфокатиониты [1].

Несмотря на запрет в США и Канаде на использование метил-*трет*-бутилового эфира, из-за маленькой температуры кипения, большой температуры вспышки и высокой летучести, объемы производства и потребления в странах Восточной Европы и Азиатско-Тихоокеанского региона постоянно растут из-за увеличения потребления бензина [2, 3]. Так как микропористый цеолит HY практически не уступает по активности и селективности коммерческому катализатору на основе смолы Amberlyst-15 и позволяет получить МТБЭ с селективностью 96.6% [4, 5], актуальным является построение математических моделей получения МТБЭ с использованием цеолитных катализаторов.

В настоящей работе рассматривается подход межмолекулярной дегидратации *трет*-бутилового и метилового спиртов под действием катализаторов HY и CuBr₂/HY путем построения кинетической модели на основе решений прямых и обратных задач с использованием пакета прикладных программ MatLab.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

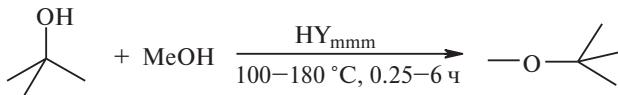
Реагенты и катализаторы

Исследователи [1] использовали *трет*-бутанол и метанол в качестве исходных реагентов.

В качестве катализатора был выбран гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит состава α Na 0.94% HY (HY_{mmm}) [4]. Нанесенный катализатор состава CuBr₂/HY_{mmm} готовили пропиткой прокаленного гранулированного цеолита HY_{mmm} спиртовым раствором CuBr₂ для получения катализатора с заданным содержанием соли 5 мас. %. После пропитки гранулы сушили в атмосфере азота при 170°C для удаления спирта и адсорбированной воды.

Каталитические испытания

Реакции проводили в стеклянной ампуле ($V = 10$ мл), помещенной в микроявтоклав из нержавеющей стали ($V = 17$ мл) при постоянном перемешивании и регулируемом нагреве в интервале температур 100–180°C в течение времени 0.25–6 ч. при различных соотношениях катализатора, *трет*-бутилола и метанола [1].



Математическая обработка

Построение кинетической модели состоит из постановки и решения прямой и обратной кинетических задач. Для расчета использовался пакет прикладных программ MatLab, в связи с удобством математических вычислений, разработки алгоритмов и визуализации данных в виде двухмерных графиков [6]. Прямая задача расчета концентраций, участвующих реагентов в зависимости от времени, представляет из себя жесткую систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений из-за наличия быстро и медленно протекающих химических реакций [7, 8], которая не поддается аналитическому решению, поэтому для решения применялся одношаговый метод ode23s, использующий модифицированную формулу Розенброка второго порядка, который обеспечивает адекватность найденного решения [9]. Сходимость и устойчивость численного метода доказана в работах [10, 11]. Обратная кинетическая задача не имеет единственного решения [12, 13], поэтому численные методы решения предполагают комбинацию алгоритмов глобального и локального поисков [14, 15]. В данном исследовании для решения обратной кинетической задачи восстановления значений кинетических параметров по соответству расчетных концентраций веществ и их экспериментальных данных применялся генетический алгоритм глобальной оптимизации – метод решения оптимизационных задач, основанный на биологических принципах естественного отбора и эволюции [16], и методы прямого поиска.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построение кинетической модели. Прямая и обратная задачи

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, т.е. задачу Коши [17, 18] – уравнение, с начальными условиями: при $t = 0, x_i(0) = x_i^0$:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j, i = 1, \dots, I, \quad (1)$$

где x_i – концентрация реагентов реакции, мол. дол.; t – время, мин; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий; I – количество веществ; ω_j – скорость j -й стадии, с^{-1} .

Изменение состава реакционной смеси каталитической реакции сопровождается изменением количества молей. Мольный расход реакционной смеси формируется из мольных расходов компонентов. Уравнение, учитывающее изменение количества молей реакционной смеси N , имеет вид [19, 20]:

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{dt}; \quad N(0) = N^0; \quad (2)$$

Принимается, что в гетерогенном катализе компоненты адсорбируются на поверхности катализатора и приходят с этой поверхностью в состояние теплового равновесия [21]. По окончании реакции происходит десорбция образованных продуктов реакции, в связи с этим в уравнение изменения скоростей стадий вводится учет доли поверхности катализатора, занятой реагентами, в результате процессов адсорбции и десорбции:

$$\begin{aligned} \omega_j &= k_j \prod_{i=1}^I (x_i)^{|\alpha_{ij}|} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{|\alpha_{ij}|} - \\ &- k_{-j} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{\beta_{ij}} \prod_{i=1}^I (x_i)^{\beta_{ij}}, \\ k_j &= k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где x_i – концентрация вещества, моль/л; θ_i – доля поверхности, занятая i -м компонентом; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}); β_{ij} – положительные элементы (v_{ij}); k_j, k_{-j} – константа скорости j -й стадии, $1/\text{с}$; k_j^0 – предэкспоненциальные множители, $1/\text{с}$; E_j – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R – 2 кал/(моль К); T – температура, К.

Многостадийная схема химических превращений каталитического синтеза МТБЭ и кинетические уравнения скоростей химических реакций на основании описанной кинетики (1), (2) представлены в табл. 1, где X_i – это исходные компоненты реакции и продукты, Z_i – промежуточные компоненты.

Согласно данной схеме в первой стадии происходит адсорбция исходного *трет*-бутилового спирта ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) на поверхность катализатора HY с образованием компонента $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y}$. Далее

Таблица 1. Стадии химических превращений и кинетические уравнения каталитического синтеза МТБЭ

№	Стадия	Кинетические уравнения
1	$\text{HY}(\text{Z}_1) + (\text{CH}_3)_3\text{COH}(\text{X}_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y}(\text{Z}_2)$	$\omega_1 = \frac{k_1 x_1 \theta_1}{N^2}$
2	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y}(\text{Z}_2) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{X}_2) + \text{H}_2\text{O}(\text{X}_3) + \text{HY}(\text{Z}_1)$	$\omega_2 = \frac{k_2 \theta_2}{N}$
3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{X}_2) + \text{HY}(\text{Z}_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CY}(\text{Z}_3)$	$\omega_3 = \frac{k_3 x_2 \theta_1}{N^2}$
4	$(\text{CH}_3)_3\text{CY}(\text{Z}_3) + \text{MeOH}(\text{X}_4) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COMe}(\text{X}_5) + \text{HY}(\text{Z}_1)$	$\omega_4 = \frac{k_4 x_4 \theta_3}{N^2}$

происходит десорбция получившегося вещества на изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, воду и высвобождением доли поверхности катализатора. На третьей стадии происходит адсорбция изобутилена на поверхность катализатора в результате чего образуется $(\text{CH}_3)_3\text{CY}$. К полученному компоненту добавляется метанол MeOH и происходит образование МТБЭ – $(\text{CH}_3)_3\text{COMe}$ и высвобождение катализатора. Предложенная схема химических превращений является основой разрабатываемой кинетической модели.

СОНДУ зависимостей концентраций компонентов от t представлены в виде:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = \omega_2 - \omega_3 \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_2 \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_4 \\ \frac{dx_5}{dt} = \omega_4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = \omega_2 - \omega_3 \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_2 \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_4 \\ \frac{dx_5}{dt} = -\frac{dx_4}{dt} \end{cases}. \quad (4)$$

Исходя из условия квазистационарности можно найти доли поверхности катализатора θ_i [22]. Для данной системы тоже есть возможность упрощения:

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_4 \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 \\ \frac{d\theta_3}{dt} = \omega_3 - \omega_4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_4 \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 \\ \frac{d\theta_3}{dt} = -\left(\frac{d\theta_1}{dt} + \frac{d\theta_2}{dt}\right) \end{cases}. \quad (5)$$

Для представленной схемы химических превращений (табл. 1) и математической модели (4), (5)

исследована кинетика реакции для двух катализаторов: гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит HY ($\text{HY}_{\text{ммм}}$) и нанесенный катализатор состава $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{ммм}}$.

Начальные данные:

- для катализатора HY при $T = 140, 150, 160^\circ$: $x_1 = 0.2$ мол. дол.; $x_4 = 0.8$ мол. дол.; $\theta_1 = 1$; $x_i = 0$ при $i = 2, 3, 5$; $\theta_i = 0$ при $i = 2, 3$;
- для катализатора CuBr_2/HY при $T = 100, 140, 160^\circ$: $x_1 = 0.2$ мол. дол.; $x_4 = 0.8$ мол. дол.; $\theta_1 = 1$; $x_i = 0$ при $i = 2, 3, 5$; $\theta_i = 0$ при $i = 2, 3$.

Определение значений кинетических параметров ведется на основе решения обратной задачи, в виде задачи оптимизации для функционала отклонения экспериментальных данных концентраций компонент от расчетных значений. Для определения точности рассчитывается погрешность (относительная ошибка аппроксимации) в каждой точке. Условием выхода из алгоритма являлось минимальное изменение значения функционала:

$$A(k_j) = \frac{EE(k_j)}{n} \cdot 100\%;$$

$$EE(k_j) = \sum_{i=1}^I \sum_{p=1}^P \frac{|x_{i,p}^{\text{эксп}} - x_{i,p}^{\text{расч}}|}{x_{i,p}^{\text{эксп}}} \rightarrow \min, \quad (6)$$

где $n = \sum_i P(i)$ – сумма опытов для каждого компонента; P – количество опытов для каждого компонента; $x_{i,p}^{\text{эксп}}$ и $x_{i,p}^{\text{расч}}$ – экспериментальные и рассчитанные значения концентраций компонентов. Ошибка аппроксимации оценивалась относительной ошибкой экспериментальных данных.

Найденные при решении обратной кинетической задачи численные значения кинетических констант k_j , величины энергий активации E_j и предэкспоненциального множителя для катализаторов HY и $\text{CuBr}_2(5\%)/\text{HY}$ приведены

Таблица 2. Параметры кинетической модели получения МТБЭ на HY

Стадия	k_j (140°C),	k_j (150°C),	k_j (160°C),	E_j , ккал/моль	$\ln k_j^0$, мин ⁻¹
	мин ⁻¹				
1	0.0097	0.015	0.02	12.96	11.07
2	0.024	0.029	0.036	7.15	4.92
3	0.39	0.65	0.657	9.40	10.51
4	0.547	0.69	0.956	9.97	11.45

Примечание. Относительная ошибка (A) для k_j в случае 140, 150 и 160°C составляет 0.3, 1.5 и 7% соответственно.

Таблица 3. Параметры кинетической модели получения МТБЭ на CuBr₂/HY

Стадия	k_j (100°C)	k_j (140°C)	k_j (160°C)	E_j , ккал/моль	$\ln k_j^0$, мин ⁻¹
	мин ⁻¹				
1	0.0022	0.006	0.019	10.92	8.43
2	0.062	0.084	0.163	4.70	3.45
3	0.222	0.25	0.857	6.15	6.59
4	0.01	0.039	0.055	9.41	8.04

Примечание. Относительная ошибка (A) для k_j в случае 100, 140 и 160°C составляет 0.7, 1.0 и 1.3% соответственно.

в табл. 2 и 3 соответственно. По значениям энергий активации (E_1 : 12.96 ккал/моль > 10.92 ккал/моль, E_2 : 7.15 ккал/моль > 4.70 ккал/моль, E_3 : 9.40 ккал/моль > 6.15 ккал/моль, E_4 : 9.97 ккал/моль > 9.41 ккал/моль), видно, что цеолит HY без добавки CuBr₂ проявил меньшую активность в образовании метил-*трет*-бутилового эфира. Введение CuBr₂ в состав цеолита позволяет значительно увеличить конверсию метилового спирта и селективность по метил-*трет*-бутиловому эфиру.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что кинетическая модель (3) – (5) с параметрами, указанными в табл. 2 и 3, позволяет воспроизвести результаты опытов в пределах погрешности экспериментальных данных. На рис. 1 и 2 для сравнения катализаторов приведены кинетические зависимости расходования *трет*-бутанола (экспериментальные и расчетные) с использованием катализатора HY и CuBr₂/HY соответственно.

Аналогично, на рис. 3 и 4 приведены кинетические зависимости (экспериментальные и расчетные) образования метил-*трет*-бутилового эфира с использованием катализаторов HY и CuBr₂/HY.

Разработанная модель позволяет наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ *трет*-бутилового спирта (ТБС), *трет*-бутилового эфира (ГБЭ) и МТБЭ от времени

в присутствии катализатора HY (рис. 5) и катализатора CuBr₂/HY. Так как графики изменения скоростей почти идентичны, то в статье отображен рисунок только для катализатора HY. *Трет*-бутиловый спирт ($i = 1$) активно расходуется с начала проведения реакции, т.к. запаянную ампулу в автоклаве нагревали при температурах выше температуры кипения вещества, в связи с чем происходит конденсация и адсорбция вещества. Скорость изменения *трет*-бутилового эфира ($i = 4$) и МТБЭ ($i = 5$) по формулам отличаются только знаком, что и видно по графику. Пока *трет*-бутиловый эфир постепенно расходуется в это же время с аналогичной скоростью медленно образуется МТБЭ.

Также можно наблюдать изменение скоростей стадий от времени для катализатора HY (рис. 6). Первая стадия является самой энергозатратной (табл. 2 и 3). В первой стадии происходит добавление катализатора к *трет*-бутиловому спирту в связи с чем скорость поиска доли поверхности на катализаторе уменьшается и стремится к нулю. Для остальных реакций происходит более плавное протекание реакций: скорости адсорбций и десорбций достигают максимума и затем плавно стремятся к нулю.

На рис. 7 а показано образование изобутилена (CH₃)₂C=CH₂ (X₂) и воды H₂O (X₃), которое происходит во второй реакции в связи с десорбией компонента (CH₃)₃COH₂Y. На рис. 7 б отображено расходование исходного компонента *трет*-бутилового спирта MeOH для катализатора HY.

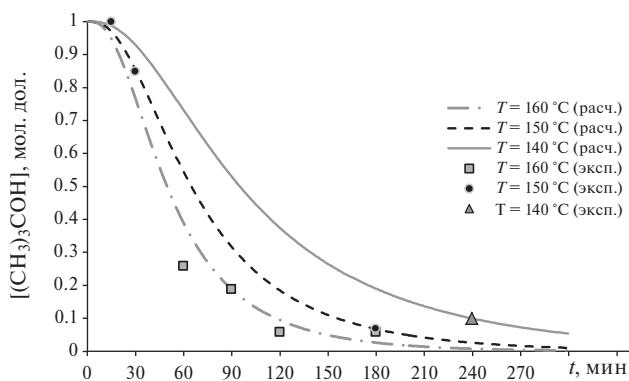


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения концентраций *t*-бутилового спирта (X_1) при 140, 150, 160°C в присутствии HY (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

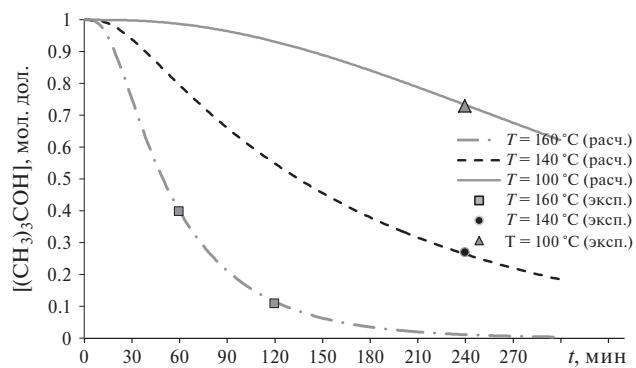


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения концентраций *t*-бутилового спирта (X_1) при 100, 140, 160°C в присутствии CuBr_2/HY (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

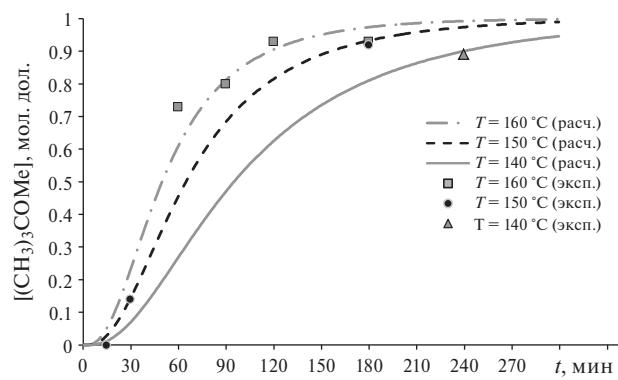


Рис. 3. Кинетические зависимости изменения концентраций МТБЭ (X_5) при 140, 150, 160°C в присутствии HY (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

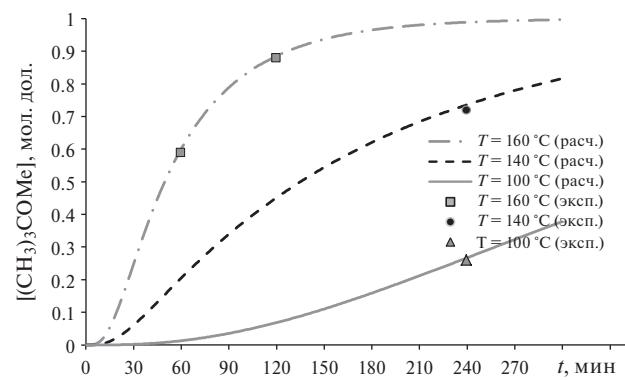


Рис. 4. Кинетические зависимости изменения концентраций МТБЭ (X_5) при 100, 140, 160°C в присутствии CuBr_2/HY (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

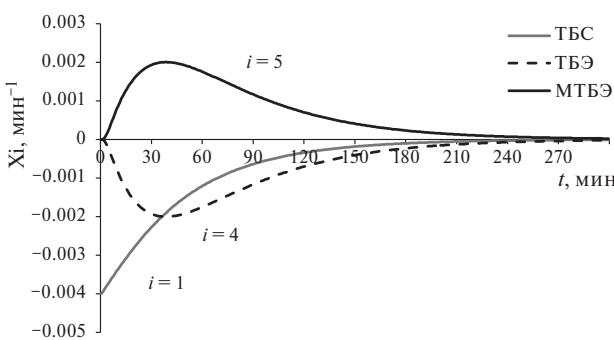


Рис. 5. Зависимости скоростей изменения концентраций (X_i) *t*-бутилового спирта ($i=1$), *t*-бутилового эфира ($i=4$) и МТБЭ ($i=5$) от времени при 160° в присутствии HY.

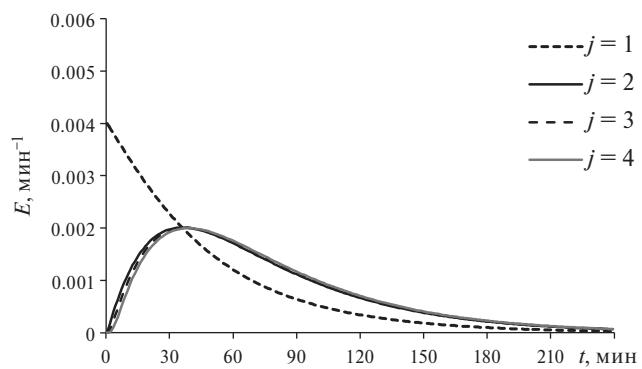


Рис. 6. Зависимости скоростей стадий ω_j от времени при 160° для катализатора HY.

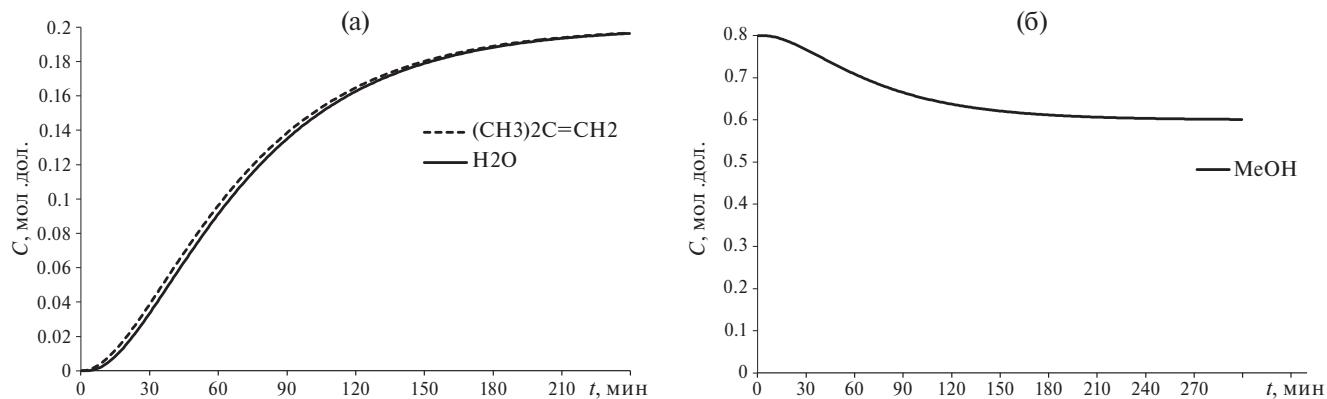


Рис. 7. Изменение концентраций: а) изобутилена $(CH_3)_2C=CH_2$ и H_2O , б) *трем*-бутилового эфира $MeOH$ при 160° для катализатора HY.

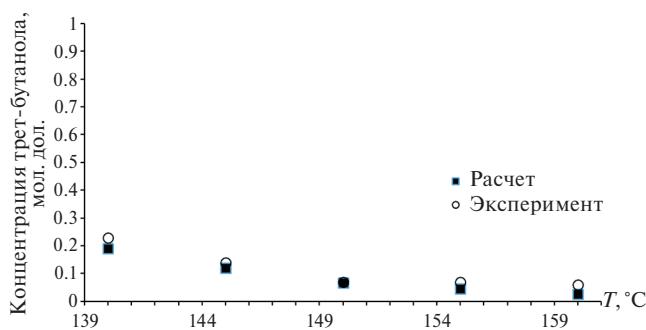


Рис. 8. Влияние температуры на содержание *трем*-бутанола в реакционной массе на катализаторе HY в момент времени 180 мин.

Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на каталитическую активность катализатора HY, а именно на содержание *трем*-бутанола и метил-*трем*-бутилового спирта в реакционной массе (рис. 8 и 9), что свидетельствует об адекватности предложенной модели процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведены результаты для реакции синтеза метил-*трем*-бутиловых эфиров в присутствии гетерогенных катализаторов: цеолита HY (табл. 2) и $CuBr_2/HY$ (табл. 3). Цеолит HY без добавки $CuBr_2$ проявил низкую активность в образовании метил-*трем*-бутилового эфира. Описана схема химических превращений, включающую реакции адсорбции и десорбции. Разработана кинетическая модель и определены параметры модели с использованием генетического алгоритма глобальной оптимизации при решении обратной задачи. Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на каталитическую активность

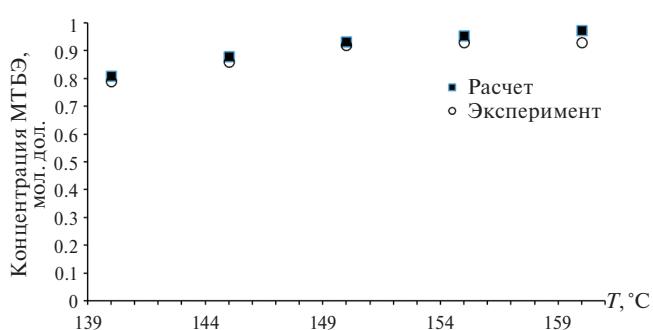


Рис. 9. Влияние температуры на содержание МТБЭ в реакционной массе на катализаторе HY в момент времени 180 мин.

катализаторов HY и $CuBr_2/HY$, и наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ (ТБС и МТБЭ).

Работа выполнена в рамках темы гос. задания ИНК УФИЦ РАН “Новые подходы и алгоритмы в компьютерном моделировании строения, физико-химических свойств и сложных химических реакций органических и элементоорганических соединений” (FMRS-2022-0078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Хуснутдинов Р.И. // Вестн. Башкирского ун-та. 2020. Т. 25. № 4. С. 748.
DOI: <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.4.8>
2. Mahdi H.I., Muraza O. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 43. P. 11193.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02533>
3. Safari M., Nikazar M., Dadvar M. // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. № 5. P. 1697.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.02.008>

4. *Zhang Q., Xia Q.-H., Lu X.-H., et al.* // Indian J. Chem., Sect. A: Org. Chem. Incl. Med. Chem. 2009. V. 48A. № 06. P. 788.
5. *Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 52. P. 32581.
<https://doi.org/10.1039/C7RA04742H>
6. Гольдштейн А.Л. Оптимизация в среде MATLAB: учеб. пособие / Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2015. 192 с.
7. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Коледин С.Н., и др. // Журн. физ.химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1668.
<https://doi: 10.1134/S0036024419110141>
8. Димитров В.И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 379 с.
9. Rosenbrock H.H. // Comput. J. 1963. V. 5. P. 329.
<https://doi.org/10.1093/comjnl/5.4.329>.
10. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
11. Холл Дж., Уатт Дж. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1979. 312 с.
12. Raymond F.M., Bradley T.C. // Medical Physics. 2006. V. 33. № 2. С. 342.
13. Turanyi T., Nagy T., GyZsely I., Cserhati M. et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. № 5. P. 284.
14. Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., и др. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 550.
<https://doi.org/10.7868/S0453881117030145>
15. Koledina K., Koledin S., Karpenko A., et al. // J Math. Chem. 2019. V. 57. I. 2. P. 484–493.
DOI: 10.1007/s10910-018-0960-z
16. Панченко Т.В. Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие / Под ред. Ю.Ю. Тарасевича. Астрахань: Издательский дом “Астраханский университет”, 2007. 87 с.
17. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. // Наука и образование: Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. № 7. С. 385.
18. Koledina K.F., Koledin S.N., Shchadneva N.A., Gubaidullin I.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 442.
<https://doi.org/10.1134/S003602441703013X>
19. Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 292.
20. Enikeeva L.V., Koledina K.F., Gubaydullin I.M., et al. // Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis. 2021. Т. 133. № 2 С. 879.
DOI: 10.1007/s11144-021-02020-w
21. Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967. 416 с.
22. Леванов А.В. Анализ пределов воспламенения смеси $H_2 - O_2$ обобщенным методом квазистационарных концентраций. Москва, 2017. 32 с.
23. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 673–678.
<https://doi:10.7868/S0044453716050186>

МЕХАНИЗМ СОПРЯЖЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Ni/HMOR/SO₄²⁻-ZrO₂ НА ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. С. И. Абасов^a, Е. С. Исаева^a, С. Б. Агаева^a, М. Т. Мамедова^a, А. А. Искендерова^a, А. А. Иманова^a

^aИнститут нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

e-mail: memmedova-melahet@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Изучено гидропревращения бензола и толуола при атмосферном давлении, температуре 180°C, WHSV=2ч⁻¹ и H₂/ArU=8 в присутствии композиционного катализатора (КК) Ni/HMOR/SO₄²⁻-ZrO₂ состава. Конверсия бензола достигает 58.2%. Наличие алкильного заместителя повышает конверсию до 78.5%. Показано, что первичное превращение толуола протекает аналогично превращению бензола селективным гидрированием ароматического ядра, с последующей изомеризацией, с уменьшением цикла, и его гидрорасщеплением. Компоненты каталитической системы не активны в гидропревращении ароматических углеводородов. Возникновение синергизма гидрирующей активности КК связано сопряженным воздействием на реакцию индивидуально неактивных SO₄²⁻-ZrO₂ и Ni/HMOR компонентов этой системы. Обсужден вероятный механизм гидрирования ароматических углеводородов. Предположено, что синергизм гидрирующей активности является следствием перевода реакции из радикальной в ионно-радикальную.

Ключевые слова: бензол, толуол, гидрирование, композитный катализатор, спиловер водорода, циклогексан, метилциклогексан, метилцикlopентан

DOI: 10.31857/S0044453724120077, **EDN:** EOMLPW

В связи с теоретической и практической значимостью гидрирования бензола и алкилбензолов этим реакциям удалено большое внимание [1, 2]. Гидрирование этих соединений, в основном, реализуют в избытке и высоком давлением водорода. Исследования в этом направлении продолжаются с участием катализаторов, представляющих собой нанесенные на различные носители моно- и биметаллодержащие системы [3–10]. Свободно радикальное гидрирование ароматического ядра в присутствии нанесенного металла, предположительно, реализуется посредством атомов водорода, находящихся в равновесии между металлом и носителем (эффект спиловера) [11].

Современные требования к автобензинам предполагают предельное сокращение в них содержания ароматических углеводородов при сохранении высокооктановых характеристик топлива, зависящих от концентрации этих соединений. Учитывая масштабы производства бензинов, применение избытка и высокого давления водорода для гидрирования ароматических углеводородов, содержащихся

в бензине реформинга, требуют дополнительных технических решений, что может значительно усложнить технологию получения топлива. Поэтому возникает проблема разработки новых каталитических систем способных гидрировать как ароматические компоненты топлива, так и изомеризовать их продукты в соответствующие высокооктановые соединения.

Известно, что каталитическая система, состоящая из сульфатированного диоксида циркония (Pt/SO₄²⁻-ZrO₂) и оксида алюминия способна проводить реакции гидрирования и изомеризации различных углеводородов. Превращение углеводородов с участием этих систем зависит от соотношения компонентов и протекает при достаточно высоком давлении водорода и сопровождается гидрогенизацией [12, 13]. В отличие от этих исследований, в [14, 15] было показано, что применение композиционных каталитических систем, компонентами которых являются Co(Ni)/H-цеолит (MOR или MFI) и SO₄²⁻-ZrO₂(SZ), позволяет подвергать прямогонный бензин и его смеси с пропан-бутановой

Таблица 1. Состав катализаторов

Катализатор	Состав компонентов в катализаторе*, %			
	Ni	HMOR	SO_4^{2-}	ZrO_2
Ni/HMOR	0.4	84.6	—	—
(SZ) $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	—	—	6	79
Ni/HMOR-ZrO ₂	0.4	69.6	—	15
HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	—	70	2	13
Ni(HMOR)/ $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	0.4	69.6	2	13
Ni/ Al_2O_3 / $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$	0.4	69.6	2	13

* Катализаторы содержат 15% Al_2O_3 в качестве связующего компонента.

фракцией в изомеризационно-диспропорционное гидропревращение посредством образования и расщепления бимолекулярного интермедиата при атмосферном давлении водорода в интервале температур 140–200°C. Продуктами этого превращения являются $\text{C}_5\text{--C}_6$ -алканы разветвленного строения, обладающие высокооктановыми характеристиками.

Принимая во внимание, что условия превращения отмеченных алифатических углеводородов термодинамически приемлемы для гидрирования бензола и алкилбензолов, представляет интерес исследовать возможность гидропревращения этих соединений в присутствии подобных катализитических систем в условиях близких к условиям превращения изомеризационно – диспропорционного превращения смесей прямого бензина с пропан-бутановой фракцией.

В настоящем сообщении приведены результаты подобного исследования гидропревращений бензола и толуола в присутствии композиционной катализитической системы Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ и ее компонентов и обсужден возможный механизм сопряженного воздействия компонентов катализитической системы на гидрирование ароматического ядра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Превращение бензола, толуола и циклогексана (ЦГ) изучали в присутствии композиционного катализатора Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ состава (мас. %): сульфатированный диоксид циркония (SZ)-15; Ni-0.4; H-MOR или Al_2O_3 -69.6, связующий алюмогель-15 – и на их отдельных компонентах,

синтезированных по методике (табл. 1), ранее использованной для изучения превращения прямого бензина в $\text{C}_5\text{--C}_6$ -алканы [15].

Модифицированный цеолитный компонент композиционного катализатора готовили путем выдержки декатионированного HM ($\text{Si}/\text{Al}=17$) в растворе нитрата никеля заданной концентрации в течении 24 ч. с последующим выпариванием водной фазы, сушкой при 120 и 350°C (3 ч) и 550°C (5 ч) и обработкой в токе водорода (40 мл мин⁻¹, 3 ч) при 380°C.

Синтез компонента SZ проводили путем гидролиза ZrOCl_2 , взятого в заданном количестве, 25%-ным раствором аммиака при pH, равном 8–9. С этой целью в раствор, содержащий 100 г $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 300 мл H_2O , нагретой до 80°C, по каплям при перемешивании добавляли раствор аммиака. Образовавшийся гель 2 ч выдерживали в растворе при указанной выше температуре, затем фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C (24 ч). Полученный гель гидроксида циркония сульфатировали раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (с перемешиванием 2 ч), а затем водную часть выпаривали до влажного состояния.

Полученный SZ перемешивали с порошком соответствующего цеолитного компонента до визуально однородного состояния. Массу сушили при 120°C (3 ч), прокаливали при 550 и 600°C (5 ч), а далее растирали в порошок и гранулировали со связующим – гидрогелем Al_2O_3 в гранулы 1.5×(3–4) мм и вновь проводили вышеописанную термообработку.

Образец катализатора Ni/ Al_2O_3 / $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ синтезировали аналогично синтезу Ni(HMOR)/ $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$, путем замены HMOR на γ- Al_2O_3 (ГОСТ 8136–85).

Перед проведением экспериментов образцы катализаторов помещали в реактор и подвергали стандартной (регенерационной) обработке азотом, а затем воздухом при 500°C (2 ч) и водородом при 380°C (2 ч) с линейной скоростью подачи газов 2 л/ч.

Принимая во внимание высокую гидрирующую активность никеля, содержащегося в катализаторе, анализ проводили, как после синтеза, так и после многократных опытов и регенерационных обработок. По данным элементного анализа (ICP-MS7700, Agilent Technologies) содержание серы в синтезированном КК оставалось неизменным и составляло 1.97% в пересчете на серу.

В качестве сырья использовали бензол (ГОСТ 9572–93), толуол (ГОСТ 5798–78) и циклогексан (ГОСТ 14198–78), водород электролитический.

Катализитические превращения реагентов изучали при атмосферном давлении в катализитической установке проточного типа, снабженной

Таблица 2. Гидропревращения бензола и толуола $t=60\text{мин}$

Катализаторы	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %
	C_6H_6 , %	ЦГ	C_7H_8 , %	МЦГ
Ni/HMOR	—	—	—	—
$\text{SO}_4^{2-}\text{--ZrO}_2$	—	—	—	—
Ni/HMOR/ ZrO_2	следы	следы	следы	следы
HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{--ZrO}_2$	—	—	—	—
Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{--ZrO}_2$	58.2	86.0	78.5	64.2
Ni/ Al_2O_3 / $\text{SO}_4^{2-}\text{--ZrO}_2$	5.4	87.5	6.1	71.5

кварцевым реактором, при 180°C со стационарным слоем катализатора 3 см^3 (соотношение $\text{H}_2/\text{углеводород}=8$), с объемной скоростью по жидкости 2 ч^{-1} . В схему установки входят две линии подачи газов с осушителями, регуляторами и переключателями потоков газов (азота, воздуха и водорода) и одна линия для подачи жидкости, снабженная насосом – дозатором ДЖН-2 (ОКБА НПО “Химавтоматика”).

Анализ продуктов реакции проводили как непосредственно после реактора так и из приемников, охлаждаемых сухим льдом. Для анализа проб продуктов превращения газовой смеси в online режиме использовали хроматограф ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором на колонке, длиной 3 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненной хромосорбом М, с нанесенным скваланом (10 мас. %). Температура термостатирования 343 К, давление газа-носителя (азот) – $0.8\text{--}0.9\text{ кгс/см}^2$. Результаты анализа дополнительно контролировали с использованием хроматографа “Auto System XL, Perkin Elmer” (капиллярная колонка (длина 100 м), фаза метилфенилсилоксан), позволяющего более детально идентифицировать углеводородный состав продуктов превращения с использованием компьютерной программы.

Конверсию α реагентов рассчитывали

$$\alpha = \frac{m - m_k}{m} \times 100\% = \frac{\Delta m}{m} \times 100\%,$$

где m – исходное количество реагента, m_k – остаточное количество реагента в катализаторе.

Селективность образования продуктов рассчитывали с учетом их содержания в катализаторе (I_i)

$$\text{Sel} = \frac{l_i}{\sum l_i} \times 100\%.$$

Для установления фазового состава использованного катализатора (Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{--ZrO}_2$) и его компонентов их подвергали дифрактометрическому анализу с использованием дифрактометра

Bruker D&advans с излучателем CuK_α и N_i -фильтром.

Для проведения ИК-спектральных исследований образцы предварительно прессовали в таблетки с плотностью $10\text{--}15\text{ мг/см}^3$. Приготовленные таблетки помещали в специальную емкость, присоединяли к вакуумной установке и производили вакуумирование при температурах $400\text{--}450^\circ\text{C}$ (3 ч) и при остаточном давлении 10^{-4} торр.

После завершения вакуумирования в емкость с образцом катализатора запускали гелий высокой чистоты, снижали температуру до комнатной и отсоединяли от вакуумной установки. Подготовленный подобным способом образец в закрытой емкости переносили в кювету спектрометра ALPA с фурье-преобразователем с приставкой диффузного отражения и записывали соответствующие ИК-спектры с разрешением 4 см^{-1} . Область непрерывной записи спектров $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты сопоставительного изучения гидропревращения бензола в присутствии каталитической системы Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{--ZrO}_2$ и его компонентов, представленные в табл. 2 показывают, что отдельные компоненты использованной катализитической системы в отмеченных условиях не проявляют гидрирующей активности по отношению к бензолу. Вместе с тем композиционная катализитическая система Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}\text{--ZrO}_2$ достаточно активна в этом процессе (табл. 2).

Продуктами гидропревращения бензола в присутствии Ni/HMOR/SZ являются циклогексан (ЦГ), метилцикlopентан (МЦП) и парафины C_6 -состава, мас. %: C_3 – 4.5, C_4 – 5.3, C_5 – 6.7, C_6 – 82 (изо C_6 : $\text{H-C}_6=3:1$) и C_7 – следы.

С продолжительностью процесса наблюдается незначительная разработка каталитической системы, сопровождающаяся изменением состава продуктов. Сопоставление изменений состава продуктов реакции с гидрирующей активностью катализитической системы показывает, что образования ЦГ

Таблица 3. Гидропревращение бензола в присутствии Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ зависимости от продолжительности процесса

τ , мин	Конверсия, % C ₆ H ₆	Распределения продуктов, мас. %			
		ЦГ	МЦП	C ₆₋	MЦП/ C ₆₋
15	54.3	74.0	20.5	5.5	3.7
30	54.8	81.0	14.9	4.1	3.6
45	56.5	84.0	12.3	3.7	3.3
60	58.2	86.0	11.0	3.0	3.7
90	58.1	86.0	11.0	3.0	3.7

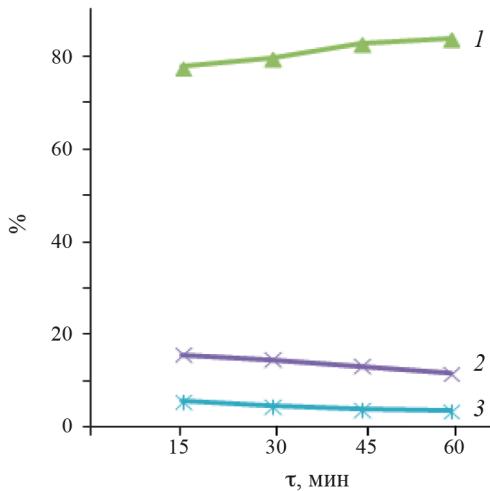


Рис. 1. Изменение состава катализата гидропревращения ЦГ на композиционном катализаторе Ni/HMOR/SZ; 1 – конверсия ЦГ, 2 и 3 – выход МЦП и C₆₋ соответственно.

соответствует изменению конверсии бензола, а выходы МЦП и C₆₋ парафинов снижаются, практически сохраняя постоянство соотношения МЦП/C₆₋ равным 3.5±0.2 (табл. 3). Состав C₆₋ практически не зависит от отмеченных изменений катализических параметров.

Учитывая независимость соотношения МЦП/C₆₋ от изменения конверсии бензола, можно предположить, что образование C₆₋ в основном является продуктом гидрорасщепления МЦП, образующегося в результате изомеризации ЦГ. Следовательно, в присутствии Ni/HMOR/SZ наряду с гидрированием бензола в ЦГ, последовательно протекают реакции образования МЦП и продуктов раскрытия и расщепления циклов.

Действительно дополнительное исследование превращения ЦГ при прочих равных условиях,

в присутствии Ni/HMOR/SZ показало, что оно соответствует предположению о последовательности образования МЦП и C₆₋. Конверсия ЦГ также протекает активацией каталитической системы (рис. 1).

В продуктах реакции отсутствуют углеводороды C₁–C₂, а содержание C₃–C₅ не превышает 10% от суммарного содержания C₆. Сопоставление изменения конверсии ЦГ с продуктами его превращения показывает, что в отличии от конверсии бензола, их выход коррелирует с ростом конверсии ЦГ, а соотношение МЦП/C₆₋ соответствует величине близкой к отмеченной выше.

Понижение выхода МЦП и C₆₋ с ростом выхода ЦГ при гидрировании бензола (табл. 4) указывает на возможную блокировку центров изомеризации более прочной сорбцией последнего. Пропорциональность выхода C₆ МЦГ показывает, что изомеризация и расщепление ЦГ протекает параллельно гидрированию бензола. Вместе с этим можно полагать, что наличие алкильного заместителя в МЦП (третичного атома углерода) способствует более эффективному гидрорасщеплению этого цикла.

Таким образом, первичным продуктом гидропревращения бензола является ЦГ. Образование этого продукта, как следует из данных табл. 2, является следствием совместного воздействия на процесс Ni/HMOR- и SZ-компонентов композиционной каталитической системы, т.е. окислительно-восстановительные и кислотных центров соответственно, локализованных на этих компонентах [15], а изомеризация ЦГ в МЦП, раскрытие цикла и образование продуктов гидрорасщепления возможно протекает с участием кислотно-основных центров [16].

Исследование гидропревращения бензола с участием катализатора HMOR/SZ показало, что отсутствие в каталитической системе никеля, локализованного на HMOR-компоненте каталитической системы, при прочих равных условиях, приводит практически, к полной потере активности катализатора (табл. 2).

Повышение активности катализатора, сопровождающегося ростом селективности по ЦГ и соответственно снижением селективности по МЦП и C₆₋ продуктам, показывает, что начальная активация реакции происходит на SZ компоненте каталитической системы, так как отмеченные превращения с гидрированием бензола и раскрытием кольца на системах подобных Ni/HMOR протекают при более жестких условиях [1].

Влияние алкильного заместителя на гидрирование ароматического ядра в присутствии Ni/HMOR/SZ изучено на примере превращения толуола. Как следует из полученных данных (табл. 2) гидропревращение толуола с участием этой каталитической системы или отдельных его компонентов

Таблица 4. Гидропревращение толуола в присутствии Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ в зависимости от продолжительности процесса

τ , мин	Конверсия, C ₇ H ₈	Выход продукты превращения, мас. %				
		C ₃ –C ₄	C ₅ –C ₆	C ₇₊	ДМЦП	МЦГ
15	80.8	8.3	100		3.8	58.7
30	80.7	5.2	15.9		3.8	55.8
45	79.1	4.3	19.5		—	55.3
60	78.5	5.3	22.8		—	55.3

аналогичны превращению бензола. В случае с толуолом снижается селективность по метилциклогексану (МЦГ), повышается выход продуктов раскрытия кольца и расщепления C₇ (табл. 4). Сопоставление гидропревращений бензола и толуола указывает на активирующую роль алкильного заместителя повышающего конверсию толуола. Поэтому можно полагать, что в случае толуола первичное превращение реагентана связано гидрированием его ядра, с сохранением алкильного заместителя (МЦГ).

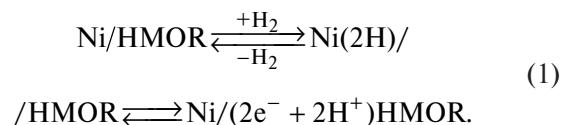
Полный анализ продуктов гидрирования толуола, раскрытия гидрированного цикла, изомеризации и дальнейшего расщепления образующихся соединений выходит за рамки настоящей работы. Здесь следует отметить два факта: меньшую устойчивость МЦГ по сравнению с ЦГ и отсутствие в продуктах диметилцикlopентана (ДМЦП) и метана. Каталитические системы металлов – цеолит более активны в превращениях МЦП по сравнению с ЦГ [16]. На ряду с высокой реакционноспособностью более напряженного пятичленного цикла по сравнению с шестичленным, наличие третичного углерода облегчает образование метилцикlopентильного катиона, образующего при взаимодействии с кислотным Ni/HMOR-компонентом катализатора, реструктуризация которого способствует как раскрытию цикла, так и дальнейшему гидрорасщеплению изопродукта, что снижает выход МЦГ.

Отсутствие метана указывает на отсутствие гидродеметилирования толуола или МЦГ, которые следовало ожидать в случае активации их превращений на Ni/HMOR-компоненте использованной каталитической системы. Поэтому можно полагать, что первичный продукт превращения толуола МЦГ, помимо прямой десициклизации, подвергается быстрой изомеризации в ДМЦП с уменьшением цикла и это способствует быстрому раскрытию цикла и последующим реакциям.

Представленные выше результаты (табл. 2) показывают, что только при сопряженном воздействии всех компонентов композиционной каталитической системы становится возможным

эффективное гидрирование бензола или толуола при атмосферном давление. Использованная каталитическая система состоит из трех компонентов на которых условно локализованы гидрирующие (Ni), кислотные (HMOR) и окислительно-восстановительные (SZ) центры.

В среде водорода на отдельных компонентах Ni/HMOR/SZ возможен последовательный ряд равновесных состояний взаимодействия водород–катализатор. На никеле водород подвергается гомолитической диссоциации и далее эти атомы, согласно “спиловер”-эффекту, переносятся на носитель (цеолит HMOR)



Согласно (1), в системе Ni/HMOR благодаря спиловер водороду, происходит сопряжение гидродегидрирующих центров с кислотно-основными центрами цеолита HMOR и, в целом, Ni/HMOR участвует в процессе как единая система.

SZ-компонент каталитической системы является образованием с высоким дефицитом электронной плотности. Этот дефицит распространяется на атомы кислорода, входящие в активную составляющую SZ. Для упрощения описания роли подобного состояния в каталитическом процессе, ниже один из атомов кислорода с электронным дефицитом выделен в виде (SZ)–O^{δ+}.

Взаимодействие водорода с подобной системой может быть представлено следующим уравнением



согласно которому, на SZ-компоненте реализуется динамическое окислительно-восстановительное равновесие.

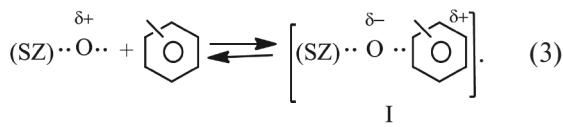
В соответствии с (2), в среде водорода возможно окислительно-восстановительное взаимодействие с более активными электронно-донорными

молекулами, к числу которых относятся ароматические углеводороды.

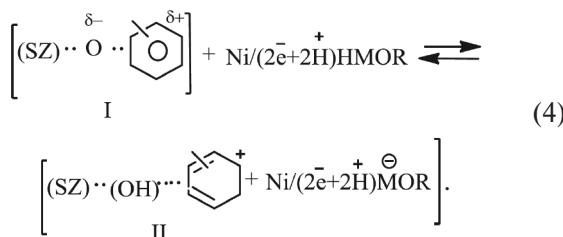
Сопоставление реакций (1) и (2) указывает на отсутствие взаимодействия между SZ и Ni/HMOR-компонентами использованной катализитической системы. Действительно, данные РФА показывают наличие двух фаз, соответствующих MOR и ZrO_2 , тетрагонального строения ($2\Theta = 29807^\circ, 33995^\circ, 34826^\circ; >75\%$), а ИК-спектры содержат полосы поглощения $1015, 1395$ и 3635 cm^{-1} , соответствующие SZ и MOR [17, 18].

Взаимодействие электрофильных частиц с делокализованными π -орбиталами ароматического ядра приводит к образованию π -комплексов [19]. Поэтому можно предположить, что наличие на SZ электрофильного кислорода способствует эффективному взаимодействию SZ с ядром ароматического углеводорода, образуя с адсорбированной молекулой комплекс, по состоянию аналогичный π -комплексу -  ---O \cdots (SZ).

Сдвиг электронной плотности в комплексе к кислороду SZ переводит последний в нуклеофильное состояние, а плоское ядро подвергается деформации



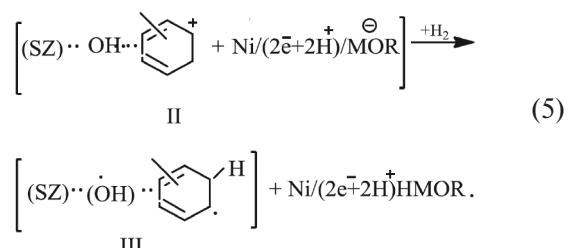
Приобретение кислородом избытка электронной плотности в π -комплексе I блокирует взаимодействие (SZ)-O с молекулами H_2 (2) и приводит к дезактивации индивидуального SZ компонента. Однако приобретение кислородом избытка электронной плотности в комплексе I способствует его протонированию кислотным HMOR компонентам.



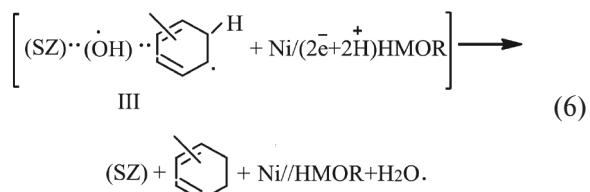
Следует отметить, что образование II зависит от кислотности цеолитного компонента. Например, композиционная каталитическая система в которой вместе MOR использован Al_2O_3 , согласно полученным данным (табл. 2), в представленных условиях не проявляет существенной гидрирующей активности. Здесь также следует отметить, что под воздействием алкильного заместителя, т.е. под воздействием положительного индукционного эффекта, переходное состояние II стабилизируется. В результате увеличивается равновесная

концентрация II. Следствием этого является возрастание гидроконверсии толуола по сравнению с бензолом.

Протонированный комплекс в переходном состоянии II взаимодействует с молекулами водорода из газовой фазы приводя к образованию бирадикала III и регенерации кислотного центра на цеолите



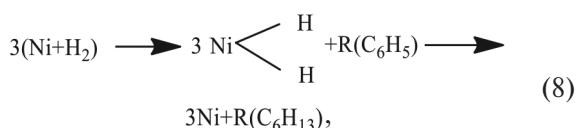
По-видимому, стадии (4) и (5) реализуются synchronно. Это связано с тем, что сдвиг реакции (4) вправо инициирует ответную реакцию (5), которая приводит к восстановлению равновесия (4). Образовавшийся III вступает в реакцию быстрой рекомбинации со спиловер водородом, образуя продукт гидрирования восстановленный SZ и H_2O



Взаимодействие последних регенерирует (SZ)- O^{+} и равновесие в системе Ni/HMOR



Процесс гидрирования бензола или толуола формально можно описать брутто-реакцией



где Ni – Ni/HMOR.

Принято, что взаимодействие молекул водорода с нанесенным никелем генерирует атомы H. Реакция последних с ненасыщенными углеводородами (бензолом/толуолом) приводит к образованию промежуточных радикалов, которые далее гидрируются в насыщенные соединения (8) [11]. Гидрирование бензола /толуола в присутствии металлических катализаторов, согласно отмеченному выше, требует повышенных давлений. Представленные данные показывают, что композиционная каталитическая система Ni/HMOR/ $SO_4^{2-}-ZrO_2$, компонентами которой являются катализаторы,

активные в превращениях различных углеводородов, способна эффективно катализировать гидрирование ароматических углеводородов при атмосферном давлении. Анализ полученных данных показал, что повышенная активность Ni/HMOR/ SO_4^{2-} – ZrO_2 является результатом сопряженного воздействия на процесс гидрирующих, кислотно-основных и редокс-центров, содержащихся на компонентах каталитической системы. Из предложенного механизма процесса следует, что синергизм гидрирующей активности возникает в следствии перевода реакции из чистой затрудненной радикальной в ионно-радикальную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагин О.В., Либерман А.П. Превращение углеводородов на металло содержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. С. 45
2. Stanislaus A., Cooper B.A. //Review. Cat. Rev. Sci. Eng. 1994. V. 36. P. 75.
3. Kim H.J., Song C. //Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 6788.
4. Glotov A., Stytsenko V., Artemova M. et al. //Catalysts 2019. V. 9. 384.
5. Peyrovi M.H., Rostamikia T. //Energy and fuels. 2018. V. 32. P. 11432.
6. Venezia M.//Applied Catalysis. A. General. 2004. V. 264. P. 43.
7. Утелбаева А.Б., Ермаканов М.Н., Жанабай Н.Ж. // Журн. физ. химии. Т. 87, № 9. 2013. С. 1486.
8. Быков А.В. //Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. № 11.
9. Savva P.G., Goundani K., Vakros J., et al. //Applied catalysis. B: Environmental. 2008. V. 79. № 3. P. 199.
10. Utelbaev B., Sulejmenov E., Utelbaeva A., Toktasyin R. //European researcher. 2014. V. 68. № 2–1. P. 193.
11. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 554.
12. Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б. и др. // Кинетика и катализ. 2012. Вып.53. С. 104.
13. Казаков М.О., Лавренов А.В., Дуплякин В.К. // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 15.
14. Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. Вып.7. С.909.
15. Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т. // Там же. 2019. Т. 92. Вып. 2. С.197.
16. Кустов Л.М., Кустов А.Л. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 238.
17. Aitani A., Akhtar M.N., Al-Khattaf S. // Energy and Fuels. 2019. V. 33. P. 3828.
18. Kotrel S., Lunsford J.H., Knozinger H. //J. of Phys. Chem. B. 2001. V. 105 (18). P. 3917.
19. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М: Химия, 1991. С. 448.

PtCrNi-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛОГЕКСИЛА НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ СИБУНИТА

© 2024 г. А. Н. Каленчук^{a, б, *}, В. И. Богдан^{a, б}, Л. М. Кустов^{a, б}, Teng He^б

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

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

^бDalian Institute of Chemical Physics, Dalian, China

*e-mail: akalenchuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2024 г.

После доработки 17.03.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Исследовано дегидрирование бициклогексила на PtCrNi-содержащих катализаторах на основе окисленного углеродного носителя сибунита как ключевой стадии систем хранения водорода и его выделения с использованием жидких органических носителей водорода. Показано, что модифицирование платины никелем и хромом приводит к значительному увеличению удельной активности катализатора в отношении выделения водорода при низком содержании благородного металла (0.1 мас. % Pt). Установлено, что использование окисленного углеродного носителя сибунита для синтеза активных Pt-нанесенных катализаторов дегидрирования бициклогексила не приводит к образованию продуктов побочных реакций.

Ключевые слова: PtCrNi-содержащие катализаторы, бициклогексил, дегидрирование, сибунит

DOI: 10.31857/S0044453724120085, **EDN:** EOLFAW

В связи с переходом от загрязняющего окружающую среду ископаемого топлива к экологически чистым источникам энергии в качестве перспективного экологически чистого энергоносителя рассматривается водород [1–3]. В отличие от возобновляемых источников энергии, водород с разной степенью чистоты может быть получен при помощи электролиза воды, а также путем преобразования ископаемых видов топлива, таких как уголь и метан. Однако, системы транспортировки и хранения водорода в настоящее время также слабо приспособлены к широкому использованию. Ныне применяемые системы основаны на использовании сжатого и компримированного водорода, что, либо взрывоопасно, либо дорого. Учитывая это, в последнее время все больший интерес вызывает разработка альтернативных систем на основе жидких органических носителей водорода (Liquid Organic Hydrogen Carrier – LOHC), способных к регенерации посредством реакций гидрирования-дегидрирования [4–13]. Целью данной работы является исследование возможностей модификации нанесенных Pt-катализаторов на основе углеродного носителя сибунита с целью увеличения их производительности в отношении

выделения химически чистого водорода на примере дегидрирования бициклогексила, одного из типичных представителей LOHC. Полученные данные показывают эффективность применения систем на основе пары соединений арен/нафтен для обеспечения полного цикла хранения и выделения водорода, а также его повторного аккумулирования с помощью каталитических процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для дегидрирования использовали бициклогексил, полученный гидрированием коммерческого ароматического бифенила, 99% (Acros Organics). Гидрирование исходного бифенила и субстрата, полученного после первичной процедуры дегидрирования проводили в автоклаве высокого давления PARR-5500 (США) с внутренним объемом 600 мл при температуре 180°C и давлении 70 атм с перемешиванием реакционной массы со скоростью 600 об./мин. Полноту реакции определяли хроматографически. В качестве катализатора гидрирования использовали самостоятельно приготовленный катализатор 3 мас. % Pt/C (сибунит, Омск, Россия, ρ = 0.62 г/см³) [12]. Платину диспергировали на

поверхности углеродного носителя методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором $[H_2PtCl_6]$ ($\omega Pt = 36.3\%$). Объемное соотношение субстрат/катализатор составляло 10/1 ($V_{\text{суб}}/V_{\text{кат}}, \text{ см}^3$). Перед реакцией катализатор активировали в реакторе при температуре 320°C в токе водорода (30 мл/мин) в течение 2 ч.

Реакцию дегидрирования бициклогексила проводили в оригинальной проточной каталитической установке. Температуру контролировали с помощью внешней (задающей) и внутренней (контрольной) термопар. Для реакции брали навеску катализаторов объемом 6 см³, помещали в центр стально-го реактора и насосом высокого давления НРР 5001 подавали субстрат с линейной скоростью подачи 6 мл/ч. Водород и продукты реакции сепарировали с помощью системы из охлаждающих элементов и мембран. Активирование катализатора проводили также как перед реакцией гидрирования.

Образовавшиеся продукты после 4 ч реакции анализировали на хроматографе Кристаллокс-4000М (Россия) с использованием капиллярной колонки ZB-5 ("Zebtron", США) и на пламенно-ионизационном детекторе хромато-масс-спектрометра FOCUS DSQ II ("Thermo Fisher Scientific", США) с капиллярной колонкой TR-5ms. Анализ выполняли в программируемом режиме температуры 70–220°C при скорости нагрева 6°C/мин. Чистоту выделяемого водорода определяли методом газовой хроматографии с детектором по теплопроводности на насыпной колонке Porapak Q.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что LOHC представляют собой органические соединения, которые существуют в виде жидкостей или полутвердых веществ с низкой температурой плавления в условиях хранения при комнатной температуре. Система LOHC представляет собой пару соединений, насыщенных водородом (H_2+ ; нафтеновое соединение) и ненасыщенных (H_2- ; ароматическое соединение), способных к выделению водорода и регенерации образуемого арена в нафтен посредством сопряженных реакций дегидрирования и гидрирования. Одним из основных требований к LOHC является способность к проведению реакций гидрирования и дегидрирования с высокой селективностью по целевым продуктам без побочных реакций разложения. Выполнение последнего условия позволяет обеспечить большое число циклов гидрирования-дегидрирования, а также высокую чистоту высвобождаемого водорода. На сегодняшний день разработано не так уж и много эффективных систем хранения и выделения водорода на основе LOHC. Например, нафталин/декалин, N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол, бензилтолуол/пергидробензилтолуол

и дibenзилтолуол/пергидробензилтолуол, а также толуол/метилциклогексан и системы на основе *ортто*-, *мета*- и *пара*-изомеров терфенила [12]. Однако ни одна из них не отвечает в полной мере всем требованиям, предъявляемым к системам хранения водорода [4–13]. В то же время показано [14, 15], что высокую реализацию заложенной в нафтеновом субстрате емкости по водороду показала сопряженная пара субстратов бифенил/бициклогексил. На катализаторе 3%Pt/C для достижения конверсии бифенила 50% потребовалось менее 10 минут, а для полного превращения в бициклогексил с конверсией 99.95% – около 40 минут. Поэтому, как и в большинстве случаев при выборе LOHC, основной упор делается на разработку катализатора дегидрирования его нафтеновой составляющей. В отношении бициклогексила [16] использование окисленных углеродных нанотрубок для синтеза активных Pt-нанесенных катализаторов позволило снизить концентрацию активного компонента с 3 до 0.5 мас. % при значительном увеличении удельной активности катализатора при выделении водорода в реакции дегидрирования. Похожего результата удалось достичь при использовании углеродного носителя сибунита вместо углеродных нанотрубок. При этом Pt-катализаторы на сибуните в целом проявили даже более высокую активность в реакции дегидрирования, чем Pt-катализаторы на углеродных нанотрубках [17]. Было показано, что кинетика дегидрирования бициклогексила на катализаторе 3%Pt/C достаточно хорошо описывается простым выражением скорости, предполагающим первый порядок относительно концентрации исходных субстратов: $k_d = (1/t) \ln(C_o/C)$, где k_d – константа скорости, C_o – концентрация субстрата при $t=0$, C – текущая концентрация субстрата [14]. В то же время, требование к еще большему снижению содержания благородного металла стимулировало поиск новых подходов к синтезу катализатора, в частности за счет комбинирования платины с переходными металлами, используя подход, основанный на изменении электронной плотности платины при введении второго и третьего переходного металла [18]. В данном случае использовали никель и хром, для которых работа выхода электронов ниже, чем для платины [14]: Pt–5.93, Ni–5.04, Cr–4.50 эВ.

Последнее означает, что при контакте каждого из указанных металлов с платиной возможно частичное ее зарядение, что в случае реакции гидрирования ароматических углеводородов и в ряде других процессов приводит к увеличению активности катализаторов [18].

Действительно, при нанесении платины на систему Cr-Ni/C нам удалось повысить конверсию и селективность в реакции дегидрирования бициклогексила на получаемых трехкомпонентных катализаторах по сравнению с исходным

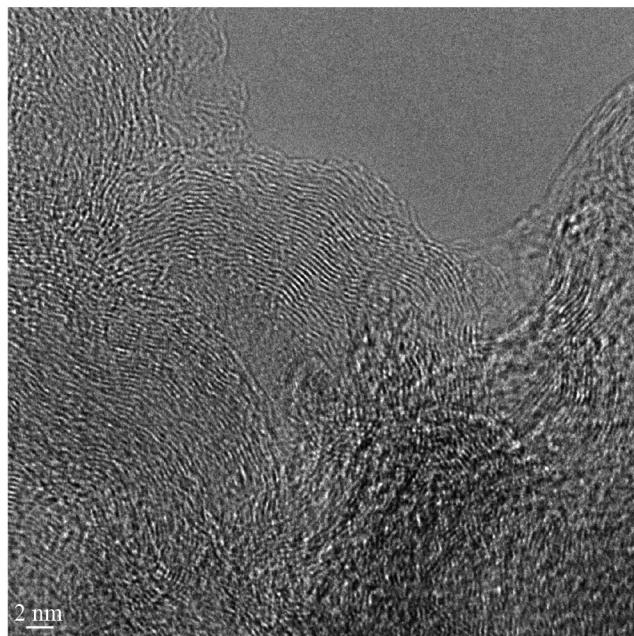


Рис. 1. Микрофотография поверхности катализатора 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C.

катализатором Pt/C [19]. Интересно, что превышение изменилось в зависимости от порядка нанесения Cr и Ni на окисленный углеродный носитель сибунит. При концентрации Pt 0.1 мас. % удельная активность (TOF) трехкомпонентной системы в реакции составила 1139 и 1157 ммол (H_2) /г(Pt) мин при нанесении хрома после никеля (0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C) и при совместном нанесении хрома и никеля (0.1Pt/(1.5Cr-3Ni)/C на носитель, соответственно. При нанесении никеля после нанесения хрома удельная активность на катализаторе 0.1Pt/3Ni/1.5Cr/C оказалась ниже (1108 ммол (H_2) /г(Pt) мин), но при этом также превысила TOF, достигнутый на однокомпонентном катализаторе 0.1Pt/C (1012 ммол (H_2) /г(Pt) мин). Отметим при этом высокую чистоту выделяемого водорода при полном отсутствии продуктов побочных реакций. В то же время удельная активность соответствующих двухкомпонентных катализаторов 0.1Pt/1.5Cr/C и, особенно, 0.1Pt/3Ni/C при дегидрировании бициклогексила более чем на порядок уступала катализатору 0.1Pt/C.

Анализ электронных микрофотографий двухкомпонентных систем показывает рост средних размеров частиц Pt, особенно в платино-никелевой системе, в которой частицы платины обладают сформированной кристаллической структурой. Вместе с этим, на профилях ТПВ катализатора PtCr/C максимум пика, относящегося к взаимодействию платины и углеродного носителя, смешается в сторону низких температур. На ТПВ катализатора PtNi/C данный пик вообще практически

исчезает, по-видимому, из-за блокирования взаимодействия частиц Pt и Ni с углеродным носителем при их совместном присутствии. Образование при этом Pt–Ni-сплава коррелирует с резким падением конверсии бициклогексила.

Напротив, на электронных микрофотографиях одно- и трехкомпонентных катализаторов кристаллическая решетка не разрешается, что свидетельствует о рентгеноаморфности (или о несформированной поликристаллической структуре) в них частиц платины (рис. 1). При этом данные РФЭС свидетельствуют об образовании в данных катализаторах больших количеств электронодефицитной платины $Pt^{\delta+}$. На это указывает заметная разница между энергией связи, характерной для незаряженной платины (71.1 эВ) и энергией связи основной компоненты платины на РФЭ-спектрах Pt 4f-электронов (72 эВ), что связано с переносом электронов от частиц платины к углеродному носителю ($Pt^0 - de = Pt^{\delta+}$). По-видимому, поликристаллический характер наночастиц Pt способствует возникновению множества устойчивых связей с функциональными группами носителя, что, с одной стороны, обуславливает высокую дисперсность данных катализаторов. С другой стороны, стабилизация частиц $Pt^{\delta+}$ посредством взаимодействия с функционализированной поверхностью сибунита приводит к уменьшению на них электронной плотности, что способствует высокой активности одно- и трехкомпонентных катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила [19].

Интересно, что более высокая конверсия достигается на трехкомпонентных катализаторах, в которых соотношение между незаряженной и электронодефицитной платиной является близким к паритетному. Анализ профилей ТПВ показывает, что в тройных системах наблюдается понижение температур всех процессов, связанных с восстановлением хрома и никеля, по сравнению с соответствующими однокомпонентными Cr- и Ni-системами, а также изменяется интенсивность пика, относящегося к взаимодействию Pt и углеродного носителя. Это указывает на наличие взаимодействия не только между Pt и углеродным носителем, но также и между металлами. При этом данные, полученные методами РФА и электронной микроскопии высокого разрешения для трехкомпонентных катализаторов, показывают увеличение параметров кристаллической решетки (d_{cp}), а метод магнитометрии – снижение температуры Кюри (T_K), по сравнению с однокомпонентным никелевым катализатором 3Ni/C (таблица 1). Последнее в случае ферромагнитных металлов (Ni) происходит при внедрении в их структуру немагнитных элементов (Cr) в результате образования твердого раствора замещения хрома в никеле.

Характерно, что по сравнению с 3Ni/C наибольшее снижение d_{cp} и T_K среди тройных систем

Таблица 1. Характеристики катализаторов

Катализатор	$T_K, ^\circ\text{C}$	$d_{cp}, \text{нм}$
3Ni/C	350	0.3525
0.1Pt/3Ni/1.5Cr/C	342	0.3526
0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C	323	0.3541

Обозначения: T_K – температура Кюри, d_{cp} – параметры кристаллической решетки.

происходит в катализаторе 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C, который характеризуется наибольшее высокой активностью TOF в реакции дегидрирования бициклогексила. По-видимому, образование термодинамически более стабильного Cr–Ni-сплава препятствует образованию Pt–Ni-сплава, что снижает дезактивацию частиц платины никелем и препятствует их агрегации. Рост активности платины в реакции дегидрирования в области локальной агломерации твердых Cr–Ni-растворов создает дополнительное преимущество в активности трехкомпонентных катализаторов по сравнению с однокомпонентным платиновым катализатором.

Таким образом, полученные данные показывают, что современные углеродные носители способны улучшать активность катализаторов без образования продуктов побочных реакций благодаря изменению химического состава поверхности. В свою очередь, модифицирование платины переходными d -металлами позволяет снизить содержание в них благородного металла. Разработанная авторами углеводородная пара бифенил-бициклогексил вместе с катализатором 0.1Pt/1.5Cr/3Ni/C способна обеспечить в реакции дегидрирования конверсию бициклогексила и селективность по бифенилу не менее 95% за один цикл гидрирования–дегидрирования без образования побочных продуктов реакций крекинга и гидрогенолиза. Данная система служит наглядным примером высокой перспективы использования LOHC для целей насыщения, хранения, транспортировки и выделения химически связанного водорода, что является важным вкладом в создание будущей экологически чистой “безуглеродной” экономики. Вместе с этим используемые в работе подходы к разработке каталитических систем с низким содержанием благородных металлов могут быть использованы в других областях гидрогенизационного катализа, демонстрируя большую активность по сравнению с известными катализаторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации в рамках совместного проекта с Китаем, проект 075-15-2023-585 (РФ), № 2023YFE0198900 (Китай).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reuß M., Grube Th., Robinius M., et al. // Appl. Energy. 2017. V. 200. P. 290.
2. Preuster P., Alekseev A., Wasserscheid P. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2017. V. 8. P. 445.
3. Кузьк Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. М.: Институт экономических стратегий, 2007. 398 с.
4. Tour J.M., Kittrell C., Colvin V.L. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 871.
5. Shafee S., Topal E. // Energy Policy. 2009. V. 37. P. 181.
6. Rao P. Ch., Yoon M. // Energies. 2020. V. 13. P. 6040.
7. Makaryan I.A., Sedova I.V., Maksimov A.L. // Rus. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 1815.
8. Jorschick H., Geißelbrecht M., Eßl M., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 14897.
9. Cipriani G., Di Dio V., Genduso F., La Cascia D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 8482.
10. Sekine Y., Higo T. // Topics in Catalysis. 2021. V. 64. P. 470.
11. Cho J.-Y., Kim H., O J.-E., Park B.Y. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 14971525.
12. Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И. // Успехи химии. 2020. Т. 89(6) С. 897 [Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I. // Rus. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 897].
13. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 289.
14. Kalenchuk A.N., Kustov L.M. // Molecules. 2022. V. 27. P. 2236.
15. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // Fuel. 2020. V. 280. P. 118625.
16. Каленчук А.Н., Черняк С.А., Лунин В.В., Богдан В.И. // ДАН. Физическая химия. 2018. Т. 482(1). С. 121 [Kalenchuk A.N., Chernyak S.A., Bogdan V.I., Lunin V.V. // Doklady Phys. Chem. 2018. V. 482(1). P. 121].
17. Каленчук А.Н., Давшан Н.А., Богдан В.И., и др. // Изв. АН. 2018. Т. 67. С. 28 [Kalenchuk A.N., Davchan N.A., Bogdan V.I., et al. // Rus. Chem. Bull. 2018. V. 67(1). P. 28].
18. Sachtlar W.M.H., Stakheev A. Yu. // Catal. Today. 1992. V. 12. P. 283.
19. Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 1.

КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА SILP НА ОСНОВЕ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: СОСТАВ ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ ПО ДАННЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

© 2024 г. И. Г. Тарханова^a, *, И. В. Миненкова^b, В. С. Горбунов^a, В. М. Зеликман^a, В. Г. Красовский^a, К. И. Маслаков^a, А. К. Буряк^b

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, 119991, Россия

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

*e-mail: itar_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024 г.

После доработки 07.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Проведено сравнительное исследование с использованием масс-спектрометрии и других физико-химических методов, в частности, РФЭС (рентгеновские фотоэлектронные спектры), композиций типа SILP-катализаторов пероксидной окислительной десульфуризации на основе фосфоромолибдатов имидазолия. Из анализа полученных данных следует, что в процессе синтеза гетерогенных образцов имеет место частичная деструкция гетерополианионов. Наблюдается хорошая корреляция между результатами масс-спектрометрических измерений и РФЭС, что свидетельствует о возможности применения МС (масс-спектрометрия) в технике поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) для характеристики данных композиций. Результаты анализа скорости десульфуризации показали важную роль продуктов частичной деструкции анионов гетерополициклоты в катализе указанного процесса.

Ключевые слова: SILP (Supported Ionic Liquid Phase), масс-спектрометрия, окисление серосодержащих соединений, пероксид водорода, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0044453724120093, **EDN:** EOJWMY

ВВЕДЕНИЕ

Системы SILP (Supported Ionic Liquid Phase) представляют собой твердые образцы – минеральные или полимерные носители, покрытые слоем ионной жидкости (ИЖ) [1]. Эти композиции обладают всеми преимуществами гетерогенных систем, в частности, отсутствием проблемы массопереноса, возникающей вследствие высокой вязкости ИЖ. При использовании SILP в катализе тонкий слой ИЖ, содержащий активную фазу и обладающий экстракционной способностью по отношению к субстрату, обеспечивает высокую эффективность и стабильность композиций [2].

Одним из перспективных направлений применения систем SILP является окислительный катализ, в частности, окислительная десульфуризация с использованием полиоксометаллатом (ПОМ) в сочетании с ИЖ различного состава [3].

Среди широкого круга ПОМ, применяемых в окислительном катализе, наибольшее распространение получили гетерополициклоты (ГПК) [4–11].

В присутствии пероксидов, в частности, H_2O_2 каталитические реакции с участием ГПК протекают через промежуточное образование интермедиатов, например, пероксокомплексов, обладающих разной степенью устойчивости [12]. К примеру, фосфоромолибденовая кислота (ФМК) содержит множество разных атомов кислорода, в том числе тетраэдрический, мостиковый и другие, и в процессе реакции может происходить образование кислородных вакансий и ионов Mo^{5+} в решетке, что положительно сказывается при катализе [13]. В этом случае гетерополициклота является прекурсором каталитически активного интермедиата, причем, если для ФМК такие производные в силу их малой устойчивости не выделены, то для фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК, PW_{12}) их приготовление и применение описано в большом количестве работ [14, 15]. Выделены и охарактеризованы комплексы, содержащие, например, анионы $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, $\{\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$, стабилизированные алкиламмонийными или имидазолиевыми катионами, при этом их активность

в окислительных реакциях выше, чем у исходной кислоты PW₁₂ [16]. Высокой активностью в окислении различных субстратов, в частности, серосодержащих, обладают также производные гетерополикислот с лакунарной структурой PW₁₁ [17].

Для исследования гетерогенных композиций на основе ГПК применяют широкий круг физико-химических методов, таких как ИК-спектроскопия, РФЭС, ЯМР, электронная микроскопия и др. [18–21].

Исследовать структуры указанных выше соединений позволяет и метод ESI–MS [22–26], а также масс-спектрометрия в технике лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ). При использовании ЛДИ снимается ограничение работы с материалами, которые при классическом ионизационном электрораспылении необходимо переводить в раствор, что может приводить к разложению гетерополианионов. В настоящее время опубликован ряд работ по применению методов ЛДИ и МАЛДИ для анализа систем на основе ПОМ [27–34].

В работах [9, 10, 35] с использованием метода ПАЛДИ для исследования каталитических систем на основе ионных жидкостей ФМК и ФВК удалось выявить наиболее активные структуры в составе катализаторов. Однако эти исследования носили исключительно качественный характер и не позволили оценить вклад разных структур в активность каталитических композиций. В настоящей работе мы поставили задачу приготовить гетерогенные катализаторы на основе ФМК и имидазольных ИЖ различного состава, получить данные об их составе независимыми методами, прежде всего РФЭС, и сопоставить их с результатами количественного анализа методом ПАЛДИ. Кроме того, в нашу задачу входило проведение корреляций полученных данных с каталитической активностью указанных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

При синтезе каталитических систем использовали галогениды имидазолия, полученные по методикам, описанным ранее, структура соединений была подтверждена методами ЯМР- и ИК-спектроскопии [36]. Фосфорномолибденовая кислота H₃PMo₁₂O₄₀ (ФМК) марки ХЧ, ацетонитрил, 99% ACROS использовали без дополнительной очистки. В качестве носителя выбрали гранулированный ($d = 3\text{--}5\text{ mm}$) силикагель марки Perlkat – удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 430\text{ m}^2/\text{г}$, эффективный диаметр пор $d_{\text{п}} = 10\text{ nm}$. Для проведения каталитических экспериментов использовали тиофең, дibenзо-тиофең (99% ACROS) и изооктан (“х.ч.”, “Компонент-Реактив”) без дополнительной очистки, а также 30% H₂O₂ (Химмед).

Синтез катализаторов

Индивидуальные ионные соединения на основе имидазолия и ФМК были получены по методике из работы [37]. Иммобилизацию на силикагель из растворов ацетонитрила проводили при комнатной температуре на магнитной мешалке по методу суспензионной пропитки в течение 11 часов с постоянным перемешиванием и последующей сушкой. Все процедуры пропитки проводили таким образом, чтобы количество нанесенного Mo составляло не более 5 мас. %. В итоге получили катализаторы на основе 1,2-диметил-3-этилимидазолия – Кат2, 1,2-диметил-3-гексилимидазолия – Кат3, 1-этил-3-гексилимидазолия – Кат4. Для сравнения приготовили гетерогенный образец с ФМК без ИЖ из раствора хлорбензола – Кат1.

Методы анализа образцов

Анализ содержания Mo в образцах проводили методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия) с волновой дисперсией, укомплектованном РТ мощностью 4 кВт с Rh-анодом (напряжение до 60 кВ, ток до 170 мА) с шагом $2\Theta = 0.46^\circ$, где Θ – брегговский угол дифракции анализируемого излучения на кристалле – анализаторе.

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) проводили предварительно измельчив гранулы катализаторов на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K_α излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт.

Исследование поверхности образцов катализаторов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScope со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа. Изображения регистрировались в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Анализ образцов методом масс-спектрометрии (МС) проводили с использованием масс-спектрометра с источником на основе поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизацией (ПАЛДИ) Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оборудованный азотным лазером (длина волны 337.1 нм). В качестве инертной поверхности использовали стандартные мишени для нанесения образцов с 384 лунками (Bruker, Германия) выполненные из нержавеющей стали. Эксперименты проводились в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Параметры положительного/отрицательного режимов работы: напряжение на выталкивающем электроде – 20/20 кВ; доускоряющее напряжение – 17/17.5

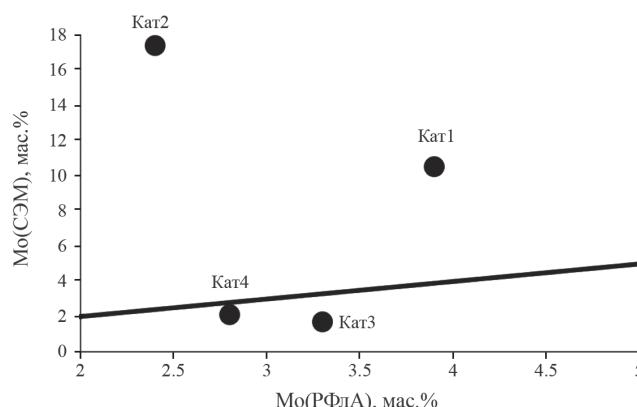


Рис. 1. Содержание Mo (мас. %) в образцах по данным рентгенофлуоресцентного анализа и СЭМ-ЭДА.

кВ; напряжение на фокусирующей системе – 7.5/7.5 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале – 26/21 кВ; отражающее напряжение на ионном зеркале – 14/11 кВ.

Для получения наиболее информативных масс-спектров использовали режим работы лазера: 40–50 выстрелов с частотой 50 Гц. Энергия лазерного импульса составляла 90–100 мкДж. Исследования проводились в диапазоне масс – до 5000 Да, однако, на приведенных ниже данных представлены только результативные части масс-спектров.

При проведении исследования небольшое количество образцов измельчали и наносили на инертную поверхность стандартной подложки. Затем подложка загружалась в вакуумированную камеру прибора.

Определение удельной поверхности и диаметра пор с помощью адсорбции азота провели на приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, США (методы BET и BJH).

Проведение катализитических экспериментов

Полученные образцы катализаторов протестированы в модельных реакциях окисления тиофена и дibenзотиофена (ДБТ) в изооктане. Для этого помещали в реактор при постоянном перемешивании и температуре 60°C 10 мл модельной смеси (1 мас. % субстрата в изооктане), катализатор (0.1 г) и пероксид водорода (0.4 мл 30%). Анализ органической фазы проводили методом ГЖХ на приборе “Кристалл-2000” с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (30 м) и пламенно-ионизационным детектором. Степень удаления субстратов измеряли по убыли их концентрации в углеводородной фазе методом внутреннего стандарта (нонан).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удельная поверхность образцов по сравнению с исходным силикагелем ($430 \text{ м}^2/\text{г}$) уменьшается и составляет $350\text{--}400 \text{ м}^2/\text{г}$, размер пор $8\text{--}8.5 \text{ нм}$. На рис. 1 приведены данные по содержанию Mo, полученные двумя методами – РФл анализом, позволяющим узнать общее количество металла в образце, и СЭМ-ЭДА, который дает приблизительную (по сравнению с РФЭС) концентрацию Mo в поверхностном слое. Прямая на рис. 1 соответствует равенству общего и поверхностного содержания металла в образцах.

Как видно из анализа экспериментальных точек, наибольшее различие между общим и поверхностным содержанием молибдена наблюдается для образцов Kat1 и Kat2, что свидетельствует о том, что активная фаза расположена исключительно на их внешней поверхности. Это может быть следствием низкой растворимости исходных веществ (ФМК и ее производного с этилдиметилimidазолием) в органических растворителях, что на стадии иммобилизации препятствует их проникновению в объем носителя, несмотря на довольно широкие поры ($8\text{--}8.5 \text{ нм}$). Как будет показано ниже, именно эти образцы проявляют наименьшую активность в окислении серосодержащих субстратов. Для двух других образцов (Kat3 и Kat4), полученных на основе гексильных производных имидазолия, обладающих лучшей растворимостью в ацетонитриле, разница между поверхностной и общей концентрацией молибдена заметно меньше, т.е. активная фаза распределена более равномерно.

Результаты разложения линий в РФЭС-спектре образцов приведены в табл. 1.

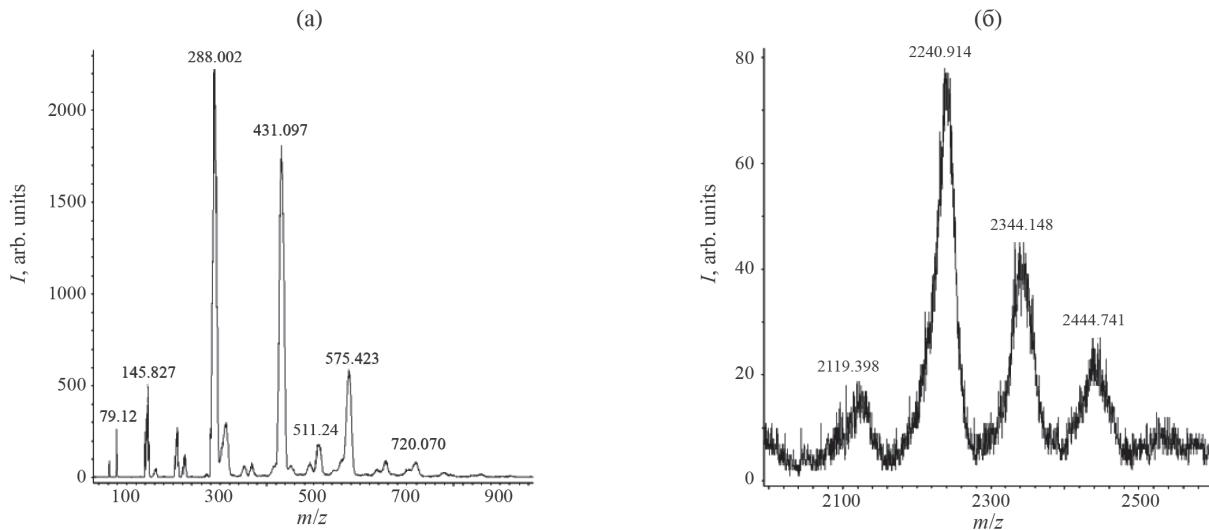
Из анализа данных табл. 1 следует, что соотношение Mo: P во всех образцах меньше 12, что свидетельствует о частичном разрушении структуры гетерополииона. Наиболее близкими к теоретическому эти значения у катализаторов Kat1 и Kat2, в которых, как показано выше, активная фаза сконцентрирована на внешней поверхности. Это подтверждается также высоким соотношением Mo: Si, особенно в случае катализатора Kat1.

Вывод о частичном разрушении гетерополиационов на поверхности также следует из анализа результатов исследования МС в технике ПАЛДИ.

На рис. 2–5 представлены масс-спектры образцов в режиме регистрации отрицательных ионов. Анализ данных (табл. 2) показал, что в масс-спектрах появляются пики, характерные для кластеров двух типов: $(\text{MoO}_3)_n$ и $\text{HPO}_3(\text{MoO}_3)_n$, а также пики с массами большими, чем у молекулярного иона: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{MoO}_3)_n$. Аналогичные сигналы мы регистрировали в спектрах ФМК, полученных нами в работе [38].

Таблица 1. Доли компонентов в РФЭ спектрах образцов и соответствующие им типы связей

Спектр	Содержание элемента, ат. %				Тип связи
	Кат1	Кат2	Кат3	Кат4	
Mo3d _{5/2}	16.4	2.17	0.43	0.41	Mo ⁵⁺ , Mo ⁶⁺
P2p _{3/2}	1.6	0.23	0.07	0.06	P ⁵⁺
Si2p	4.9	26.97	29.44	28.55	SiO ₂
O1s	56.2	59.86	61.16	64.01	O ²⁻ OH ⁻ , O=C, O=P O-P, O-C, SiO ₂
N1s	—	0.99	0.26	0.29	C=N-C, NR ₂ -C=O, NR ₄ ⁺
C1s	20.9	9.78	6.78	6.68	C-C, C-O, C=O, O-C=O

**Рис. 2.** Масс-спектры образца Kat1 в режиме регистрации отрицательных ионов в диапазоне (а) до 1000, (б) 2000–2600 Да.

В масс-спектрах катализаторов в режиме регистрации положительных ионов наблюдаются следующие сигналы: Кат2 – 125 Да, относящийся к частице C₇H₁₃N₂⁺ (1,2-диметил-3-этилимидаизолио), Кат3 – 182 Да, частица C₁₁H₂₁N₂⁺ (1,2-диметил-3-гексилимидаизолий), Кат3 – 181 Да, C₁₁H₂₁N₂⁺ (1-этил-3-гексилимидаизолий).

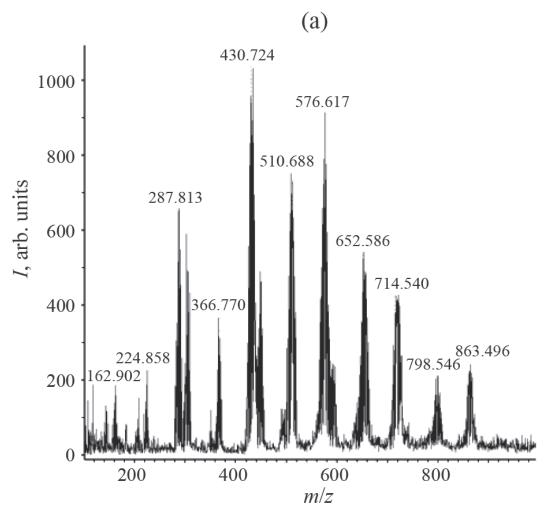
В качестве критерия оценки стабильности гетерополианионов на поверхности мы выбрали величину отношения сумм интенсивностей пиков ионов, содержащих фрагменты PMo₁₂ и других ионов, содержащих молибден и фосфор в меньшем соотношении:

$$K_1 = \Sigma I(\text{PMo}_{12}) / \Sigma I(\text{PMo}_n), \text{ где } n \prec 12.$$

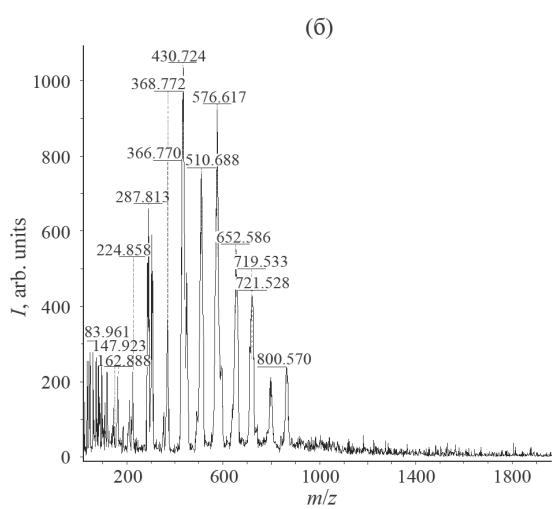
Чтобы оценить корректность применения данного критерия мы провели корреляцию данных, полученных методами МС-ПАЛДИ и РФЭС (рис. 6).

Как видно из рис. 6, наблюдается хорошее соответствие величины атомного соотношения Mo/P, полученного методом РФЭС (см. табл. 1) и критерия стабильности K₁ по данным ПАЛДИ, что говорит о возможности применения последнего для характеристики гетерогенных композиций на основе ФМК. Следует однако отметить, что эту величину можно использовать лишь в сравнительных экспериментах, так как ее абсолютное значение зависит от условий проведения анализа.

Синтезированные образцы протестированы в окислительной десульфуризации модельных растворов, содержащих тиофен и дibenзотиофен. В качестве характеристики активности катализаторов мы использовали удельную скорость W_{уд.} – величину, равную отношению начальной скорости удаления серы к концентрации субстрата. Применение такой оценки допустимо, поскольку из литературных данных известно, что окисление пероксидом водорода серосодержащих соединений



(а)



(б)

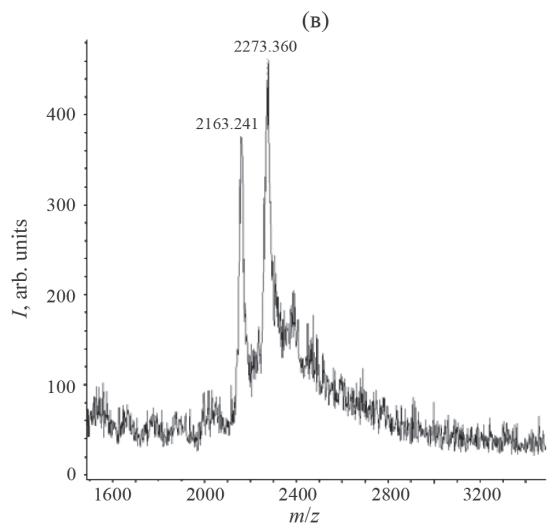
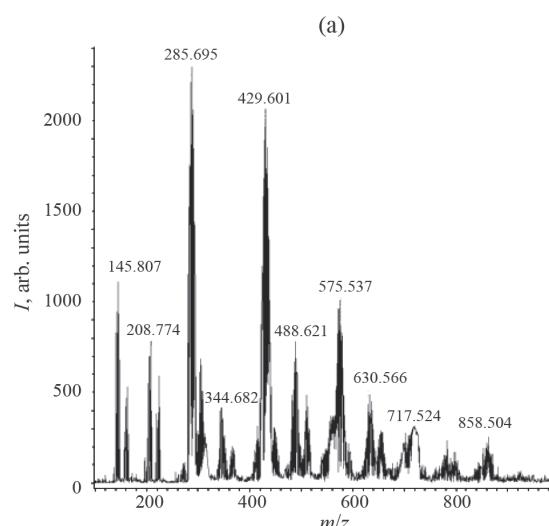
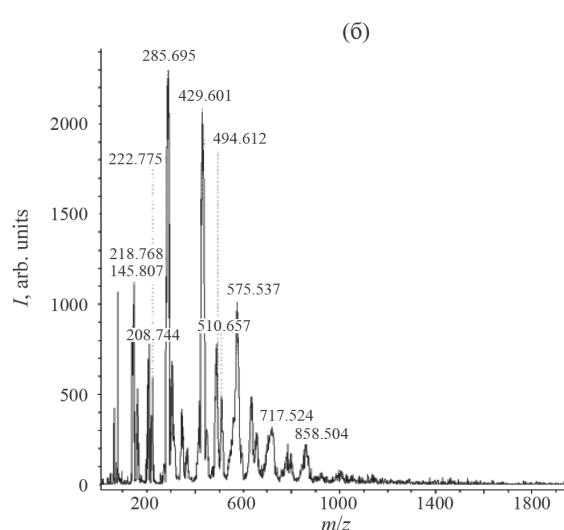


Рис. 3. Масс-спектр катализатора Кат2 в режиме регистрации отрицательных ионов диапазоне значений m/z 100–1000 (а), до 2000 (б) и 1500–3500 Да (в).



(а)



(б)

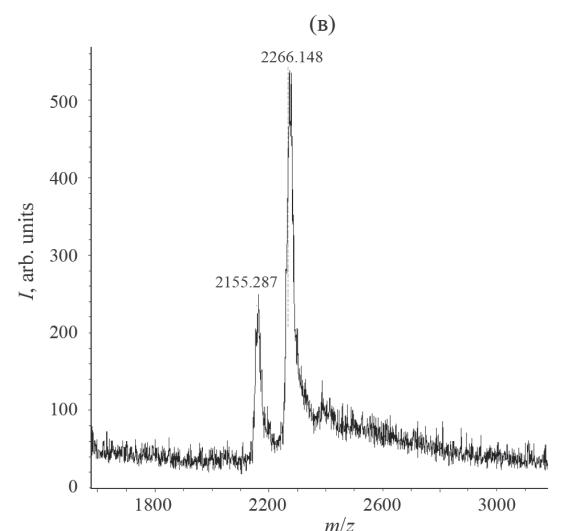


Рис. 4. Масс-спектр катализатора Кат3 в режиме регистрации отрицательных ионов (а) – в диапазоне значений m/z 100–1000, (б) до 2000, (в) – 1600–3200 Да.

Таблица 2. Результаты масс-спектрометрического анализа образцов в режиме регистрации отрицательных ионов

Максимальное значение пика, m/z	Предполагаемая брутто-формула
144	MoO_3^-
163	$\text{MoO}_3 \cdot \text{OH}^-$
209	PMoO_3^-
224	$\text{HPO}_3 \cdot \text{MoO}_3^-$
288	$(\text{MoO}_3)_2^-$
304	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{OH}^-$
345	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^-$
366	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_2^-$
432	$(\text{MoO}_3)_3^-$
449	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{OH}^-$
489	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
512	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_3^-$
576	$(\text{MoO}_3)_4^-$
634	$(\text{MoO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
654	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_4^-$
720	$(\text{MoO}_3)_5^-$
863	$(\text{MoO}_3)_6^-$
1006	$(\text{MoO}_3)_7^-$
2052	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^-$
2163	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-$
2272	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_3^-$
2282	$\text{MoO}_3 \cdot 15 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^-$

в неполярных средах на гетерогенных катализаторах описывается уравнением первого порядка по субстрату [39].

Как видно из рис. 7, для четырех образцов, содержащих разные катионы, наблюдается обратная зависимость между соотношением Mo/P на поверхности (в пределах от 6 до 12) и скоростью окисления серосодержащих субстратов.

Полученные данные подтверждают известный из литературы факт высокой активности в ряде каталитических процессов, прежде всего окисления, продуктов частичной деструкции анионов ГПК. Для ФВК, как показано выше, такие интермедиаты хорошо известны и могут быть выделены в форме пероксокомплексов при частичном разложении кислоты под действием HCl и H_2O_2 (комpleксы Вентурелло) [40]. Для ФМК такие комплексы в индивидуальном виде не получены в силу, вероятно, их низкой стабильности. Тем не менее возможно их образование в ходе каталитической реакции или на стадии приготовления катализаторов.

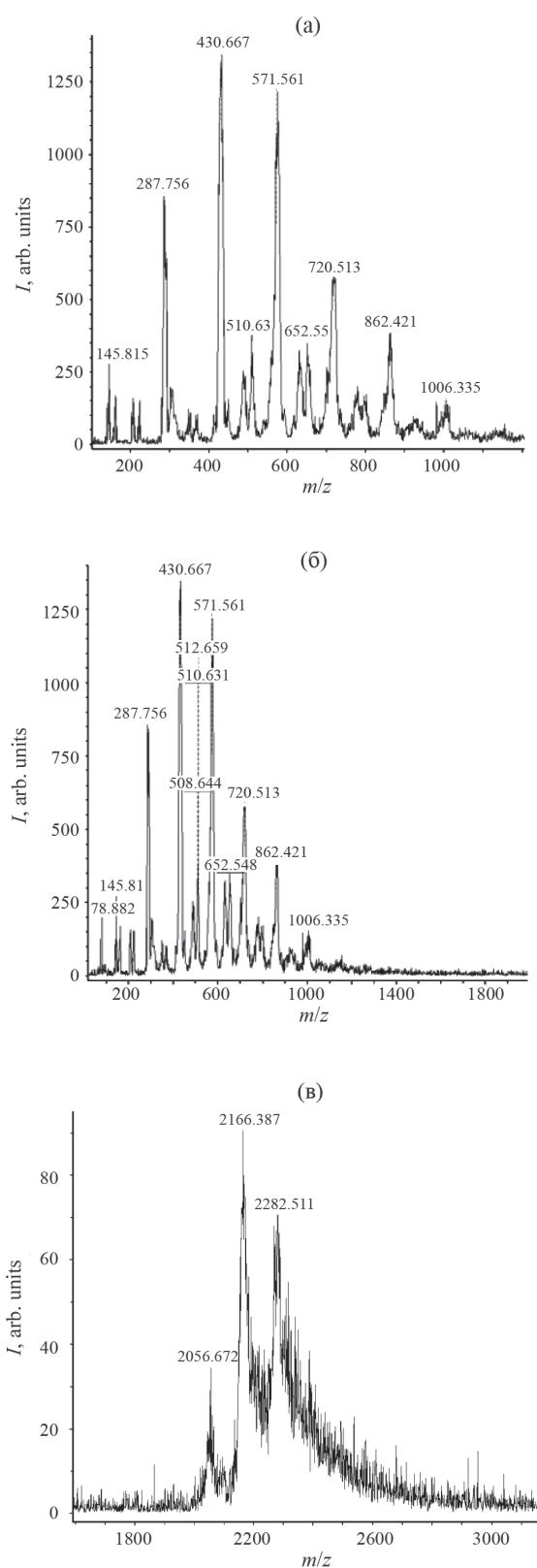


Рис. 5. Масс-спектр катализатора Кат4 в режиме регистрации отрицательных ионов (а) – в диапазоне значений m/z 100–1200, (б) до 2000, (в) – 1600–3200 Да.

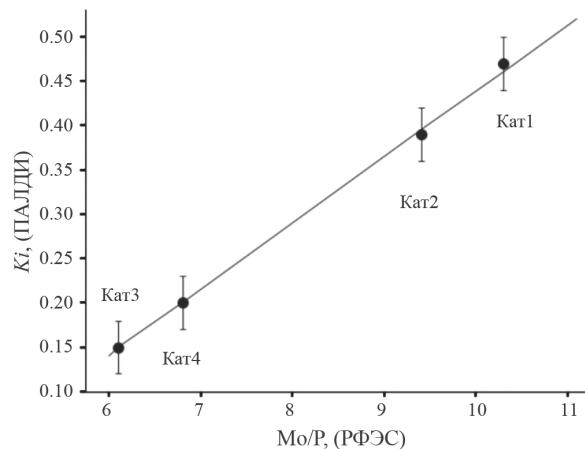


Рис. 6. Корреляция данных, полученных при исследовании образцов методами МС-ПАЛДИ и РФЭС.

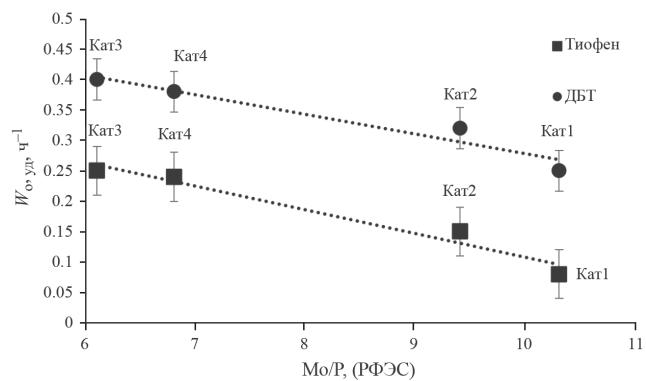


Рис. 7. Влияние атомного соотношения Mo/P по данным РФЭС на скорость десульфуризации модельных растворов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственно-го задания МГУ имени М. В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного по Программе раз-вития МГУ имени М. В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications / Fehrmann R., Riisager A., Haumann M. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 496
- Romanovsky B.V., Tarkhanova I.G. // Rus. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 5. P. 444. DOI 10.1070/RCR4666.
- Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Anisimov A.V., et al. // Doklady Chemistry. 2023. V. 508. P. 5. DOI 10.31857/S2686953522600684
- Verdes O., Sasca V., Popa A., et al. // Cat. Today. 2021. V. 366. P. 123. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.12.040.
- Rodikova Y., Zhizhina E. // React. Kin., Mech. and Cat. 2020. V. 130. № 1. P. 403. DOI 10.1007/s11144-020-01782-z.
- Li X., Zhang J., Zhou F., et al. // Mol. Cat. 2018. V. 452. P. 93. DOI 10.1016/j.mcat.2017.09.038.
- Xu H., Wu L., Zhao X., et al. // J. of Colloid and Interface Sc. 2024. V. 658. P. 313. DOI 10.1016/j.jcis.2023.12.081.
- Bagtache R., Meziani D., Abdmeziem K., Trari M. // J. of Mol. Struct. 2021. V. 1227. P. 129718. DOI 10.1016/j.molstruc.2020.129718.
- Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. // Appl. Catal. B Environ. 2019. V.257. P. 117938. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.117938.
- Bryzhin A.A., Buryak A.K., Gantman M.G. (et all). // Kinet. Catal. 2020. V. 615. P. 775. DOI: 10.1134/S0023158420050018.
- Frenzel R.A., Palermo V., Sathicq A.G., et al. // Micropor. and Mesopor. Mat. 2021. V. 310. P. 110584. DOI 10.1016/j.micromeso.2020.110584.
- Coronado E., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C. J. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1944. DOI:10.1016/j.ccr.2005.02.017.
- Chang X., Yang X.F., Qiao Y., et al. // Small. 2020. V. 16. № 14. P. 1906432. DOI 10.1002/smll.201906432.
- Pai Z.P., Selivanova N.V., Oleneva P.V., et al. // Cat. Communicat. 2017. V. 88. P. 45. DOI 10.1016/j.catcom.2016.09.019.
- Pai Z.P., Yushchenko D. Yu., Khlebnikova T.B., Parmon V.N. // Cat. Communicat. 2015. V. 71. P. 102. DOI 10.1016/j.catcom.2015.08.021.
- Pai Z.P., Tolstikov A.G., Berdnikova P.V., et al. // Bulletin. of the Ac. of Sc. 2005. № 8. С. 1847. DOI 10.1007/s11172-006-0047-z.
- Zelikman V.M., Maslakov K.I., Ivanin I.A., Tarkhanova I.G. // Rus. Journ. of Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 9. P. 1239. DOI 10.1134/S0036024423090273.
- Zhu J., Chen X., Sang X., Yang, G. // App. Cat. A: Gen. 2024. V. 669. P. 119486. DOI 10.1016/j.apcata.2023.119486.
- Boahene P.E., Vedachalam S., Dalai A.K. // Fuel. 2022. V. 317. P. 123447. DOI 10.1016/j.fuel.2022.123447.
- Zhou S., He J., Wu P., et al. // Fuel. 2022. V. 309. P. 122143. DOI 10.1016/j.fuel.2021.122143.

21. *Gorbunov V., Buryak A., Tarkhanova I., et al.* // Catalysts. 2023. V. 13. № 4. P 664.
DOI 10.3390/catal13040664.
22. *Wang Y., Li F., Jiang N., et al.* // Dalton Transactions. 2019. V. 48. № 38. P. 14347.
DOI 10.1039/C9DT02789K.
23. *Keshavarz M., Iravani N., Parhami A.* // J. of Mol. Struct. 2019. V. 1189. P. 272.
DOI 10.1016/j.molstruc.2019.04.027.
24. *Azuma S., Kadoguchi T., Eguchi Y., et al.* // Dalton Transactions. 2020. V. 49. № 9. P. 2766.
DOI 10.1039/C9DT04737A.
25. *Zhao P., Wang J., Chen G., et al.* // Cat. Science & Tech. 2013. V. 3. № 5. P. 1394.
DOI 10.1039/C3CY20796J.
26. *Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A., et al.* // J. of the Americ. Chem. Society. 2015. V. 137. № 20. P. 6524.
DOI 10.1021/ja512758j.
27. *Karas M., Krüger R.* // Chem. reviews. 2003. V. 103. № 2. P. 427.
DOI 10.1021/cr010376a.
28. *Polunina I.A., Polunin K.E., Buryak A.K.* // Colloid J. 2020. V. 82. P. 696.
DOI 10.1134/S1061933X20060095.
29. *Il'in E. G., Parshakov A.S., Buryak, A. K.* // Int. J. of Mass Spectr. 2020. V. 458. P. 116448.
DOI 10.1016/j.ijms.2020.116448.
30. *Matsuo Y., Kanaoka S., Aoshima, S.* // Kobunshi Ronbunshu. 2011. V. 68. № 4. P. 176.
DOI 10.1295/koron.68.176.
31. *Yokoyama A., Kojima T., Ohkubo K., Fukuzumi S.* // Inorg. chem. 2010. V. 49. № 23. P. 11190.
DOI 10.1021/ic1019586.
32. *Yokoyama A., Kojima T., Fukuzumi S.* // Dalton transactions. 2011. V. 40. № 24. P. 6445.
DOI 10.1039/C0DT01708F.
33. *Boulicault J.E., Alves S., Cole R.B.* // J. of The Americ. Society for Mass Spectr. 2016. V. 27. № 8. P. 1301.
DOI 10.1007/s13361-016-1400-6.
34. *Mayer C.R., Hervé M., Lavanant H., et al.* // Euro. J. of Inorg. Chem. 2004. V. 5. P. 973.
DOI 10.1002/chem.200400217.
35. *Ali-Zade A. G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G., et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 6402.
DOI 10.1039/C9NJ05403K.
36. *Krasovsky V.G., Kapustin G.I., Koroteev A.A., et al.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 12. P. 2379.
DOI 10.1134/S0036024418120245.
37. *Zhang J., Wang A., Li X., Ma X.* // J. of Cat. 2011. V. 279. № 2. P. 269.
DOI 10.1016/j.jcat.2011.01.016.
38. *Minenkova I.V., Emel'yanov A. M., Tarkhanova I.G., Buryak A.K.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 4. P. 742.
DOI 10.1134/S0036024424040186
39. *Konga L., Lia G., Wang X.* // Cat. Let. 2004. V. 92. № 3. P. 163.
DOI 10.1023/B:CATL.0000014340.08449.d0.
40. *Venturello C., Gambaro M.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56. P. 5924.
DOI 10.1021/jo00020a040

ЭНТАЛЬПИИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С L-ГИСТИДИНОМ И ОЛИГОГЛИЦИНАМИ

© 2024 г. Г.Г. Горболова^a, С.А. Бычкова^{a,*}

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: bychkova_sv@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.

После доработки 28.03.2024 г.

Принята к публикации 01.04.2024 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами изучена система Ni^{2+} – диглицин – L-гистидин в водном растворе при $T = 298.15 \text{ K}$ (KNO_3). С помощью потенциометрических измерений определен состав и устойчивость смешаннолигандного комплекса $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$. Исследования проводили при соотношениях $\text{Ni}: (\text{GG} + \text{His}) = 1:4; 1:6$. Концентрации диглицина и L-гистидина находились в соотношении 3:1 и 5:1. Полученные при разных соотношениях диглицина и L-гистидина значения $\lg \beta$ хорошо согласуются между собой. Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой температура – время. Для определения энталпии образования частицы $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$ измеряли тепловые эффекты смешения растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, диглицина и L-гистидина при соотношении $c^0_{\text{Ni}}: c^0_{\text{GG}}: c^0_{\text{His}} = 1:3:1$. Опыты проводили при значениях ионной силы 0,2, 0,5, 1,0 (моль/л). Определены стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_f H^\circ, \Delta_f G^\circ, \Delta_f S^\circ$) реакции образования смешаннолигандного комплекса. Проведен сравнительный анализ полученных данных с термодинамическими характеристиками процессов смешаннолигандного комплексообразования в системе Ni^{2+} – глицин – L-гистидин и Ni^{2+} – триглицин – L-гистидин, изученных ранее. Предложены структуры образующихся комплексов.

Ключевые слова: глицин, диглицин, триглицин, комплексообразование, константа устойчивости, энталпия

DOI: 10.31857/S0044453724120102, **EDN:** EOJFZS

ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты и короткие пептиды представляют собой группу соединений, обладающих высокой биологической активностью. Они могут быть использованы при лечении инфекций. Для активации этих молекул необходимы ионы переходных металлов, например, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ [1]. Для разработки противовоспалительных препаратов могут применяться комплексы трипептидов с катионами $\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, которые увеличивают биодоступность препаратов и проникаемость тканей [2, 3].

Все больше аналитических и клинических данных подтверждают, что ионы металлов играют значительную роль в конформационных изменениях и последующей агрегации белков. Выявлено, что для этих процессов важны гистидиновые остатки [4]. Гистидин широко участвует в структуре и функционировании биомолекул. Для доступности

ароматических лекарственных средств в биологических средах имеет значение взаимодействие между гистидином и ионами переходных металлов [5].

Поглощение и перенос металлов в биологических системах необходимы для функционирования ферментов, переноса кислорода и электронов, борьбы с инфекциями. Для точного прогнозирования образования комплексов в конкурентной среде необходимо всестороннее понимание термодинамической вероятности координации [6, 7].

Изучение совместимости лигандов в смешанных комплексах состава MLY , где L и Y – аминокислоты и пептиды представляет интерес в связи с их научным и практическим значением. Информацию о факторах, влияющих на совместимость двух разных лигандов в одной координационной сфере центрального иона, можно получить из энталпийной и энтропийной характеристик реакций сопропорционирования. В литературе, как

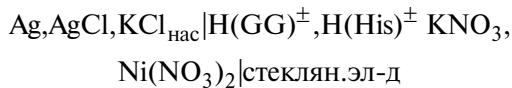
правило, термохимические данные о реакциях образования смешаннолигандных комплексов аминокислот и пептидов немногочисленны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали глицин, глицил-глицин, глицил-глицил-глицин фирмы "Sigma" и L-гистидин марки "х.ч." (содержание основного компонента >99%) без дополнительной очистки. Растворы аминокислот и пептидов готовили по точной навеске из кристаллических препаратов, высушенных до постоянной массы при 343 К. Для приготовления растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ использовали реактив марки "х.ч.", концентрацию устанавливали комплексонометрически. Для потенциометрического титрования и создания необходимых значений pH растворов олигоглицинов в калориметрических опытах применяли гидроксид калия марки "х.ч.". Заданное значение ионной силы поддерживали с помощью нитрата калия марки "х.ч.".

Состав и устойчивость смешаннолигандного комплекса $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$ определяли из потенциометрических измерений. Суммарная концентрация лигандов изменялась от 1.2×10^{-2} до 2.4×10^{-2} моль/л. Исследования проводили при соотношениях $\text{Ni}:(\text{GG} + \text{His}) = 1:4; 1:6$. Концентрации диглицина и L-гистидина находились в соотношении 3:1 и 5:1.

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи:



проводили с помощью прибора "Мультитест" ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0.5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин. Температуру 298.15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ с помощью воздушного и водяного термостатов. В ячейку помещали раствор нитрата никеля(II), диглицина и L-гистидина, который титровали 0.1М раствором KOH в токе инертного газа.

Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при $I = 0.2$ (моль/л) (KNO_3). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина $tg\alpha$ составляла 0.05805 В/ед pH. Для каждого соотношения $\text{Ni}:(\text{GG} + \text{His})$ проводили по три – четыре параллельных опыта.

Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе "PHMETR", предназначенному для расчета констант равновесия

с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [8]. Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными и экспериментальными величинами pH. Они были знакоприменными и не превышали погрешности эксперимента.

Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой температура – время [9], надежность работы которого проверяли по энталпии растворения KCl в воде при 298.15 К. Полученные нами экспериментальные данные $\Delta H_{\text{solv}}(\infty \text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль согласуются с погрешностью менее 0.3% с наиболее надежными литературными значениями $\Delta H_{\text{solv}}(\infty \text{H}_2\text{O}) = 17.22 \pm 0.02$ кДж/моль [10], что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки в работе калориметрической установки.

Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.2, 0.5, 1.0 (моль/л). Величины pH контролировали с помощью прибора "Мультитест" ИПЛ-311. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали по программе RRSU [11]. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

Для определения энталпии образования частицы $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$ измеряли тепловые эффекты смешения растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, диглицина и L-гистидина при соотношении $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{GG}}^0 : c_{\text{His}}^0 = 1:3:1$. Навеска нитрата никеля(II) концентрации 1.0514 моль/кг раствора в ампуле составляла ~ 0.4 г. После разрушения ампулы в калориметрической ячейке объемом 39.86 мл, содержащей растворы диглицина концентрации 0.03 моль/л и L-гистидина 0.01 моль/л, концентрация $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ составляла ~ 0.01 моль/л. В ходе калориметрического опыта pH изменялось в интервале 9.8–8.7. Энталпии разведения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита были измерены ранее [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании системы Ni^{2+} – диглицин – L-гистидин учитывали следующие равновесия:

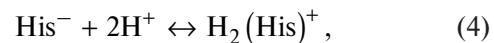
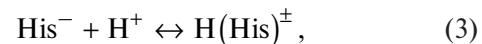
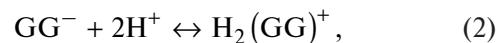
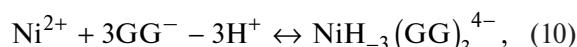
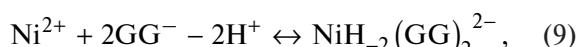
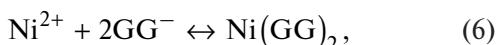
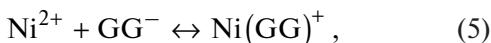


Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1.0514 моль/кг раствора) с растворами диглицина (0.03100 моль/л) и L-гистидина (0.01040 моль/л)

$m \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta_rH = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H, \text{ кДж/моль}$
$I (\text{KNO}_3) = 0.2$		
0.40005	62.96	61.65
0.40005	62.73	61.42
0.40035	62.88	61.57
	$-\Delta_{\text{mix}}H = 62.86 \pm 0.21$	$-\Delta_rH = 61.55 \pm 0.23$
$I (\text{KNO}_3) = 0.5$		
0.40000	64.94	62.22
0.40030	65.14	62.42
0.40015	65.01	62.29
	$-\Delta_{\text{mix}}H = 65.03 \pm 0.19$	$-\Delta_rH = 62.31 \pm 0.21$
$I (\text{KNO}_3) = 1.0$		
0.40050	66.49	62.29
0.40045	66.69	62.49
0.40025	66.73	62.53
	$-\Delta_{\text{mix}}H = 66.64 \pm 0.24$	$-\Delta_rH = 62.44 \pm 0.26$

Обозначения: I – ионная сила, m – навеска раствора.



В расчетах использовали константы диссоциации диглицина: $pK_1 = 2.98$, $pK_2 = 8.01$ и L-гистидина: $pK_2 = 6.10$, $pK_3 = 9.16$, а также константы устойчивости однородных комплексов никеля(II) с диглицином и L-гистидином [13–15]. Учитывали возможность гидролиза ионов Ni^{2+} [16]. Термодинамические параметры диссоциации воды на фоне KNO_3 взяты из [17].

Расчеты показали, что в системе Ni^{2+} – диглицин – L-гистидин происходит образование смешанного комплекса состава $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$, смешанные комплексы другого состава не образуются. Полученные при разных соотношениях диглицина и L-гистидина значения $\lg\beta(\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})) = 11.73 \pm 0.10$, 11.75 ± 0.11 хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятного принята величина $\lg\beta(\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})) = 11.74 \pm 0.10$. Погрешность рассчитывали как средневзвешенное вероятного отклонения среднеарифметического при доверительной вероятности 0.95.

Экспериментальные данные калориметрических измерений приведены в табл. 1.

Экспериментальный тепловой эффект взаимодействия растворов никеля(II), диглицина и L-гистидина имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha\Delta_rH_{(\text{Ni}(\text{GG})(\text{His}))} + \sum \alpha_i\Delta_rH_i, \quad (16)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с растворами диглицина и L-гистидина, имеющими заданное значение pH; $\Delta_{\text{dil}}H$ – энталпия разведения нитрата никеля(II) в растворах фонового электролита; α_i – полнота протекания процесса (13); $\sum \alpha_i\Delta_rH_i$ – вклад одновременно протекающих побочных процессов (1) – (12), (14), (15) в измеряемый тепловой эффект.

Условия проведения калориметрических опытов выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным. Необходимые для расчета энталпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах диглицина и L-гистидина взяты из работ [14, 18], энталпии реакций образования комплексов $\text{Ni}(\text{GG})^+$, $\text{NiH}_{-1}(\text{GG})$, $\text{Ni}(\text{GG})_2$, $\text{NiH}_{-2}(\text{GG})_2^{2-}$, $\text{Ni}(\text{GG})_3^-$, $\text{NiH}_{-3}(\text{GG})_3^{4-}$ из [12], комплексов $\text{Ni}(\text{His})^+$, $\text{Ni}(\text{His})_2$ из [19]. Вклад теплового эффекта процесса (15) стремился к нулю.

При определении энталпии образования комплекса никеля(II) с диглицином и L-гистидином наряду с равновесием (13) протекали реакции (6), (7), (8), (11) и (12). Доля образования смешанно-лигандного комплекса составляла около 94%. Энталпию образования комплекса $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$ рассчитывали по универсальной программе HEAT [20] путем минимизации критериальной функции F по искомым параметрам:

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики реакций образования комплексов никеля(II) с глицином (G), диглицином (GG), триглицином (GGG) и L-гистидином (His) при $T = 298.15$ К

Процесс	$\lg\beta^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль·К)
$I=0.2$				
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni(GG)(His)}$	11.74 ± 0.10	62.27 ± 0.23	67.01 ± 0.57	15.9 ± 0.8
$I=0.5$				
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni(GG)(His)}$	11.59 ± 0.10	62.89 ± 0.21	66.16 ± 0.57	10.9 ± 0.8
$I=1.0$				
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni(GG)(His)}$	11.34 ± 0.10	63.56 ± 0.26	64.73 ± 0.57	3.9 ± 0.8
$I=0$				
$\text{Ni}^{2+} + \text{G}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni(G)(His)} [22]$	15.66 ± 0.06	54.27 ± 0.30	89.39 ± 0.34	117.8 ± 0.2
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni(GG)(His)}$	12.54 ± 0.10	60.72 ± 0.26	71.58 ± 0.57	36.4 ± 0.8
$\text{Ni}^{2+} + \text{GGG}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni(GGG)(His)} [23]$	12.40 ± 0.09	52.08 ± 0.30	70.78 ± 0.51	62.7 ± 0.8

$$F = \sum_{i=1}^N \omega_i (\Delta H_i^{\text{эксп}} - \Delta H_i^{\text{выч}})^2, \quad (17)$$

где $\Delta H_i^{\text{выч}}$ – рассчитанный тепловой эффект при заданных значениях общих концентраций c_0^0 Ni^{2+} , c_0^0 GG^- , c_0^0 His^- и текущих $\lg\beta$ и $\Delta_r H$; N – число опытов; ω_i – весовые множители.

Рассчитанные энталпии процессов образования частицы Ni(GG)(His) приведены в табл. 2.

Энталпии комплексообразования в стандартном растворе были найдены экстраполяцией величин тепловых эффектов при фиксированных значениях ионной силы к нулевой по уравнению [21]:

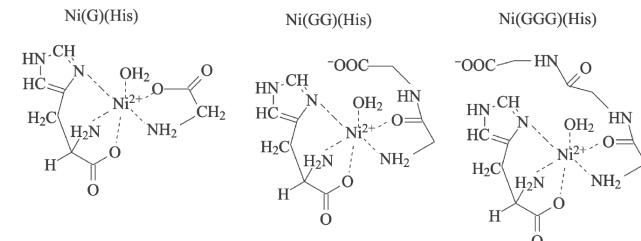
$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (18)$$

где ΔH , ΔH° – изменение энталпии при конечном значении ионной силы и $I = 0$ соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

Результаты экстраполяции и рассчитанные значения стандартных термодинамических характеристик комплексообразования в системе Ni^{2+} – диглицин – L-гистидин приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены также термодинамические характеристики процессов смешаннолигандного комплексообразования в системе Ni^{2+} – глицин – L-гистидин и Ni^{2+} – триглицин – L-гистидин, полученные ранее [22, 23].

Вероятные структуры комплексов представлены на схеме:



Поскольку кислород пептидной группы является более слабым донором электронной плотности по сравнению с кислородом карбоксильной группы, величина $\lg\beta^\circ$ более значительна в случае образования комплекса Ni(G)(His) по сравнению с комплексами Ni(GG)(His) и Ni(GGG)(His) . При образовании последних величины $\lg\beta^\circ$ довольно близки. Это свидетельствует о подобной координации диглицина и триглицина в смешаннолигандных комплексах. Однако, энталпии процессов комплексообразования с участием глицина и триглицина менее экзотермичны по сравнению с $\Delta_r H^\circ$ образования смешанного комплекса с участием диглицина (табл. 2). Судя по величинам изменения энтропии это может быть связано с меньшей дегидратацией при образовании частицы Ni(GG)(His) , чем частиц Ni(G)(His) и Ni(GGG)(His) .

Логарифм константы равновесия реакции со-пропорционирования:

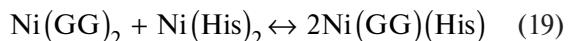
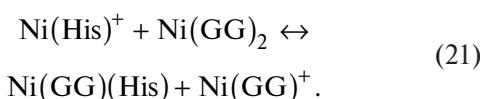
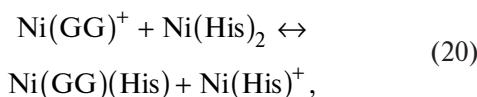


Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики реакций сопропорционирования смешанно-лигандных комплексов никеля(II) с глицином (G), диглицином (GG), триглицином (GGG) и L-гистидином (His) при $I=0$ и $T = 298.15$ К

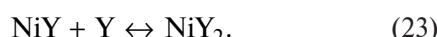
Процесс	$\lg K$	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль·К)
$\text{NiG}_2 + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{G})(\text{His})$ [22]	4.69 ± 0.09	2.95 ± 0.66	26.77 ± 0.52	99.7 ± 1.6
$\text{NiG}^+ + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{G})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{His})^+$	2.99 ± 0.08	6.18 ± 0.60	17.07 ± 0.46	78.0 ± 1.2
$\text{Ni}(\text{His})^+ + \text{NiG}_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{G})(\text{His}) + \text{NiG}^+$	1.70 ± 0.08	-3.23 ± 0.66	9.70 ± 0.48	21.7 ± 1.9
$\text{Ni}(\text{GG})_2 + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$	1.97 ± 0.15	-11.63 ± 0.59	11.25 ± 0.83	-1.3 ± 1.4
$\text{Ni}(\text{GG})^+ + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{His})^+$	1.48 ± 0.11	-1.67 ± 0.58	8.46 ± 0.63	22.7 ± 1.2
$\text{Ni}(\text{His})^+ + \text{Ni}(\text{GG})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{GG})^+$	0.49 ± 0.11	-9.96 ± 0.61	2.79 ± 0.65	-24.0 ± 1.2
$\text{Ni}(\text{GGG})_2 + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{GGG})(\text{His})$ [23]	2.11 ± 0.13	0.88 ± 0.72	12.04 ± 0.74	43.3 ± 1.6
$\text{Ni}(\text{GGG})^+ + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GGG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{His})^+$	1.70 ± 0.10	1.99 ± 0.62	9.70 ± 0.57	39.2 ± 1.2
$\text{Ni}(\text{His})^+ + \text{Ni}(\text{GGG})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GGG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{GGG})^+$	0.41 ± 0.10	-1.11 ± 0.74	2.34 ± 0.57	4.1 ± 1.2

является мерой отклонения $\lg\beta(\text{Ni}(\text{GG})(\text{His}))$ от величины, ожидаемой из аддитивности $\lg\beta(\text{Ni}(\text{GG})_2)$ и $\lg\beta(\text{Ni}(\text{His})_2)$, и характеризует устойчивость смешаннолигандного комплекса $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$ к распаду на однородные $\text{Ni}(\text{GG})_2$ и $\text{Ni}(\text{His})_2$.

Реакцию (19) можно представить как сумму двух реакций:

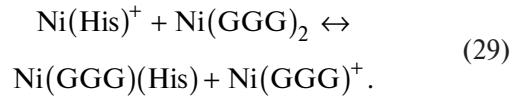
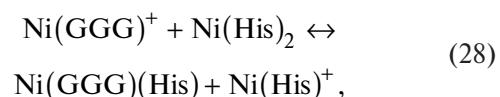
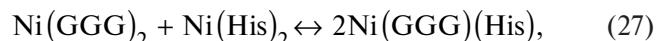
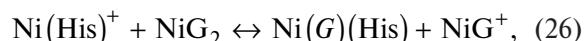
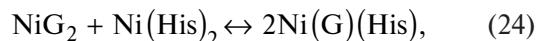


каждая из которых характеризует различие в реакциях:



В табл. 3 приведены термодинамические характеристики процессов (19), (20), (21), рассчитанные с использованием результатов настоящей работы (табл. 2) и литературных данных [12, 19], а также термодинамические характеристики процессов

смешаннолигандного комплексообразования в системе Ni^{2+} – глицин – L-гистидин, Ni^{2+} – триглицин – L-гистидин полученные ранее [22, 23] для реакций:



Смешанный комплекс $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$ устойчив к диспропорционированию, так как логарифм константы реакции (19) $\lg K > 0$. Сравнение $\lg K$ реакций (19), (24) и (27), приведенных в табл. 3, показывает, что комплекс $\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$ менее устойчив к распаду на однородные, чем комплексы $\text{Ni}(\text{G})(\text{His})$

и Ni(GGG)(His). Положительные значения $\lg K$ реакций (20), (21) и аналогичных реакций (25), (26), (28), (29) показывают, что присоединение глицина, диглицина, триглицина и L-гистидина в качестве смешанных лигандов в комплексах Ni(G)(His), Ni(GG)(His) и Ni(GGG)(His) усиливает их устойчивость больше, чем присоединение этих лигандов в качестве однородных усиливает устойчивость образующихся при этом бискомплексов. $\Delta_r H^\circ$ в реакциях (25), (28) и (26), (29) (табл. 3) противоположны по знаку, а в реакции (20) гораздо меньше по абсолютной величине, чем в реакции (21), что, очевидно, связано со значительными гидратационными изменениями в процессе диссоциации комплекса Ni(His)₂ по первой ступени. Достаточно большие положительные величины $\Delta_r S^\circ$ в реакциях (20), (25) и (28) подтверждают данное предположение.

Работа выполнена в рамках 09-Г3-23 Фундаментальные и прикладные аспекты создания полифункциональных волокнистых полимерных материалов с использованием капсулированных наномикросистем (FZZW-2023-0008).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotynia A., Wiatrak B., Kamysz W. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 12028.
2. Hammouda A.N., Elmagbary F.M., Jackson G.E. et al. // Aust. J Chem. Soc. 2021. V. 74 (8). P. 613.
3. Vicatos G.M., Hammouda A.N., Alnajjar R. et al. // Inorganics. 2022. V. 10(1). P. 8
4. Balogh B.D., Szunyog G., Lukács M. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 14411.
5. Song Y., Zhan J., Li M. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 3957.
6. Murphy J.M., Powell B.A., Brumaghim J.L. // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 412. P. 213253.
7. Ramek M., Pejić J., Sabolović J. // Journal of Inorganic Biochemistry. 2021. V. 223. P. 111536.
8. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С.10.
9. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминоди янтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этианоламин-Н, N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161с.
10. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73 P. 1625.
11. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. С. 112.
12. Горболова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1311. [Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Frolova K.O. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2022. V. 96. № 9. P. 1909].
13. Бычкова С.А., Горболова Г.Г., Крутова О.Н., Фролова К.О. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2021. Т. 65. № 2. С. 47.
14. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 189.
15. Васильев, В. П., Зайцева Г.А. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 5. С. 1196.
16. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 120.
17. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
18. Горболова Г.Г., Гридин С.Н., Сазонова Е.С. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1390. [Gorboletova G.G., Gridchin S.N., Sazonova E.S. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2005. V. 79. № 8. P. 1222].
19. Горболова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1359. [Gorboletova G.G., Metlin A.A. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2014. V. 88. № 9. P. 1514].
20. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
21. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
22. Горболова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 787. [Gorboletova G.G., Metlin A.A., Bychkova S.A. // Russ. J. of Phys. Chem. 2015. V. 89. N. 5. P. 793].
23. Горболова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 9. С. 1426. [Gorboletova G.G., Metlin A.A., Bychkova S.A. // Ibid. 2018. V. 92. № 9. P. 1715]

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ВОДА ПРИ 298.15 К

© 2024 г. А. Н. Новиков^a, *, Е. И. Костылева^a, А. А. Сривастава^a, В. А. Василёв^b

^aНовомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва

e-mail: anngic@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 14.04.2024 г.

Исследованы плотности растворов галогенидов аммония в смесях N-метилпирролидон (МП) – вода во всем интервале составов смешанного растворителя при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные мольные объемы \bar{V}_2^0 электролитов. Определен стандартный парциальный мольный объем иона аммония \bar{V}_i^0 в исследованных смесях. Рассчитаны вклады в величину \bar{V}_i^0 , обусловленные электрострикцией, специфическими взаимодействиями ион–растворитель, структурными изменениями в растворе. Зависимость полученных величин от состава смеси обсуждены в связи со структурой смешанного растворителя.

Ключевые слова: плотность, растворы, N-метилпирролидон, вода, галогениды аммония, стандартные парциальные мольные объемы

DOI: 10.31857/S0044453724120111, **EDN:** EOAYJU

Апротонный диполярный растворитель N-метилпирролидон (МП) обладает уникальным сочетанием высокой растворяющей способности с хорошей селективностью по отношению к ароматическим и ненасыщенным углеводородам, сепаратору, ряду других газообразных компонентов. Благодаря этому МП и смеси растворителей на его основе широко используются в процессах экстракции, экстрактивной ректификации, абсорбции, очистки [1].

Данная работа является продолжением систематических исследований термодинамических свойств растворов МП [2–6]. В [2, 3], на основании изучения объемных свойств растворов галогенидов щелочных металлов в смесях МП–вода, было установлено, что специфическое взаимодействие компонентов смешанного растворителя отражается и на свойствах трехкомпонентных систем. В рамках продолжения работы представляет определенный интерес изучение трехкомпонентных растворов электролитов, имеющих в своем составе многоатомные ионы. Исследование растворов в смешанных растворителях представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как большинство химических процессов в промышленности протекает именно в таких системах. В качестве объектов исследования выбраны

бромид и иодид аммония, обладающие достаточно хорошей растворимостью в МП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения плотности растворов был использован прецизионный денсиметр Anton Paar DMA 4500 с точностью терmostатирования $\pm 5 \times 10^{-3}$ К. Погрешность измерения плотности растворов составляла $\pm 5 \times 10^{-5}$ г·см⁻³. Для приготовления смешанного растворителя использовали дважды перегнанную воду и МП квалификации “ч.д.а.” осущеный молекулярными ситами марки 4А и дважды перегнанный под вакуумом. Остаточное содержание воды в образцах МП определяли титрованием по методу Фишера и учитывали при приготовлении смешанного растворителя. Бромид аммония квалификации,, х.ч.” без дополнительной очистки подвергали осушке под вакуумом при 333–343 К в течение 8–10 часов. Иодид аммония квалификации “ч.д.а.” дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и из абсолютированного этанола, сушили 3–4 ч на воздухе при 343 К, а затем в течение 48 ч под вакуумом при 333 К. Содержание основного вещества в МП по данным хроматографического анализа, в галогенидах аммония по данным аргентометрического титрования составляло не менее 99.9 мас. %.

Таблица 1. Плотности растворов галогенидов аммония в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К

m , моль/кг р-ля	ρ , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	m , моль/кг р-ля	ρ , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$
$\text{NH}_4\text{I}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.10$)			
0.0000	1.02667	0.7496	1.08981
0.0997	1.03543	1.0000	1.10961
0.2998	1.05266	1.4306	1.14235
0.4993	1.06939	1.9999	1.18320
$\text{NH}_4\text{I}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.33$)			
0.0000	1.04769	0.7495	1.11180
0.0999	1.05665	1.0004	1.13166
0.2009	1.06557	1.5001	1.16950
0.2997	1.07417	2.0011	1.20524
0.5003	1.09125		
$\text{NH}_4\text{I}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.50$)			
0.0000	1.04371	0.7516	1.11074
0.1008	1.05319	1.0011	1.13136
0.2003	1.06239	1.5021	1.17052
0.3003	1.07149	2.0004	1.20703
0.5008	1.08931		
$\text{NH}_4\text{I}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.75$)			
0.0000	1.03516	0.7498	1.10519
0.1001	1.04508	1.0004	1.12660
0.2001	1.05472	1.5003	1.16736
0.3000	1.06428	2.0013	1.20527
0.5002	1.08271		
$\text{NH}_4\text{I}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.90$)			
0.0000	1.03047	0.4997	1.07889
0.0994	1.04055	0.7506	1.10160
0.1999	1.05050	0.9999	1.12334
0.3082	1.06013	1.5023	1.16472
$\text{NH}_4\text{Br}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.10$)			
0.0000	1.02668	0.7497	1.06486
0.1005	1.03204	0.9998	1.07685
0.2994	1.04240	1.4415	1.09722
0.4998	1.05258	1.9997	1.12162

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе измерены плотности (ρ) растворов бромида и иодида аммония в смешанном растворителе МП–вода при мольных долях неводного компонента ($X_{\text{МП}}$) 0.10, 0.33, 0.50, 0.75, 0.90. Результаты измерений ρ представлены в табл. 1. Экспериментальные данные о ρ растворов бромида и иодида аммония в МП получены нами ранее и приведены в работе [5].

На основании данных о плотности растворов были вычислены кажущиеся мольные объемы Φ_V

галогенидов аммония в смесях МП–вода, концентрационные зависимости которых описываются уравнением Мэссона [7]:

$$\Phi_V = \Phi_V^0 + S_V C^{1/2}, \quad (1)$$

где S_V – определяемая экспериментально постоянная, C – молярная концентрация.

Концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов иодида аммония в смешанном растворителе МП–вода представлены на рис. 1.

Таблица 1. Окончание

m , моль/кг р-ля	ρ , г·см $^{-3}$	m , моль/кг р-ля	ρ , г·см $^{-3}$
$\text{NH}_4\text{Br}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.3300$)			
0.0000	1.04769	0.4998	1.07350
0.0998	1.05305	0.7501	1.08552
0.2003	1.05833	1.0000	1.09755
0.2995	1.06338	1.9998	1.14160
$\text{NH}_4\text{Br}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.5004$)			
0.0000	1.04371	0.4980	1.07029
0.0973	1.04929	1.0001	1.0941
0.2011	1.05477	1.5069	1.11628
0.3003	1.06018	2.0180	1.13610
$\text{NH}_4\text{Br}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.75$)			
0.0000	1.03516	0.7509	1.07761
0.1007	1.04128	0.9997	1.09057
0.2002	1.04717	1.5005	1.11533
0.2999	1.05291	1.9992	1.13840
0.5007	1.06418		
$\text{NH}_4\text{Br}-\text{МП}-\text{H}_2\text{O}$ ($X_{\text{МП}}=0.90$)			
0.0000	1.03047	0.4999	1.06000
0.0994	1.03667	0.7503	1.07375
0.2000	1.04274	1.0002	1.08704
0.3001	1.04866	1.3009	1.10242

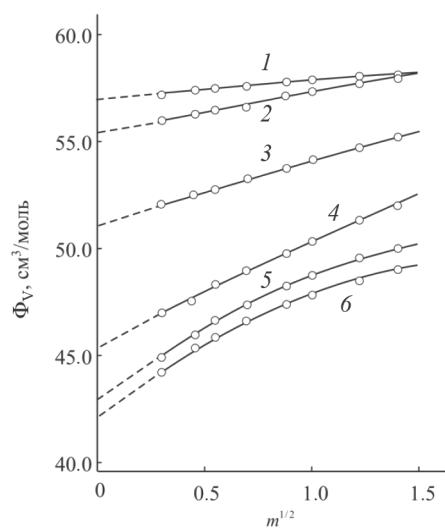


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов иодида аммония в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К и $X_{\text{МП}}$: 1 – 0.1, 2 – 0.33, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 0.9, 6 – 1.0.

Для нахождения стандартных парциальных мольных объемов $\bar{V}_2^o = \Phi_V^o$ галогенидов аммония

в смесях МП–вода, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_V = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями линейной регрессии с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi_V$. Значения \bar{V}_2^o галогенидов аммония в смесях МП–вода, а также в МП и H_2O приведены в табл. 2. Для NH_4I и NH_4Br , как и для исследованных ранее галогенидов щелочных металлов, зависимости \bar{V}_2^o от состава смешанного растворителя (рис. 2) проходят через максимум, однако, для галогенидов аммония его положение смещено в область меньшего содержания МП. Это свидетельствует о сложном характере межмолекулярных взаимодействий в исследуемых растворах, на который существенное влияние оказывают как параметры ионов, так и свойства бинарной системы МП–вода.

Парциальный мольный объем электролита \bar{V}_2^o аддитивно складывается из ионных составляющих \bar{V}_i^0 , каждая из которых является сложной функцией природы растворителя и собственных характеристик ионов, поэтому однозначная интерпретация величин \bar{V}_2^o затруднительна. Более ценную информацию о межчастичных взаимодействиях в растворе дают значения стандартных парциальных мольных объемов индивидуальных ионов \bar{V}_i^0 .

Таблица 2. Стандартные парциальные мольные объемы галогенидов аммония \bar{V}_2^o , ионов аммония, калия, рубидия \bar{V}_i^o в смешанном растворителе МП–вода, МП и воде при 298.15 К

\bar{V}_2^o , см ³ ·моль ⁻¹	X _{МП}						
	0.00 [11]	0.10	0.33	0.50	0.75	0.90	1.00
$\bar{V}_2^o\text{NH}_4\text{I}$	54.4	57.1	55.5	51.0	45.7	42.9	42.3 [5]
$\bar{V}_2^o\text{NH}_4\text{Br}$	42.9	44.8	42.9	39.5	35.0	33.0	32.9 [5]
$\bar{V}_i^o\text{NH}_4^+$	23.5	24.2	21.5	19.8	17.2	16.4	18.1 [5]
$\bar{V}_i^o\text{K}^+$ [2]	14.3	15.2	15.7	14.5	13.2	12.2	11.2
$\bar{V}_i^o\text{Rb}^+$ [2]	19.4	20.7	21.3	19.6	17.9	16.6	15.2

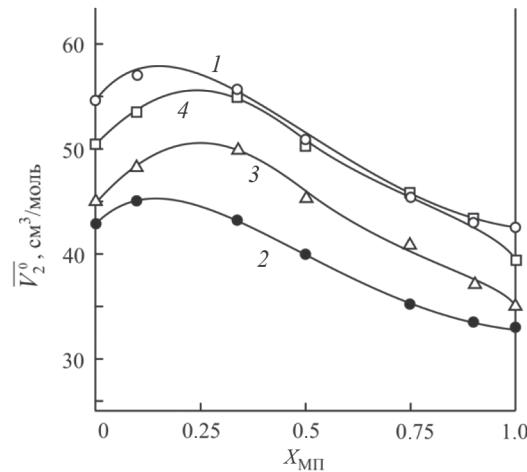


Рис. 2. Зависимость стандартных парциальных мольных объемов галогенидов аммония и иодидов калия и рубидия \bar{V}_2^o в смесях МП– H_2O от мольной доли МП: 1 – NH_4I , 2 – NH_4Br , 3 – KI , 4 – RbI .

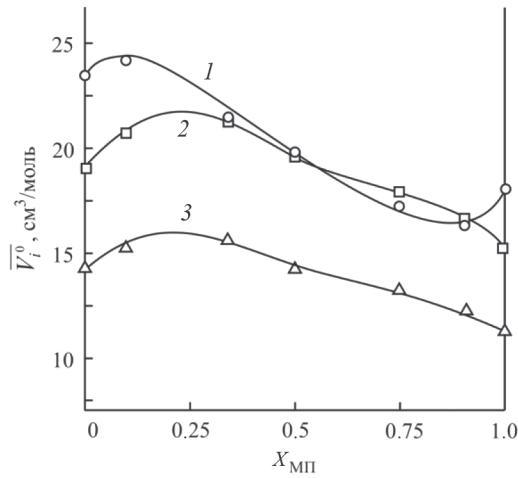


Рис. 3. Зависимости стандартных парциальных мольных объемов ионов аммония, калия и рубидия \bar{V}_i^o в смесях МП– H_2O от мольной доли МП: 1 – NH_4^+ , 2 – Rb^+ , 3 – K^+ .

Для разделения полученных величин \bar{V}_2^o на ионные составляющие использовали литературные данные о \bar{V}_i^o галогенид-ионов в МП и смесях МП–вода [2, 3] и условие аддитивности парциальных мольных величин. При делении \bar{V}_2^o бромида и иодида аммония получены согласующиеся в пределах погрешности расчета значения \bar{V}_i^o иона NH_4^+ , что указывает на надежность данных и их вероятное соответствие истинной величине. Результаты расчета приведены в табл. 2. На зависимости \bar{V}_i^o от состава смешанного растворителя МП–вода (рис. 3) различия иона аммония и ионов щелочных металлов проявляются еще в большей степени: кроме максимума в области составов с высоким содержанием воды, для иона NH_4^+ наблюдается минимум при $X_{\text{МП}} \sim 0.9$. Обсуждение полученных результатов требует рассмотрения отдельных составляющих стандартного парциального мольного объема иона.

Величина \bar{V}_i^o может быть представлена как сумма нескольких вкладов [8–12]. Поскольку для иона аммония возможно специфическое взаимодействие, как с молекулами воды [13–18], так и с молекулами амидов [12, 13, 19–21] уравнение \bar{V}_i^o содержит четыре слагаемых:

$$\bar{V}_i^o = V_{\text{внутр.}}^0 + V_{\text{эл}}^0 + V_{\text{сп.вз.}}^0 + V_{\text{стру.}}^0, \quad (2)$$

где $V_{\text{внутр.}}^0$ – собственный объем иона, $V_{\text{эл}}^0$ – изменение объема, обусловленное электрострикцией, $V_{\text{сп.вз.}}^0$ – изменение объема, обусловленное специфическими взаимодействиями ион–растворитель, $V_{\text{стру.}}^0$ – структурный вклад, отражающий изменение объема в связи со структурными изменениями в растворе.

Так как ион имеет определенные размеры, он обладает некоторым внутренним (собственным)

Таблица 3. Объемные вклады ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) в величину стандартного парциального мольного объема \bar{V}_i^0 иона аммония в смешанном растворителе МП – вода, МП и воде при 298.15 К

$X_{\text{МП}}$	\bar{V}_i^0	$V_{\text{эл}}^0$	$V_{\text{стр}}^0$	$V_{\text{сп.вз.}}^0$
0	23.5	-2.9	14.1	4.1
0.1	24.2	(-1.0)	18.5	3.5
0.2	23.4	-5.7	19.1	1.8
0.33	21.5	-8.1	21.3	0.2
0.5	19.8	-11.6	23.0	0.2
0.75	17.2	-15.2	24.9	-0.7
0.9	16.4	-15.4	23.8	-0.2
1.0	18.1	-14.1	21.1	2.9

объемом ($V_{\text{внутр.}}^0$), значение которого рассчитывают как объем, занимаемый одним моль ионов в бесконечно разбавленном растворе, используя выражение:

$$V_{\text{внутр.}}^0 = 4 / 3\pi N_A r_i^3, \quad (3)$$

где N_A – постоянная Авогадро, r_i – кристаллографический радиус иона или радиус иона в растворе [22]. Для иона NH_4^+ $V_{\text{внутр.}}^0 = 8.2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ [12].

Уменьшение объема растворителя в ближайшем окружении ионов по сравнению с остальным объемом, вследствие воздействия электростатического поля иона, носит название эффекта электрострикции. Значения $V_{\text{эл}}^0$ отрицательны и зависят от сжимаемости и диэлектрической проницаемости растворителя [23, 24], а также от заряда и размера иона [10, 12, 13]. Существуют попытки теоретического расчета $V_{\text{эл}}^0$ [12, 23, 24]. Несовершенство моделей, ограниченность или недостаточная точность исходных данных приводят к тому, что в ряде случаев полученные результаты носят лишь оценочный характер, однако и они позволяют провести сравнительный анализ влияния основных характеристик ионов и состава растворителя на величину $V_{\text{эл}}^0$. Для оценки электрострикционного вклада мы использовали метод, предложенный Маркусом [24], основанный на примитивной модели: заряженная твердая сфера в континууме, характеризуемом диэлектрической проницаемостью и сжимаемостью. Согласно [24] среднее уменьшение объема растворителя при электрострикции, независимо от природы иона, рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{эл.}} = (S_V / S_K) k_T V, \quad (4)$$

где k_T и V – изотермическая сжимаемость и молярный объем растворителя, S_V и S_K – теоретические предельные наклоны для кажущихся мольных

объемов и сжимаемостей, рассчитываемые на основе теории Дебая–Хюкеля.

Для нахождения этих величин необходимы данные о диэлектрической проницаемости и сжимаемости растворителей и их зависимости от давления.

Теоретический расчет электрострикционного вклада для нескольких растворителей, проведенный в [24] показал, что для воды и МП $V_{\text{эл}}^0$ составляют -2.91 и $-21.40 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Используя предложенную модель и литературные данные о свойствах растворителей [25–28] мы рассчитали значения $V_{\text{эл}}^0$ для смесей МП–вода и уточнили значение электрострикционного вклада для МП. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Так как $V_{\text{эл}}^0$ характеризует способность растворителя к сжатию в электростатическом поле иона, при изменении состава смешанного растворителя абсолютная величина $V_{\text{эл}}^0$ должна увеличиваться, вследствие лучшей сжимаемости неводных растворителей [12, 13], что в целом и иллюстрируют данные рис. 4, лишь при высоких концентрациях МП темп изменения функции замедляется и при $X_{\text{МП}} \sim 0.9$ на зависимости наблюдается слабо выраженный минимум. Однако, при малых концентрациях МП, где происходит существенное изменение структуры воды, обуславливающей ее уникальные свойства, слишком большой шаг измерения исходных для расчета данных по диэлектрической проницаемости и сжимаемости смесей МП–вода [25–28] не позволяет однозначно определить вид зависимости $V_{\text{эл}}^0 = f(X_{\text{МП}})$. Маловероятно, что этой области составов увеличение содержания МП в смеси приводит к монотонному возрастанию абсолютных величин $V_{\text{эл}}^0$.

Для оценки влияния состава смеси на сжимаемость растворов, а значит и на величину $V_{\text{эл}}^0$, по уравнению (5) были рассчитаны коэффициенты изотермической сжимаемости системы вода–МП:

$$\beta_T = 1/(\rho u^2) + \alpha^2 VT/C_p, \quad (5)$$

где u – скорость ультразвука, ρ – плотность, V – молярный объем, T – температура, C_p – теплоемкость растворов, α – коэффициенты термического расширения растворов, вычисленные по уравнению:

$$\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V. \quad (6)$$

В расчетах использованы литературные данные: u [25], ρ и C_p [29].

Полученные результаты (рис. 5) подтверждают предположение о немонотонном характере зависимости сжимаемости растворов от концентрации, при $X_{\text{МП}} \sim 0.1$ наблюдается минимум. Многочисленные исследования физико-химических свойств

системы МП–вода [25, 28–32] и данные компьютерного моделирования [33] указывают на то, что в данном диапазоне концентраций влияние гидрофобной гидратации на исходную сетку водородных связей воды будет преобладающим и приводящим к упрочнению структуры воды [34]. Поэтому при $0 < X_{\text{МП}} < 0.15$ растворы обладают наименьшей сжимаемостью и минимальной по модулю величиной электрострикционного вклада (пунктир на рис. 4). По нашим оценкам при $X_{\text{МП}} = 0.1$ величина $V_{\text{эл}}^0 \approx -1 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Такой характер изменения $V_{\text{эл}}^0$, на наш взгляд, является одной из причин появления экстремумов и на концентрационной зависимости \bar{V}_i^0 иона аммония в области малых и больших концентраций МП.

Оценку вклада специфических взаимодействий иона аммония с молекулами растворителя $\bar{V}_{\text{сп.вз.}}^0$ мы провели путем сопоставления значений \bar{V}_i^0 ионов NH_4^+ и Rb^+ . Учитывая одинаковый заряд и почти равные размеры этих ионов (по данным [12] для иона Rb^+ $V_{\text{внутр.}}^0 = 8.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), а значит близкие значения первых трех вкладов уравнения (2), разность величин \bar{V}_i^0 позволяет определить вклад $\bar{V}_{\text{сп.вз.}}^0$ иона аммония при всех составах смеси МП–вода (табл. 3). Как следует из данных рис. 4, специфические взаимодействия ион–растворитель проявляются только в двух диапазонах составов смеси и вклад $\bar{V}_{\text{сп.вз.}}^0$ имеет значение: при малом содержании МП ($0 < X_{\text{МП}} < 0.3$), где ион NH_4^+ преимущественно гидратирован и при большом ($X_{\text{МП}} > 0.9$), где сольватация иона NH_4^+ осуществляется молекулами МП. По-видимому, это является второй причиной появления экстремумов на зависимости $\bar{V}_{\text{NH}_4^+}^0 = f(X_{\text{МП}})$. В наиболее протяженной области составов $0.3 < X_{\text{МП}} < 0.9$, где преобладает специфическое взаимодействие между компонентами растворителя [34], величиной вклада $\bar{V}_{\text{сп.вз.}}^0$ можно пренебречь.

Все объемные изменения не входящие в первые три слагаемые уравнения (2) объединяют в структурный вклад $\bar{V}_{\text{стр.}}^0$. Обычно $\bar{V}_{\text{стр.}}^0$ разделяют на две составляющие: одна из которых отрицательная, обусловленная возможностью размещения иона в пустотах структуры растворителя (так называемый “фактор упаковки”), другая положительная, связанная с разрушением первичной структуры растворителя и ее локальной перестройкой вблизи иона. Значения $\bar{V}_{\text{стр.}}^0$ были рассчитаны нами как разность \bar{V}_i^0 и найденных объемных вкладов $V_{\text{внутр.}}^0$, $V_{\text{эл}}^0$, $\bar{V}_{\text{сп.вз.}}^0$ (табл. 3). Во всем интервале составов значения $\bar{V}_{\text{стр.}}^0$ положительны и монотонно возрастают с увеличением содержания МП в смеси, достигая максимума при $X_{\text{МП}} \sim 0.8$ (рис. 4).

Анализ полученных данных об основных составляющих величины стандартного парциального мольного объема иона аммония (табл. 3) позволяет сделать несколько выводов. С ростом концентрации МП в смеси изменение \bar{V}_i^0 в основном

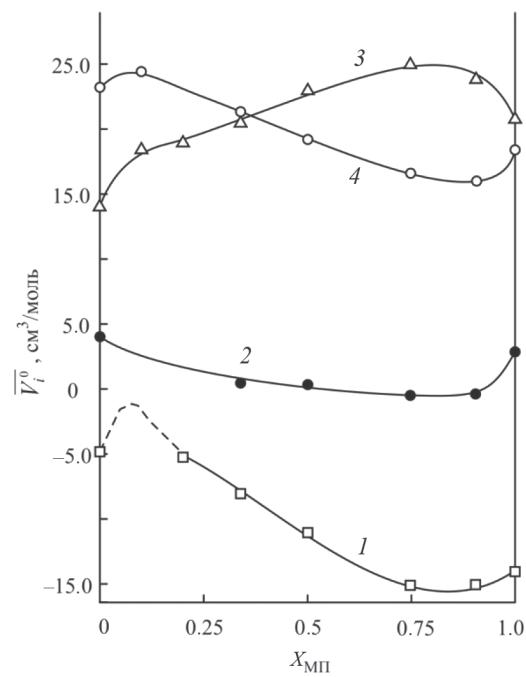


Рис. 4. Зависимости объемных вкладов в величину V_i^0 иона аммония в смешанном растворителе МП–вода от мольной доли МП: 1 – электрострикционный вклад $V_{\text{эл}}^0$, 2 – вклад обусловленный специфическими взаимодействиями $V_{\text{сп.вз.}}^0$, 3 – структурный вклад $V_{\text{стр.}}^0$, 4 – $V_i^0 \text{ NH}_4^+$.

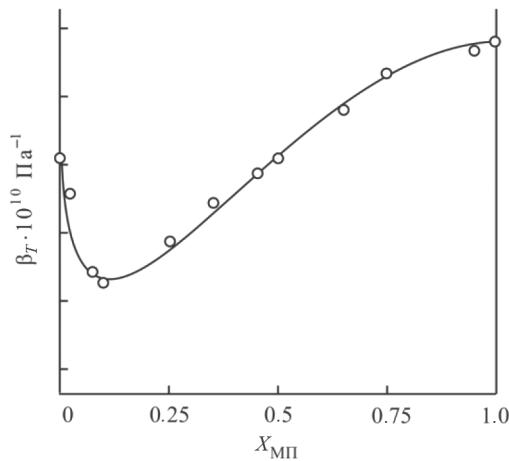


Рис. 5. Зависимость коэффициентов изотермической сжимаемости системы МП– H_2O от мольной доли МП при 298.15 К.

определяется структурным и электрострикционным вкладами, причем экстремальная зависимость от состава смеси второго вклада, вероятно, определяет и экстремальную зависимость \bar{V}_i^0 в целом. Ввиду резкого увеличения сжимаемости

растворителя, влияние $V_{\text{эл}}^0$ становится особенно заметным при $X_{\text{МП}} > 0.2$. Вклад специфических взаимодействий существенно меньше и имеет значение только в смесях с преобладающей структурой воды или МП.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории “Лаборатория ионных материалов” (ЛИМ), проект № FSSM-2024-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. С-Пб.: Химиздат, 2005. 704 с.
2. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 2008. т. 82. № 7. С. 1270.
3. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Сб. научных трудов РХТУ “Физическая химия растворов и неорганических веществ”. 2008. Вып. 182. С. 9.
4. Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 414.
5. Новиков А.Н., Василёв В.А., Ленина О.Ф. // Там же. 2007. т. 80. № 11. С. 1947.
6. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Там же. 2009. Т. 83. № 3. С. 473.
7. Masson D.O.// Philos. Mag. 1929.V.8. № 49. P.218.
8. Marcus Y. // J. Chem. Soc Faraday Trans. 1993. V.89. № 4. P. 713.
9. Marcus Y., Hefter G.// J. Solut. Chem. 1999. V. 28. P. 575.
10. Marcus Y., Hefter G. // Chem. Rev. 2004. V.104. № 7. P. 3405.
11. Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54, № 3. С. 796.
12. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
13. Marcus Y. Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 р.
14. Brown R.J.C. // J. Molec. Struct. 1995. V.345. P. 77.
15. Dang L.X. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. V. 5–6. P. 541.
16. Contreras R., Klopman J. // Canad. Chem. J. 2011. V. 63. № 7. P. 1746.
17. Jorgensen W.L., Gao J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 2174.
18. Pattanayak S.K., Chowdhuri S.// J. Molec. Liquids. 2013. V. 186. P. 98.
19. Izutsu K., Nakamura T., Murayama T., Fujinaga T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. № 10. P. 2905.
20. Кустов А.В., Смирнова Н.Л., Королев В.П. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 894.
21. Лебедева Е.Ю. Термодинамика ионной сольватации в разбавленных и концентрированных растворах 1–1 электролитов в диметилформамиде: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 1998. 15 с.
22. Marcus Y., Jenkins H.D.B., Glasser L. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. P. 3795.
23. Marcus Y. // J. Molecular Liquids. 2005. V.118. № 1. P. 3.
24. Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 39. P. 18541.
25. George J., Sastry N.V. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. № 2. P. 235.
26. Uosaki Y., Kawamura K., Moriyoshi T. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 6. P. 1525.
27. Uosaki Y., Kitaura S., Iwama F., Moriyoshi T. // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. № 12. P. 1125.
28. Davila M.J., Trusler J.P. M. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. № 1. P. 35.
29. Василев В.А., Новиков А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 12. С. 53.
30. Garcia, B.; Alcalde, R.; Leal, J. M. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7991.
31. Maloka I.E., Yassin I.S. // Petrol. Sci. and Technol. 2004. V. 22. № 11–12. P. 1571.
32. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Thermal. Analysis. 1995. V. 45. № 4. P. 687.
33. Carver T.J., Drew M.G.B., Rodger P.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 15. P. 1807.
34. Зайчиков, А.М. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 4. С. 660.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ БУТИЛАЦЕТАТ–ДИБУТИЛФТАЛАТ И БУТИЛАЦЕТАТ–ДИОКТИЛФТАЛАТ

© 2024 г. Д. И. Полевщикова^a, *, В. В. Лоскутов^a

^aМарийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

*e-mail: referalforme005@gmail.com

Поступила в редакцию 03.03.2024 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Исследование межмолекулярных взаимодействий в системах бутилацетат–дибутилфталат и бутилацетат–диоктилфталат показало, что отклонения свойств от идеальной смеси уменьшаются с повышением температуры, за исключением избыточного объема. Результаты указывают на присутствие значительных ван-дер-ваальсовых сил и подтверждают влияние размеров молекул на свойства бинарных смесей. Экспериментальные данные о плотности, показателе преломления, вязкости, избыточном молярном объеме и других свойствах представлены для систем и чистых веществ.

Ключевые слова: дибутилфталат, диоктилфталат, бутилацетат, плотность, вязкость, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0044453724120125, **EDN:** ENZSOS

ВВЕДЕНИЕ

Дибутилфталат (ДБФ) – $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ и ди-(2-этилгексил)-фталат, также известный как диоктилфталат (ДОФ) – $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$ являются обширно используемыми жидкими пластикаторами, обладающими общей формулой $C_6H_4(COOR)_2$, где R-углеводородный радикал. Эфиры фталевой кислоты, такие как ДБФ и ДОФ, обладают рядом характеристик, которые делают их широкодоступными и подходящими для использования с полимерами: они нетоксичны, бесцветны и имеют широкий диапазон термодинамических свойств [1], благодаря этому, фталаты используются в различных направлениях индустрии. Особо широкое применение находят эфиры с высокой молекулярной массой при производстве многочисленных полимерных материалов, в частности при обработке поливинилхлорида [2], клеев [3], пленочных покрытий на основе целлюлозы [3, 4]. Бутилацетат (БА) также играет важную роль в полимерной индустрии в качестве растворителя, благодаря его способности эффективно растворять широкий спектр полимеров и смол, при этом обладая относительно низкой токсичностью и хорошей испаряемостью. В частности, в производстве металлокерамических корпусов для микроэлектроники смесь бутилацетата как растворителя для нитроцеллюлозы или этилцеллюлозы и ДБФ или ДОФ

как пластификатора используется в приготовлении паст сослоения и металлизационных паст.

Пластификаторы являются необходимыми добавками к полимерным материалам для уменьшения их вязкости, трения, а также увеличения гибкости, обрабатываемости, прочности. Они действуют наподобие смазочного материала, понижая межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей между собой [5]. Воздействие пластификаторов на полимерные материалы широко варьируется и зависит от нескольких факторов, включая тип используемого пластификатора, его свойства и концентрации, вид модифицируемого полимера. Именно ДБФ и ДОФ, за счет их доступности, а также их соответствия общим требованиям к пластификаторам чаще всего применяются в производстве [6–9].

Экспериментальные данные о термодинамических свойствах смесей органических жидкостей используются в качестве качественного и количественного руководства для понимания молекулярных взаимодействий между компонентами смеси, расширения теоретических моделей, а также в обрабатывающей промышленности. Учитывая, что такие молекулы зачастую полярные, большое значение имеют избыточные свойства бинарных смесей пластификаторов и растворителей, демонстрирующие отклонение от свойств идеального

раствора, такие как избыточный объем, отклонение показателя преломления, отклонение вязкости и т.д. Эти свойства предоставляют ценную информацию о взаимодействиях и совместимости между пластификатором и растворителем, которые могут непосредственно влиять на поведение полимерного материала. Избыточные свойства могут быть использованы для лучшего подбора смеси пластификатор–растворитель и адаптации свойств получаемого полимерного материала. Понимая эти отклонения свойства и оптимизируя их, можно добиться лучшей дисперсии, улучшенных механических характеристик, оптических свойств и общей совместимости между пластификатором, растворителем и полимером. Например, избыточный объем – это мера отклонения объема, наблюдаемого при смешивании пластификатора и растворителя вместе, по сравнению с их отдельными объемами. Он отражает изменения в расположении молекул и межмолекулярных силах при смешивании. Избыточный объем может указывать на то, происходит ли сжатие или расширение смеси, что может иметь последствия для общей морфологии полимера и его механических свойств.

Вышеописанные причины придают исследовательским работам, изучающим свойства ДБФ и ДОФ, особую актуальность. Несмотря на это, в существующей литературе недостаточно информации о свойствах бинарных растворов ДБФ и ДОФ с растворителями, используемых для полимеров [10–12]. Установление концентрационной и температурной зависимости физических свойств бинарных растворов ДБФ и ДОФ имеет важное практическое значение для дальнейшего использования этих пластификаторов.

Данное исследование имеет целью углубить знания о характере взаимодействий между растворителем и пластификаторами, что позволит более тщательно подходить к обработке полимеров. Полученные результаты могут быть полезны для разработки новых методов анализа и контроля качества бинарных растворов ДБФ и ДОФ с растворителями, а также для оптимизации их использования в промышленности. Основные задачи данной работы заключаются в измерении физических свойств систем бутилацетат–дибутилфталат и бутилацетат–диоктилфталат в температурном диапазоне от 288 до 308 К, последующем анализе вероятных отклонений свойств от идеального раствора и предоставлении результатов для возможного применения на практике.

В данной работе описаны экспериментальные значения плотности, показателя преломления, вязкости, избыточного молярного объема, отклонения показателя преломления, отклонения вязкости коэффициента объемного расширения, молекуллярной рефракции и ее отклонения для бинарных смесей ДБФ и ДОФ с растворителем БА, а также

чистых жидкостей, в полном диапазоне соотношения мольных долей компонентов в температурном интервале 288–308 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БА, ДБФ и ДОФ (Ekos-1) с чистотой более 99% от массовой доли и использовались без дополнительной очистки. Чистота чистого компонента была установлена путем сравнения плотностей, вязкостей и показателя преломления с соответствующими значениями, приведенными в литературе.

Анализируемые бинарные смеси БА–ДБФ и БА–ДОФ были приготовлены по массе, используя электронные аналитические весы Vibra (с точностью ± 0.0001 грамм). Соответствующая точность расчета мольной доли исследуемого компонента составляет ± 0.0001 .

Плотности чистых жидкостей и жидких смесей измерялись вибрационным плотномером Термех VIP-2МР. Работа плотномеров основана на измерении периода резонансных колебаний U-образной трубки, заполненной исследуемой жидкостью. По измеренному значению периода колебаний вычисляется плотность исследуемой жидкости. Благодаря малой амплитуде колебаний капилляра измерительной ячейки, вязкость измеряемой жидкости, если она не превышает допустимую, не оказывает заметного влияния на показания прибора. Плотномер обладает встроенным термостатом для поддержания необходимой температуры в рассматриваемом интервале. Перед каждой серией измерений плотномер калибровался с использованием сухого воздуха и дважды дистиллированной дегазированной воды при атмосферном давлении.

Вязкость измерялась с помощью синусоидального вибрационного вискозиметра SV-10. Ячейка измерения вискозиметра соединена с жидкостным термостатом. Определить температуру измеряемой жидкости позволяет встроенный термодатчик. Вискозиметр калибровался при помощи дважды дистиллированной дегазированной воды.

Показатель преломления был измерен с помощью рефрактометра ИРФ-454Б2М в режиме терmostатирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотность и избыточный молярный объем. Согласно полученным данным в рассматриваемом диапазоне температур зависимости плотности от температуры являются линейными. Данные температурные зависимости отображены в табл. 1 и могут быть описаны уравнением

$$\rho = \rho_0 (1 - \alpha_\rho T),$$

где α_p – коэффициент температурной зависимости плотности, ρ_0 – плотность при 273 К.

Избыточный молярный объем – разность между реальным и идеальным объемом (который соответствует сумме объемов чистых компонентов) в смеси химических веществ, возникающий в результате взаимодействия молекул разных компонентов между собой. Избыточный молярный объем V^E может быть определен как

$$V^E = V_m - (1-x)V_1^0 - xV_2^0.$$

Здесь V_m – молярный объем смеси, V_1^0 и V_2^0 – молярные объемы чистых жидкостей, x – мольная доля. Значение V^E было получено из экспериментальных данных, используя уравнение:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2},$$

где x_i , M_i и ρ_i – мольная доля, молекулярная масса и плотность соответствующих компонентов ($i = 1$ – ДБФ/ДОФ, $i = 2$ – БА, представляют собой смеси), ρ_m – плотности смеси. Полученные значения избыточного объема V^E для смесей при постоянных температурах показаны на рис. 1.

Бинарные смеси БА–ДБФ и БА–ДОФ демонстрируют отрицательные отклонения V^E во всем диапазоне концентраций, сопровождающиеся увеличением отклонения от идеальности с повышением температуры. Минимальные значения V^E находятся в диапазоне от 0.3 до 0.4 мольных долей ДБФ и ДОФ, причем можно отметить небольшое смещение положения минимума в сторону меньших концентраций с увеличением размера молекул фталата.

Зависимость V^E от состава бинарных смесей может быть объяснена как баланс между положительными и отрицательными вкладами изменения объема смеси. Когда две или более молекулы образуют раствор, их связанные состояния чувствительны к природе межмолекулярных сил между ними. Наблюдаемое значение V^E может быть количественно объяснено путем рассмотрения следующих факторов, влияющих на функцию: взаимное разрушение ассоциаций, присущих чистым жидкостям; образование слабых связей в результате диполь–дипольного или диполь–индуцированного дипольного взаимодействия между разноименными молекулами; геометрическая совместимость молекул компонентов. Первый фактор обычно вносит положительный вклад в V^E , в то время как последние два фактора способствуют отрицательным вкладам. Отрицательные значения для двойных систем во всем диапазоне мольных долей исследуемых компонентов дают понять, что между этими разноименными молекулами возможны взаимодействия диполь–дипольного типа.

Коэффициент изобарного расширения. Изобарный коэффициент расширения жидкости β_P

Таблица 1. Плотность смесей (г/см³) БА–ДБФ и БА–ДОФ от мольной доли ДБФ (x_{DBP}) и ДОФ (x_{DOP}) в диапазоне температур 288–308К

x_{DBP}	БА–ДБФ				
	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K
0	0.8864	0.8813	0.8761	0.8709	0.8657
0.1099	0.9202	0.9153	0.9105	0.9057	0.9009
0.2176	0.9473	0.9426	0.9379	0.9332	0.9284
0.3215	0.9684	0.9639	0.9593	0.9547	0.9502
0.4101	0.9839	0.9795	0.9750	0.9705	0.9660
0.5176	1.0002	0.9958	0.9914	0.9870	0.9826
0.6115	1.0123	1.0080	1.0037	0.9994	0.9951
0.7094	1.0235	1.0193	1.0151	1.0108	1.0066
0.8039	1.0331	1.0289	1.0247	1.0206	1.0164
0.9056	1.0427	1.0382	1.0341	1.0299	1.0258
1	1.0498	1.0457	1.0417	1.0376	1.0335
x_{DOP}	БА–ДОФ				
0	0.8865	0.8813	0.8761	0.8708	0.8660
0.1003	0.9126	0.9078	0.9030	0.8981	0.8937
0.1995	0.9309	0.9264	0.9218	0.9172	0.9130
0.3006	0.9448	0.9404	0.9360	0.9316	0.9275
0.4012	0.9553	0.9511	0.9469	0.9426	0.9386
0.5021	0.9637	0.9596	0.9555	0.9513	0.9475
0.6025	0.9704	0.9665	0.9624	0.9584	0.9546
0.6987	0.9758	0.9719	0.9679	0.9640	0.9603
0.7885	0.9801	0.9763	0.9723	0.9685	0.9648
0.8967	0.9845	0.9807	0.9769	0.9731	0.9694
1	0.9881	0.9844	0.9806	0.9768	0.9732

характеризует изменение объема исследуемых смесей в зависимости от температуры:

$$\beta_P = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_P,$$

где V_m – молярный объем. Коэффициент β_P монотонно уменьшается с уменьшением концентрации БА в смесях. Значения β_P были найдены графически из зависимости $\ln \rho = f(T)$, причем можно отметить, что в рассматриваемом диапазоне температур зависимость $\ln \rho$ от T является линейной, т.е. β_P не зависит от температуры. Относительная погрешность определения коэффициента β_P не превышала 2%. Полученные коэффициенты приведены в табл. 2.

Показатель преломления и молекулярная рефракция. Для каждой из исследуемых систем были измерены показатели преломления n_D в температурном диапазоне 288–303К. Полученные значения

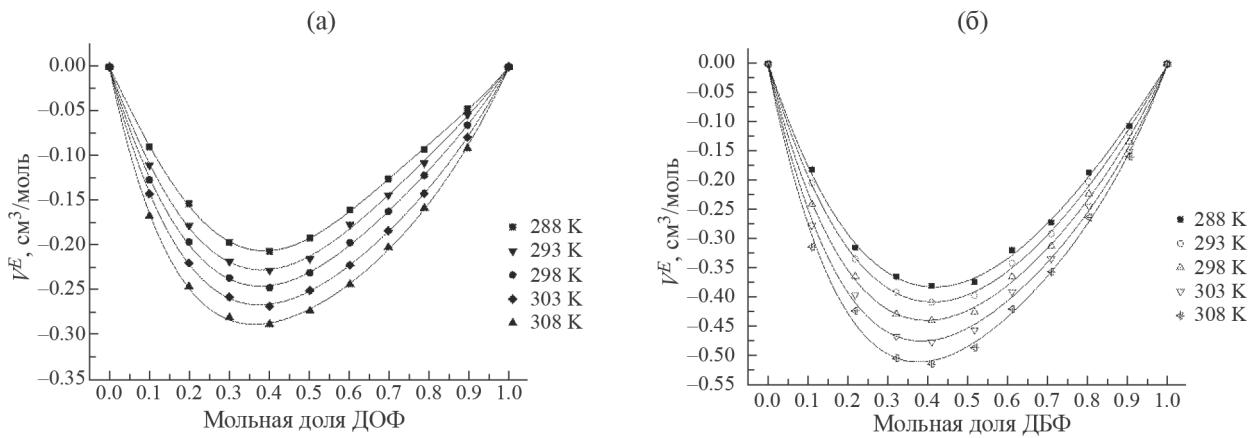


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточного объема V^E от мольной доли в смесях БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б) при разных температурах.

Таблица 2. Коэффициент объемного расширения β_P смесей БА–ДБФ и БА–ДОФ при различных концентрациях ДБФ (x_{DBP}) и ДОФ (x_{DOP})

ДБФ		ДОФ	
x_{DBP}	$\beta_P \cdot 10^3$, 1/K	x_{DOP}	$\beta_P \cdot 10^3$, 1/K
0	1.1800	0	1.1800
0.1099	1.0700	0.1003	1.0700
0.2176	1.0000	0.1995	0.98063
0.3215	0.9507	0.3006	0.923298
0.4101	0.9163	0.4012	0.879801
0.5176	0.8849	0.5021	0.852883
0.6115	0.8613	0.6025	0.834137
0.7094	0.8354	0.6987	0.810904
0.8039	0.8114	0.7885	0.795699
0.9056	0.7953	0.8967	0.781358
1	0.7853	1	0.767826

показателя преломления для всего концентрационного диапазона смесей БА–ДБФ и БА–ДОФ представлены в табл. 3.

Отклонение значений показателя преломления смеси было рассчитано по согласно уравнению:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^2 x_i n_{Di},$$

где n_D – показатель преломления смеси при данной температуре, n_{Di} – показатель преломления чистого компонента смеси при данной температуре, x_i – мольная доля компонента в смеси.

В табл. 4 представлены полученные значения Δn_D при различных температурах и концентрациях

ДБФ и ДОФ. Все анализируемые смеси обладают положительным отклонением коэффициентов преломления, а их максимумы лежат в пределах от 0.3 до 0.4 мольных долях ДБФ и ДОФ, при этом наблюдается более сильное отклонение в смеси БА+ДОФ. Положительное отклонение показателя преломления может быть связано с увеличением поляризации молекул в смесях. Это может быть следствием образования диполь–дипольных взаимодействий или других межмолекулярных сил, которые увеличивают эффективный показатель преломления в сравнении с линейным соотношением.

Одна задача, возникающая при анализе смесей, является получение работоспособных уравнений для прогнозирования состава с учетом существующих правил смешивания для показателя преломления. С этой целью тщательно пересматриваются имеющиеся, в основном прогнозирующие, правила смешивания показателя преломления смесей. Для оценки предсказательной способности соответствующих уравнений рассмотрены различные эмпирические и полуэмпирические уравнения, степень применимости восьми из которых была рассмотрена в данной работе:

Араго–Био [13]:

$$n = n_1 \phi_1 + n_2 \phi_2, \quad (1)$$

Гладстон–Дэйл [14]:

$$n - 1 = (n_1 - 1)\phi_1 + (n_2 - 1)\phi_2, \quad (2)$$

Лоренц–Лоренц:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\phi_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}\phi_2, \quad (3)$$

Таблица 3. Зависимость коэффициента преломления смеси БА–ДБФ и БА–ДОФ от мольной доли ДБФ и ДОФ в диапазоне температур от 288 до 303 К

x_{DBP}	ДБФ				ДОФ			
	n_D				x_{DOP}	n_D		
	288 K	293 K	298 K	303 K		288 K	293 K	298 K
0	1.3970	1.3947	1.3924	1.3901	0	1.3970	1.3947	1.3924
0.1099	1.4175	1.4152	1.4130	1.4108	0.1003	1.4204	1.4182	1.4159
0.2011	1.4313	1.4290	1.4268	1.4246	0.1999	1.4370	1.4348	1.4326
0.3215	1.4462	1.4439	1.4417	1.4395	0.3006	1.4493	1.4472	1.4450
0.403	1.4547	1.4525	1.4503	1.4481	0.4012	1.4588	1.4567	1.4546
0.5176	1.4649	1.4628	1.4606	1.4585	0.5021	1.4663	1.4642	1.4622
0.6135	1.4721	1.4700	1.4679	1.4658	0.6025	1.4723	1.4703	1.4683
0.7093	1.4788	1.4767	1.4746	1.4726	0.6987	1.4772	1.4752	1.4732
0.8039	1.4844	1.4823	1.4803	1.4783	0.7885	1.4810	1.4791	1.4771
0.9056	1.4898	1.4877	1.4857	1.4837	0.8967	1.4850	1.4830	1.4811
1	1.4941	1.4921	1.4901	1.4880	1	1.4881	1.4862	1.4843
								1.4824

Эйкман [15]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 0,4} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 0,4} \varphi_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 0,4} \varphi_2, \quad (4)$$

Винер [16]:

$$\frac{n^2 - n_1^2}{n^2 + 2n_1^2} = \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_1^2 + 2n_1^2} \varphi_2, \quad (5)$$

Ньютона [17]:

$$n^2 - 1 = (n_1^2 - 1)\varphi_1 + (n_2^2 - 1)\varphi_2, \quad (6)$$

Остер [18]:

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} = \frac{(n_1^2 - 1)(2n_1^2 + 1)}{n_1^2} \varphi_1 + \frac{(n_2^2 - 1)(2n_2^2 + 1)}{n_2^2} \varphi_2, \quad (7)$$

Эйринг–Джон [19]:

$$n = n_1\varphi_1^2 + n_2\varphi_2^2 + 2\varphi_1\varphi_2\sqrt{n_1n_2}, \quad (8)$$

где n – показатель преломления смеси, n_1, n_2 – показатели преломления чистых компонентов, φ_1, φ_2 – объемный доли компонентов.

На основании уравнений (1)–(8) были рассчитаны теоретические значения показателя преломления при 288 K, а затем их отклонения от реальных значений, показанных на рис. 2.

Таблица 4. Значения отклонение показателя преломления Δn_D для смесей БА–ДБФ и БА–ДОФ

x_{DBP}	БА–ДБФ			
	288 K	293 K	298 K	303 K
0	0	0	0	0
0.1099	0.00978	0.00979	0.00985	0.00991
0.2176	0.01476	0.01473	0.01474	0.01477
0.3215	0.01796	0.01793	0.01794	0.01794
0.4101	0.01854	0.01851	0.01851	0.0185
0.5176	0.01768	0.01767	0.01767	0.01768
0.6135	0.01557	0.01558	0.01559	0.01561
0.7093	0.01293	0.01293	0.01298	0.01298
0.8039	0.00934	0.00935	0.00938	0.00941
0.9056	0.00485	0.00487	0.00489	0.00492
1	0	0	0	0

x_{DOP}	БА–ДОФ			
288 K	293 K	298 K	303 K	
0	0	0	0	0
0.1003	0.01427	0.0143	0.01431	0.01432
0.1999	0.02172	0.02176	0.02179	0.02181
0.3006	0.02491	0.02496	0.02498	0.02503
0.4012	0.02519	0.02524	0.02528	0.02533
0.5021	0.02352	0.02358	0.02363	0.02366
0.6025	0.02044	0.02051	0.02057	0.02062
0.6987	0.01652	0.01658	0.01662	0.01667
0.7885	0.01219	0.01223	0.01228	0.01233
0.8967	0.00628	0.00629	0.00632	0.00635
1	0	0	0	0

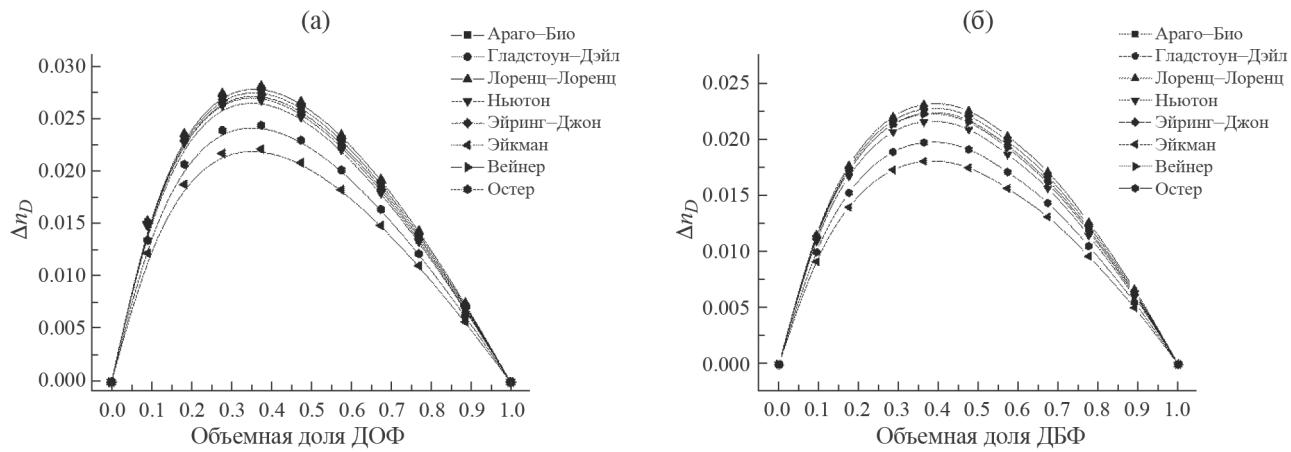


Рис. 2. Концентрационные зависимости отклонения показателя преломления Δn_D для различных схем смешения согласно уравнениям (1)–(8) при 288 К для смесей БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б).

Таблица 5. Молекулярная рефракция (R_m , мл³/моль), рассчитанная в рамках модели Лоренца–Лоренца при разных значениях от мольной доли ДБФ и ДОФ в исследуемом температурном диапазоне

x_{DBP}	ДБФ			
	288 К	293 К	298 К	303 К
0	31.55919	31.57791	31.60125	31.62604
0.1099	36.65118	36.66864	36.69027	36.71385
0.2176	40.84871	40.86443	40.88336	40.90483
0.3215	46.36109	46.3766	46.3965	46.41718
0.4101	50.08168	50.09903	50.11989	50.14096
0.5176	55.30488	55.32554	55.34754	55.37203
0.6135	59.67107	59.69473	59.72052	59.74728
0.7093	64.02789	64.05295	64.08478	64.11134
0.8039	68.32493	68.35283	68.38235	68.41362
0.9056	72.93503	72.96662	72.99736	73.03125
1	77.19667	77.23063	77.26446	77.2989
x_{DOP}	ДОФ			
0	31.55563	31.57791	31.60053	31.62967
0.1003	39.87873	39.90009	39.9227	39.95094
0.1999	48.1242	48.14692	48.17363	48.2023
0.3006	56.42953	56.4555	56.48496	56.51765
0.4012	64.71318	64.74216	64.77579	64.81167
0.5021	73.01662	73.04898	73.08884	73.1248
0.6025	81.27359	81.31266	81.35753	81.3964
0.6987	89.18048	89.22185	89.26978	89.31348
0.7885	96.5574	96.60131	96.65677	96.70569
0.8967	105.438	105.48604	105.54742	105.59981
1	113.89595	113.95	114.01652	114.07267

Анализ данных, представленных в табл. 4 и на рис. 2 можно заметить, что большинство значений отклонений этих уравнений между собой хорошо согласуются, в то же время наиболее близкими к экспериментальным значениям, являются модели смешения Эйкмана (4) и Остера (7). Представление отклонения показателя преломления как функции объемных долей позволяет провести более корректную физическую интерпретацию [20–22].

Молекулярная рефракция R_m – это величина, характеризующая способность вещества взаимодействовать со светом. Эта величина прямо пропорциональна числу молекул вещества и их поляризуемости. Молекулярная рефракция является интенсивной физико-химической характеристикой, не зависящей от массы вещества. Молекулярная рефракция определяется как:

$$R_m = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (9)$$

где N_A – постоянная Авогадро и α – поляризуемость молекул. Согласно модели Лоренца–Лоренца, показатель преломления n связан с поляризуемостью α согласно уравнению

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (10)$$

где M – молекулярная масса вещества, ρ – его плотность. Объединяя уравнения (9), (10), для молекулярной рефракции можно записать уравнение

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_m}.$$

Полученные значения молекулярной рефракции отображены в табл. 5.

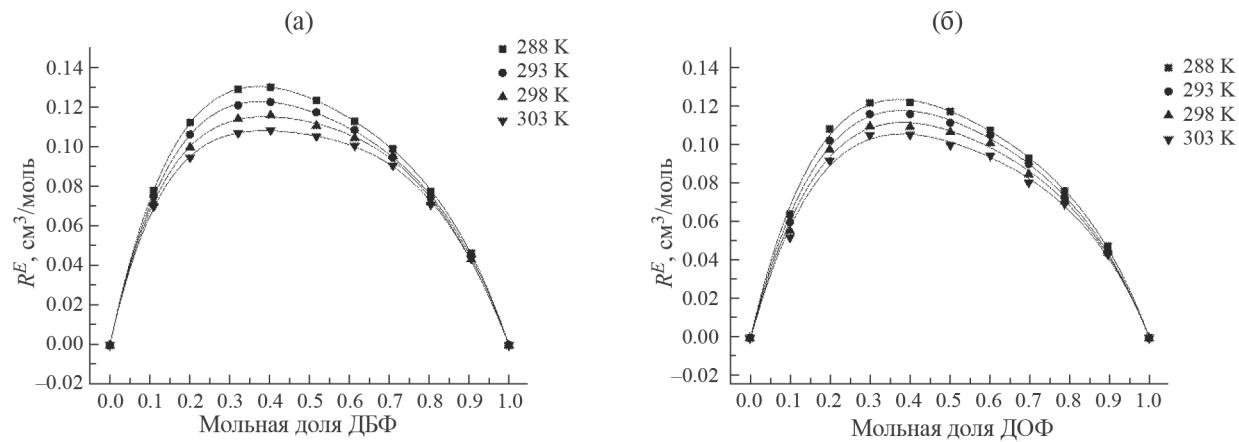


Рис. 3. Концентрационная зависимость избыточной молекулярной рефракции R^E для смесей БА–ДБФ (а), БА–ДОФ (б).

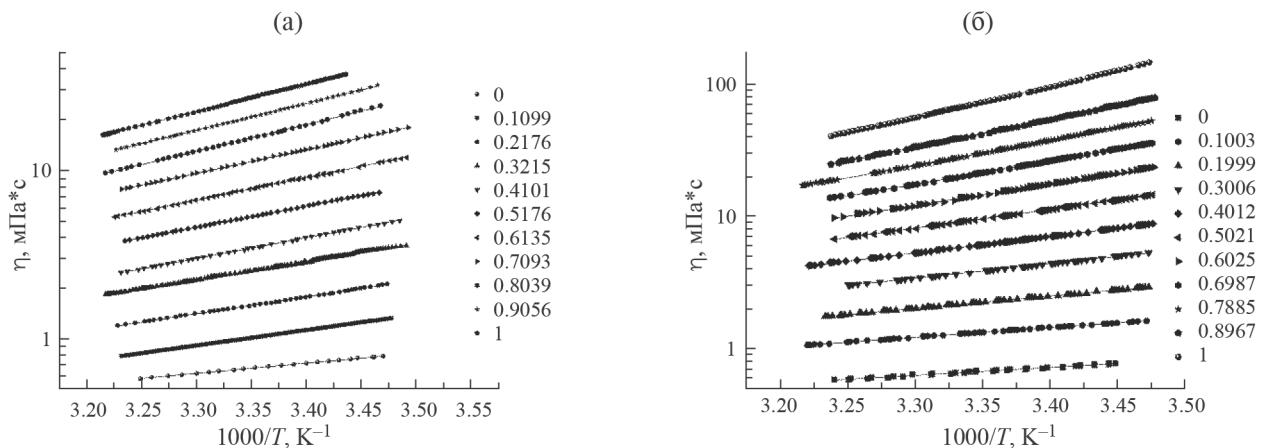


Рис. 4. Зависимости вязкости η от обратной температуры для смесей БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б).

Избыточные свойства определяются для термодинамических переменных. Поскольку молекулярная рефракция является объемным свойством, отклонение R^E в молекулярной рефракции было рассчитано с использованием соотношения

$$R^E = R_m - \sum_{i=1}^2 x_i R_i,$$

где R_i – молекулярная рефракция чистых компонентов [20].

Результаты на рис. 3 также показывают положительное отклонение молекулярной рефракции для обеих смесей, указывающее на присутствие ван-дер-ваальсовых сил. При этом отклонения обеих систем очень близко по значению. Учитывая отличия между другими избыточными свойствами систем, можно предположить, что силы межмолекулярного взаимодействия в системах БА–ДБФ

и БА–ДОФ оказывают одинаковое влияние на изменение поляризуемости молекул.

Вязкость. На рис. 4 показаны температурные зависимости вязкости η исследуемых растворов БА–ДБФ и БА–ДОФ. Температурная зависимость (рис. 4а) представлена в полулогарифмических координатах от обратной температуры и как видно из рисунков, в исследуемом диапазоне температур в данных координатах зависимость может быть описана линейной функцией, то есть может быть описана уравнение Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a / RT),$$

где E_a – энергия активации вязкого течения, R – газовая константа, а η_0 – предэкспоненциальный множитель. В табл. 6 показаны полученные значения вязкости во всем концентрационном диапазоне.

Таблица 6. Значения вязкости (мПа с) систем БА–ДБФ и БФ–ДОФ в зависимости от мольной доли ДБФ и ДОФ в температурном диапазоне 288–308 К

x_{DBP}	БА–ДБФ				
	288 К	293 К	298 К	303 К	308 К
0	0.7753	0.7042	0.6417	0.5866	0.5377
0.1099	1.3236	1.1696	1.038	0.9245	0.826
0.2176	2.124	1.848	1.623	1.429	1.263
0.3215	3.433	2.966	2.575	2.246	1.968
0.4101	4.943	4.183	3.56	3.045	2.619
0.5176	7.659	6.459	5.479	4.673	4.006
0.6135	11.459	9.556	8.019	6.767	5.743
0.7093	17.038	14.062	11.68	9.762	8.206
0.8039	24.843	19.972	16.174	13.19	10.828
0.9056	33.11	26.614	21.55	17.572	14.423
1	43.367	34.702	27.977	22.716	18.569

x_{DOP}	БФ–ДОФ				
	288 К	293 К	298 К	303 К	308 К
0	0.805	0.704	0.685	0.587	0.590
0.1003	1.579	1.493	1.289	1.233	1.067
0.1999	2.946	2.597	2.299	2.043	1.823
0.3006	5.145	4.5587	3.861	3.429	2.942
0.4012	8.853	7.452	6.309	5.37	4.596
0.5021	14.67	12.039	9.946	8.268	6.915
0.6025	23.564	18.837	15.292	12.308	10.222
0.6987	36.247	28.339	22.441	17.751	14.309
0.7885	54.238	40.785	32.24	24.753	19.819
0.8967	89.57	64.808	50.442	36.898	29.484
1	145.680	105.757	77.605	57.532	43.067

Пользуясь полученными данными, были рассчитаны отклонения вязкости для бинарных систем согласно уравнению

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^2 x_i \eta_i,$$

где η и η_i – вязкость смеси и чистых компонентов соответственно.

Как показано на рис. 5 значения отклонения вязкости $\Delta\eta$ для систем БА–ДБФ и БА–ДОФ отрицательные, достигая минимума в районе от 0.5 до 0.7 мольных долей пластификатора, и с увеличением температуры они уменьшаются. Как и в случае с избыточным объемом, данное поведение можно объяснить возникновением диполь–дипольных взаимодействий в смесях жидкостей, однако вязкость в большей степени зависит от размера молекул в бинарной системе. Сопоставляя данные

отклонения вязкости с избыточным объемом, можно предположить, что значительную роль играет длина боковой цепи сложного эфира – у ДОФ вдвое больше длина углеводородного остатка, чем у ДБФ, что приводит к менее значительному избыточному объему и отличающимся смещением минимума избыточной вязкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы были проведены измерения плотности, вязкости и показателя преломления для чистых веществ БА, ДБФ и ДОФ, а также для их бинарных смесей в диапазоне температур от 288 до 308 К. На основе полученных данных были рассчитаны характеристики, демонстрирующие вероятные взаимодействия среди молекул систем БА–ДБФ и БА–ДОФ такие как избыточный объем, отклонение показателя преломления, отклонение вязкости и т.д.

Отрицательный избыточный объем обеих смесей определенно показывает значимость диполь–дипольных или диполь–индуцированных дипольных взаимодействий разноименных молекул между собой. Также это демонстрирует рассчитанный парциальный молярный объем компонентов – его отклонение от идеального раствора в системах демонстрирует проходящий через минимум вклад молекул бутилацетата в объем смеси и вклад исследуемых фталатов, значительно уменьшающийся при их меньшем содержании в системе. Изобарный коэффициент расширения жидкости при этом зависит напрямую лишь от плотности систем, влиянием на него ван–дер–ваальсовых сил можно пренебречь.

Помимо этого, присутствие сил межмолекулярного взаимодействия можно заметить, анализируя значения избыточного показателя преломления. Большинство используемых для расчета эмпирических уравнений показывают близкие по значениям результаты – положительное отклонение для БА–ДБФ и БА–ДОФ. Вероятно, что исследуемые взаимодействия существенно увеличивают плотность смеси и изменяют распределение электронов в молекуле. Положительное отклонение молекулярной рефракции для обеих смесей также указывает на присутствие ван–дер–ваальсовых сил. При этом отклонения обеих систем очень близко по значению. Учитывая отличия между другими избыточными свойствами систем, можно предположить, что силы межмолекулярного взаимодействия в системах БА–ДБФ и БА–ДОФ оказывают одинаковое влияние на изменение поляризуемости молекул.

Отклонение вязкости гораздо более выражено в системе БА–ДОФ в отличие от БА–ДБФ. Помимо присутствия ван–дер–ваальсовых сил между молекулами, разница в размерах молекул также

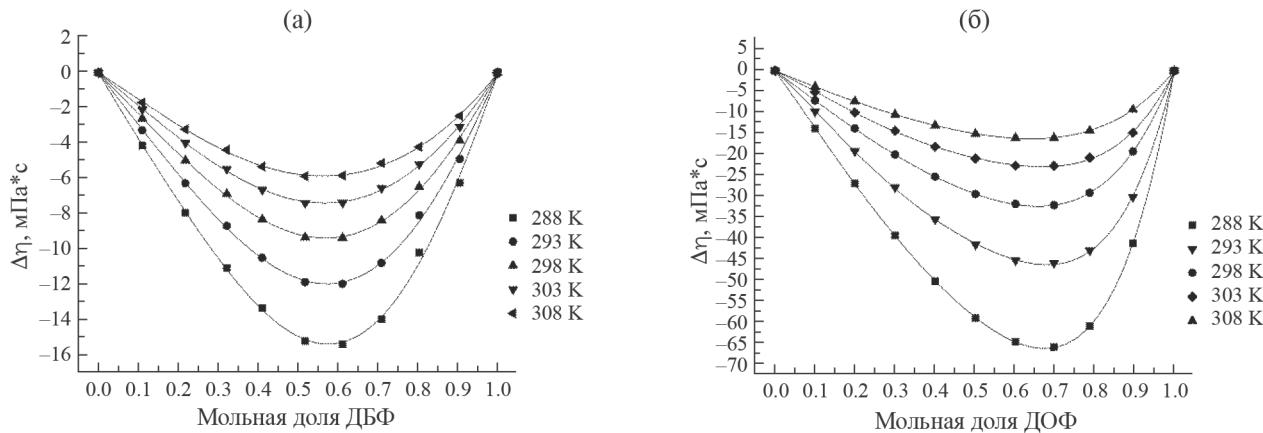


Рис. 5. Концентрационная зависимость $\Delta\eta$ для смесей БА–ДБФ (а) и БА–ДОФ (б).

играет немаловажную роль в воздействии на свойства бинарных смесей. Соотнося данные об избыточной вязкости и избыточном объеме, можно предположить, что больший размер алкильной цепи диоктилфталата также обеспечивает меньшее отклонение избыточного объема в смеси.

По мере увеличения температуры исследуемых систем все рассчитанные отклонения свойств от идеальной смеси становятся менее выраженным, за исключением избыточного объема. Данное явление указывает на то, что межмолекулярные взаимодействия ослабеваают с увеличением температуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-01252-22-03 от 26.10.2022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krauskopf L.G. // J.of Vinyl and Additive Technology. 1993. V. 15. № 3. P. 140.
doi:10.1002/vnl.730150306
2. Cadogan D.F., Howick C.J. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. V. 10. P. 766.
doi:10.1002/0471238961.161201190301041
3. Petrovic M., Eljarrat E., Diez S., et al. // Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. 2007. P. 99.
doi:10.1016/s1872-1990(07)80075-4
4. Wojciechowska P. // Recent Advances in Plasticizers. 2012. P. 141.
doi:10.5772/35350
5. Carroll W.F., Johnson R.W., Moore S.S., Paradis R.A. Applied Plastics Engineering Handbook. Elsevier, 2011. 61–76 p.
doi:10.1016/b978-1-4377-3514-7.10005-4
6. Rathnam M.V. // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. P. 14.
doi:10.1021/je00051a006
7. Applied Polymer Science: 21st Century / Eds. C. Craver, C. Carraher. Elsevier Science, 2000. P. 157–175.
doi:10.1016/b978-008043417-9/50011-8.
8. Lorz P.M., Towae F.K., Enke W. et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2007. 147–148 p.
doi: 10.1002/14356007.a20_181.pub2
9. Wallace D.R. Encyclopedia of Toxicology. Elsevier, 2005. 1–2 p.
doi:10.1016/b0-12-369400-0/00309-4
10. Pan I.-C., Tang M., Chen Y.-P. // J. of Chemical & Engineering Data. 2000. V. 45. № 6. P. 1012–1015.
doi:10.1021/je00060a027
11. Nayak J.N., Aralaguppi M.I., Aminabhavi T.M. // J. of Chemical & Engineering Data. 2003. Vol. 48. № 6. P. 1489.
doi:10.1021/je0301489
12. Belyaeva E.V., Volokhova D.M., Lavrenko P.N. // Russ. J. of Phys. Chem. 2006. V. 80. № 2. P. 187.
doi:10.1134/s0036024406020117
13. Arago D.F.J., Biot J.B. Mémoires de l'Académie (royale) des sciences de l'Institut (imperial) de France. V. 7. Mem. Acad. Fr., 1806.
14. Dale T.P., Gladstone J.H. On the influence of temperature on the refraction of light. Philos. Trans. R. Soc. Lond, 1858. 887 p.
<https://doi.org/10.1098/rstl.1858.0036>
15. Pineiro A., Brocos P., Amigo A., et al. // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 931.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0517>.
16. Wiener O. Berichte über die Verhandlungen der Königlich-Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathematisch-Physische Klasse, 1910. 256 p.
17. Kurtz S.S., Ward A.L. // J. of the Franklin Institute-engineering and Applied Mathematics. 1936. V. 222. P. 563.
[https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(36\)90986-9](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(36)90986-9).

18. *Oster G.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 319.
<https://doi.org/10.1021/cr60135a005>
19. *Eyring H., Jhon M.S.* Significant liquid structure. Wiley Inter Science, New York, 1969.
20. *Brocos P., Piñeiro Á., Amigo A.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2003. V. 5. № 3. P. 550.
doi:10.1039/b208765k
21. *An N., Zhuang B., Li M., et al.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. V. 119. № 33. P. 10701.
doi:10.1021/acs.jpcb.5b05433
22. *Sharma S., Patel P.B., Patel R.S., Vora J.J.* // E-Journal of Chemistry. 2007. V. 4. № 3. P. 343.
doi:10.1155/2007/485378

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ТРИПТОФАНА. РОЛЬ ПОЛЯРНЫХ И π - π -ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2024 г. О. Н. Хохлова^a, *, Е. Р. Каширцева^a, В. Ю. Хохлов^a, С. А. Лисицына^a

^aВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия

*e-mail: okxox@yandex.ru

Поступила в редакцию 26. 02. 2024 г.

После доработки 26. 02. 2024 г.

Принята к публикации 11.03. 2024 г.

Исследована необменная сорбция триптофана анионообменником АВ-17-2П из растворов различного состава. Выявленна независимость величины сорбции аминокислоты от природы сопутствующего компонента. Для объяснения полученного факта методом квантово-химического моделирования получены варианты закрепления и энергетические характеристики связей, образующихся в фазе сорбента при необменной сорбции триптофана высокоосновным анионообменником в солевой форме. Показана основная роль полярных и дополнительный эффект π - π -взаимодействий при необменной сорбции аминокислот на ароматических высокоосновных анионообменниках.

Ключевые слова: триптофан, необменная сорбция, квантово-химическое моделирование, полярные взаимодействия, π - π -взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044453724120131, **EDN:** ENTCUC

ВВЕДЕНИЕ

Триптофан является незаменимой аминокислотой, строение бокового радикала которой определяет ее свойства, а, следовательно, направление изучения и использования. Это гидрофобная аминокислота, существующая в пяти ионных формах в зависимости от кислотности среды, способная к многоточечным взаимодействиям различной природы с пептидами, белками, биологическими мембранными [1–3], которая используется в медицинских препаратах [4, 5], для создания биологических сенсоров [6, 7], квантовых точек [8, 9] и др. Поэтому получение и очистка триптофана является актуальным вопросом химии, биохимии и технологий.

Сорбционные процессы в разделении и очистке аминокислот играют основную роль. Протекание ионного обмена, который наиболее часто используется для получения чистого продукта [10–12], осложняют дополнительные гидрофобные взаимодействия крупного ароматического радикала триптофана с матрицей или уже поглощенным веществом [13, 14]. Напротив, в неионогенных или сверхсшитых сорбентах с малым количеством функциональных групп неполярные взаимодействия являются основными при поглощении аминокислот. В случае необменной сорбции веществ анионообменниками поглощение протекает как за

счет полярных, так и гидрофобных взаимодействий, а ионная форма сорбента остается неизменной.

Накоплен обширный материал по необменной сорбции ароматических аминокислот анионообменниками [15–18], среди которого выделяются данные по сорбции триптофана из индивидуальных растворов и смесей. Целью данной работы являлось выявление роли полярных и π - π -взаимодействий при необменной сорбции триптофана анионообменниками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовался комплекс данных по необменной сорбции триптофана анионообменником АВ-17-2П.

Сорбция триптофана проводилась в статических условиях, исключающих ионный обмен: использовались сорбенты в солевой форме (Cl^- и NO_3^-) и водный раствор триптофана или раствор его смеси с другими аминокислотами (фенилаланином, тирозином и гистидином), или смеси триптофана с электролитами, имеющими тот же противоион, что и ионообменник (HCl , NaCl , CaCl_2 и HNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Анализ равновесных растворов на содержание сорбируемых веществ проводился с использованием стандартных

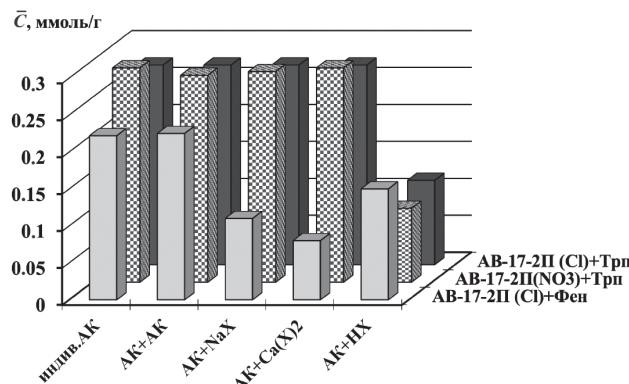


Рис. 1. Влияние природы дополнительного вещества в составе аминокислотсодержащей смеси на необменную сорбцию триптофана и фенилаланина анионобменником АВ-17-2П при $C_{\text{равн}}=0.02$ моль/дм³.

методик, величина сорбции находилась по разности концентраций в растворе до и после сорбции с учетом объема и массы контактирующих фаз.

Квантово-химические расчеты структур, образующихся в системе анионобменник-триптофан, проводились с использованием программы Gaussian 09 [19]. Для моделирования полярных взаимодействий использовался метод гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G++(d, p). В случае $\pi-\pi$ -взаимодействий применяли поправку GD3, учитывающую дисперсионные взаимодействия; также использовался метод PCM, при применении которого репрезентативный фрагмент помещается в полость, находящуюся в растворителе (воде) [20–22]. В качестве стартового элемента сорбента для моделирования полярных взаимодействий использовался ароматический фрагмент матрицы с прикрепленной функциональной группой и противоионом, гидратированные семью молекулами воды; для расчета $\pi-\pi$ -взаимодействий выбрано бензольное кольцо с двумя метильными группами в пара-положении; триптофан использовался в виде биполярного иона (гидратированного тремя молекулами воды в случае моделирования полярных взаимодействий).

Каждый тип расположения элементов сорбата и сорбента относительно друг друга моделировали из четырех и более различных стартовых вариантов. Оптимальной считалась структура с наименьшей энергией. Выигрыш в энергии в результате сорбционных процессов рассчитывали, как разницу между энергией итоговой структуры, сформировавшейся в сорбенте в результате сорбции, и суммой энергий структурных элементов системы до сорбции.

При проведении исследований были использованы вычислительные мощности суперкомпьютера ВГУ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследована необменная сорбция триптофана из растворов различного состава анионобменником АВ-17-2П, имеющим стиролдивинилбензольную матрицу. На рис. 1 представлена зависимость величины поглощения триптофана (и для сравнения фенилаланина) анионобменником АВ-17-2П в Cl^- и NO_3^- форме от природы сопутствующего компонента.

Присутствие солей в растворах аминокислот приводит к изменению ионной силы раствора, перераспределению воды между гидратными оболочками компонентов и “свободной” водой, что, в свою очередь, влияет на распределение веществ между фазами раствора и сорбента. Однако, как видно из рис. 1, не зависимо от природы противоиона сорбента и используемой соли, триптофан из солесодержащего раствора сорбируется так же, как из индивидуального раствора.

Минеральные кислоты и основания являются средосоздающими, в их растворах происходит перезарядка аминокислот в катионы и анионы соответственно, и меняется механизм сорбции. Величина поглощения триптофана из смеси с кислотами ниже по сравнению с поглощением из индивидуальных водных растворов (рис. 1), что обусловлено зарядом катиона, который образуется в кислом растворе, и выступает в системе в качестве коиона, сорбция которого затруднена из-за необходимости преодоления потенциала Доннана [23, 24]. Однако, необходимо отметить, что количество поглощенного триптофана в смеси с обеими рассматриваемыми минеральными кислотами (HCl и HNO_3) совпадает.

Сорбция аминокислот из их смесей должна быть ниже, чем из индивидуальных растворов в силу конкуренции за сорбционные места, образования ассоциатов в растворе и др. Однако, поглощение триптофана из смеси с аминокислотами (фенилаланином, тирозином и гистидином) анионобменником АВ-17-2П в Cl -форме, как и в предыдущих случаях, одинакова (рис. 1).

Необходимо отметить, что для другой ароматической аминокислоты фенилаланина сорбция зависит от природы второго компонента в смеси, т.е. полученный эффект определяется именно свойствами триптофана. В рассматриваемых системах сорбция компонентов, сопутствующих этой аминокислоте при поглощении из смесей, определяется природой вещества и меньше, чем из индивидуальных растворов либо не протекает (для 2–1-зарядных солей).

Изотермы необменной сорбции триптофана из индивидуального раствора и смесей с другими веществами имеют вид, близкий к линейному и представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, эффект постоянства величины поглощения триптофана

вне зависимости от природы дополнительного компонента в смеси проявляется во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Для объяснения таких особенностей необходимо рассмотреть механизм закрепления триптофана в фазе ионообменника. Одним из вариантов является закрепление аминокислоты за счет полярных взаимодействий амино-карбоксильной группировки и сорбционных центров “функциональная группа-противоион” с участием молекул воды. Второй составляющей, вносящей вклад в закрепление триптофана в фазе сорбента, являются гидрофобные взаимодействия бокового радикала с ароматической матрицей сорбента. Сочетание этих механизмов и определяет особенность сорбционного поведения триптофана.

Методом квантово-химического моделирования получена оптимизированная структура, образующаяся в анионообменнике, за счет полярных взаимодействий, в которой триптофан, как и другие аминокислоты [25, 26], ориентируется положительно заряженной аминогруппой к отрицательно заряженным противоионам и отрицательно заряженной карбоксильной группой к положительно заряженной функциональной группе анионообменника, таким образом, формируется система кулоновских взаимодействий с чередованием разнозаряженных элементов. Кроме того, во взаимодействии участвуют молекулы растворителя, образующих новые водородные связи между молекулами гидратной воды противоиона и триптофана (рис. 3).

Оценка вклада кулоновских взаимодействий в суммарную энергию закрепления аминокислоты в сорбente за счет полярных сил проводилась по методике, подробно описанной в [25] с учетом зарядов и расстояний, рассчитанных квантово-химически, и диэлектрической проницаемости, рассчитанной согласно [27]. Энергию, приходящуюся на образование водородных связей, рассчитывали по разности между суммарной энергией закрепления аминокислоты в анионообменнике и кулоновской составляющей.

При квантово-химическом моделировании $\pi-\pi$ -взаимодействий, при которых возможно формирование трех вариантов расположения ароматических колец (параллельного “face-to-face” и “offset stacked conformations” и Т-образного “edge-to-face” [28]), в системе анионообменник-триптофан при взаимодействии бокового радикала аминокислоты с ароматической матрицей сорбента получена оптимизированная структура “offset” конформации, Т-образной конформации “кольцо-кольцо” и, отличающее триптофан от других ароматических аминокислот, Т-образное взаимодействие по принципу “гетероатом бокового радикала – кольцо элемента матрицы” (рис. 4). Кроме того, триптофан может образовывать тройные Т-образные

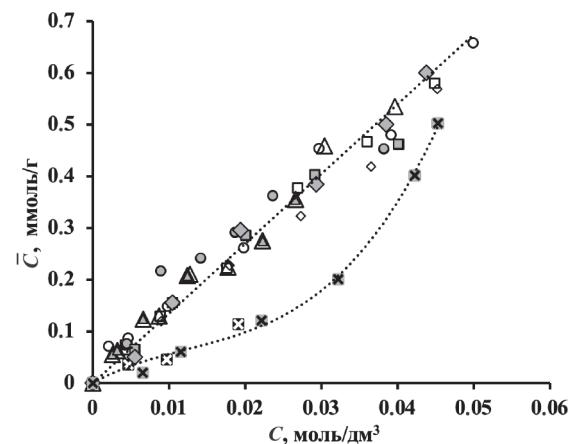


Рис. 2. Изотермы необменной сорбции триптофана из индивидуальных растворов и смесей с другими веществами на анионообменнике АВ-17-2П в Cl^- -форме (пустые значки) и NO_3^- -форме (серые значки) $\circ \bullet$ – Трп индив., $\Delta \blacktriangle$ – Трп+AK, $\square \blacksquare$ – Трп+NaCl/ NaNO_3 , $\diamond \blacklozenge$ – Трп+ $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\blacksquare \times$ – Трп+HCl/ HNO_3 .

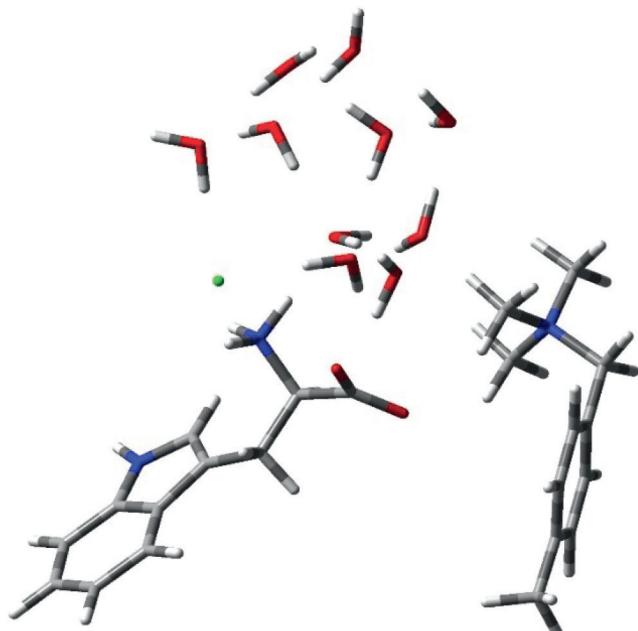


Рис. 3. Оптимизированная структура АВ-17(Cl)+ + триптофан + 10 H_2O .

взаимодействия как с матрицей сорбента, так и друг с другом.

В табл. 1 проводятся энергетические характеристики полярных и гидрофобных взаимодействий триптофана в фазе анионообменника, имеющего ароматическую матрицу.

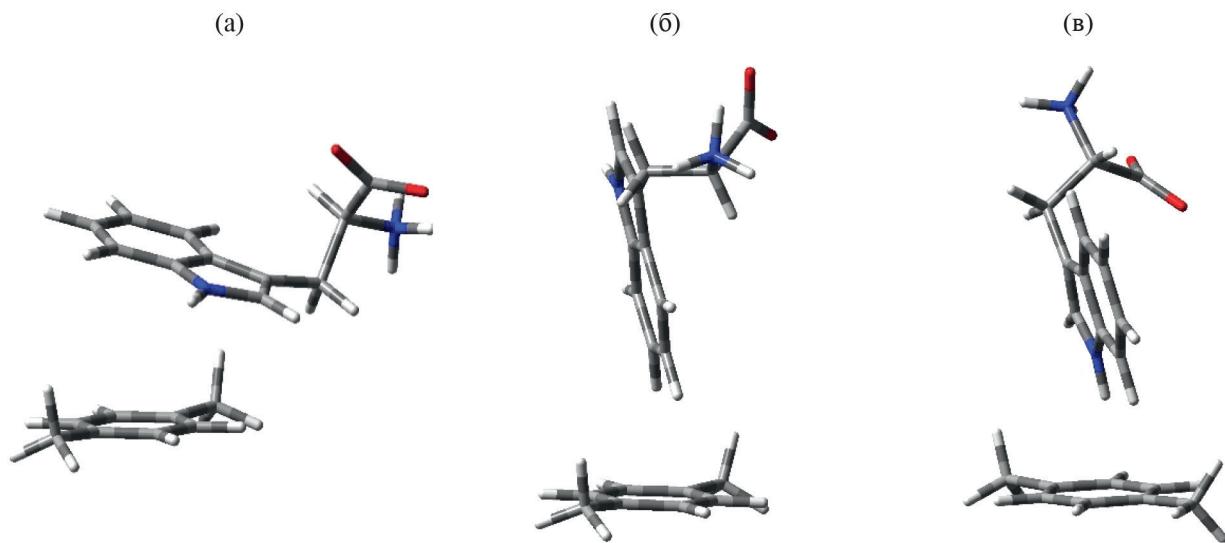


Рис. 4. Оптимизированные структуры $\pi-\pi$ -взаимодействий триптофана и элемента матрицы сорбента: а – параллельная (offset) конформация, б – Т-образная конформация “кольцо-кольцо”, в – Т-образная конформация “гетероатом-кольцо”.

Таблица 1. Энергия полярных и гидрофобных взаимодействий триптофана в фазе анионообменника, имеющего ароматическую матрицу

Полярные взаимодействия		$\pi-\pi$ -Взаимодействия	
$-\Delta E$, кДж/моль		$-\Delta E$, кДж/моль	
Суммарная энергия	98.4	Параллельная (offset) конформация	25.5
Кулоновские взаимодействия	26.6	Т-образная конформация	кольцо-кольцо
Образование Н-связей	71.8		гетероатом-кольцо

Как видно из таблицы, наибольший вклад в закрепление вносит образование водородных связей, а энергия кулоновского и $\pi-\pi$ -взаимодействий в данной системе соизмеримы. Следует отметить, что расчеты полярных и гидрофобных взаимодействий произведенны независимо друг от друга, однако суммирование энергий обоих типов взаимодействий невозможно, поскольку они, безусловно, влияют друг на друга, однако это влияние не меняет общего соотношения вкладов взаимодействий, что позволяет выявить их роль при сорбции.

Рассматривая сорбцию триптофана на ионообменниках, имеющих ароматическую матрицу, и учитывая вышеизложенное, предлагается следующая последовательность стадий при поглощении триптофана сорбентом и закреплении внутри него: за счет градиента концентраций между фазой раствора и ионообменника происходит переход аминокислоты в фазу сорбента и образование внутреннего раствора, затем притяжение амино-карбоксильной группировкой к сорбционному центру

“функциональная группа-противоион”, образование новых водородных связей и одновременно структурирование растворителя с образованием безводной области вокруг радикала аминокислоты и участка матрицы сорбента с их последующим $\pi-\pi$ -взаимодействием. Выведение таким образом части аминокислоты из растворителя делает его “свободным” для дальнейшего поступления триптофана. Поскольку геометрия $\pi-\pi$ -взаимодействия в случае триптофана различна (рис. 4), то всегда существует возможность реализации одной из трех конформаций. В результате закрепление триптофана имеет многоточечный характер различной природы, что в совокупности с эффектом структурирования и перераспределения растворителя обеспечивает постоянную величину сорбции при различном составе внешнего раствора. Закрепление описанным образом других ароматических аминокислот, например, фенилаланина возможно, но требует определенных стерических условий для одного из двух вариантов гидрофобного

закрепления, и не обеспечивает постоянства сорбции.

При десорбции необменно поглощенного триптофана (и других аминокислот) водой [29] происходит разрушение образовавшихся в процессе сорбции водородных связей и сформировавшейся структуры растворителя, что влечет за собой разрушение условий реализации π - π -взаимодействий. Это подтверждает основополагающую роль полярных взаимодействий при необменной сорбции аминокислот ионообменниками и π - π -связей как дополнительных.

Однако, следует отметить, что постоянство необменной сорбции триптофана при различном составе раствора возможно в определенных условиях: на ароматических высокососновных анионообменниках в солевой форме, поскольку, в случае наличия слабых функциональных групп в сорбенте (что приводит к возможности гидролиза и различной гидратации) или матрицы неароматической природы нарушается формирование одной из составляющих взаимодействия и влияние посторонних веществ на сорбцию целевой аминокислоты (триптофана) становится значимым [17, 18].

ВЫВОДЫ

Показано, что особенности строения бокового радикала триптофана (наличие бензольного и индольного циклов) обуславливает возможность реализации трех вариантов π - π -взаимодействий с матрицей анионообменника, что в совокупности с полярными взаимодействиями (кулоновским и образованием водородных связей) обеспечивает высокое и неизменное поглощение триптофана анионообменником АВ-17-2П из растворов различного состава в условиях необменного поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao J., Kuiper Bastiaan P., Thunnissen Andy-Mark W. H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. 30. P. 13815.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c04986o>
2. Lander A. J., Mercado L. D., Li X. // Communications Chemistry. 2023. V. 6. P. 154.
<https://doi.org/10.1038/s42004-023-00953-y>
3. Khemaissa S., Sagan S., Walrant A. // Crystals. 2021. V.11. № 9. P. 1032.
<https://doi.org/10.3390/cryst11091032>
4. Xiao S., Wang Z., Wang B. et al. // Front. Microbiol. Sec. Microbiotechnology. 2023. V. 14.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1099098>
5. Eskelund A., Li Y., Budac D. P et al. // J. Neurochem. 2017. V. 142. № 1. P. 118.
<https://doi.org/10.1111/jnc.14043>
6. Liu J., Yu Z., Chen Q., Li J. // Microchemical Journal. 2022. V. 174. P. 107085.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107085>
7. Wang Y., Chen J., Tian J. et al. // J. of Nanobiotechnology. 2022. V. 20. P. 78.
<https://doi.org/10.1186/s12951-022-01275-2>
8. Ghanbari N., Salehi Z., Khodadadi A.A. et al. // J. of Drug Delivery Science and Technology. 2021. V. 61. P. 102137.
<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102137>
9. Zhang X., Zhang W., Tang Sh. // J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019. V. 372. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.12.014>
10. Luo Wei, Chen Hao, Fan Limei et al. // Korean J. of Chemical Engineerin. 2011. V. 28. № 5. P. 1272.
11. Luo W., Wei P., Chen H. et al. // Ibid. 2011. V. 28. № 5. P. 1280.
DOI:10.1007/s11814-010-0489-8
12. Pugacheva I., Molokanova L., Glotova I. et al. // Intern. Conference “Actual Issues of Mechanical Engineering” (AIME2018). Advances in Engineering Research (AER). 2018. V. 157. P. 179.
DOI:10.2991/aime-18.2018.35
13. Pengfei Jiao, Xin Zhang, Yuping Wei, Peng Wang // ACS Omega 2022. V. 7. № 39. P. 35331.
14. Khokhlova O. N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 1. P. 1.
[Хохлова О.Н. // Журн. физ. хим. 2019. Т. 93. № 1. С. 5.
DOI: 10.1134/S0044453719010151]
15. Трунаева Е.С., Хохлова О.Н. // Сорбц. и хромат. процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 436.
<https://doi.org/10.17308/sorpcchrom.2017.17/398>
16. Кожухова Е.Ю., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н. // Там же. 2015. Т. 15. № 5. С. 657.
<https://doi.org/10.17308/sorpcchrom.2015.15/318>
17. Хохлова О.Н. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 2. С. 42.
18. Трунаева Е.С., Хохлова О.Н. // Сорбц. и хромат. процессы. 2013. Т. 13. № . 5. С. 655.
19. Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazayev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador

- P., Dannenberg J.J., Dauprich S., Daniels A.D., Far-
kas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., and
Fox D.J.. Gaussian, Inc. Gaussian 09. Rev. D.01.
Wallingford CT, 2016.
20. Akher F.B., Ebrahimi A., Mostafavi N. // J. Mol.
Struct. 2017. V. 1128. P. 13.
<http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.08.040>
21. Ehrlich S., Moellmann J., Grimme S. // Acc. Chem.
Res. 2013. V. 46. № 4. P. 916.
<https://doi.org/10.1021/ar3000844>
22. Butyrskaya E. V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A., Ar-
tyshchenko, S. V. // Condensed Matter and Interphas-
es. 2020. V.22. № 3. P. 303.
[Бутырская Е.В., Запрягаева С.А., Измайлова Е.А.,
Артыщенко С.В. // Конденсированные среды
и межфазные границы. 2020, Т. 22. № 3. С. 303.
[https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960\]](https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960)
23. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена.
М.: ИЛ, 1962. 490 с.
24. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Хи-
мия, 1980. 152 с.
25. Khokhlova O. N., Kashirtseva E.R., Khokhlov V. Yu. et
al. // Russ. J. Phys. Chem. 2021. V.95. P. 762.
[Хохлова О.Н., Каширцева Е.Р., Хохлов В.Ю. и др. //
Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 581.
[https://doi.org/10.1134/S0036024421040130\]](https://doi.org/10.1134/S0036024421040130)
26. Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. // Сор-
бц. и хромат. процессы. 2018. Т. 18. № 2. С. 142.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/493>
27. Бадесса T.C., Родионов А.Н., Шапошник В.А. //
Там же. 2013. Т. 13. № 4. С. 449.
28. Hunter C.A., Sanders J.R.M. // J. Am Chem Soc.
1990. V.112. № 14. P. 5525.
<https://doi.org/10.1021/ja00170a016>
29. Антропова Е.М., Трунаева Е.С., Каширцева Е.Р.
и др. // Сорбц. и хромат. процессы. 2019. Т. 19.
№ 6. С. 711.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2233>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.183.3:546.799.9.90–93

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ ИОНОВ An В AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$)

© 2024 г. Ю. А. Тетерин^{a, b}, А. Е. Путков^b, М. В. Рыжков^c, А. Ю. Тетерин^{b, *}, К. Е. Иванов^b, С. Н. Калмыков^a, В. Г. Петров^a

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^bНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

^cИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: antonxray@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 01.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Релятивистским методом дискретного варьирования в кластерном приближении МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) рассчитано электронное строение AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) и структура рентгеновских фотоэлектронных спектров их валентных электронов. Эта структура находится в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными спектрами. Эффективные заряды Q_{An} ионов An в AnO_2 определены как разность между числом электронов в нейтральном атоме An и количеством электронов в ионе актиноида в кластере AnO_8 . Получена зависимость эффективных зарядов Q_{An} в AnO_2 от атомного номера Z . Найденные величины $0.42 < Q_{\text{An}} < 1.04$ существенно отличаются от величины $Q_{\text{An(IV)}} = 4$ е, найденной в ионном приближении. Предполагается, что это связано со значительными эффектами ковалентности в AnO_2 , связанными с перекрыванием не только $\text{An} 6d$, но и $\text{An} 6p$ и $\text{An} 5f$ АО с орбиталами кислорода. Отмечается качественное согласие между полученными величинами Q_{An} и значениями химических сдвигов (несколько эВ) линий остовных $4f$ -электронов актиноидов в спектрах РФЭС диоксидов по отношению к металлам.

Ключевые слова: диоксиды актиноидов, эффективные заряды ионов актиноидов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453724120145, **EDN:** ENOMOV

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды актиноидов играют важную роль в атомной промышленности. Сведения об их физико-химических свойствах [1–3] используются для развития ядерно-химических технологий при производстве ядерного топлива, обращении с радиоактивными отходами и их захоронении [4].

Эффективный заряд иона (Q_{An}) характеризует степень окисления атома An в AnO_2 . Окисление атома An приводит, в частности, к химическому сдвигу линий спектров РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) остовных электронов [5–7]. Такой сдвиг растет с увеличением Q_{An} [8, 9].

В случае соединений актиноидов трудно получить корректную информацию об энергиях связи остовных электронов и интенсивностях их линий. Это связано с тем, что спектры РФЭС электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 1250 эВ, обычно используемом для исследования электронного строения, содержат сложную структуру,

характеристики которой затрудняют определение энергии связи остовных электронов, но коррелируют со степенью окисления ионов актиноидов [6, 7].

Ранее при расчете электронного строения AnO_2 основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) с энергиями от 0 до ~ 15 эВ [10, 11] и не рассматривалась область электронов внутренних валентных МО (ВВМО) от ~ 15 до ~ 50 эВ. Однако образование ВВМО ведет к существенному изменению заселенности валентных МО и ковалентного характера химической связи в диоксидах актиноидов [8, 9, 12–14].

При оценке эффективного заряда атомов в веществе используются различные методики, в частности, по Малликену [15] и Бейдеру [16–18]. Наиболее обоснованным является методика Бейдера, построенная на анализе топологии функции плотности заряда $\rho(x, y, z)$, характеризующей распределение электронной плотности в пределах атомного фрагмента, отражающего окружение

рассматриваемого атома в веществе. Однако использование этой методики в случае небольших кластеров ограничено и авторами настоящей работы предполагается применить эту методику при рассмотрении больших кластеров.

В настоящей работе изучены зависимость эффективного заряда (по Малликену) иона An в AnO_2 от атомного номера Z и особенности характера химической связи в ряду диоксидов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$).

МЕТОД РАСЧЕТА

Для моделирования электронного строения AnO_2 были проведены расчеты конечного фрагмента кристаллической решетки: “минимального” атомного кластера – AnO_8 . Фрагмент включает только атом металла и его ближайшее окружение и представляет собой куб из восьми атомов кислорода с атомом актиноида в центре. Геометрия кластеров соответствует кристаллам с межатомными расстояниями $R_{\text{An}-\text{O}}$ (нм). Длины связи для конца ряда AnO_2 были определены методом экстраполяции известных экспериментальных величин для начала и середины ряда актиноидов. В расчетах кластера AnO_8 была использована схема перенормировки заселеностей валентных состояний атомов кислорода, учитывающая стехиометрию соединения и возможность перераспределения электронной плотности между внешними атомами кластера и окружающим кристаллом.

Расчеты электронной структуры были проведены с использованием оригинальной программы неэмпирического полно-релятивистского метода дискретного варьирования (РДВ) [19, 20] с обменно-корреляционным потенциалом [21]. Метод РДВ основан на решении четырехкомпонентного уравнения Дирака–Слэтера для релятивистских волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям двойных точечных групп симметрии (D_{4h} в настоящих расчетах). Для вычисления коэффициентов симметризации базисных АО была использована оригинальная программа, реализующая технику проекционных операторов и использующая матрицы неприводимых представлений двойных групп [22] и матрицы преобразований релятивистских спиноров [23]. Расширенные базисы четырехкомпонентных численных атомных орбиталей, получаемых в результате решения уравнения Дирака–Слэтера для изолированных нейтральных атомов, включают An $7p_{1/2}$ и $7p_{3/2}$ функции в дополнение к полностью и частично заполненным АО. Использование таких базисных орбиталей и отсутствие “muffin-tin” (М-Т) приближения при построении потенциала и электронной плотности позволяет естественным образом описывать формирование межатомных связей. Численное диофантово интегрирование при вычислении

матричных элементов секулярного уравнения было проведено по наборам из 22000 точек, распределенных в объеме кластера AnO_8 . Такая точность интегрирования обеспечивает сходимость энергий валентных МО в пределах 0.1 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Валентные электронные конфигурации атомов и ионов An в AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$)

В результате расчета методом РДВ в приближенииМО ЛКАО электронного строения AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$) был определен состав МО валентных электронов. Были построены схемы валентных МО и рассчитаны спектры РФЭС валентных электронов (см., например, для NpO_2 [8]). В тех случаях, когда это было возможно, было проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров РФЭС и найдено удовлетворительное согласие между ними. Это подтверждает корректность проведенных расчетов электронного строения AnO_2 .

В результате расчета электронного строения диоксидов AnO_2 были получены величины заполнения МО валентных электронов. Это позволило определить валентные электронные конфигурации ионов An в AnO_2 (таблица 1).

3.2. Эффективные заряды ионов An в AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Lr}$). Эффективные заряды Q_{An} были оценены в приближении (по Малликену) как разности заселеностей атомных и ионных валентных конфигураций актиноидов (таблица 1, рис. 1). При расчете предполагалось, что эффективные заряды ионов кислорода Q_O по своей величине вдвое меньше зарядов Q_{An} .

Было найдено, что для всех ионов An в AnO_2 ($\text{Th} - \text{Lr}$) эффективный заряд существенно меньше 4+, принимаем в ионном приближении. Это согласуется с величинами химических сдвигов линий An $4f$ -электронов в спектрах РФЭС диоксидов по сравнению с металлами.

Также было найдено, что наиболее ионный характер химической связи следует ожидать в AnO_2 ($\text{Th} - \text{Np}, \text{Cm}$), а наиболее ковалентный – в AnO_2 ($\text{Pu}, \text{Am}, \text{Cf} - \text{No}$).

Эти результаты качественно согласуются с данными для диоксидов и других соединений актиноидов [24, 25]. Уменьшение величины эффективного заряда актиноида в AnO_2 также согласуется с данными для химических сдвигов линий актиноидов в диоксидах актиноидов по отношению к металлам в спектрах РФЭС в несколько эВ. Так, для Np $4f_{7/2}$ -электронов при переходе от металлического Np к NpO_2 наблюдается сдвиг равный $\Delta E_b = 2.6$ эВ [8]. Если бы эффективный заряд был равен $Q_{\text{An(IV)}} = +4$ е, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Так, возникновение вакансии на

Таблица 1. Валентные электронные конфигурации атомов и ионов An и эффективные заряды ионов актиноидов Q_{An} и кислорода Q_O (е, по Малликену) в AnO_2 ($An = Th - Lr$).

AnO_2	Валентные электронные конфигурации An		Q_{An}	Q_O
	Атомы An	Ионы An в AnO_2		
$^{90}ThO_2$	$Th6s^26p^66d^27s^2$	$Th6s^26p^{5.91}5f^{0.70}6d^{1.68}7s^{0.26}7p^{0.52}$	0.93	-0.47
$^{91}PaO_2$	$Pa6s^26p^65f^26d^17s^2$	$Pa6s^26p^{6.5}5f^{1.81}6d^{1.64}7s^{0.24}7p^{0.39}$	0.92	-0.46
$^{92}UO_2$	$U6s^26p^65f^36d^17s^2$	$U6s^26p^{6.5}5f^{2.84}6d^{1.46}7s^{0.24}7p^{0.42}$	1.04	-0.52
$^{93}NpO_2$	$Np6s^26p^65f^46d^17s^2$	$Np6s^26p^{6.5}5f^{3.84}6d^{1.36}7s^{0.24}7p^{0.52}$	1.04	-0.52
$^{94}PuO_2$	$Pu6s^26p^65f^67s^2$	$Pu6s^26p^{6.5}5f^{5.26}6d^{1.54}7s^{0.22}7p^{0.50}$	0.62	-0.31
$^{95}AmO_2$	$Am6s^26p^65f^77s^2$	$Am6s^26p^{5.98}5f^{6.19}6d^{1.50}7s^{0.22}7p^{0.50}$	0.61	-0.31
$^{96}CmO_2$	$Cm6s^26p^65f^76d^17s^2$	$Cm6s^26p^{6.5}5f^{6.84}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.54}$	0.80	-0.40
$^{97}BkO_2$	$Bk6s^26p^65f^97s^2$	$Bk6s^26p^{6.5}5f^{7.91}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52}$	0.75	-0.38
$^{98}CfO_2$	$Cf6s^26p^65f^{10}7s^2$	$Cf6s^26p^{5.98}5f^{9.38}6d^{1.40}7s^{0.24}7p^{0.54}$	0.46	-0.23
$^{99}EsO_2$	$Es6s^26p^65f^{11}7s^2$	$Es6s^26p^{6.5}5f^{10.39}6d^{1.38}7s^{0.22}7p^{0.54}$	0.47	-0.24
$^{100}FmO_2$	$Fm6s^26p^65f^{12}7s^2$	$Fm6s^26p^{6.5}5f^{11.44}6d^{1.32}7s^{0.24}7p^{0.58}$	0.42	-0.21
$^{101}MdO_2$	$Md6s^26p^65f^{13}7s^2$	$Md6s^26p^{5.98}5f^{12.44}6d^{1.30}7s^{0.24}7p^{0.54}$	0.50	-0.25
$^{102}NoO_2$	$No6s^26p^65f^{14}7s^2$	$No6s^26p^{6.5}5f^{13.44}6d^{1.28}7s^{0.24}7p^{0.58}$	0.46	-0.23
$^{103}LrO_2$	$Lr6s^26p^65f^{14}6d^17s^2$	$Lr6s^26p^{6.5}5f^{13.89}6d^{1.52}7s^{0.34}7p^{0.44}$	0.81	-0.41

квазиостовном уровне в CeO_2 приводит к сдвигу линий, например, Ce 3d-электронов на ~16.0 эВ [26].

При образовании химической связи валентная электронная конфигурация атомов актиноидов изменяется (таблица 1). Так, Th 6s-электроны слабо участвуют в химической связи, а Th 6p-электроны при включении в химическую связь не теряют своего p-характера. В ThO_2 возникают заполненные Th 5f-состояния, что экспериментально подтверждено результатами РФЭС [7] и эмиссионной спектроскопии [27]. An 5f-электроны при включении в связь теряют часть своего f-характера. Это может быть связано с тем, что перед образованием связи часть таких электронов возбуждаются на d-состояния и приобретают d-характер. В результате плотность d-состояний в ряду увеличивается. Для LrO_2 плотность состояний 5f-электронов уменьшается слабо и увеличение плотности состояний 6d-электронов происходит за счет 7p-электронов, которые отсутствуют в актиноидах и плотность которых растет за счет 7s-электронов в диоксидах. По этой причине возникает и плотность состояний 7p-электронов во всем ряду. Участие An 7p-электронов в химической связи AnO_2 может быть экспериментально обнаружено в эмиссионных

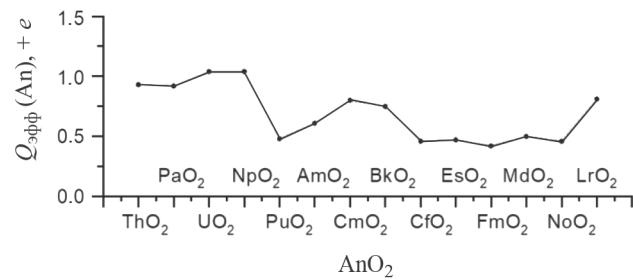


Рис. 1. Эффективные заряды ионов актиноидов Q_{An} , + в AnO_2 ($An = Th - Lr$).

и конверсионных спектрах, отражающих парциальную плотность таких электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена теоретическая зависимость эффективного заряда (по Малликену) иона An в AnO_2 ($An = Th - Lr$) от атомного номера Z и установлено качественное согласие с имеющимися экспериментальными данными о химических сдвигах линий остоявных An 4f-электронов. Показано, что в химическую связь AnO_2 существенный вклад вносит

ковалентная составляющая. Значительные эффекты ковалентности в AnO_2 связаны с перекрыванием не только An 6d AO, но и An 6p и An 5f AO с орбиталями лигандов. Это связано с образованием ВМО и ВВМО, что обуславливает особенность химической связи таких диоксидов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” и государственного задания Института химии твердого тела УрОРАН (тема № 124020600024-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rai B.K., Bretana A., Morrison G. et al.* // Rep. Prog. Phys. 2024. V. 87. № 6. P. 066501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad38cb>
2. *Pereiro F.A., Galley S.S., Jackson J.A. et al.* // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 9687.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03828>
3. *Legg F., Harding L.M., Lewis J.C. et al.* // Thin Solid Films. 2024. V. 790. P. 140194.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140194>
4. Химия актинидов. Т. 1. / Редакторы Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. Перевод на русский под ред. Б.Ф. Мясоедова, М: Мир, 1991. 525 с. (The chemistry of the actinide elements, V. 1, Edited by J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London-New York: 1986 Chapman and Hall).
5. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М: Химия, 1984. 256 с.
6. *Тетерин Ю.А., Баев А.С.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений легких актиноидов. М.: ЦНИИатоминформ, 1986. 103 с.
7. *Teterin Yu.A., Teterin A. Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 541.
<https://doi.org/10.1070/RC2004v07n06ABEH000821>
8. *Teterin Yu.A., Teterin A. Yu., Ivanov K.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 035102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035102>
9. *Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A. Yu. et al.* // Ibid. 2013. V. 87. P. 245108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.245108>
10. *Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L.* // Ibid. 2007. V. 76. P. 033101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.033101>
11. *Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M., Scuseria G.E.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1063.
<https://doi.org/10.1021/cr300374y>
12. *Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A. et al.* // Radiochemistry. 2009. V. 51. P. 560.
13. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Int. J. Quant. Chem. 2019. V. 119. № 24. P. e26040qua.26040.
<https://doi.org/10.1002/qua.26040>
14. *Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V. et al.* // Nucl. Techn. & Rad. Prot. 2015. V. 30. № 2. P. 83.
<https://doi.org/10.2298/NTRP1502083T>
15. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. V. 29. P. 1.
<https://doi.org/10.1146/annurev.pc.29.100178.000245>
16. *Bader R.F.W.* // Acc. Chem. Res. 1975. V. 8. P. 34.
<https://doi.org/10.1021/ar50085a005>
17. *Bader R.F.W., Anderson S.G., Duke A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1389.
<https://doi.org/10.1021/ja00500a006>
18. *Ryzhkov M.V.* // J. of Struct. Chem. 1998. V. 39. № 6. P. 933.
<https://doi.org/10.1007/BF02903608>
19. *Rosen A., Ellis D.E.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3039.
<https://doi.org/10.1063/1.430892>
20. *Adachi H.* // Technol. Reports Osaka Univ. 1977. V. 1392. P. 569.
21. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 4274.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4274>
22. *Pyykko P., Toivonen H.* // Acta Acad. Aboensis, Ser. B. 1983. V. 43. P. 1.
23. *Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K.* Quantum Theory of Angular Momentum. World Scientific, Singapore. 1988. 439 p.
24. *Kelly P.J., Brooks M.S., Allen R.* // J. de Physique. Colloque C4, supplément au n 4. 1979. V. 40. C4–184.
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1979458>
25. *Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90090-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90090-8)
26. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 23. P. 16167.
<https://doi.org/10.1039/c8cp01442f>
27. *Макаров Л.Л., Каразия Р.И., Батраков Ю.Ф. и др.* // Радиохимия. 1978. Т. 1. С. 116.

МАССОПЕРЕНОС И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ ФЛУКТУАЦИИ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

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

^aCYENS centre of excellence, Dimarchou Lellou Demetriadi 23, 1011 Nicosia, Cyprus

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

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 06.02.2024.

После доработки 06.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

Проведен расчет концентрационной зависимости коэффициента переноса массы и среднеквадратичных флуктуаций притягивающихся молекул при суб- и сверхкритических условиях для разных приближений кластерного вариационного метода (КВМ), учитывающих непрямые корреляции. Рассмотрена простейшая решеточная структура (однородная плоская грань (100)), которая для модели решеточного газа имеет точное решение задачи многих тел. Проведено сравнение обсуждаемых характеристик, рассчитанных для ряда простейших базисных кластеров КВМ ($2xn$, $n = 2-5$, 3×3 , 3×4) и в квазимическом приближении (кластер 2×1), отражающего эффекты только прямых корреляций. Коэффициент массопереноса рассчитывается в рамках теории абсолютных скоростей реакций неидеальных реакционных систем. Обсуждаются эффекты влияния притяжения соседних молекул и блокировки ими доступного объема для движения молекул на среднеквадратичные флуктуации. Получено, что в окрестности (ниже и выше) критической точки можно выделить область, внутри которой происходит резкое уменьшение коэффициента диффузии из-за существования больших флуктуаций плотности вещества. Увеличение точности учета непрямых корреляций увеличивает область термодинамических параметров, отвечающих торможению процесса массопереноса. Обсуждена концепция закритических фазовых переходов первого рода, и ее соотношение с эффектами кинетического торможения массопереноса.

Ключевые слова: неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, коэффициент переноса массы, окрестность критической точки

DOI: 10.31857/S0044453724120153, **EDN:** ENNKZL

ВВЕДЕНИЕ

Межмолекулярные взаимодействия влияют на взаимное распределение молекул в физико-химических системах. Притяжение молекул формирует конденсированные фазы, в которых молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. Это усложняет описание физико-химических процессов по сравнению с разреженными газами [1–4]. Скорости любых элементарных стадий в неидеальных реакционных системах зависят от способа пространственной организации реагентов и их соседей (образующих реакционный кластер), влияющих на величины локальных энергий активаций и напрямую зависящих от локального распределения частиц в рассматриваемой стадии [5, 6]. В идеальных системах скорость элементарных стадий на микроскопическом уровне описывается в рамках теории абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [7–12]. Скорость реакции

в ТАСР подсчитывается как переход частицы через активационный барьер между исходным и конечным состояниями, и вероятность достижения барьера определяется из условия равновесия активированного комплекса (АК) с исходными реагентами. Этот же подход был перенесен на неидеальные системы [5, 6]. Частным случаем кинетических процессов в неидеальных системах являются процессы переноса молекул системы, которые переносят импульс, энергию и массу молекул [13–21]. В основе теории процессов переноса всех свойств находится элементарный процесс (стадия) перемещения молекул в соседнее свободное пространство, что в рамках модели решеточного газа (МРГ) [5, 6, 22, 23] отражается как перескок молекулы из одного узла в соседний свободный узел. Этот подход работает в диапазоне безразмерных плотностей системы от нуля до единицы.

Применение ТАСР в неидеальных системах показало важность учета корреляции взаимодейству-

ющих молекул. В частности, при неучете эффектов корреляции ближнего порядка отсутствует самосогласованность описания кинетики и равновесного состояния системы. Суть самосогласования заключается в том, что уравнения для равновесия распределения молекул должны быть получены в том числе из динамического характера равновесия путем приравнивания скоростей стадий в прямом и обратном направлениях. Условия самосогласования ограничивает допустимые способы учета неидеальности реакционной системы и исключает все одночастичные приближения описания межчастичных взаимодействий, в которых отсутствуют эффекты корреляции.

Сегодня основным корректным приближением теории неидальных систем является так называемое квазихимическое приближение (КХП), отражающее эффекты прямых парных корреляций между взаимодействующими частицами. КХП нашло широкое применение для разных интерпретаций экспериментальных данных [24–27]. Уже первые работы с использованием более точного учета эффектов корреляций: учета непрямых корреляций с парной аппроксимацией вероятностей тройных конфигураций (корреляторов) и использование тройных корреляций показали [5, 6], что они могут изменить ход кривых изотерм и скоростей элементарных стадий.

Более детальное изучение влияния роли непрямых корреляций на равновесные и кинетические характеристики началось с работ [28, 29], в которых ТАСП была адаптирована с кластерным вариационным методом (КВМ) [30–32]. Увеличивая размер базисного кластера в КВМ, на котором рассматриваются все возможные конфигурации взаимодействующих частиц, можно получить последовательные приближения, стремящиеся к точному решению “задачи многих тел” для квадратной решетки $z = 4$ (КХП представляет собой кластер из КВМ размера 2×1). Эта тенденция показана на кривых бинодалей в модели Изинга [28], которая имеет точное решение [22, 23, 33, 34]. Подход [29] был использован для исследования влияния непрямых корреляций для процессов адсорбции [35, 36] и переноса импульса, энергии и массы молекул [37].

Непрямые корреляции оказывают одинаково значимое влияние на равновесные и кинетические характеристики, причем при любых плотностях должно сохраняться требование самосогласованности их описания. Роль непрямых корреляций наиболее четко проявляется в области средних степеней заполнений (около $\theta \sim 0.5$ в безразмерных величинах $\theta = N/M$ плотности, где N – число частиц, M – число узлов в системе). При $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 1$ непрямые корреляции не играют роли. Они начинают заметно появляться с ростом θ при плотностях θ^3 выше, чем 0.1 и исчезают при $(1-\theta)^3$ больше, чем 0.9. Наибольший интерес

представляет область термодинамических параметров со средними плотностями около критической точки. В данной работе КВМ используется для анализа роли вкладов непрямых корреляций при расчете коэффициента переноса массы в окрестности критической точки для ряда простейших базисных кластеров КВМ ($2 \times n$, $n = 2-5$, 3×3 , 3×4).

ТЕОРИЯ МЕТОДА

Коэффициент переноса массы

Коэффициент диффузии D_m описывает перенос массы в слабо неравновесных условиях. В его основе находится расчет скорости перескоков U_{AV} взаимодействующих частиц A (A – символ занятого узла решеточной структуры, и V – символ свободного узла или вакансии) в МРГ. В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В нашей задаче любая ячейка может быть занята частицей сорта A , или быть свободной V (вакантной), $\theta_A = \theta$ – степень заполнения решеточной системы частицами сорта A (или ее числовая плотность), доля свободных узлов равна $\theta_V = 1 - \theta$.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц AA обозначим через ϵ_{AA} . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. Будем рассматривать грань кристалла (100).

Стадия перескока ($A_f + V_g \rightarrow V_f + A_g$) реализуется на двух соседних f - и g -узлах, реакционный кластер состоит из $K_2 = 8$ узлов (две центральные частицы A и V , и все их ближайшие соседи). При рассмотрении бимолекулярных стадий на решетке $z = 4$ число ближайших соседей будет равно $2(z-1)$, которое для краткости условно обозначим как $z2$.

Теория неидеальных реакционных систем [5] приводит к следующему выражению для скорости элементарной двухузельной стадии и перескока частицы A

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

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

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц l по узлам h вокруг центральной пары частиц сорта AV на узлах с номерами fg ; $z2$ – число ближайших соседей центральной пары fg , $K_{fg}^{AV} = K_{fg}^{AV0} \exp(-\beta E_{fg}^{AV})$ – константа скорости двухузельной стадии на узлах f и g ,

K_{fg}^{AV0} – предэкспонента константы скорости, E_{fg}^{AV} – энергия активации стадии перескока, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – константа Больцмана; V_{fg}^{AV} – концентрационная составляющая скорости двухузельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул $V_{fg}^{AV} = \theta_f^A \theta_g^V$).

Вокруг центральных реагентов на узлах f и g находятся соседние узлы $h_1 \dots h_{z2}$, содержащие ансамбль частиц $n_1 \dots n_{z2}$. В выражении (1) по всем их конфигурациям соседних частиц $n_1 \dots n_{z2}$ проводится суммирование. Каждое слагаемое в (1) есть функция $\theta_{fgh_1 \dots h_{z2}}^{AVn_1 \dots n_{z2}}$, представляющая собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центральных узлов f и g всех их соседей $h_1 \dots h_{z2}$, ансамбль частиц сорта $j|n_1 \dots n_{z2}$. Все соседние частицы $n_1 \dots n_{z2}$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta \epsilon_{fgh}^{AV} = \epsilon_{fgh}^{AV*} - \epsilon_{fgh}^{AV}$, где $\epsilon_{fgh}^{AV*} = \epsilon_{fh}^{AV} + \epsilon_{gh}^{AV}$ и $\epsilon_{fgh}^{AV} = \epsilon_{fh}^{AV} + \epsilon_{gh}^{AV}$; ϵ_{fg}^{AV} – параметр взаимодействия активированного комплекса (АК), образованного из реагента i с соседней частицей j в узле g ($\epsilon_{AA}^{AV*} = \alpha \epsilon_{AA}$); т.е. $\epsilon_{fg}^{VA*} = \epsilon_{fg}^{AA*}$, но $\epsilon_{fg}^{AV*} = \epsilon_{fg}^{AV} = 0$. Здесь нижние индексы введены для нумерации соседних узлов, чтобы различать их заполнение ближайшими частицами.

Концентрационные составляющие V_{fg}^{AV} скоростей перескоков (1), включают в себя все узлы реакционного кластера (fg , $h_1 \dots h_{z2}$) с двумя центральными узлами f , g , и их расчет проводится в конкретном приближении, зависящем от размера базисного кластера КВМ [28, 29]. В отсутствие взаимодействия молекул уравнение (1) переходит в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$.

Чем лучше учет эффектов корреляций, тем точнее расчет пространственных молекулярных распределений, и, соответственно, тем точнее расчет термодинамических и кинетических характеристик. Это достигается использованием разных по размеру базисных кластеров КВМ (см. подробнее [28, 29]).

При наличии градиента концентрации веществ каждая плоскость или линия для поверхностной диффузии характеризуется своими значениями концентраций $\theta_f = \theta_g + \rho d\theta/dx$, где θ_f – концентрация частиц в слое f (и θ_g в слое g). Качественную оценку концентрационной зависимости коэффициента диффузии легко получить, рассматривая потоки частиц между двумя плоскостями, если пренебречь изменением функциональной зависимости между θ и θ_{AA} за счет градиента концентрации [5]. В работе [37] приведено уточненное выражение для коэффициента переноса массы по сравнению с выражением в [5], используемое ниже

$$D_m = U_{fg}^{AV} \partial(\beta\mu) / \partial\theta, \quad (2)$$

где μ – химический потенциал молекул в рассматриваемом приближении. Это выражение было использовано во всех приближениях КВМ [37, 38] с соответствующими химическим потенциалом и скоростями перескоков, учитывающими непрямые корреляции.

Коэффициент переноса массы характеризует поток частиц в неравновесных условиях при малом градиенте их плотности. Процесс переноса массы частиц одновременно вызывает поток вакансий в обратную сторону, так как частица переходит в свободный узел. Это отличает процесс переноса массы от переноса метки, когда в системе сохраняется полное равновесие. Можно показать, что в идеальной системе поток массы не зависит от плотности системы (см. например [5]): $D_m = D_m^0 = \rho^2 z^* K_{AV}$, где ρ – расстояние между соседними слоями, z^* – число каналов перескоков между соседними слоями, K_{AV} – константа скорости перескока в идеальной системе.

Условия численного анализа

Модуль параметра межчастичного взаимодействия ϵ_{AA} считается фиксированным. Рассматриваемая температура измеряется в единицах критической температуры (T_c) для данного обсуждаемого приближения: $\tau = T/T_c$.

Величина T_c зависит от используемого приближения КВМ. При температурах ниже T_c реализуются двухфазные состояния паро – жидкостных систем, которым отвечает кривая бинодали. Аналогично величины давления и плотности измеряются в единицах значений критической точки.

Напомним ход кривых изотерм, связывающих давление в системе и ее плотность в МРГ для разных кластеров. На рис. 1 показаны типовые кривые изотерм неидеального газа для КХП, $z = 4$ вблизи критической точки, и в КВМ приближении для кластера 3×4 . В рамках МРГ удельный объем задается как $v = 1/\theta$, давление выражается в безразмерных “энергетических” единицах βPv_0 , где v_0 – объем ячейки решеточной структуры [5, 22, 23].

На рис. 1 для двух субкритических изотерм 4 и 5 пунктиром указаны положения секущих, проведенных по правилу Максвелла [5, 22, 23]. Пересечения секущих с кривыми изотермами определяют положения точек бинодали при данной температуре. Эти точки бинодали сходятся в точке перегиба для кривой 3, определяющей положение критической точки. Такого рода кривые хорошо известны в литературе [2, 5, 20, 22, 23]. Вид изотерм сильно зависит от приближения КВМ расчета, связанного с размером базисного кластера. Чем больше размер базисного кластера, тем точнее выполняется расчет и это

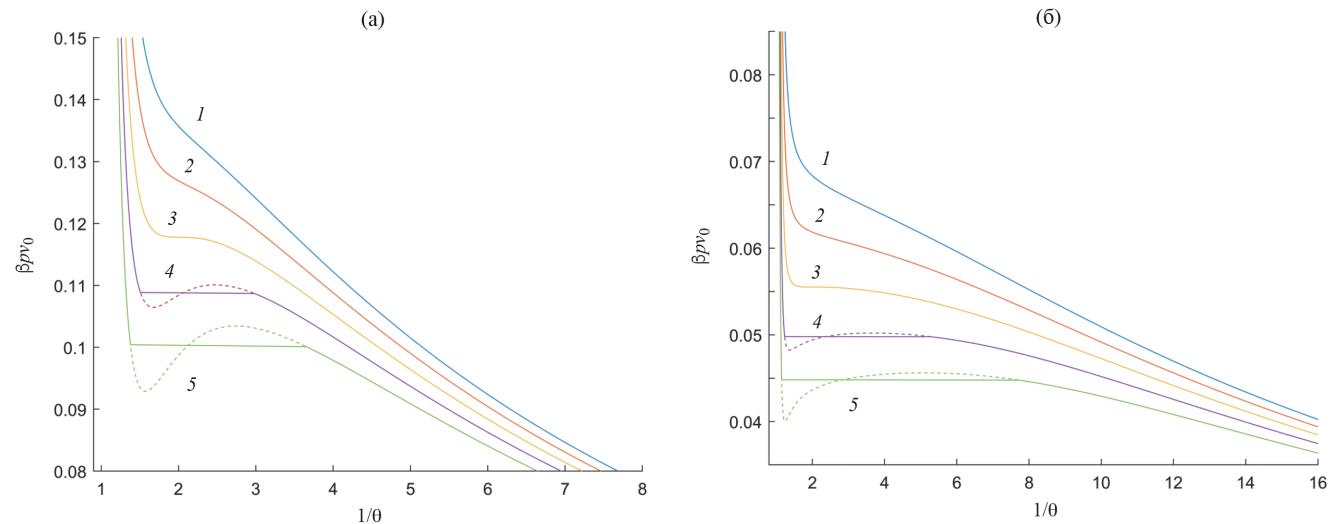


Рис. 1. Расчет изотерм для КХП (а) (2×1)=КХП и (б) кластер 3×4 для $\tau = 1.04$ (1), 1.02 (2), 1.00 (3), 0.98 (4), 0.96 (5).

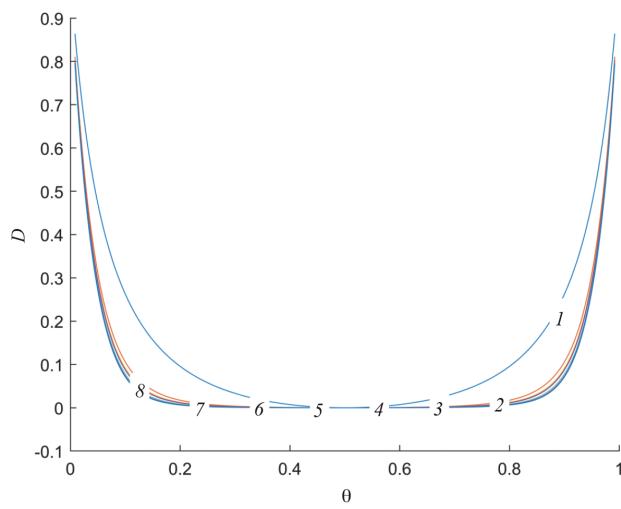


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии D притягивающих молекул для кластеров 2×1 (1), 2×2 (2), $ks1$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5), 3×3 (6), 2×5 (7), 3×4 (8) при $\tau = 1$.

приводит к смещению кривых изотерм к меньшим значениям безразмерных давлений βPv_0 .

Константа скорости перескока для простоты принимается равной как в идеальной модели, поэтому в этих условиях проведения численного анализа основным молекулярным параметром остается величина $\alpha = \epsilon_{AA}^*/\epsilon_{AA}$, отражающая отличие взаимодействия АК с соседней частицей А ϵ_{AA}^* от взаимодействия ϵ_{AA} . Ниже все расчеты скоростей перескоков проведены при величине $\alpha = 0.5$. (Анализ скоростей перескоков U_{fg}^{AV} (1) от молекулярных параметров дан в работе [37]) Величины

коэффициентов переноса массы D_m представлены ниже в безразмерном виде как $D = D/D_m^0$.

Коэффициент переноса массы

Концентрационные зависимости коэффициента переноса массы D для разного размера базисного кластера КВМ представлены на рис. 2 при соответствующих значениях критической температуры $\tau = 1$. Эти кривые наглядно иллюстрируют, что для всех приближений коэффициент переноса массы обращается в ноль при достижении критической плотности (одинаковой для всех кривых и равной в МРГ $\theta_c = 0.5$). Рисунок показывает, что притяжение молекул уменьшает коэффициент диффузии D по мере увеличения роли латеральных взаимодействий с увеличением плотности вещества: при малых ($\theta \sim 0$) и больших ($\theta \sim 1$) плотностях, когда в системе имеются практически изолированные частицы или ваканси ($D \leq 1$), они свободно перемещаются, как в идеальной системе с $D = 1$.

Кластер 2×1 отвечает изолированной паре, т.е. он соответствует КХП. Нумерация кривых на рис. 2 отвечает последовательному росту размера базисного кластера. (Кластер $ks1$ отвечает двум типам базисных кластеров – подробнее см. работу [39] – его значения достаточно близки к результатам кластера 2×3 .) Кривая 1 для КХП заметно отличается от хода группы кривых для остальных кластеров, с ростом размера кластера кривые огибают предшествующие кривые, и для них последовательно увеличивается сближение с осью абсцисс. Все числовые значения коэффициента диффузии D в состоянии строго равновесия положительны.

Традиционно околокритическую область Δt оценивают как примерно 10-процентное отклонение от T_c [39–42]. Уровни замедления диффузии D можно оценивать, например, в один и два порядка от диффузии в идеальной системе, которые будут использованы ниже, и им будут соответствовать разные значения температур τ и среднеквадратичных флуктуаций χ .

Концентрационные зависимости коэффициента массопереноса для суб – и сверхкритических ($0.9 \leq \tau \leq 1.1$) температур с крупным шагом $\Delta \tau = 0.05$ представлены на рис. 3а (кластер 3×4) и 3б (КХП). Здесь показаны кривые для малых (или для метастабильных) и больших (строго равновесных) времен состояний системы.

На полях рис. 3в (кластер 3×4) и г (КХП) представлены подобные зависимости $D(\theta)$ для мелкого шага по температуре $\Delta \tau = 0.01$ в диапазоне от ($0.96 \leq \tau \leq 1.04$) в строго равновесном состоянии системы. На полях рис. 3д ($\tau = 0.9$) и е ($\tau = 1.1$) показаны концентрационные зависимости коэффициента массопереноса для разных базисных кластеров в строго равновесном состоянии при разных температурах.

На поле рис. 3а (кластер 3×4) и б (КХП) приведены кривые коэффициента диффузии в крупном масштабе изменения приведенной температуры. Видно, что 10% изменения диапазона температур (вверх и вниз) приводят к соответствующим уменьшениям коэффициента диффузии примерно в 12 раз по сравнению с величиной D идеальной системы. Для субкритических температур приведены два варианта расчета: при полном равновесии системы (сплошные линии) и для метастабильных состояний системы (пунктирные линии), согласно временному интервалу описания состояния системы. Семейства сплошных линий отражают ход кривых для изотерм с учетом правила Максвелла. При температуре ниже критической на больших временах реализуется равновесное двухфазное состояние вещества и в широкой области плотностей величина коэффициента диффузии остается фиксированной согласно правилу рычага [5, 22, 23].

На малых временах в промежуточной области между существующими плотностями для плотной и разреженной фаз величина D может быть отрицательной, что соответствует тенденции притягивающихся частиц к конденсации (или сгущению) для термодинамических параметров внутри бинодали, в отличие от традиционной трактовки диффузии как расплывания исходного ансамбля (невзаимодействующих) частиц. Ранее этот факт отмечался в работах [5, 6]. Здесь следует обратить внимание на то различие, которое появляется в КХП и при использовании более точных методов расчета равновесных распределений в КВМ. Более подробно этот вопрос обсуждается в работе по

анализу метастабильных состояний флюида внутри кривой бинодали [38]. Грубый учет корреляций в КХП допускает существование приближенных решений внутри бинодали – для них строится секущая Максвелла для определения существующих плотностей пара и жидкости, как макроскопическая процедура. Тогда как при более точном молекулярном расчете положение секущей находится по условию отсутствия отрицательных вероятностей многочастичных корреляторов на микроравнении.

На поле рис. 3в (кластер 3×4) и г (КХП) даны кривые D для мелкого шага изменения приведенной температуры при условии полного фазового равновесия. Здесь шкала по оси ординат существенно меньше, чем на полях а и б, а также ось ординат для кластера 3×4 значительно меньше, чем для КХП. Соответственно, с ростом точности описания непрямых корреляций увеличивается и диапазон по плотности пара и жидкости, отвечающих положениям секущей Максвелла.

На поле рис. 3д (субкритическая область температур $\tau = 0.9$) и е (сверхкритическая область температур $\tau = 1.1$) даны концентрационные кривые D при условии полного фазового равновесия для всего набора кластеров, исследованных в работе. Кривые в КХП заметно отличаются от хода кривых при более точном учете эффектов непрямых корреляций.

Представленные кривые рис. 3 показывают, что в окрестности критической точки реализуется область термодинамических параметров (θ, τ) , внутри которой коэффициент диффузии D резко отличается от значений, отвечающих идеальной системе частиц. Это замедление процесса переноса обусловлено взаимным притяжением молекул друг к другу, что удерживает их рядом и не позволяет распределяться по пространству независимым друг от друга способом. При субкритических температурах на малых временах процесса молекулы могут сближаться, формируя более плотную fazу. В пределе больших времен в системе реализуется ее двухфазное состояние – происходит расслоение молекул на fazы пара и жидкости, которые существуют между собой и количества существующих faz подчиняется правилу рычага. Для сверхкритических температур реализуется однофазное состояние молекул, в котором взаимное притяжение молекул не обеспечивает формирование fazы, но также резко замедляет процессы переноса массы.

Формула (2) состоит из двух сомножителей: скорости теплового движения молекул и термодинамического фактора, представляющего собой производную от плотности по химпотенциалу, которая характеризует среднеквадратичные флуктуации числа частиц при заданных температуре и числе частиц. Как следует из кинетической теории

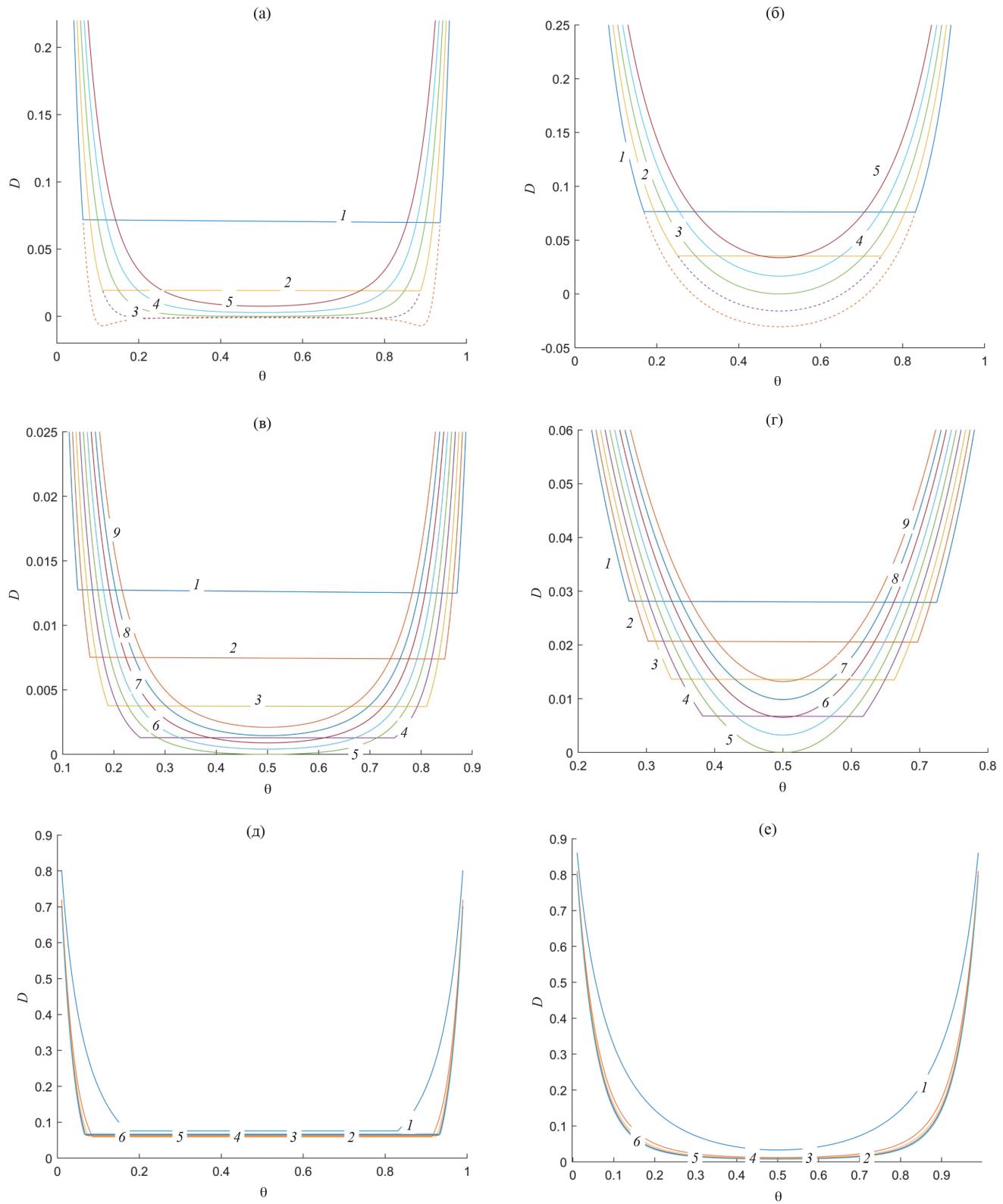


Рис 3. Концентрационные зависимости коэффициента переноса массы при разных температурах. Малые и большие времена состояний системы на полях а и б. Кластер 3×4 (а), $\tau = 0.90$ (1), 0.95 (2), 1.0 (3), 1.05 (4), 1.10 (5); (б) КХП, параметры поля а. Кластер 3×4 (в), $\tau = 0.96$ (1), 0.97 (2), 0.98 (3), 0.99 (4), 1.00 (5), 1.01 (6), 1.02 (7), 1.03 (8), 1.04 (9); г) КХП, параметры поля д. Варьирование размера базисного кластера – поля д и е: д) $\tau = 0.90$, кластер 2×1 (1), 2×2 (2), 2×3 (3), 2×4 (4), 2×5 (5), 3×4 (6); е) $\tau = 1.10$, параметры поля д.

тепловое движение частиц на микроуровне сохраняется практически таким же вблизи критической точки, как и вне этой окрестности [37]. Поэтому основной эффект в замедлении коэффициента диффузии связан с поведением термодинамического фактора $\partial(\beta\mu)/\partial\theta$ [42].

Среднеквадратичные флюктуации

Основным термодинамическим фактором, влияющим на поведение системы вблизи критической точки, являются флюктуации среднего числа частиц [42]. Они резко возрастают по мере приближения к $T \rightarrow T_c$, и это влияет на все термодинамические функции. Среднеквадратичная флюктуация числа частиц N [43, 44] определяется в виде $\langle(\Delta N)^2\rangle = \partial N/\partial(\beta\mu)|_{T,N}$. В МРГ удобней использовать безразмерную плотность $\theta = N/M$, для числа частиц N , нормированных на число узлов системы M . В этом случае нормированная среднеквадратичная флюктуация записывается как

$$\chi(\theta) = \partial\theta/\partial(\beta\mu)|_{T,N}, \quad (3)$$

т.е. она определяется через изотерму в координатах “химпотенциал – число частиц”, либо через изотерму “давление – объём на частицу”, и $\chi(\theta)$ представляет собой обратный наклон изотермы в координатах $\beta P - v$ (где $v = \theta^{-1}$). Для идеальной системы в ненормированном виде известен точный результат $\langle(\Delta N)^2\rangle = M\theta(1-\theta)$ [45–47], откуда следует, что $\chi_0(\theta) = \theta(1-\theta)$ (нижний символ 0 соответствует идеальной системе).

Анализ концентрационных зависимостей среднеквадратичных флюктуаций для разных кластерных приближений при разных температурах приведен на рис. 4.

На рис. 4а дано сравнение флюктуаций для кластера 3×4 (сплошные линии) и КХП (пунктирные линии) при варьировании температуры τ от 0.9 до 1.1 с шагом 0.05. По оси ординат для кластера 3×4 значения флюктуаций указаны на левой оси, а для КХП – на правой. Концентрационные зависимости флюктуаций $\chi(\theta)$ в МРГ симметричны относительно критической плотности $\theta_c = 0.5$. Все кривые флюктуаций на рис. 4а рассчитаны для полного фазового равновесия. Кривая 3 для критической температуры демонстрирует расходимость флюктуаций. Кривые для флюктуаций ведут себя по-разному для суб- (кривые 1 и 2) и сверх- (кривые 4 и 5) критических температур. Для субкритических температур расчет выполнен с учетом правила рычага для существующих парожидкостных плотностей, которые связаны секущими прямыми. Для сверхкритических температур кривые флюктуации имеют куполообразных вид.

Сравнение тех же приближений при сверхкритических температурах на мелкой шкале по $D\tau =$

0.01 на больших временах в равновесных состояниях показано на рис. 4б. Как и выше, для кластера 3×4 значения флюктуаций указаны на левой оси ординат, а для КХП – на правой оси ординат. С ростом температуры от кривой 6 к кривой 1 максимум функции $\chi(\theta)$ быстро убывает.

Для малых временах процесса переноса, когда в системе не устанавливается полностью равновесное состояние, кривые флюктуаций для тех же двух кластеров 3×4 и КХП показаны на рис. 4г и д на той же шкале температур τ . Как и для кривых коэффициента переноса массы здесь наблюдаются отрицательные значения $\chi(\theta)$, обусловленные направление потока частиц в сторону их конденсации (сами флюктуации остаются положительными). В случае субкритических температур кривые 1 и 2 для кластера 3×4 и КХП имеют разный ход, связанных с точностью расчета. Для КХП реализуется куполообразная форма, отвечающая одному минимуму коэффициента диффузии в метастабильной области, тогда как для более точного расчета с кластером 3×4 реализуются два купола (вид кривых противоположен на кривых для коэффициента диффузии на рис. 3а и б).

На рис. 4а – г в обоих температурных интервалах кривые флюктуаций для кластера 3×4 занимают более широкую область по плотности, чем в КХП. Также для кластера 3×4 заметно увеличены значения самих флюктуаций по оси ординат для выбранных величин температур.

Указанные выше закономерности проявляются для всех размеров базисных кластеров, которые по мере увеличение точности учета эффектов непрямых корреляций формируют вложенные друг в друга семейства кривых на рис. 4д и е.

Высокие температуры

С ростом температуры среднеквадратичные флюктуации существенно уменьшаются, однако их величина продолжает оставаться больше, чем флюктуации для идеальной системы $\chi_0(\theta) = \theta(1-\theta)$. Кривая для $\chi_0(\theta)$ не имеет точек перегиба, тогда как для систем с притягивающимися молекулами на рис. 4 наблюдаются резкие увеличения кривых $\chi(\theta)$ при стремлении слева для пара и справа для жидкости к точкам бинодали при субкритических температурах и в области средних плотностей при сверхкритических температурах. Если за основу взять условие отсутствия точек перегиба для кривых $\chi(\theta)$ при плотностях меньше критической плотности (и симметрично – больше критической плотности), можно ввести понятие высокой температуры T^* , выше которой кинетическая энергия молекул превосходит их потенциальную энергию. Такая величина T^* может служить критерием на отсутствие влияния критической точки на характеристики флюида. На рис. 5 показаны флюктуации для

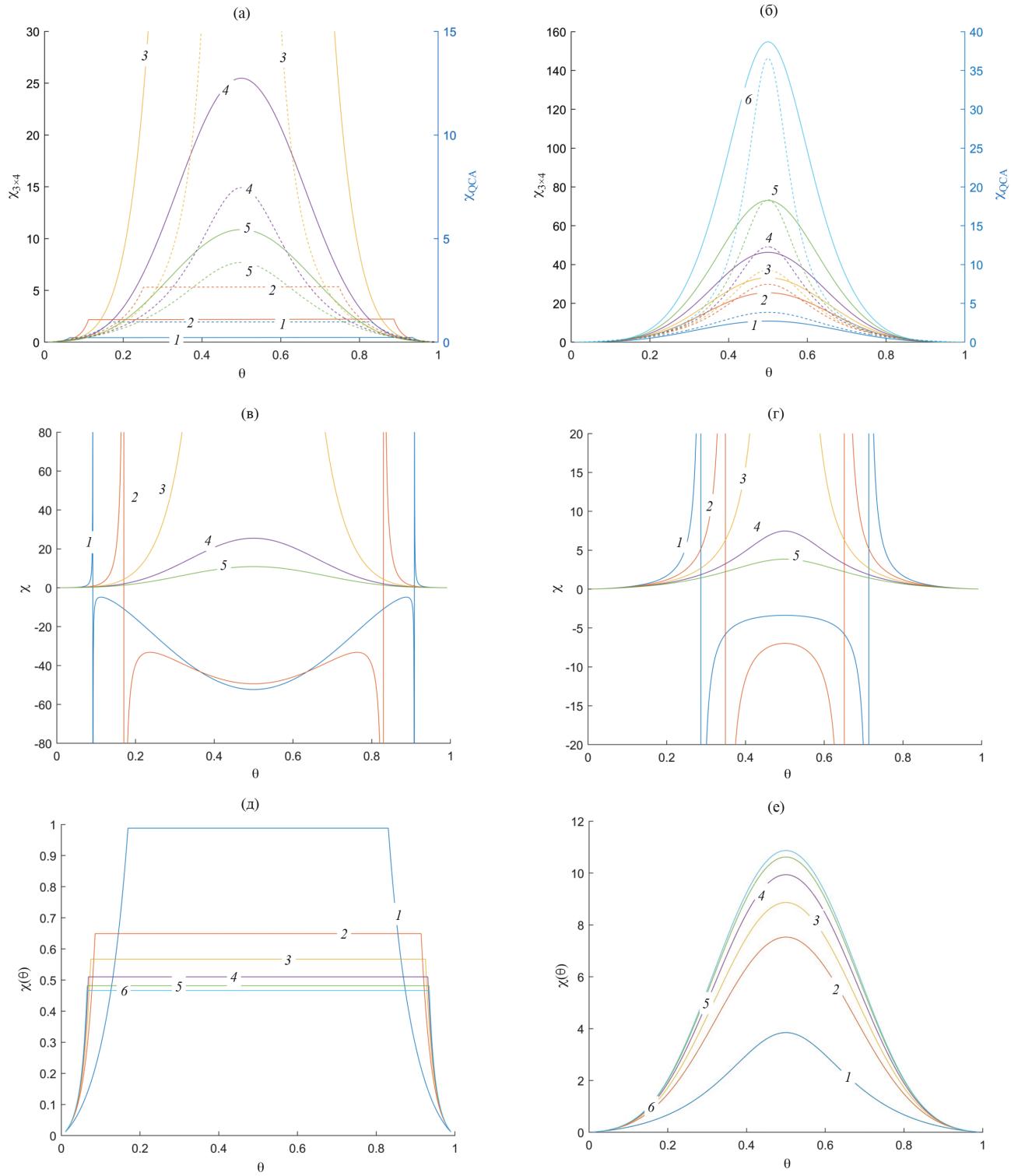


Рис. 4. Концентрационные зависимости среднеквадратичных флуктуаций. а) Сравнение расчетов для кластера 3×4 (сплошные линии) и КХП (штриховые линии) для $\tau = 0.9$ (1), 0.95 (2), 1.00 (3), 1.05 (4) и 1.10 (5). б) Сравнение расчетов для кластера 3×4 (сплошные линии) и КХП (штриховые линии) для $\tau = 1.1$ (1), 1.05 (2), 1.04 (3), 1.03 (4), 1.02 (5), 1.01 (6). в) Расчеты для кластера 3×4 для $\tau = 0.90$ (1), 0.95 (2), 1.0 (3), 1.05 (4), 1.10 (5); с шагом по $\Delta\tau = 0.05$ на малых временах в метастабильных состояниях. г) Расчеты для КХП для $\tau = 0.90$ (1), 0.95 (2), 1.0 (3), 1.05 (4), 1.10 (5); номера кривых как для поля в. д) Расчеты для кластеров в КВМ при $\tau = 0.90$. Номера кривых отвечают кластерам: 2×1 (1), 2×2 (2), 2×3 (3), 2×4 (4), 2×5 (5), 3×4 (6). е) Расчеты для кластеров в КВМ при $\tau = 1.1$; номера кривых как для поля д.

высоких температур, $T > T_c$, рассчитанные для кластера 3×4 и в КХП. С ростом температуры положение максимума флуктуаций смещается к величине $\chi_0(\theta)$. При температурах порядка $\tau \sim 4.1$ и выше точка перегиба на кривой флуктуаций $\chi(\theta)$, наблюдавшаяся на кривых 1–4, исчезает.

Смысль введенной температуры T^* заключается в том, чтобы определить тепловые энергии, при которых исчезает влияние кооперативных эффектов на величины флуктуаций, вызванные потенциалом притяжения между частицами. Заметим, что флуктуации среднего числа частиц могут иметь место и при температурах выше T^* , поскольку поскольку они вызываются блокировкой для движущейся частицы доступного объема из-за присутствия соседних частиц рядом с движущейся частицей. Другими словами, такие флуктуации присутствуют всегда, даже в идеальной системе при высоких плотностях, когда собственный объем частиц становится важным. В данном случае также можно говорить, что также имеются флуктуации обусловлены межчастичным взаимодействием, хотя сейчас речь идет о взаимодействиях между твердыми сферами частиц (но которые также отражаются потенциальной функцией). Обсуждаемая величина $\chi(\theta)$ обращается в ноль при плотностях равных 0 и 1, что указывает на отсутствия в системе макроскопических флуктуаций (но для плотностей порядка 0 и 1 можно говорить о размерных флуктуациях [47]).

Закритические фазовые переходы

При рассмотрении параметров окколокритической области представляет интерес обсудить концепцию закритических фазовых переходов, выдвинутую Семенченко [48, 49] из анализа изотерм парожидкостных и твердофазных переходов. Суть этой концепции связывается с имеющимися на изотермах точек перегиба, которые могут быть связаны с внутренними структурными переходами в однородном на макроуровне веществе (см. также [42, 50, 51]). Эксперимент показывает, что положение точки перегиба на изотермах смещается в область пара и данное поведение делает систему несимметричной по плотности в области больших ее флуктуаций около T_c по сравнению с традиционным рассмотрением флюида в рамках дискретной МРГ. В точках перегиба минимален, так называемый коэффициент устойчивости, который определяется как $K = \partial P / \partial V_T$. Данный коэффициент обратно пропорционален флуктуации плотности, и он минимален в критической точке. Линия минимальной устойчивости, проходящая через точки перегибов изотерм, была названа В. К. Семенченко квазиспинодалью. Такая линия является продолжением обычной спинодали из метастабильной области в сверхкритическую область. Кривая квазиспинодали заканчивается в сверхкритической

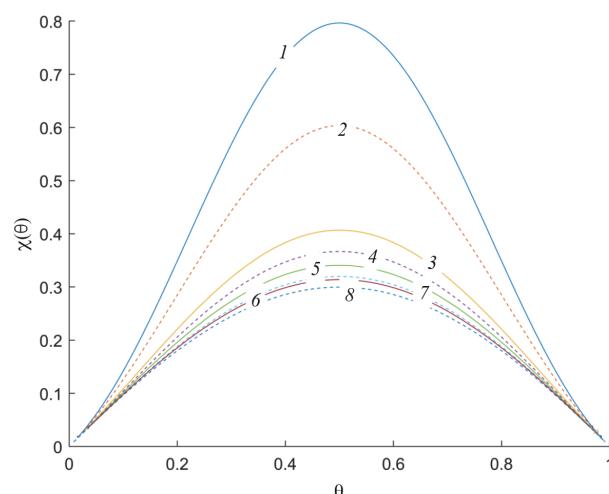


Рис. 5. Температурные зависимости флуктуаций при высоких температурах для кластера 3×4 (сплошные линии 1, 3, 5, 7) и КХП (пунктирные линии 2, 4, 6, 8): $\tau = 2$ (1, 2), 4 (3, 4), 6 (5, 6), 8 (7, 8).

точке (SC), для которой выполняются условия $\partial K / \partial V_{|T_{SC}} = 0$ и $\partial^2 K / \partial V^2_{|T_{SC}} = 0$. Эти условия определяют температуру T_{SC} и плотность θ_{SC} (или удельный объем v_{SC}) точки SC.

В дополнение к точке SC была введена точка MSC, отвечающая в сверхкритической области максимальным флуктуациям ($\partial \delta N / \partial V_{|T_{MSC}} = 0$) при температуре точки SC ($T_{MSC} = T_{SC}$) [50, 51]. Совместно с критической точкой C (при критических значениях температуры и плотности) точки SC и MSC выделяют треугольную область термодинамических параметров (C–SC–MSC–C), которая является наименее удобной областью для проведения кинетических процессов в силу больших флуктуаций плотности и минимума устойчивости системы [42, 50–53].

Идея о квазиспинодали, как и рассмотренные выше среднеквадратичные флуктуации, являются чисто термодинамическими характеристиками. В то же время представление о замедлении процессов переноса в окколокритической области отражает более общую тенденцию существования больших флуктуаций, так как одновременно относится как к субкритической, так и к сверхкритической области температур. Поэтому представляет интерес соотнесение области треугольника C–SC–MSC–C с областью термодинамических параметров, вытекающих из чисто кинетического рассмотрения процесса торможения переноса массы.

На рис. 6 представлены области термодинамических параметров (θ, τ) отражающие заданный уровень замедления процесса переноса с коэффициентом $D = 0.1, 0.067, 0.01$ для кластера 3×4 (рис. 6а) и КХП (рис. 6б). Эти контуры геометрических

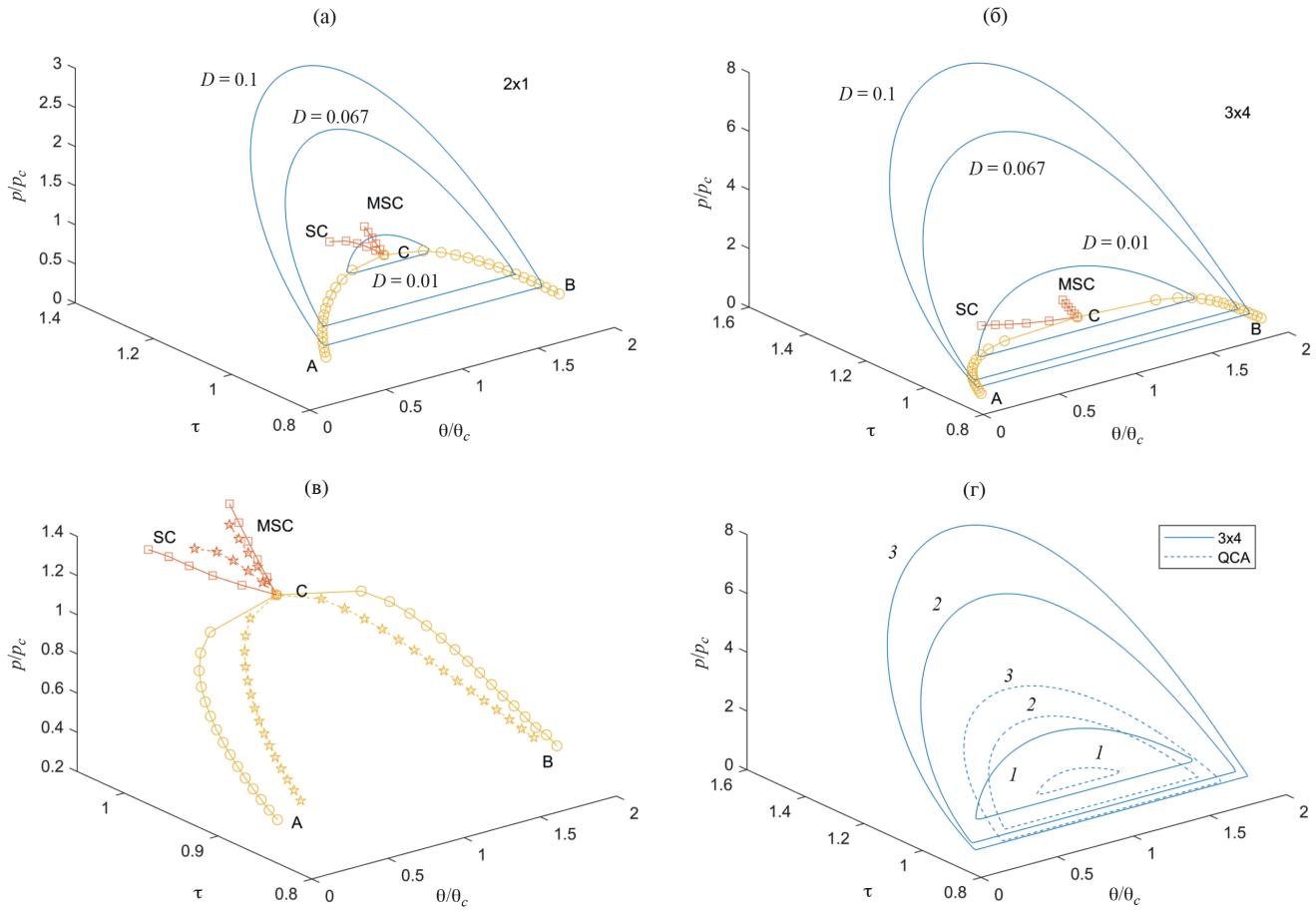


Рис. 6. Области термодинамических параметров (θ, τ) вблизи критической точки с торможением процесса массопереноса переноса. а) Области, отражающие замедление процесса переноса с коэффициентом $D = 0.1, 0.067, 0.01$ в приближении для кластеров 3×4 ; б) то же самое для КХП; в) сравнение областей термодинамических параметров для КХП (пунктир) и КВМ для кластера 3×4 (сплошные линии) при $D = 0.01$ (1), 0.067 (2), 0.1 (3); г) сравнение сверхкритических С–SC–MSC–С и субкритических ($0.9 \leq \tau \leq 1.0$) областей в КХП (круглые символы) и КВМ для кластера 3×4 (символы – звездочки).

точек $D = \text{const}$ представлены в безразмерном виде, выраженным в единицах значений критической плотности и температуры. Дополнительно на этих полях представлены критические точки С и точки SC и MSC, указанные выше, рассчитанные в соответствующих приближениях.

В сверхкритической области температур контуры геометрических точек $D = \text{const}$ вложены друг в друга, тогда как в субкритической области температур контуры оканчиваются на кривых бинодалей в соответствующих приближениях – это точки А (для паровой ветви бинодали) и В (для жидкостной ветви бинодали). Сосуществующие плотности пара и жидкости соединены равновесными секущими.

Линии С–SC и С–MSC находятся в окрестности контура $D = 0.01$, т.е. они относятся к областям с сильным торможением процесса массопереноса

(контуры $D = 0.1$ и 0.067 отражают 10 и 15 кратное торможение процесса по сравнению идеальной системой), которая сегодня традиционно предполагается при проведении всех практических процессов моделирования процессов при повышенных давлениях [54, 55].

Сравнительный анализ двух приближений дан на рис. 6в и г. На поле рис. 6в совмещены контуры линий $D = 0.1, 0.067, 0.01$, рассчитанные в двух приближениях без точек треугольника С–SC–MSC–С, чтобы не загромождать изображения. С ростом точности учета непрямых корреляций увеличивается область внутри контура (контуры КХП находятся внутри контуров 3×4). На поле 6г показаны внутренние области окколокритических точек: кружки отражают расчет для кластера 3×4 и звездочки – КХП. Точки А и В отвечают условию $\tau = 0.9$. С повышением точности кривая бинодали имеет увеличенный диапазон существующих

плотностей пара и жидкости. Отметим, что четыре точки A, SC, MSC, B не находятся на одной плоскости, а критическая точка C является “внутренней” точкой внутри выделяемой области запрещенных термодинамических параметров. Линии C–MSC для двух приближений проходят достаточно близко друг от друга, тогда как линии C–SC отличаются более заметно.

Таким образом, прямое кинетическое рассмотрение условий торможения процессов переноса позволяет получить более точное представление об этих условиях. Предложения по закритическим фазовым переходам, отвечающих большим флуктуациям и потери устойчивости, также приводящих к торможению переноса, реализуются только непосредственно по близости к самой критической точке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ показывает, что учет непрямых корреляций для разных приближений КВМ существенно меняет концентрационные зависимости коэффициента переноса массы и среднеквадратичных флуктуаций притягивающихся молекул при суб- и сверхкритических условиях. Непрямые корреляции увеличивают торможение процесса переноса массы и увеличивают среднеквадратичных флуктуации по сравнению с учетом только прямых корреляций в КХП.

Рассмотренные уровни замедления массопереноса на один – два порядка ясно указывают на нежелательность использования термодинамических параметров вблизи критической точки для организации процесса массопереноса. Приведенные примеры демонстрируют сам факт сильных термодинамических и кинетических ограничений вблизи критической области. Уточнение молекулярных моделей по сравнению с использованной жесткой решеткой в МРГ будет менять численные значения окколокритической области. В частности, учет эффективного парного потенциала взаимодействия молекул и внутренних движений в молекулах [54,56] смещает кривую бинодали симметричного вида, характерную для жесткой МРГ, к ее несимметричному экспериментально наблюдаемому виду во всех системах.

Эти изменения не меняют суть обсуждаемых вопросов: близи критической точки существует область термодинамических параметров, внутри которой теория МРГ в современном состоянии может быть использована с большой осторожностью, т.к. большие флуктуации плотности могут вызывать сильные отличия в локальных характеристиках процессов, что указывает на сомнительность и целесообразность проведения в таких условиях реальных технологических процессах. Кроме того, большие флуктуации плотности тесно связаны с сильным торможением процессов переноса

massы, что также сказывается на целесообразности проведения таких процессов.

Использование кинетической теории дает прямой путь для расчета коэффициентов диффузии. Информация о среднеквадратичных флуктуациях является косвенной – она не зависит от деталей кинетического процесса (как коэффициент диффузии), и для нее возможно построение своих шкал значений флуктуаций, которые могут привязаны к допустимым для реализации процессов размерам окколокритической области. В частности, введение температуры T^* , которая исключает флуктуации за счет притяжения между молекулами, но сохраняет флуктуации за счет блокировки общего объема объемом молекул, его заполняющих, также указывает на отличия от флуктуаций идеальной системы.

Проведенный дополнительный анализ концепции закритических переходов указывает на его альтернативность в сверхкритическом флюиде, но он ограничен по сравнению с более общей концепцией критического замедления массопереноса, которая распространяется также и на субкритическую область, а также непосредственно связана с кинетическими характеристиками.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика, М.: Изд. иностр. лит., 1949. (*Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics*, London, 1939)
2. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит. 1961. 929 с. (*Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R. Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1954.)
3. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия. М.: изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с. (*Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry*. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961).
4. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
5. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Hayka, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes*. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
6. *Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci.*, 1990, V.34. No. 1–4. P. 1–235.
7. *Eyring H. // J. Chem. Phys.* 1935. V. 3. P. 107.
8. *Темкин М.И. // Журн.физ.химии.* 1938. Т. 11. № 2. С. 169.

9. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с. (S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.)
10. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 308 с.
11. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
12. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
13. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. 160 с. [Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Charles C Thomas Springfield, Illinois, U.S.A., 1955]
14. де Гroot С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. [de Groot S.R., Mazur P. Nonequilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North – Holland Publ. Company. 1962.]
15. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с. [Haase R. Thermodynamik der Irreversible Processe. Darmstadt: Dr. Dierrich Steinkopff Verlag. 1963]
16. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с. [Chapman S., Cowling T.G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge: The University Press. 1952]
17. Ferziger J.H., Kaper H.G. Mathematical theory of transport processes in gases. Amsterdam-London: North-Holland publishing company. 1972.
18. Франк – Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
19. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986, 733 с.
20. Берд Р., Стюарт Б., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974, 687 с.
21. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасце Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Физматлит, 1973. 360 с.
22. 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.)
23. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. [Huang K. Statistical mechanics. N.Y.: Wiley H. & Sons, Inc. 1963]
24. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.)
25. Tovbin Yu.K. Theory of adsorption – desorption kinetics on flat heterogeneous surfaces // Dynamics of Gas Adsorption on heterogeneous Solid Surfaces / Eds. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240–325.
26. Tovbin Yu.K. Atomic-Molecular Kinetic Theory of Physico-Chemical Processes in Condensed Phase and Interfaces// in Physico-Chemical Phenomena in thin films and at solid surfaces. / Eds by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, and Olusegun J. Illegbusi, Elsevier, Amsterdam, 2007, P. 349.
27. Tovbin Yu.K. Molecular Modeling of Supercritical Processes and the Lattice – Gas Model // Processes. 2023, 11, 2541.
28. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2022, том 96, № 3, с. 339.
29. Вотяков Е.В.. Товбин Ю.К. //ЖФХ. 2023. том 97. № 11. С. 1594.
30. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
31. Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
32. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods /Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
33. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
34. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.
35. Вотяков Е.В.. Товбин Ю.К. //ЖФХ. 2024. том 98. № 4, С. 106.
36. Вотяков Е.В.. Товбин Ю.К. //ЖФХ. 2024. том 98. № 6. С. 116.
37. Вотяков Е.В.. Товбин Ю.К. //ЖФХ. 2024. том 98. № 8. С. 47.
38. Вотяков Е.В.. Товбин Ю.К. //ЖФХ. 2023, том 97, № 7, с. 1056.
39. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с. (Stanley H.E., Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford: Clarendon Press. 1971.)
40. Wilson K.G., Kogut J. The renormalization group and the e-expansion. // Phys. Reports. 1974. V. 12C. No. 2. P. 75.
41. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. (Ma Sh.-K. Modern Theory of Critical Phenomena, W.A. Benjamin, Inc., London, 1976.)
42. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. //TOXT. 2024. Т. 58. в печати.
43. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с. [Landau L.D., Lifshitz E.M. Course of Theoretical Physics, Vol. 5: Statistical Physics. Pergamon, Oxford, 1980.]
44. 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]

45. Feller W. *Introduction to Probability Theory and its Applications*. Volume 1. Moscow: Mir, 1984.
46. Oh B.K., Kim S.K. Fluctuation in adsorbed phases // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. P 3427.
47. 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.)
48. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1964. (Semenchenko, V.K. *Selected Chapters in Theoretical Physics*; EDUCATION: Moscow, Russia, 1966.)
49. Semenchenko V.K. // *Chem. Eng.* 1966. V. 10. No. 4. P. 471.
50. Nikolaev P.N. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2014. № 2. С. 31. (Nikolaev P.N. // *Moscow University Phys. Bull.* 2014. V. 69. P. 134.)
51. Николаев П.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2012. № 5. С. 3. (Nikolaev P.N. // *Moscow University Phys. Bull.* 2012. V. 67. P. 413.)
52. Лазарев А.В., Татаренко П.А., Татаренко К.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017 Т. 12. № 4. С. 3. (Lazarev A.V., Tatarenko P.A., Tatarenko K.A., Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 1152.)
53. Николаев П.Н. // *Вестник Моск. Универ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ.* 2016. № 1. С. 60. (Nikolaev P.N. // *Moscow University Physics Bulletin*. 2016. 71, No. 1. P. 75–80.)
54. Tovbin Yu.K. Molecular Modeling of Supercritical Processes and the Lattice – Gas Model // *Processes*. 2023. V. 11. P. 2541
55. Товбин Ю.К. // *TOXT*. 2023. Т. 57. № 6. С. 736.
56. Товбин Ю.К. // *ЖФХ*. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.

ХАРАКТЕРИСТИКА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ, ОСАЖДЕННЫХ НА ДИОКСИД КРЕМНИЯ

© 2024 г. П. А. Чернавский^{a, b}, С. В. Максимов^a, Г. В. Панкина^a, Р. Ю. Новоторцев^a,
А. В. Шумиццев^{a, c}, С. И. Панфилов^d, А. А. Новакова^d, О. Л. Елисеев^{b*}

^aХимический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

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

^cРоссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ РАН), Москва, 125315, Россия

^dФизический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

* e-mail: oleg@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 06.02.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Термолизом глюкозы, нанесенной на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, получены наночастицы кобальта, заключенные в углеродную матрицу. Измерены магнитные характеристики полученных наночастиц. Показано образование однодоменных ($d < 20$ нм) наночастиц Со, покрытых углеродной оболочкой. Средний размер и распределение наночастиц Со по размерам зависит от количества глюкозы, взятой для приготовления. Применение относительно небольшого количества глюкозы (глюкоза/кобальт < 1 моль/моль) приводит к образованию углеродных оболочек, обволакивающих наночастицы Со, которые устойчивы к окислению на воздухе до 200°C . Напротив, использование большего количества глюкозы приводит к образованию аморфного углеродного слоя, в который погружены частицы металла. Таким образом, полученные наночастицы более подвержены окислению, и примерно половина нанесенного кобальта окисляется в СоO в течение нескольких дней пребывания на воздухе.

Ключевые слова: наночастицы, углерод, кобальт, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044453724120161, **EDN:** ENJETM

Открытие наночастиц и нанокапсул с углеродным покрытием стимулировало обширные исследования их свойств и практического применения в различных областях технической химии, радиотехнике, медицине [1–4]. Суперпарамагнитные нанокомпозиты из наночастиц кобальта размером 3–5 нм с углеродным покрытием были синтезированы методом химического осаждения из паровой фазы с использованием кобальтоцена и добавлением углеродорода в качестве прекурсора [5]. Магнитные нанокапсулы с углеродным покрытием были приготовлены методом дугового разряда в атмосфере метана [6, 7]. Нанокапсулы кобальта с углеродным покрытием синтезированы методом конденсации паров $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в атмосфере монооксида углерода. Такие наночастицы, полностью покрытые углеродом, устойчивы к кислотной эрозии и окислению [8]. Недавно методом искрового плазменного спекания были получены покрытые

углеродом наночастицы Со и Fe. Они показали высокую каталитическую активность в синтезе высших углеводородов из CO и H₂ [9].

Для получения металлических наночастиц, инкапсулированных в углерод со структурой ядро-оболочка, можно использовать термолиз нанесенных на поверхность органических соединений. Подходящими материалами для карбонизации являются углеводы (глюкоза, лактоза, сахароза), поскольку содержат много хорошо удаляемых O- и H-содержащих функциональных групп [10–13]. Получаемый при их термолизе углеродный материал характеризуется наличием микропор и узких мезопор, тогда как широкие мезопоры и макропоры практически отсутствуют [3].

В настоящей работе для получения наночастиц кобальта, инкапсулированных в углеродную оболочку, был использован оксид кобальта,

нанесенный на кварцевое волокно, с использованием глюкозы в качестве источника углерода. Мы намеренно выбрали носитель с небольшой площадью поверхности, чтобы получить относительно крупные частицы оксида кобальта. Наш интерес к этим объектам обусловлен их потенциальным применением в катализе, особенно в синтезе Фишера–Тропша [9, 14–16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя применено кварцевое волокно с удельной поверхностью $4 \text{ м}^2/\text{г}$, используемое как теплоизолятор. Материал отожгли в токе воздуха при 600°C в течение 2 ч. Кобальт наносили пропиткой водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с последующим высушиванием на воздухе при 90°C и прокаливанием при 450°C в токе азота. Полученный $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ был использован для пропитки раствором водными растворами глюкозы с мольным соотношением $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{Co} = 0.24, 0.71, 1.25$ и 1.67 . После упаривания на роторном испарителе при 80°C были получены воздушно-сухие материалы, обозначенные далее Co-1Glu, Co-3Glu, Co-5Glu и Co-7Glu соответственно. Их прокаливали в токе аргона, поднимая температуру в темпе $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 550°C и выдерживая затем при этой температуре 30 мин. Так были получены карбонизированные образцы Co-1C, Co-3C, Co-5C и Co-7C соответственно.

Текстурные характеристики поверхности были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе AUTOSORB-1C. Перед измерениями образец дегазировали при 300°C 3 ч. Удельную поверхность рассчитывали с помощью метода БЭТ и метода t-plot. Поверхность по БЭТ определяли в диапазоне $P/P_0 = 0.1–0.25$. Общий объем пор определяли при $P/P_0 = 0.99$.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе PANalytical Empyrean, в излучении Cu K_α , сканирование проводили в диапазоне $2\theta 5–100^\circ$. Для обработки дифрактограмм использовали программу High Score Plus и базу данных ICSD. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Шеррера в предположении о сферичной форме частиц.

Микрофотографии образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены на приборе JEOL JEM-2100 F с разрешением $0.1–0.2 \text{ нм}$ при ускоряющем напряжении 200 кВ . Перед анализом образцы тщательно перетирали в агатовой ступке под слоем этанола и затем оставляли на несколько часов. Затем каплю жидкости наносили на полимерную пленку на медной сетке. Распределение частиц по размеру проводили на основе визуальных измерений с помощью программы Image-Pro Plus 6.0.

Магнитометрию проводили с помощью вибрационного магнитометра в поле 3 кЭ , подробно

Таблица 1. Текстурные свойства материалов на основе изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	4	137
Co-1C	15	63
Co-3C	25	26
Co-5C	55	16
Co-7C	68	15

описанного в [17]. Образец исследуемого материала массой 10 мг помещали в ячейку магнитометра, представляющую собой проточный микрореактор объемом 0.3 мл. Его нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 550°C в токе воздуха или аргона. Выделяющийся при разложении материала CO_2 детектировали масс-спектрометром Aeolos QMS403C, определяя по интенсивности ионного тока скорость выделения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удельная площадь поверхности приготовленного $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, составила $4 \text{ м}^2/\text{г}$. Пропитка раствором глюкозы с последующей термической обработкой в потоке аргона привела к увеличению площади поверхности пропорционально количеству углерода. Эти результаты свидетельствуют о формировании пористой углеродной оболочки вокруг частиц Co_3O_4 (табл. 1).

Для детального исследования процесса карбонизации мы проводили его в магнитометрической ячейке, совмещенной с масс-спектрометром для измерения выделения CO_2 . Как и ожидалось, при нагреве в токе аргона базового образца $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ не было обнаружено изменений в намагниченности, что указывает на неизменное химическое состояние нанесенного оксида кобальта. Напротив, при прокаливании пропитанных глюкозой и высушенных на воздухе образцов наблюдался рост намагниченности, сопряженный с выделением CO_2 . При линейном нагреве наблюдалось два пика выделения CO_2 . Первый из них с максимумом при $260–270^\circ\text{C}$ характеризовался широкой неправильной формой. Намагниченность образца в этом температурном диапазоне отсутствовала и возникала лишь при $\sim 400^\circ\text{C}$, одновременно с появлением второго пика выделения CO_2 . Он более интенсивный и узкий, чем первый, и сопровождается быстрым ростом намагниченности (рис. 1).

Первый пик CO_2 можно отнести к восстановлению Co_3O_4 до CoO глюкозой и продуктами ее

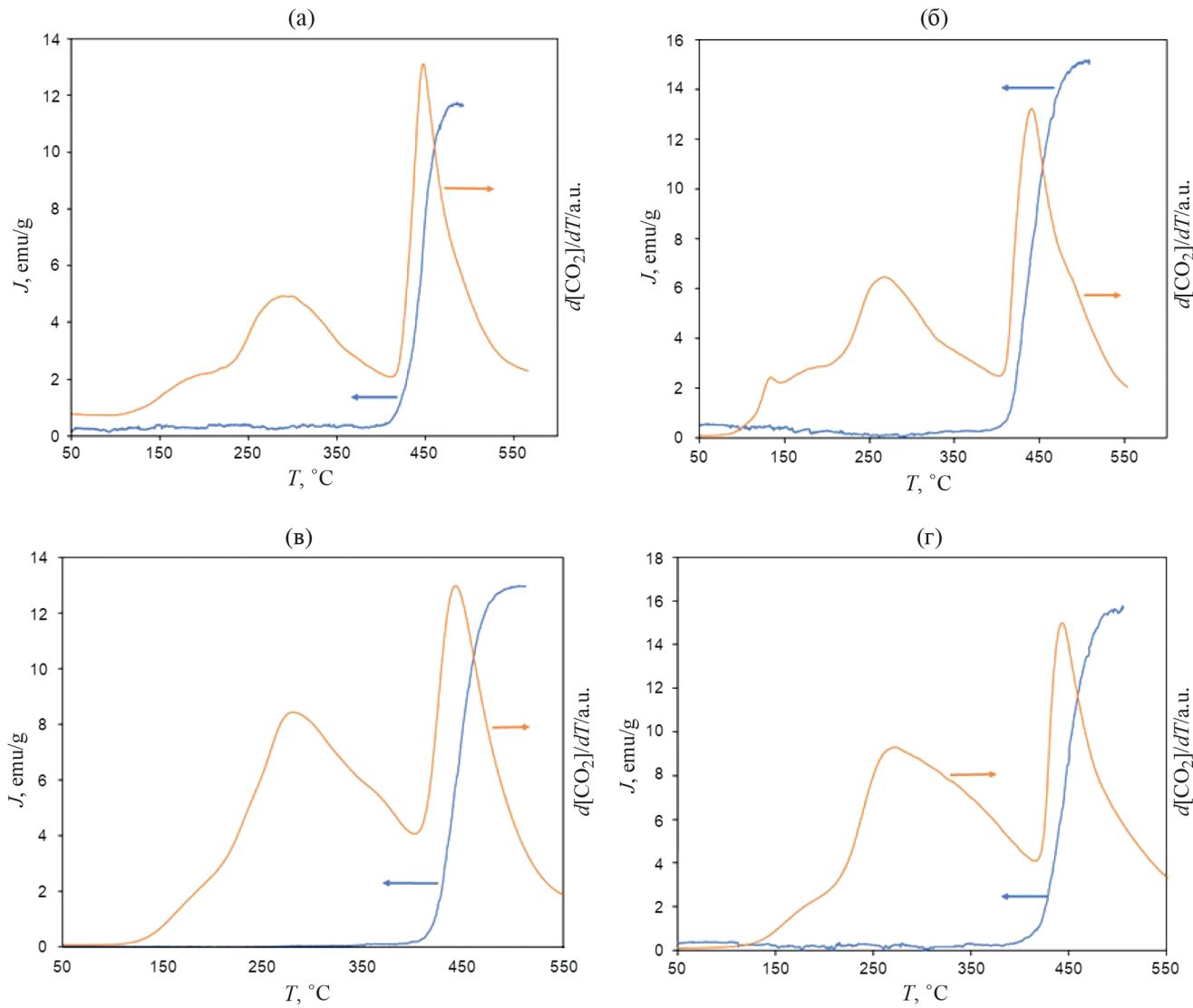
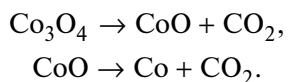


Рис. 1. Намагниченность и скорость выделения CO₂ при температурно-программированном нагреве в токе аргона образцов Co-1Glu (а), Co-3Glu (б), Co-5Glu (в) и Co-7Glu (г).

термического разложения. Оба оксида кобальта являются антиферромагнетиками, поэтому при их взаимопревращении намагниченность не возникает. Напротив, металлический кобальт является типичным ферромагнетиком, и его появление в процессе восстановления CoO при ~400°C приводит к возникновению сильной намагниченности образца. Таким образом, на основании полученных данных установлено последовательное восстановление смешанного оксида кобалта глюкозой:



В табл. 2 приведены магнитные характеристики образцов – намагниченность насыщения,

остаточная намагниченность и коэрцитивная сила – после температурно-программированного нагрева в потоке аргона. Приготовленные таким образом образцы выдерживали в течение 5 суток в атмосфере воздуха в экссикаторе над хлоридом кальция при комнатной температуре после чего повторяли магнитные измерения. Намагниченность насыщения для менее карбонизированных образцов Co-1C и Co-3C оставалась неизменной в пределах экспериментальной погрешности. Напротив, более карбонизированные образцы Co-5C и Co-7C демонстрировали значительное падение намагниченности после стояния на воздухе. Это свидетельствует о постепенном окислении металлического кобальта в этих образцах по мере нахождения на воздухе. Также для Co-5C и Co-7C было

Таблица 2. Магнитные характеристики образцов после температурно-программированного нагрева в токе аргона и последующей экспозиции на воздухе.

Образец	J_s , emu/g		J_r , emu/g		H_c , Ое	
	Ar	Ar, воздух	Ar	Ar, воздух	Ar	Ar, воздух
Co-1C	15±1	15±1	4±0.5	3±0.5	360±10	290±10
Co-3C	15±1	14±1	4±0.5	4±0.5	330±10	350±10
Co-5C	16±1	10±1	4±0.5	4±0.5	360±10	800±10
Co-7C	14±1	7±1	4±0.5	3±0.5	320±10	1220±10

Обозначения: J_s – намагниченность насыщения, J_r – остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила.

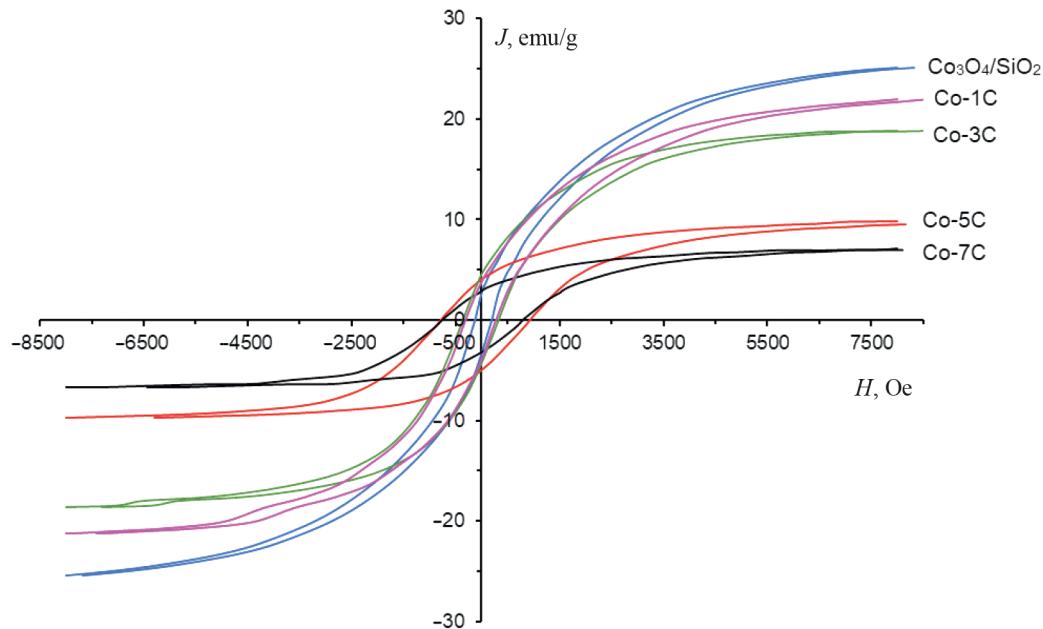


Рис. 2. Петли гистерезиса образцов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и Co-1C–Co-7C.

обнаружено многократное увеличение коэрцитивной силы (табл. 2, рис. 2).

Дифрактограммы образцов представлены на рис. 3. По данным рентгенофазового анализа, в $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ единственной кристаллической фазой являются частицы Co_3O_4 (ICSD98-002-4210). В карбонизированных образцах Co-1C–Co-7C обнаружены частицы металлического кобальта кубической сингонии (ICSD98-062-2435) и оксида CoO (ICSD98-024-5324), а рефлексов, соответствующих смешанному оксиду Co_3O_4 , не обнаружено.

Средний размер кристаллитов был вычислен по формуле Шеррера в предположении, что наночастицы имеют сферическую форму. Размер частиц Co_3O_4 составил 32 нм, в то время как по результатам обработки микроснимков ПЭМ он равен 22.6 нм (табл. 3). Для карбонизированных образцов

средний размер кристаллитов CoO постепенно снижался с 9 до 6 нм по мере увеличения соотношения глюкоза/кобальт при их приготовлении. Интересно отметить, что в карбонизированных образцах размер кристаллитов металлического кобальта оказался в 1.5–3 раза выше, чем CoO .

По данным ПЭМ, в образцах Co-1C и Co-3C наночастицы окружены углеродной оболочкой средней толщины 4 нм. Напротив, в образцах Co-5C и Co-7C наночастицы полностью погружены в углеродную матрицу. Для выяснения роли углеродной оболочки в окислении наночастиц кобальта были проведены измерения намагниченности образца в процессе температурно-программированного окисления в токе воздуха с одновременным измерением количества выделяющегося CO_2 . На рис. 4 показаны результаты измерений. Видно, что форма кривых существенно зависит от

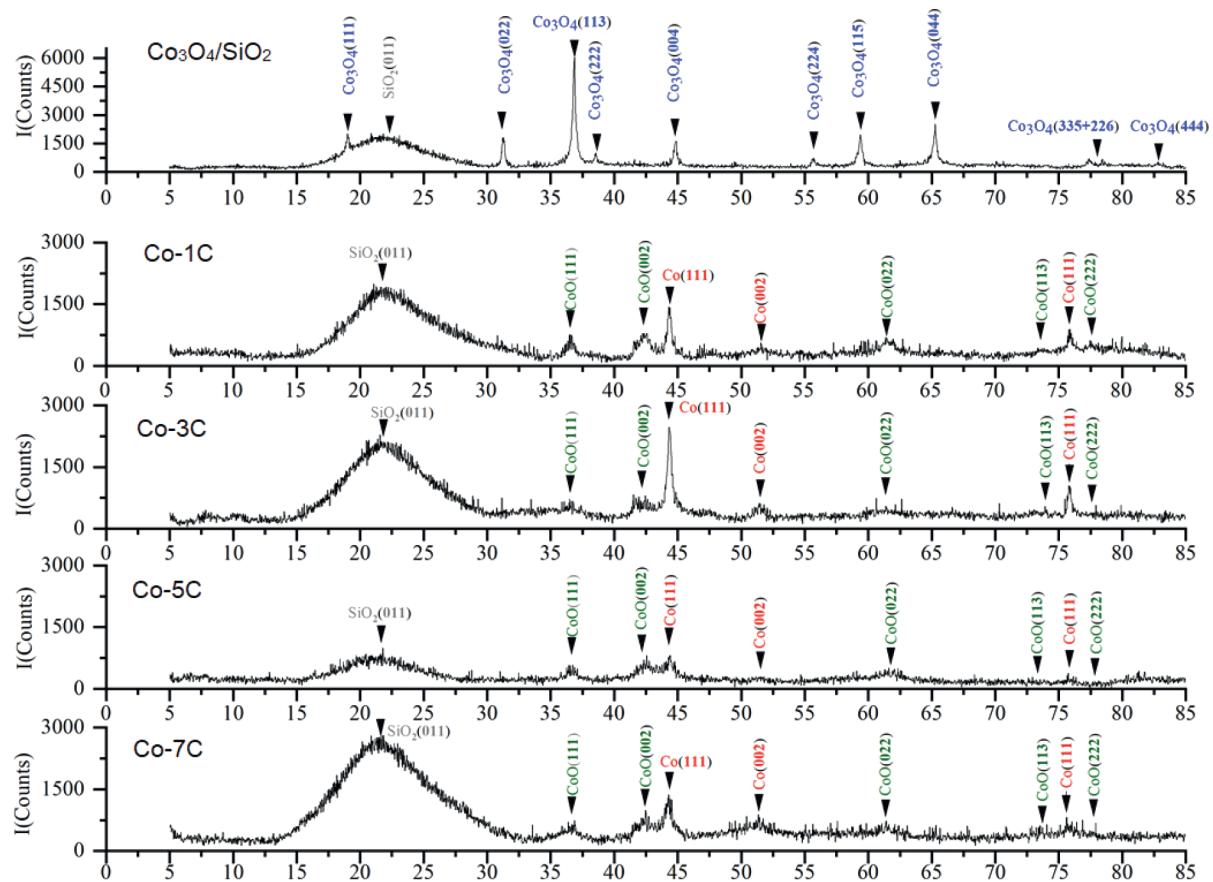


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и $\text{Co}-1\text{C}-\text{Co}-7\text{C}$.

Таблица 3. Средний размеры частиц кобальта (нм) по данным рентгенофазового анализа и ПЭМ.

Образец	Рентгенофазовый анализ		Электронная микроскопия
	Co^0	Оксиды Со	
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	—	32 (Co_3O_4)	22.6
Co-1C	15	9 (CoO)	7.2
Co-3C	22	7 (CoO)	3.6
Co-5C	11	6 (CoO)	8.5
Co-7C	11	6 (CoO)	7.7

соотношения глюкоза/кобальт, взятым для приготовления соответствующих образцов. Для Co-1C намагниченность уменьшалась до нуля постепенно, что сопровождалось выделением CO_2 в широком диапазоне температур 220–480°C. Для прочих образцов наблюдалось более медленное снижение намагниченности при начальных температурах и затем резкое ее падение намагниченности

при 210–240°C. При падении намагниченности до нуля наблюдался интенсивный узкий пик выделения CO_2 . Для образцов Co-5C и Co-7C падению намагниченности предшествовало небольшое кратковременное ее увеличение. Возможно, это результат восстановления оксида CoO до металлического кобальта монооксидом углерода — продуктом неполного окисления углеродного покрытия.

Как правило, намагниченность снижается под воздействием двух факторов — рост температуры как таковой и окисление металлического кобальта. Как известно, зависимость намагниченности металлического кобальта от температуры относительно слабая, по крайней мере, до 400°C. Таким образом, наблюдаемое снижение намагниченности в ходе температурно-программируемого окисления в токе воздуха следует отнести в основном к постепенному окислению кобальта.

Наблюдаемая динамика процесса окисления связана с тем, что наночастицы металла покрыты углеродной оболочкой, которая препятствует их окислению. Оно становится возможным только после выгорания углеродной оболочки. Следует отметить, что начальная намагниченность образцов

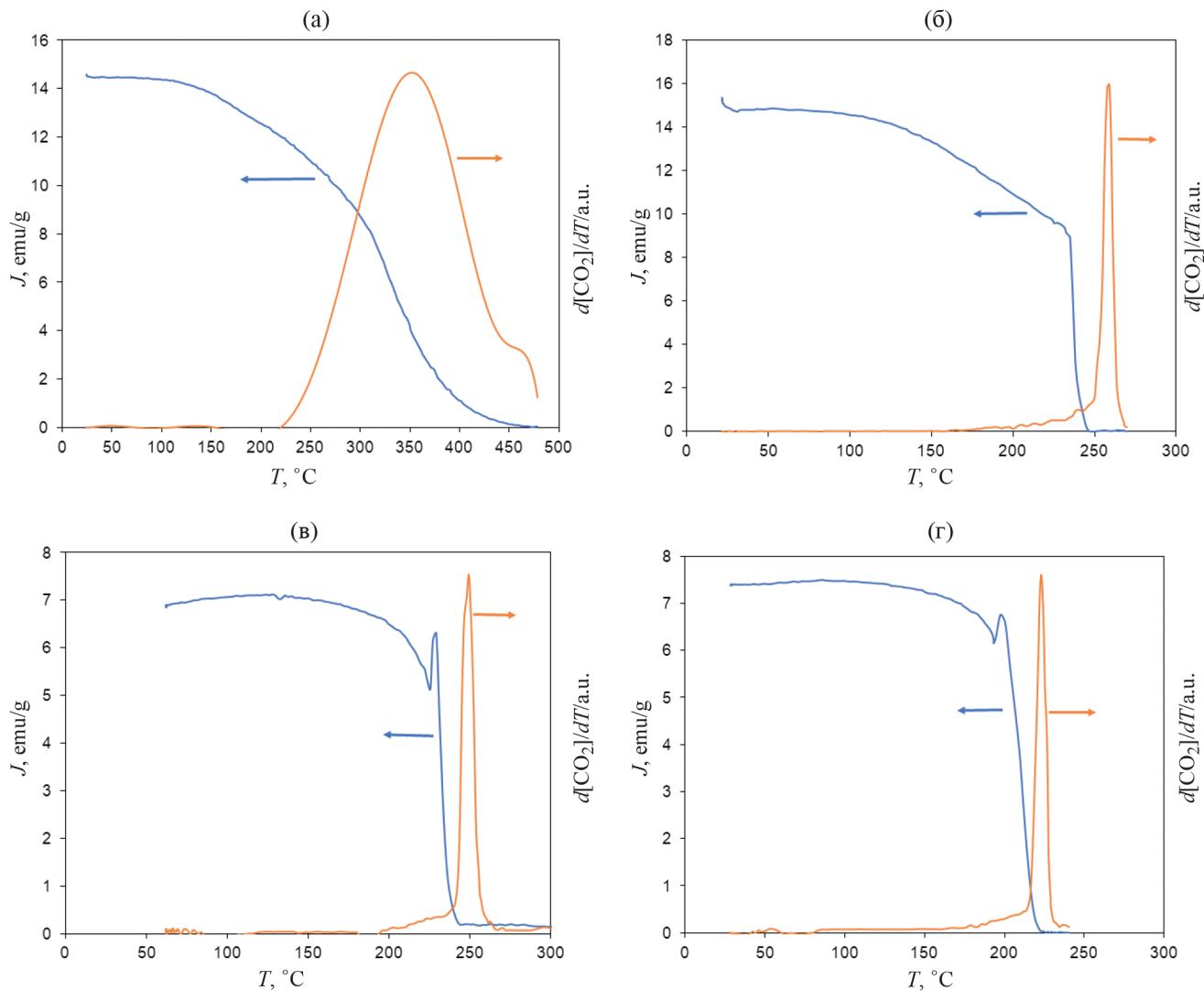


Рис. 4. Намагниченность и скорость выделения CO_2 при температурно-программированном нагреве в токе воздуха для образцов Co-1C (а), Co-3C (б), Co-5C (в) и Co-7C (г).

Co-5C и Co-7C после выдержки на воздухе относительно низкая. Это объясняется тем, что значительный вклад в намагниченность дают мельчайшие частицы Co, которые в процессе воздействия воздуха преимущественно окисляются. Если предположить, что намагниченность пропорциональна массе металлического кобальта, то образцы Co-5C и Co-7C теряют до половины своей исходной массы Co в процессе окисления мелких частиц воздухом. Таким образом, только относительно крупные частицы кобальта, заключенные в углеродную оболочку, не окисляются в ходе эксперимента.

Таким образом, окисление нанесенных на кремнезем наночастиц кобальта в значительной степени зависит от количества углерода в образцах. Хотя образцы Co-1C и Co-3C содержат относительно небольшие частицы кобальта, они

менее подвержены окислению на воздухе. В этих образцах углерод, полученный из глюкозы, образует стабильную оболочку вокруг металлических наночастиц, эффективно защищая их от окисления. Предположительно, увеличение количества глюкозы выше некоторого порогового значения приводит к образованию аморфного углерода на поверхности кремнезема в процессе термолиза глюкозы. Этот аморфный углерод менее эффективно защищает частицы кобальта от окисления на воздухе.

Таким образом, средний размер наночастиц кобальта, инкапсулированных в углеродную матрицу, зависит от количества глюкозы, взятой для их приготовления. Показано, что использование относительно небольшого количества глюкозы (мольное соотношение глюкоза/кобальт < 1) приводит

к образованию углеродных оболочек толщиной ~4 нм, обволакивающих наночастицы Со. Приготовленные таким образом наночастицы устойчивы к окислению на воздухе при температуре до 200°C. Напротив, увеличение мольного соотношения глюкозы/кобальт до > 1 для карбонизации приводит к образованию аморфного углеродного слоя, в который погружены частицы металла. Такие образцы более восприимчивы к окислению, и примерно половина кобальта окисляется в СоO за несколько дней пребывания на воздухе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sattler K.D. (Ed.) Carbon Nanomaterials Sourcebook. Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, and Nanocomposites. CRC Press, 2021. 753 p.
2. Li H., Wu A., Cao T., Huang H. // New Carbon Materials. 2022. V. 37. No 4. P. 695.
3. Toyoda M., Inagaki M. // Carbon. 2023. V. 124. 118373
4. Zeng S., Wang M., Feng W., et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 2472.
5. Jaumann T., Ibrahim E.M.M., Hampel S., et al. Chemical Vapor Deposition. 2013. V. 19. P. 228.
6. Dong X.L., Zhang Z.D., Xiao Q.F., et al. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1915.
7. Dong X.L., Zhang Z.D., Jin S.R., Kim B.K. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 6701.
8. Wang Z.H., Choi C.J., Kim B.K., et al. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1751.
9. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maksimov S.V et al. // J. Catal. 2020. V. 389. P. 270.
10. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books, 2006.
11. Yu J.-S., Yoon S.B., Chai G.S. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1442.
12. Shuttleworth P.S., Budarin V., White R.J., et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 9351.
13. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. // Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11. P. 508.
14. Fu T., Li Z. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 3.
15. Chen Y., Wei J., Duyar M.S., et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2337.
16. Borshch V.N., Zhuk S. Ya., Pugacheva E.V., et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 55.
17. Чернавский П.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А., и др. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 119.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ РОССЫПНОГО ЗОЛОТА

© 2024 г. С.Д. Варфоломеев^{a, b, c}, В.Н. Калиниченко^c, Ю.А. Кузнецов^d, И.В. Гачок^b,
С.Б. Цыбенова^{c*}

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Институт физико-химических основ функционирования сети нейронов и искусственного интеллекта, Москва, Россия

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

^cИнститут биохимической физики им. Н. М. Эмануэля, РАН, Москва, Россия

^dООО “РГ Иркутскгеофизика 3”, Иркутск, Россия

*e-mail: s.tsybenova@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 21.05.2024 г.

Работа посвящена кинетическому анализу и моделированию закономерностей образованияnanoформ металлического золота и механизмам образования макрочастиц металла. Рассмотрена кинетика процесса в стационарном состоянии в растворе и в потоке, моделирующим процессы формирования месторождения. Показан автокаталитический характер синтеза наночастиц золота, при котором принципиально важен обратный процесс окисления Au⁰ сильным окислителем Au³⁺. Проведено моделирование кинетического поведения системы от начальной концентрации реагента (Au³⁺), концентраций автокаталитической “затравки” (Au¹⁺, Au⁰), концентрации восстановителя, проанализирована зависимость многостадийного процесса от температуры. Проведено математическое моделирование формирования очага россыпи золота в потоке на основе теории реакторов идеального вытеснения. Модель включает зону рассеянного минерального золота (или нанораспределенного золота), зону гидропотока и зону коагуляции формирования макрочастиц на металлическом зародыше (зона преципитации). Проведены расчеты зависимости профиля распределения реагентов от концентрации восстанавливющего компонента, скорости гидропотока, концентрации коагулянтов и “зародышей” преципитации.

Ключевые слова: коллоидное золото, математическая модель, автокаталит, наночастицы золота, динамика процесса в потоке, очаги россыпи золота

DOI: 10.31857/S0044453724120177, **EDN:** ENGZZO

Проблема образования россыпных месторождений золота – задача, привлекающая внимание исследователей в течение многих лет [1–7]. В большинстве случаев месторождения россыпного золота локализуются в областях с высокой (сезонной) гидрологической активностью в зонах рек, их пойм. Особенно наглядно это видно на примерах месторождений России [6]. Для россыпных месторождений золота России важной особенностью представляется сезонное накопление водных ресурсов в течение зимнего периода и устойчивое формирование водных потоков в весенне-летние периоды.

Один из важных и существенных парадоксов, обсуждаемых в геологической литературе, заключается в наличии его двух категорий: “видимого” (относительно легко добываемого) и “невидимого”

золота (рассеянные минеральные формы, добыча металла из которых более трудно реализуется из-за усложнения технологических процессов). Одним из первых на это указал академик В. И. Вернадский [5], детально этот парадокс обсуждается в монографии Н. В. Петровской [6]. Оценки Н. В. Петровской показывают, что объемы рассеянного “невидимого” золота, поступающего в водотоки из рудных источников, в разы превышают аккумулируемое в россыпях золото.

Исторически сложилось так, что на протяжении столетий механизм образования россыпей трактовался в основном на представлениях о ведущей роли механической сортировки и дезинтеграции рудного материала в процессе его перемещений и аккумуляции в отложениях различных фаций [1–4].

При этом подходе петрографический состав материала и минералогический состав находящихся в нем благородных металлов считается сформировавшимся, ранее, в эндогенных условиях, и, в дальнейшем, подвергающимся лишь разрушению и сортировке, по размерам и плотности, в процессе механической транспортировки и локализации в некоторых благоприятных геолого-геоморфологических условиях в зоне гипергенеза.

В нашей работе [8] показано, что в золоторудных месторождениях Евразии, которые входят во все известные рудно-rossыпные районы, основными минеральными формами микро- и нанозолота являются формы, имеющие степень окисления от Au^{3+} до Au^{1+} .

Представляется, что высокую степень теоретической и практической значимости должно иметь исследование физико-химических механизмов, лежащих в основе формирования россыпных золоторудных месторождений. Очевидно, что основа этих механизмов будет базироваться на химико-кинетических особенностях золота в различных валентных и фазовых состояниях. Данная работа посвящена обсуждению этих механизмов.

В качестве базовой основы разрабатываемой модели являются следующие положения.

- Принципиально важным для понимания механизмов формирования золоторудных россыпей являются химические реакции и кинетическое поведение основных форм золота: Au^{3+} , Au^{1+} , Au^0 в коллоидной форме нанозолота и Au_x^0 в виде мицрочастиц. Можно с уверенностью утверждать, что “невидимое” золото, распределенное по большим площадям, и, часто образующее в их пределах, мощные геохимические аномалии, представляет собой наночастицы и химически связанные формы, ассоциированные с основными компонентами породы. Но, при этом, сорбция наночастиц золота с породами достаточно прочна, ассоциаты распределены по большим пространствам и представлены относительно низкими концентрациями и не могут представлять интерес для добычи металла. Тем более, если они представлены мельчайшими химически связанными минеральными формами.

- Ключевое значение в формировании россыпей играют поверхностные гидропотоки. За счет эрозии, выветривания, сезонных криогенных процессов и других разрушающих породу воздействий наноформы золота и его минеральные составляющие оказываются в подвижных поверхностных водных потоках, которые концентрируются в виде ручьев и рек, создавая гидрологическую структуру региона. Это первая стадия концентрирования (на относительно небольших участках, по сравнению с площадью водосбора) высвобождающихся при разрушении пород минеральных форм золота. Оценки показывают, что “сбор” химических

(минеральных) форм Au, переносимых потоками, дает возможность увеличить концентрацию реагентов на различных участках такого концентрирования в $10-10^3$ раз. Химический состав вод золоторудных месторождений – предметом давнего обсуждения в геологической литературе [9–11]. Как правило, золоторудные месторождения ассоциированы с зонами сульфидного характера (пирит, халькопирит, арсенопирит) [9–12]. Химико-аналитические работы, в зонах поверхностного разрушения пород, демонстрируют высокое содержание “подвижного” железа, в виде тио и сульфат-ионов как продукта окисления сульфидов. Следует отметить относительно высокое содержание органических веществ (высокие показатели ХПК) [13]. Классическое, наиболее крупное по запасам золото в России и в мире месторождение Сухой Лог характеризуется как сульфидный тип, в так называемых “черных сланцах”, с существенным обогащением пород углевородами группы асфальтеновых кислот и других тяжелых углевородов [13–14]. Принципиально важно, что воды месторождений насыщены растворимыми золотосодержащими веществами. В работе [9] показано, что подземные воды золоторудных месторождений содержат до 490 мкг/л золота в коллоидной и ионной формах, при этом среднее содержание соответствует ~ 150 мкг/л.

- Как предполагает множество авторов, начиная с В. И. Вернадского и Н. В. Петровской [5–6], соединения золота в природных водных потоках могут существовать в виде его хлоридов, тиосульфатов и даже (не подтверждено) цианидов и металлоорганических соединений (не подтверждено). При воздействии широкого спектра восстановителей они переходят в коллоиды, которые каким-то образом могут образовывать мицрочастицы золота. Но кроме огромного количества геологических фактов, иллюстрирующих высокую вероятность наличия таких процессов в природе, кинетические характеристики физико-химических процессов формирования россыпного золота системно не изучались.

В рамках поставленной нами задачи моделирования физико-химических процессов формирования россыпного золота от области поступления его различных форм в рассматриваемую систему до областей его концентрации в виде россыпного золота представляется необходимым провести математическое моделирование кинетических закономерностей образования форм нанозолота с последующим формированием из него коагуляントов и мицрочастиц, и проследить кинетическое поведение системы в потоке.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Большое развитие получили способы использования наночастиц металлов в электронике,

химическом и биологическом анализе, в медицине [15–19].

Экспериментальные данные, представленные на рис. 5 и рис. 6 в работе [20], взяты за основу для сравнения результатов расчета кинетической модели при варьировании концентраций и температуры реакционной смеси. Оцифровка графических зависимостей (кривые 1–4, рис. 5 и кривые 1, 5, рис. 6 в работе [20]) проводилась с помощью программы GetDataGraphDigitizer 2.26.

Интегрирование системы дифференциальных уравнений проводилось (m, k) -методом вычисления ОДУ с погрешностью $\epsilon = 10^{-9}$. Значения параметров подобраны согласно условию, что стадии 1 и 2 – медленные, стадия 3 – быстрая, а также с учетом сравнения с экспериментальными данными из [20]. Для решения системы ОДУ разработана программа вычисления в среде разработки Delphi Community Edition с визуализацией результатов расчета.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химические основы и кинетические закономерности образования нанозолота

В последние годы интерес к физико-химическому поведению частиц нанозолота в значительной степени интенсифицировался в связи с технологическими возможностями использования наноматериалов и формированием отрасли науки и технологии получившей название “нанотехнология”. Экспериментальное образование золей золота, представляющих собой коллоидные растворы металлического золота, достаточно эффективно исследуется спектрофотометрическими методами, что заложило основы изучения кинетики формирования дисперской фазы золей золота [20–26]. Кинетика процесса имеет сложный многофазовый характер. В одной из первых количественных работ в области кинетики формирования наночастиц золота [21] описан продолжительный период индукции, проведено исследование динамики процесса от концентрации реагентов и температуры. Стабильности растворов коллоидного золота и зависимость морфологического состояния частиц от pH исследовано в работах [22–24]. Гипотеза об электрохимической природе формирования твердой фазы нанозолота высказано в работе [25]; влияние дисперсионного состава на электрохимическую активность показано в работе [26]. Наиболее интересные и продвинутые экспериментальные данные по кинетике образования нанозолота представлены в работе [20].

Анализ экспериментальных данных обнаруживает ряд нетривиальных кинетических эффектов:

1) формированию спектрофотометрически визуализированных наночастиц предшествует продолжительный период индукции от 100 до 400 мин;

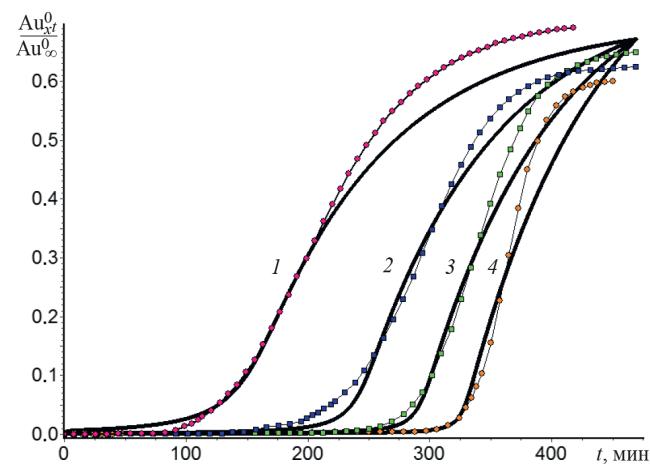
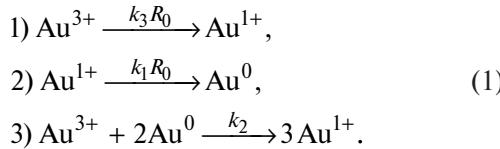


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные по кинетике образования золя золота и результаты кинетического моделирования процесса в соответствии со схемой (1), (2) при варьировании начальной концентрации Au^{3+} : 1 – 2×10^{-5} , 2 – 5×10^{-5} , 3 – 10^{-4} , 4 – 1.5×10^{-4} М. Параметры расчета: $k_1 R_0 = 9.4 \times 10^{-3}$ мин $^{-1}$, $k_3 R_0 = 2.3 \times 10^{-4}$ мин $^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4$ М $^{-1}$ мин $^{-1}$, $\text{Au}_x^0(0) = 0$, $\text{Au}^{1+}(0) = 5 \times 10^{-6}$ М. Экспериментальные данные работы [20] были оцифрованы и представлены для сравнения с полученными расчетными данными.

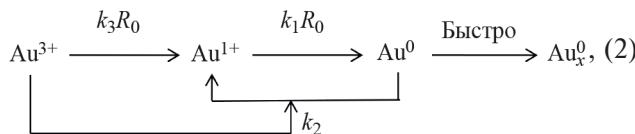
2) период индукции зависит от начальной концентрации Au^{3+} , при этом увеличение концентрации исходной окислительной формы Au^{3+} увеличивает период индукции. Это достаточно нетривиальный эффект. Периоды индукции в “классических” механизмах химических реакций (промежуточные соединения, автокатализ, цепные реакции) уменьшаются с увеличением исходного реагента или не зависят от концентрации [27].

С учетом наблюдаемых кинетических эффектов можно предложить кинетическую схему, которая включает следующие стадии в едином кинетическом механизме, описывающей все наблюдаемые явления. Механизм включает восстановление (в случае экспериментальных результатов [20] это лимонная кислота) сильного окислителя Au^{3+} до формы Au^{1+} с последующим восстановлением этого иона до металлического состояния. При этом Au^{3+} как сильный окислитель способен окислить Au^0 до Au^{1+} . Ионы золота Au^{3+} и Au^{1+} очень сильные окислители. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы равны: $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 1.5$ В, $\text{Au}^{1+}/\text{Au}^0 = 1.7$ В (для сравнения: окислительная способность кислорода характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом 1.23 В). В присутствии органического или неорганического восстановителя в системе протекают следующие химические реакции:



Последняя реакция представляет собой, по-видимому, микрогетерогенный процесс окисления–восстановления с участием ассоциатов Au_x^0 в твердой металлической фазе.

Кинетическая схема процесса может быть представлена в виде:



где R_0 – постоянная концентрация восстановителя (R_0 взято в большом избытке по сравнению с Au^{3+} восстановителя ($R_0 \gg \text{Au}^{3+}(0)$)); k_1 , k_2 , k_3 – константы скоростей соответствующих стадий; Au_x^0 – ассоциаты атомов золота, из которых формируются наночастицы металла.

Система дифференциальных уравнений, описывающая динамику процесса (2), имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\text{Au}_x^0}{dt} &= k_1 R_0 \text{Au}^{1+} - k_2 \text{Au}_x^0 \text{Au}^{3+}, \\ \frac{d\text{Au}^{1+}}{dt} &= k_3 R_0 \text{Au}^{3+} - k_1 R_0 \text{Au}^{1+} + k_2 \text{Au}_x^0 \text{Au}^{3+}. \end{aligned} \quad (3)$$

При расчетах в закрытой системе необходимо учитывать уравнение материального баланса:

$$\text{Au}^{3+}(0) = \text{Au}^{3+} + \text{Au}^{1+} + \text{Au}_x^0. \quad (4)$$

Система уравнений (3), (4) достаточно адекватно описывает наблюдаемые экспериментальные данные при подборе основных кинетических параметров $k_1 R_0$, $k_3 R_0$ и k_2 (сравнение представлено на рис. 1). Расчеты проведены при следующем наборе значений параметров: $k_1 R_0 = 9.4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 R_0 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Начальные условия: $\text{Au}_x^0(0) = 0$, $\text{Au}^{1+}(0) = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\text{Au}^{3+}(0) = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Кинетическая модель (3), (4) описывает основные наблюдаемые эффекты, а именно наличие продолжительного периода индукции и увеличение периода индукции с ростом начальной концентрации исходного реагента Au^{3+} .

Природа наблюдаемого периода индукции – окисление металлического золота Au_x^0 ионом Au^{3+}

Кинетическое моделирование дает возможность варьировать кинетические характеристики

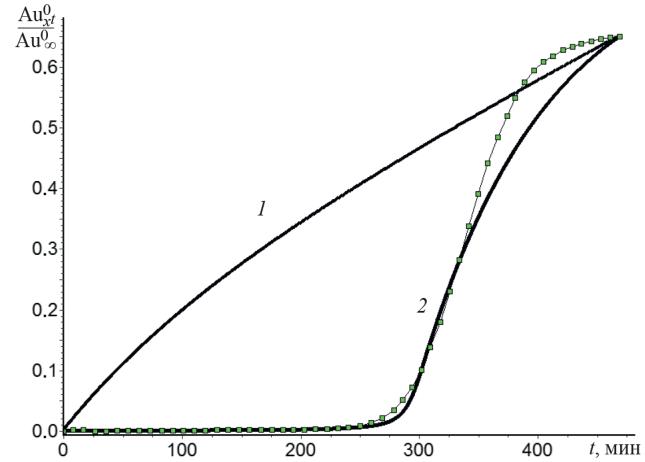


Рис. 2. Кинетические кривые накопления дисперсной фазы золота при отсутствии (кривая 1, $k_2 = 0$) и наличии процесса окисления Au_x^0 действием Au^{3+} (кривая 2, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, экспериментальные данные – линия с точками).

отдельных стадий и выяснить природу кинетических эффектов. Наблюдаемый период индукции однозначно определяется процессом окисления металлического золота Au_x^0 окислителем в виде Au^{3+} .

На рис. 2 представлены сравнительные данные кинетического моделирования (3), (4) при наличии обратного окислительного процесса ($k_2 = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) и в его отсутствие ($k_2 = 0$). Видно, что если нет процесса обратного окисления – нет периода индукции.

Результаты кинетического моделирования при вариации начальной концентрации Au^{3+} показывают, что период индукции определяется полным исчерпанием Au^{3+} и достижением максимальной концентрации Au^{1+} . Следует подчеркнуть, что в отсутствие Au_x^0 или Au^{1+} ($\text{Au}_x^0(0) = 0$, $\text{Au}^{1+}(0) = 0$) период индукции постоянен и не зависит от начальной концентрации Au^{3+} .

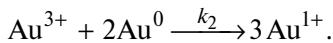
Зависимость кинетического поведения системы от начальной концентрации (“затравки”) Au^{1+} или Au^0

Кинетическое моделирование позволило обнаружить нетривиальный кинетический парадокс, а именно поведение системы зависит от наличия в начальных условиях малых концентраций металлического золота Au_x^0 и Au^{1+} . Это иллюстрирует рис. 3. Расчеты системы (3), (4) показали, что при вариации начальной концентрации исходного реагента (Au^{3+}) период индукции не зависит от его уровня концентрации и составляет для всех случаев ~300 минут. Однако, если в системе находятся “затравочные” концентрации Au_x^0 или Au^{1+} , период индукции зависит от концентрации исходного

реагента и в соответствии с экспериментальными данными (рис. 1), увеличивается с ростом введения в реакцию концентрации Au^{3+} .

На рис. 3 представлены расчетные данные изменения концентрации Au^{3+} , Au^{1+} и Au_x^0 при вариации “затравочной” концентрации Au^{1+} . Видно, что чем выше концентрация “затравки”, тем быстрее процесс при существенном уменьшении периода индукции. Аналогичные результаты получены при вариации начальной (“затравочной”) концентрации Au_x^0 .

Представленный феномен зависимости типа кинетического поведения от катализитических количеств конечного продукта (Au_x^0) или промежуточного соединения (Au^{1+}) показывает, что в данном случае механизм реакции включает автокаталитическую стадию. Эта автокаталитическая стадия определяется скоростями и реакционными способностями образования и расходования промежуточного соединения Au^{1+} . Действительно, в системе мы имеем относительно слабореакционно способные частицы Au^0 и Au^{3+} , при этом механизм реакции включает стадию “размножения” реакционно способных частиц Au^{1+} по реакции:



Оценки констант скоростей при сравнении экспериментальных данных с результатами моделирования приводят к следующим значениям: $k_1 = 6.3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, механизм процесса образования нанозолота при восстановлении Au^{3+} включает относительно малоинтенсивный процесс восстановления Au^{3+} в Au^{1+} (константа скорости $k_3 = 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$), более быстрый процесс восстановления Au^{1+} в Au^0 (константа скорости $k_1 = 6.3 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) и относительно очень быстрый процесс окисления 2Au^0 сильным окислителем Au^{3+} . Ключевую роль в поведении системы играет количество “затравки” Au^0 . Общий кинетический анализ автокаталитических процессов представлен в монографии [27]. Рисунок 3 иллюстрирует, что чем больше в системе “затравочной” концентрации $\text{Au}^{1+}(0)$ или Au_x^0 , тем меньше период индукции. Это признак автокатализа – продукт ускоряет процесс. Эта стадия является автокаталитической и “раскручивает” процесс образования Au_x^0 , при этом наночастицы металлического золота не образуются в детектируемых количествах до того момента, пока в системе не исчерпается исходный реагент Au^{3+} .

Можно с определенной долей уверенности утверждать, что такого рода процессы идут в природе при образовании “россыпи” природного металлического золота.

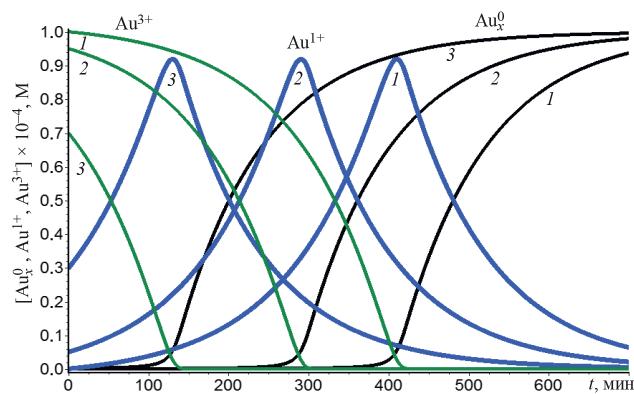


Рис. 3. Динамика изменения концентраций Au^{3+} , Au^{1+} и Au_x^0 по времени при варьировании начальной концентрации $\text{Au}^{1+}(0)$: 1 – 0, 2 – 5×10^{-6} , 3 – 3×10^{-5} М. Начальные концентрации $\text{Au}^{3+}(0) = 1 \times 10^{-4}$ М, $\text{Au}_x^0(0) = 0$.

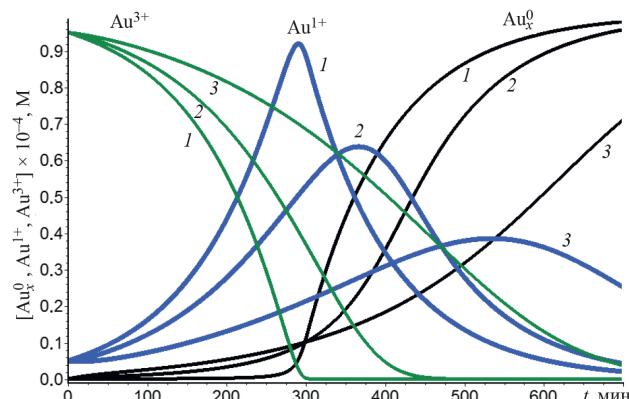


Рис. 4. Кинетические ответы системы (3), (4) при варьировании k_2 : 1 – 3×10^4 , 2 – 1×10^3 , 3 – $2 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Очевидно, что кинетическое поведение процесса зависит от реакционной способности восстановителя ($k_1 R_0$, $k_3 R_0$) и скорости окисления металлического золота сильным окислителем Au^{3+} . На рис. 4 и рис. 5 приведены результаты кинетического расчета при вариации параметров k_2 (скорость окисления Au^0 для Au^{3+}), $k_3 R_0$ (скорость восстановления Au^{3+} восстановителем R_0). Стадия окисления металлического золота Au^{3+} является очень быстрой и не представляет собой лимитирующую стадию.

Температурная зависимость кинетики формирования нанозолота

Представляет интерес моделирования кинетических закономерностей формирования нанозолота

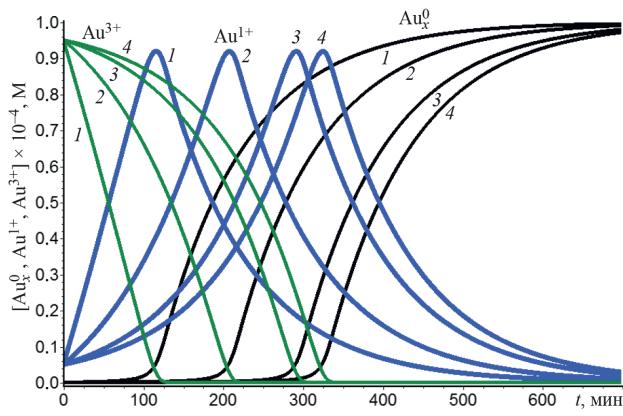


Рис. 5. Кинетические ответы системы (3), (4) при варьировании $k_3 R_0$: 1 – 7.5×10^{-3} , 2 – 1.5×10^{-3} , 3 – 2.3×10^{-4} , 4 – 1.5×10^{-6} мин $^{-1}$.

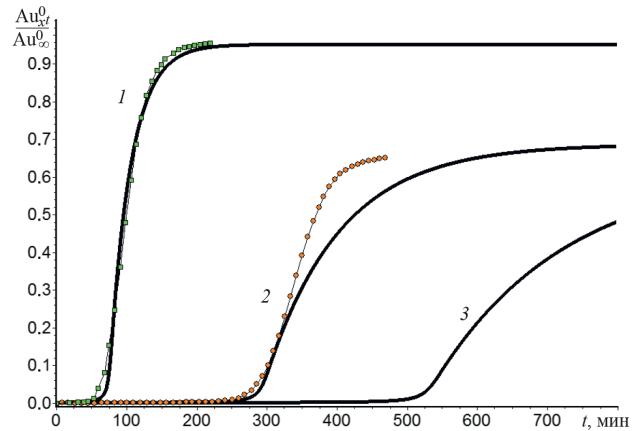


Рис. 6. Экспериментальные (линия с точками) [20] и теоретические (сплошная линия) данные при различных температурах: $T = 60$ (1), 20 (2), 5°C (3).

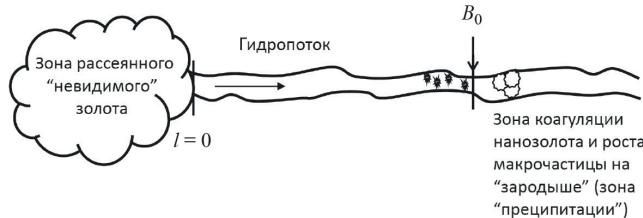


Схема 1. Формирование россыпи макро частиц золота в процессе функционирования гидропотока.

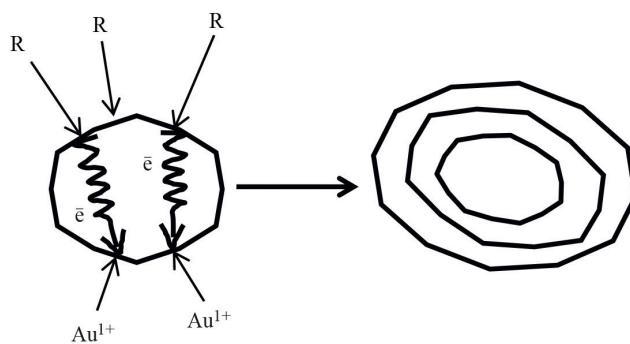


Схема 2. Механизм восстановительной электрохимической преципитации.

от температуры (см. рис. 6 в работе [20]). Первое приближение оценки энергий активации ΔH (k_3) ~ 10 ккал/моль, а для $k_1 \sim 6.1$ ккал/моль и $k_2 \sim 3$ ккал/моль. Оценка констант скоростей с учетом экспериментально полученных данных [20] при температуре $T = 60^\circ\text{C}$ приводят к следующим значениям: $k_1 = 22.23 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 1.22 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Аналогично при $T = 5^\circ\text{C}$

получены значения констант скоростей $k_1 = 3.6 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0.06 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Результаты расчетов системы (3), (4) при этих значениях параметров показаны на рис. 6.

Математическая модель формирования очага россыпи золота в потоке

В развитие полученных результатов представляет интерес провести математическое моделирование кинетического поведения системы в потоке с использованием подходов развитых для проточного реактора идеального вытеснения [28].

На схеме 1 показано формирование “россыпи” макро частиц в процессе образования и функционирования гидропотока, содержащего рассмотренные выше формы золота. Важным представляется использование для описания системы указанных выше особенностей восстановления ионных форм до металлического золота и реакции их взаимного превращения. Модель предполагает наличие обширной зоны рассеянного “невидимого” золота и переноса его в гидропоток. При этом в гидропотоке осуществляется весь комплекс реакций, описанных выше ((1), (2)).

Образование макро частиц инициируется входом в зону, содержащую реагенты – коагуляторы наночастиц и “зародыши”, обеспечивающие восстановительную “электрохимическую преципитацию”. Электрохимическая преципитация как механизм образования макро частиц золота – предмет, обсуждаемый в литературе [29–31]. Электрохимическая преципитация представляет собой восстановление Au^{1+} в металлическое золото на электропроводящей матрице “зародыша” с помощью восстановливающего агента R (схема 2).

Базовая система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{Au}^0}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^0}{\partial \ell} &= k_1 R_0 \text{Au}^{1+} - k_2 \text{Au}^0 \text{Au}^{3+} - \\ &- k_c B_0 \text{Au}^0, \\ \frac{\partial \text{Au}^{1+}}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^{1+}}{\partial \ell} &= k_3 R_0 \text{Au}^{3+} - k_1 R_0 \text{Au}^{1+} + \\ &+ 2k_2 \text{Au}^0 \text{Au}^{3+}, \quad (5) \\ \frac{\partial \text{Au}^{3+}}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^{3+}}{\partial \ell} &= -k_3 R_0 \text{Au}^{3+} - k_2 \text{Au}^0 \text{Au}^{3+}, \\ \frac{\partial \text{Au}^{0*}}{\partial t} + v \frac{\partial \text{Au}^{0*}}{\partial \ell} &= k_c B_0 \text{Au}^0 - k_g \text{Au}^{0*}. \end{aligned}$$

где B_0 – концентрация реагента, участвующего в росте макрочастиц на “зародыше”; k_c – константа скорости коагуляции и роста “зародыша”; k_g – константа скорости гравиметрического осаждения макрочастиц; Au^{0*} – преципитат металлического золота.

Для системы уравнений (5) заданы следующие начальные и входные условия:

$$\begin{aligned} t = 0 : \quad \text{Au}^{3+} &= \text{Au}_0^{3+}(\ell), \quad \text{Au}^{1+} = \text{Au}_0^{1+}(\ell), \\ \text{Au}^0 &= \text{Au}_0^0(\ell) = 0, \quad \text{Au}^{0*} = \text{Au}_0^{0*}(\ell) = 0, \\ 0 \leq \ell &\leq \ell_k; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ell = 0 : \quad \text{Au}^{3+} &= \text{Au}^{3+}(t) = 7.5 \cdot 10^{-7} M, \\ \text{Au}^{1+} &= \text{Au}^{1+}(t) = 0, \quad \text{Au}^0 = \text{Au}^0(t) = 0, \\ \text{Au}^{0*} &= \text{Au}^{0*}(t) = 0, \\ 0 \leq t &\leq t_k; \end{aligned}$$

где $\text{Au}_0^{3+}(\ell)$, $\text{Au}_0^{1+}(\ell)$, $\text{Au}_0^0(\ell)$, $\text{Au}_0^{0*}(\ell)$ – начальные распределения концентраций Au^{3+} , Au^{1+} , Au^0 , Au^{0*} по длине потока; $\text{Au}^{3+}(t)$, $\text{Au}^{1+}(t)$, $\text{Au}^0(t)$, $\text{Au}^{0*}(t)$ – концентрации на входе проточной системы.

В качестве параметров для модельных расчетов было принято следующее:

- скорость потока (v) 0.1–3 м/с;
- начальная концентрация золота (Au^{3+}) принята равной $7.5 \times 10^{-7} M$ ($\sim 0.15 \text{ г}/\text{м}^3$), что соответствует измерениям, представленными в работе [9]. В качестве варианта рассмотрен случай поведения системы при низком исходном содержании золота в потоке $7.5 \times 10^{-8} M$;
- длина активной части потока 3 км;
- зона вхождения потока в область коагуляции и роста “зародышей” (зона преципитации) находится на втором километре общей длины. Химические агенты коагуляции и формирования макрочастиц представляют собой “классические коагулянты” типа сульфатов, ионов железа и др.,

“зародыши” электропроводящие частицы типа микрограмул золота.

– концентрация природных восстановителей (сульфиды, сульфиты, органические молекулы и т.п.) существенно превышает концентрацию золота и поэтому принята постоянной (параметр R_0).

Численные расчеты проведены при следующих значениях параметров: $k_1 R_0 = 5.35 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_3 R_0 = 9 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2.27 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{мин}^{-1}$, $T = 5^\circ\text{C}$, $k_c = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{мин}^{-1}$, $k_g = 0.01 \text{ мин}^{-1}$, $B_0 = 4 \text{ M}$, $v = 1 \text{ м}/\text{с}$.

Зависимость профилей распределения реагентов от концентрации восстановителя R_0

Профильные концентрации Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} при варьировании параметров $k_3 R_0$ в момент времени $t = 1300$ мин показаны на рис. 7. Видно, что чем выше концентрация R_0 (увеличение параметров $k_3 R_0$ или $k_1 R_0$), тем выше концентрация Au^0 в зоне коагуляции и роста “зародышей”. Увеличение параметров $k_3 R_0$ в 12 раз увеличивает максимально концентрацию Au^0 в 6 раз. Увеличение концентрации восстанавливающих агентов (сульфитов, тиосульфитов, органических соединений) существенным образом повышает уровень концентраций восстановленных форм золота и накопление преципитата.

Зависимость профилей распределения реагентов от скорости потока При увеличении скорости потока существенным образом возрастает зона повышения концентрации Au^{3+} и доля “вымывания” целевого продукта из зоны коагуляции и роста “зародышей” (сравнение рис. 7 и рис. 8).

Скорость потока существенным образом влияет на кинетическое поведение системы. При низких скоростях потока химические реакции реагентов Au^{3+} , Au^{1+} заканчиваются на начальных участках потока (рис. 8, кривые 1 и 2).

Зависимость профилей концентрации реагентов от концентрации коагулянтов и концентрации “зародышей” (параметр B_0) (зона преципитации)

Динамика изменения концентраций по длине гидропотока в разные моменты времени представлены на рис. 9. Видно, что введение дополнительных концентраций B_0 практически не влияет на максимальную концентрацию Au^0 , однако существенно уменьшает “вымывание” целевого продукта из зоны реакции.

Кинетическое поведение системы при существенном обеднении потока исходным растворимым золотом (уменьшение исходной концентрации в 10 раз)

Профили изменения концентрации реагентов и кинетического изменения их концентрации в зоне преципитации (2500 м) представлены на

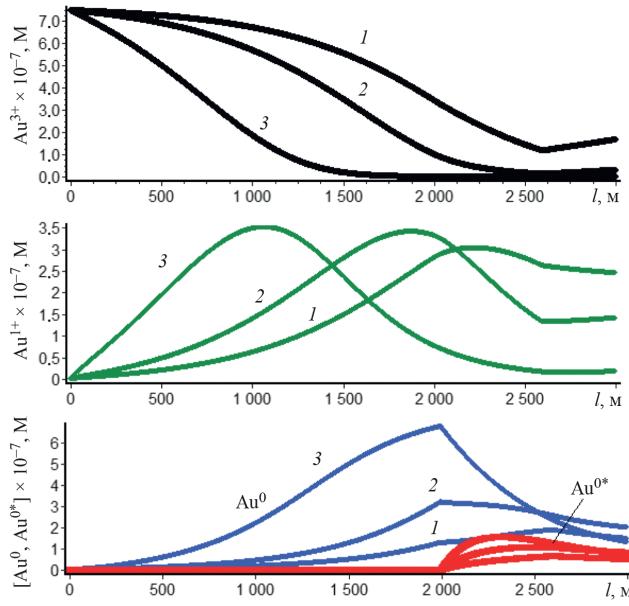


Рис. 7. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} по длине потока (l) при вариации параметра $k_3 R_0$: 1 – 9×10^{-5} , 2 – 2.25×10^{-4} , 3 – 11.25×10^{-4} мин⁻¹.

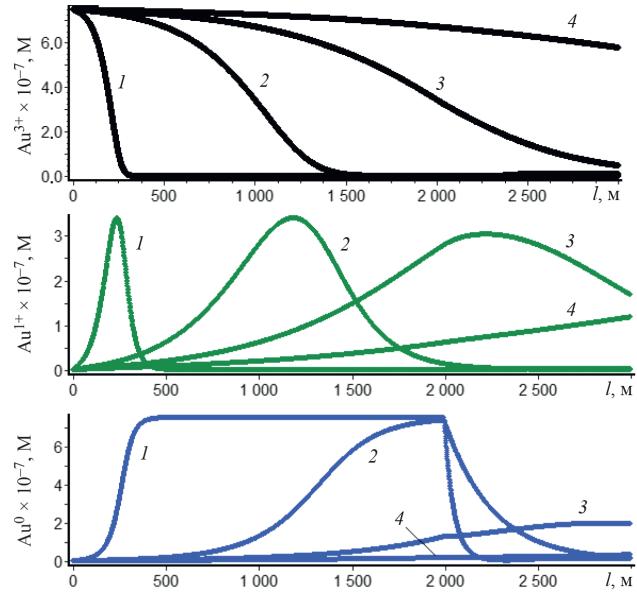


Рис. 8. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} по длине протока (l) в момент времени $t = 3000$ мин при вариации скорости протока v : 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 2 м/с.

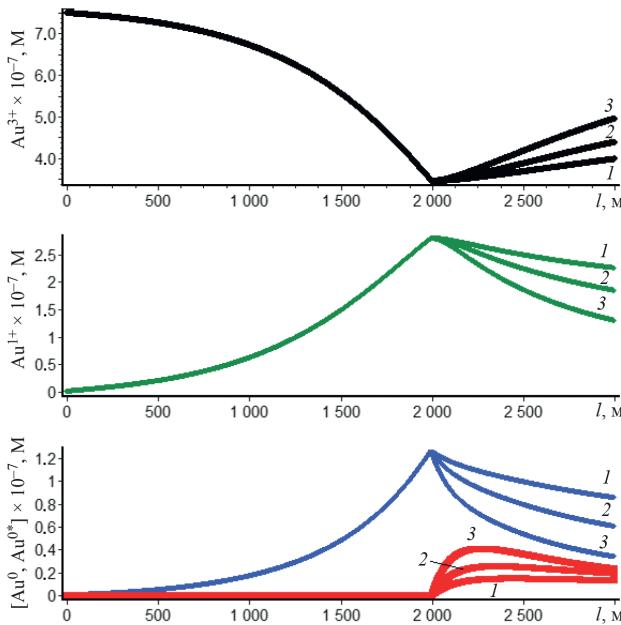


Рис. 9. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} по длине потока (l) при вариации концентрации коагулянтов-”зародышей” B_0 : 1 – 2, 2 – 4, 3 – 8 М.

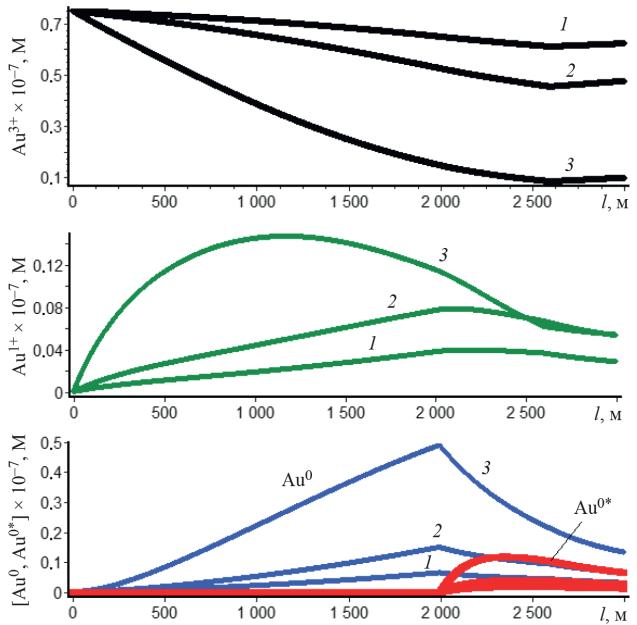


Рис. 10. Профили изменения концентраций Au^0 , Au^{1+} , Au^{3+} , Au^{0*} по длине потока (l) (слева) в момент времени $t = 1300$ и начальной концентрации на входе $\text{Au}^{3+}(0) = 7.5 \times 10^{-8} \text{ M}$ при вариации $k_3 R_0$: 1 – 9×10^{-5} , 2 – 2.25×10^{-4} , 3 – 11.25×10^{-4} мин⁻¹;

рис. 10. Общий характер поведения системы существенным образом не изменился (сравнение рис. 7 и рис. 10). Однако, как и следовало ожидать уровень накопления целевого преципитата (Au^0) существенно падает.

Таким образом, математическое моделирование поведения системы образования Au^0 в потоке демонстрирует, что положительными факторами увеличивающими выход целевого продукта (Au^0 и макрочастиц золота) являются увеличение концентрации восстановителя (R_0), увеличение концентрации инициатора коагуляции и роста “зародышей” (R_0) и уменьшение скорости потока (v).

Авторы выражают благодарность компании “Иликан” за финансовую поддержку исследования. Кинетическое моделирование процессов формирования макрочастиц золота выполнено в рамках государственного задания Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова № 121041500039-8 и Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук № 122041300210-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Билибин Ю.А. Основы геологии россыпей. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1955. 472 с.
2. Шило Н.А. Учение о россыпях. Теория россыпеподобующих рудных формаций и россыпей. Изд.2-е, Владивосток: Дальнаука, 2002. 576 с.
3. Нестеренко Г.В. Происхождение россыпных месторождений. Новосибирск: Наука, 1977. 313 с.
4. Избеков И.Д. Образование и эволюция россыпей. Новосибирск: Наука, 1985. 189 с.
5. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 1. Вып. II. Л.: Научное химико-техническое изд-во, 1927. 197 с.
6. Петровская Н.В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Наука, 1973. 347 с.
7. Streltsov S.V., Roizen V.V., Ushakov A.V. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2018. V.115. I.40. P. 9945. <https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1802836115>
8. Кузнецов Ю.А., Дубков А.А., Калинченко В.Н. и др. // Недра Поволжья и Прикаспия. 2023. Вып. 111. С. 27.
9. Бернатонис В.К., Попов П.А. // Изв. Томского политех. ин-та. 1977. Т. 287. С. 6.
10. Воротников Б.А., Попова Л.М., Росляков Н.А. и др. // Изв. Томского политех. ин-та. 1968. Т. 134. С. 188.
11. Шабынин Л.Л. // Изв. Томского политех. ин-та. 1967. Т. 167. С. 67.
12. Сердюк С.С. Золотоносные провинции Центральной Сибири: геология, минерагения и перспективы освоения. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Красноярск: КНИИГИМС, 2004. 60 с.
13. Евсеев В.В., Немеров В.К., Серебренникова О.В. // Нефтегаз. дело. 2008. № 1. С. 1.
14. Таусон В.Л., Немеров В.К., Развозжаева Э.А. и др. // ДАН. 2009. Т. 426. № 4. С. 529. [Tauson V.L., Nemirov V.K., Razvozhaeva E.A. et al. // Dokl. Earth Sci. 2009. V. 426. P. 690.] <https://doi.org/10.1134/S1028334X09040400>
15. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебн. пособие. М.: Изд-во КДУ, 2015. 384 с.
16. Lo Nigro R., Fiorenza P., Pécz B., et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. I. 19. P. 3319. <https://doi.org/10.3390/nano12193319>
17. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Горбунова М.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 1. С. 26. <https://doi.org/10.1134/S0044450219010055>
18. Дурович Е.А., Евтушенко Е.Г., Сенько О.В. и др. // Вестн. Росс. гос. мед. ун-та. 2018. № 6. С. 27. <https://doi.org/10.24075/vrgmu.2018.088>
19. Варфоломеев С.Д. Молекулярные основы интеллекта. М.: Изд-во МГУ, 2024. 290 с.
20. Коршунов А.В., Кащен Г.В., Нгуен Х.Т. Т. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2011. Т. 318. № 3. С. 12. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/3644>
21. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. // Discussions of the Faraday Society. 1951. V. 11. P. 55.
22. Chow M.K., Zukoski C.F. // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 165. P. 97. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1210>
23. Patungwasa W., Hodak J.H. // Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 108. I. 1. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.001>
24. Vityuk N.V., Eremenko A.M., Rusinchuk N.M., et al. // Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhn. 2023. V. 14. I. 3. P. 310. <https://doi.org/10.15407/hftp14.03.310>
25. Rodriguez-Gonzalez B., Mulvaney P., Liz-Marzan L.M. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2007. V. 221. I. 3. P. 415. <https://doi.org/10.1524/zpch.2007.221.3.415>
26. Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Коновчук Т.В. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2010. Т. 317. № 3. С. 6. <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/3351>
27. Варфоломеев С.Д. Динамика неустойчивости. Кинетическое моделирование и методы управления. М.: Научный мир, 2021. 282 с.
28. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. Биокинетика. Практический курс. М.: Фаир-Пресс, 1999. 720 с.
29. Хусаинова А.Ш. Поведение золота в техногенно-минеральных образованиях месторождений

- золото-сульфидного типа: Автореф. дис. ... канд. гео.-мин. наук. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2020. 19 с.
30. *Воробьев А.Е., Хоноре Т.* // Вестник РУДН. Сер. Инженерные исследования. 2016. № 1. С. 78.
31. *Tauson V.L., Кравцова Р.Г., Липко С.В. и др.* // Докл. Акад. наук. 2018. Т. 480. № 2. С. 210 [Tauson V.L., Kravtsova R.G., Lipko S.V. et al. // Doklady Earth Sciences. 2018. V. 480. No. 2. P. 210.]
<https://doi.org/10.1134/S1028334X18050185>

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ МЕТАН–ЭТАН

© 2024 г. Д. Ю. Ленев^{a, b, *}, С. А. Захаров^{a, b}, В. В. Писарев^{a, c}

^aОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

^bМосковский физико-технический институт, Москва, Россия

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: lenev@phystech.edu

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 12.03.2024 г.

Принята к публикации 14.03.2024 г.

Методом молекулярной динамики проведены расчеты парожидкостного равновесия и поверхностного натяжения жидкость–пар для системы метан–этан. Показано хорошее согласие величины парабора для этана между молекулярной моделью и экспериментальными данными для диапазона температур 203–253 К и для давлений до 60 атм. Зависимость поверхностного натяжения смеси от давления в диапазоне 4–40 атм при температуре 213 К показывает уменьшение как поверхностного натяжения, так и разности плотностей между жидкостью и паром при увеличении давления и приближении к критическому локусу. Благодаря аппроксимации полученных для тех же условий профилей плотности можно также сделать вывод об увеличении ширины межфазной границы. Вычислено количество адсорбированного метана на поверхности исследуемой жидкой пленки. Получена зависимость молярной адсорбции метана от разности плотностей компонентов в жидкой и газовой фазах и ее аналитическое выражение в рамках теории Гиббса. Особенностью использованного подхода являются отсутствие необходимости в приближениях идеального газа и идеального раствора и использование только экспериментально получаемых данных в качестве входных. Полученные величины адсорбции метана хорошо соответствуют выведенной аналитической зависимости.

Ключевые слова: молекулярная динамика, межфазная поверхность, адсорбция, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044453724120189, EDN: ENGTRZ

Поверхностное натяжение жидкость–пар является одним из параметров, определяющих скорость зарождения (нуклеации) кластеров новой фазы [1], форму межфазной поверхности, смачиваемость жидкостью твердых поверхностей. В силу этого поверхностные явления широко исследуются с экспериментальной и с теоретической точки зрения. Поверхностное натяжение многокомпонентных жидкостей связано с адсорбцией компонентов на поверхности. Так, в работе Байдакова и др. [2] приводятся результаты экспериментальных измерений поверхностного натяжения и плотностей фаз в системе метан–этан, на основе которых из теории идеальных растворов оценивается величина адсорбции метана на межфазной поверхности. В работе [3] экспериментально исследуются растворы гелий–argon и неон–argon. В ней были получены зависимости поверхностного натяжения смесей от давления и на основе теории идеальных растворов

оценена величина адсорбции гелия в поверхностном слое в зависимости от его доли в жидкой фазе.

В обзоре [4] проведен анализ различных определений поверхностного натяжения и связанных теоретико-вычислительных методов его вычисления. Моделированием на основе градиентной теории получены значения поверхностного натяжения, адсорбции и параметры профилей плотности в смеси метана и азота [5]. В той же работе проведена аппроксимация изотерм адсорбции в приближении идеального раствора. В [6] с помощью модели решеточного газа рассмотрена температурная зависимость поверхностного натяжения для плоской поверхности и зависимость от размера капли для постоянной температуры. Моделированием можно получить также границы устойчивости фаз, например, с помощью алгоритма VT-flash, реализованного на языке программирования Julia [7]. Актуальным методом для изучения поверхностных

свойств является атомистическое моделирование, позволяющее получить параметры плоской поверхности, а также поверхностные свойства малых кластеров новой фазы. В работе [8] методом молекулярной динамики (МД) исследован процесс теплообмена между газом и кластером конденсированной фазы. С точки зрения поверхностных явлений малые кластеры рассмотрены в [9]. Есть примеры использования атомистического моделирования для определения поверхностного натяжения жидкостей в нанопорах [10]. Преимуществом прямого моделирования является возможность также напрямую вычислить величину адсорбции, что позволяет провести верификацию теоретических моделей адсорбции веществ на межфазной поверхности и оценить достоверность применяемых в моделях приближений.

В данной работе применяется метод МД для исследования поверхностных свойств в смесях метана и этана – основных компонентов природного газа. Этот метод ранее использовался, например, для моделирования поведения смеси метана и этана в поре [11]. Также проводится расчет адсорбции метана на межфазной поверхности и предлагается термодинамическая модель для ее описания.

Статья структурирована следующим образом. В первой части будут описаны потенциал взаимодействия и процесс моделирования. Вторая часть посвящена поверхностному натяжению и результатам его расчета. В третьей приведены способ вычисления адсорбции метана на плоской поверхности жидкой пленки, а также исследование ширины межфазной границы.

МОДЕЛЬ

Моделирование производится методом молекулярной динамики с использованием пакета LAMMPS [12].

Для описания межатомного взаимодействия используется модель transferable potential for phase equilibria – united atom (TraPPE-UA) [13]. Атом углерода объединяется со связанными с ним атомами водорода в единый псевдоатом. Потому молекула метана становится единым псевдоатомом, а в молекуле этана одна связь. Межмолекулярные взаимодействия описываются сглаженным потенциалом Леннард–Джонса. Его параметры для метана $\epsilon_{\text{CH}_4}/k_B = 148 \text{ K}$, $\sigma = 3.73 \text{ \AA}$, для метиленовых групп этана – $\epsilon_{\text{CH}_3}/k_B = 98 \text{ K}$, $\sigma_{\text{CH}_3} = 3.75 \text{ \AA}$. Для параметров перекрестных взаимодействий метан–метиленовая группа использовались правила смешения Лоренца–Бергло. Радиус обрезания потенциала был выбран равным 17 \AA . На расстоянии от 15 до 17 \AA происходит непрерывная “шивка” потенциала Леннард–Джонса с нулем через полиномиальную функцию [14]. Связь между метиленовыми

группами в молекуле этана описывается гармоническим потенциалом:

$$U_{\text{bond}}(r) = K(r - r_0)^2$$

с параметрами $r_0 = 1.54 \text{ \AA}$ и $KN_A = 268 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{\AA}^2)$, где N_A – число Авогадро.

В начале моделирования создается вытянутая в одном направлении вычислительная ячейка (соотношение сторон $l_x:l_y:l_z = 10:1:1$). В ее центр помещается смесь заданного состава с плотностью, приблизительно соответствующей плотности жидкой фазы. Соотношение молекул метана и этана подбирается таким образом, чтобы при заданном составе и предполагаемом давлении система находилась в двухфазной области фазовой диаграммы. В остальном объеме моделируемой ячейки распределяется еще 2000 молекул с тем же соотношением между метаном и этаном, плотность которых будет достаточно небольшой, чтобы стать газом. Использовались смеси с мольной долей метана от 0 до 0.4.

Далее при помощи баростата Шиноды [15] в течение 2 нс система достигает нужного давления. После этого баростат отключается и остальные 20 нс происходит моделирование при постоянном объеме. В это время происходит вывод на равновесие, которое определяется по постоянству плотностей жидкой и газовой фазы. Затем по равновесному расчету набирается статистика, по которой получаются и анализируются усредненные профили плотности и диагональные компоненты тензора напряжений. Температура поддерживается постоянной все время моделирования с помощью термостата Нозе–Гувера.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Для расчета поверхностного натяжения используются усредненные значения диагональных компонентов тензора напряжений. Для двухфазной системы с плоской границей раздела, где полупространство $x < 0$ занято одной фазой, а полупространство $x > 0$ – другой, поверхностное натяжение равно интегралу разности компоненты, направленной вдоль нормали к межфазной поверхности, и среднего значения компонент, направленных вдоль поверхности [16].

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(P_{xx} - \frac{P_{yy} + P_{zz}}{2} \right) dx,$$

где σ – поверхностное натяжение, P_{xx} – давление вдоль оси, ортогональной исследуемым 2 поверхностям, P_{yy} и P_{zz} – давления вдоль осей, параллельных тем же поверхностям.

Эта формула достаточно широко используется для расчетов поверхностного натяжения методами

атомистического моделирования. Например, для системы аргон–неон [17].

Учитывая отличие от нуля разности нормальной и тангенциальной частей тензора давлений только в небольшой части системы и конечность моделируемой ячейки, можно провести интегрирование и получить следующее выражение:

$$\sigma = \frac{L_x}{2} \left(P_{xx} - \frac{P_{yy} + P_{zz}}{2} \right),$$

где L_x – размер моделируемой ячейки вдоль оси x . Множитель $1/2$ учитывает, что при моделировании в периодических граничных условиях в системе присутствует две межфазные границы.

Был проведен расчет поверхностного натяжения для чистого этана при температурах в диапазоне 203–253 К (рис. 1). Можно заметить, что экспериментальная зависимость поверхностного натяжения от разности плотностей жидкой и газовой фаз близка к линейной, равно как и полученная с помощью моделирования. Следует отметить, что в силу правила фаз Гиббса у системы одна степень свободы, потому нельзя зафиксировать температуру или давление, изменяя плотность. Поэтому точки рассчитаны при разных температурах, с ростом разности плотностей температура убывает.

При возрастании температуры и приближении к критической точке этана уменьшается разность между плотностями жидкости и газа и разность перпендикулярной и параллельной границе раздела фаз компонент тензора напряжений. Поскольку при этом флуктуации давлений меняются слабо, возрастают относительная погрешность.

Для аппроксимации использовался парабола [18] – эмпирическая величина, связывающая поверхностное натяжение, давление и разность плотностей жидкой и газовой фаз:

$$\sigma = [P_r(\rho_{liq} - \rho_{gas})]^4, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, ρ_{liq} и ρ_{gas} – плотности жидкости и газа соответственно, P_r – парабола, рассчитываемый по формуле [19]:

$$P_r = P_0 (1 - T_r)^{0.37} T_r \exp\left(\frac{0.30066}{T_r} + 0.86442 T_r^9\right),$$

где $T_r = T/T_c$ – отношение температуры к критической температуре, P_0 – подгоночный параметр, индивидуальный для вещества.

Были проведены расчеты поверхностного натяжения для температур и давлений, повторяющих условия эксперимента [2]. Из несовпадения точек по обеим осям можно сделать вывод, что МД не дооценивает как поверхностное натяжение, так

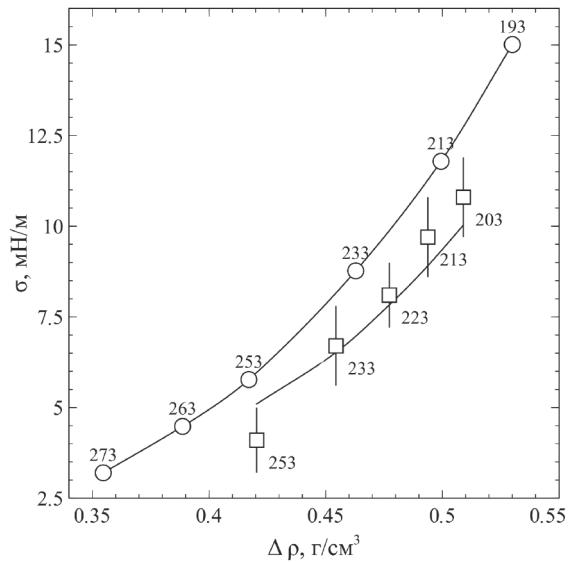


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения от разности плотностей этана в жидкой и газовой фазах, полученные с помощью МД-моделирования чистого этана (квадраты) и в эксперименте [2] (круги). Числы показывают температуру в К, при которой получена соответствующая точка.

и плотность жидкости. Это объясняется недостаточным учетом дальнодействия в модели.

На рис. 1 представлена зависимость поверхностного натяжения от разности плотностей. Как в случае экспериментальной зависимости [2], так и для полученной с помощью МД вид зависимости соответствует формуле (1). Для экспериментальной зависимости P_0 равен $156 \text{ эрг}^{1/4} \text{см}^{5/2}/\text{г}$, а полученный с помощью МД – $147 \pm 5 \text{ эрг}^{1/4} \text{см}^{5/2}/\text{г}$. В работе [19] приводится значение $159 \text{ эрг}^{1/4} \text{см}^{5/2}/\text{г}$. Модель неточно воспроизводит зависимость поверхностного натяжения от температуры. Однако, она позволяет получить значение параболы с погрешностью менее 10%, что дает возможность прогнозировать значение поверхностного натяжения для известных плотностей жидкой и газовой фаз, полученных, например, из эксперимента. Похожая ситуация обнаружена для воспроизведения коэффициентов переноса в модели TraPPE-UA: модель не воспроизводит точно коэффициенты диффузии и вязкости жидкостей, но при этом позволяет достичь удовлетворительного совпадения с зависимостью между этими величинами [20].

Также были получены зависимости поверхностного натяжения смеси метана и этана от долей метана в жидкой и газовой фазах на изотерме 213 К (рис. 2). Они оказались убывающими, а для доли в жидкой фазе и близкой к линейной. Убывание можно объяснить уменьшением разности плотностей при приближении к линии фазового

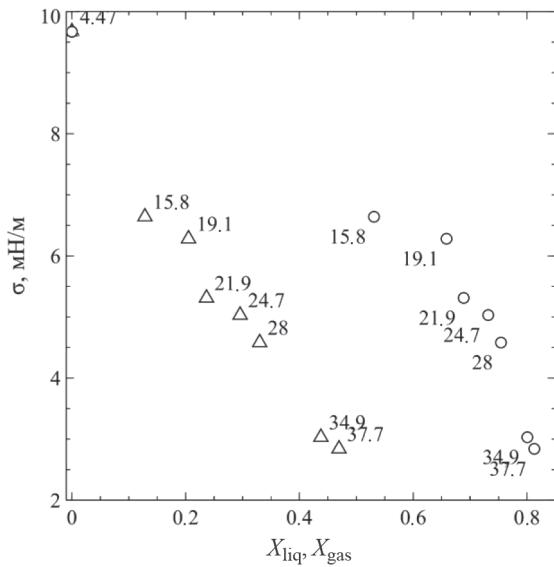


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения смеси метана и этана от доли метана в жидкой(треугольники) и газовой (круги) фазе для температуры 213 К. Цифры показывают давление соответствующей точки в атм.

равновесия. Такой же характер зависимости был получен в [3].

ПРОФИЛЬ ПЛОТНОСТИ И АДСОРБЦИЯ

Данные по поверхностному натяжению могут помочь получить величину адсорбции для двухфазных систем. Для количественной характеристики адсорбции используется подход Гиббса.

Для аппроксимации и проверки термодинамической согласованности полученных результатов можно воспользоваться тремя уравнениями. Рассмотрим поверхность раздела Гиббса, определяемую линейным соотношением между поверхностными избыtkами двух компонентов:

$$\alpha N_{\text{CH}_4}^{\text{exc}} + \beta N_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{exc}} = 0, \quad (2)$$

где $N_{\text{CH}_4}^{\text{exc}}$ и $N_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{exc}}$ – поверхностные избытки метана и этана соответственно. Например, эквимолярная поверхность для этана определяется частным видом уравнения $N_{\text{CH}_4}^{\text{exc}} = 0$, а эквимолярная поверхность для всей смеси будет определяться видом $N_{\text{CH}_4}^{\text{exc}} + N_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{exc}} = 0$.

Второе – изотерма адсорбции Гиббса:

$$N_a^{\text{exc}} d\mu_a + N_b^{\text{exc}} d\mu_b + S d\sigma = 0, \quad (3a)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента, S – площадь поверхности. Можно записать изотерму адсорбции непосредственно для линии фазового равновесия:

$$N_a^{\text{exc}} \left(\frac{d\mu_a}{dP} \right)_{\text{VLE}} + N_b^{\text{exc}} \left(\frac{d\mu_b}{dP} \right)_{\text{VLE}} + S \left(\frac{d\sigma}{dP} \right)_{\text{VLE}} = 0, \quad (36)$$

Где производные с индексом VLE берутся вдоль линии равновесия.

Изотерма адсорбции Гиббса (36) вместе с условием, задающим разделяющую поверхность (2), образуют линейную систему относительно поверхностных избытоков. В литературе часто рассматривается решение этой системы в приближении идеального раствора для жидкой фазы и идеального газа для пара, однако, как будет показано ниже, можно определить величины адсорбции, не используя эти приближения.

Добавим к уравнениям (2) и (36) уравнение Гиббса–Дюгема, которое при постоянной температуре приобретает вид:

$$\sum_{i=\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6} N_i d\mu_i = V dP, \quad (4a)$$

где V – объем фазы, P – давление, N_i – количество вещества i -го компонента в рассматриваемой фазе.

Это уравнение можно переписать в эквивалентной форме:

$$\sum_{i=\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6} n_i^j \left(\frac{d\mu}{dP} \right)_{\text{VLE}} = 1, j = l, g \quad (4b)$$

Поскольку на линии равновесия фаз химические потенциалы всех компонентов равны в обеих фазах, равны и производные $d\mu_i/dP$ вдоль кривой равновесия. Таким образом, уравнение (4) выполняется для двух разных наборов концентраций, и получившуюся систему можно решить относительно $d\mu_i/dP$ как неизвестных:

$$\left(\frac{d\mu_a}{dP} \right)_{\text{VLE}} = \frac{-n_b^l - n_b^v}{n_a^l n_b^v - n_a^v n_b^l}, \quad (5a)$$

$$\left(\frac{d\mu_b}{dP} \right)_{\text{VLE}} = \frac{n_b^l - n_b^v}{n_a^l n_b^v - n_a^v n_b^l}. \quad (5b)$$

Таким образом, все необходимые коэффициенты в уравнении (36) могут быть получены на основе непосредственно измеряемых экспериментально или в МД моделировании параметров, не вводя никаких моделей уравнения состояния для вычисления производных химического потенциала.

Величину адсорбции компонентов $\Gamma = N^{\text{exc}}/S$ на выбранной границе раздела можно получить из уравнений (2) и (36). В частности, для границы раздела, задаваемой уравнением $N_a^{\text{exc}} + N_b^{\text{exc}} = 0$

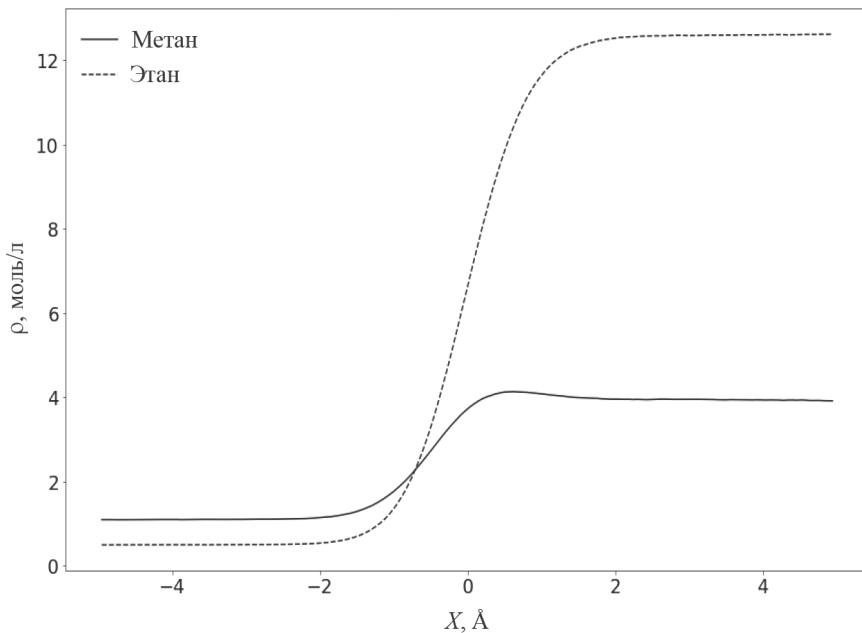


Рис. 3. Часть профиля плотностей метана и этана при температуре 213 К и давлении 20 атм.

$$\Gamma_i = N_i - [(x_{s2} - x_{s1})\rho_i^{\text{lig}} + (L_x - (x_{s2} - x_{s1}))\rho_i^{\text{vap}}]S_{yz} \quad (6a)$$

Для эквимолярной поверхности по компоненту b ($N_b^{\text{exc}} = 0$):

$$\Gamma_a = \frac{(d\sigma/dP)_{\text{VLE}}}{(d\mu_a/dP)_{\text{VLE}}} \quad (6b)$$

Для проверки соотношений (6а) и (6б) проведены прямые расчеты адсорбции компонентов при давлениях от 4 до 40 атм на двух видах поверхностей и сопоставление с предсказаниями уравнений (6а), (6б).

Для прямого расчета использовался следующий метод. Одним из результатов моделирования являются профили плотности, левая половина одного из них приведена на рис. 3. Слева на рисунке располагается область с газом, справа — жидкость. Поскольку плотности газа и жидкости выходят на плато, можно сделать вывод о достижении равновесия в системе.

Для аппроксимации профилей плотности использовалась следующая формула [11]:

$$\rho(x) = \rho_{\text{vap}} + \frac{\rho_{\text{lig}} - \rho_{\text{vap}}}{2} \left(\tanh\left(\frac{x - x_1}{D}\right) - \tanh\left(\frac{x - x_2}{D}\right) \right), \quad (7)$$

где x_1, x_2 — координаты эквимолярных поверхностей для выбранного компонента, D — характерная толщина межфазной поверхности, ρ_{vap} и ρ_{lig} — плотности компонента в паре и в жидкости соответственно.

Через аппроксимацию профиля плотности можно получить толщину межфазной границы, это параметр D в уравнении (7). Поскольку аппроксимации для профилей плотности метана и этана проводятся независимо, получается два значения толщины межфазной границы. Так как на значение для метана влияет пик адсорбции, более релевантной является толщина межфазной поверхности, полученная для этана. Невозможно определить, является ли разница между этими значениями постоянной, но можно увидеть, что они ведут себя сходным образом (рис. 4). Чем выше давление в системе, тем шире слой между жидкостью и газом, поскольку уменьшается разность плотностей и составов фаз. Увеличение толщины межфазной границы с увеличением давления было получено и для решеточного газа [6].

Одновременно со значениями толщины поверхности определяется ее координата. Для метана она во всех случаях находится дальше в сторону газа, чем для этана. Учитывая еще и то, что толщина межфазной границы для метана меньше, можно сделать вывод, что исследуемая жидккая пленка имеет на поверхности насыщенный метаном слой.

На профиле плотности метана близко к межфазной границе можно заметить максимум. Значение в нем превышает плотность как в объеме пара,

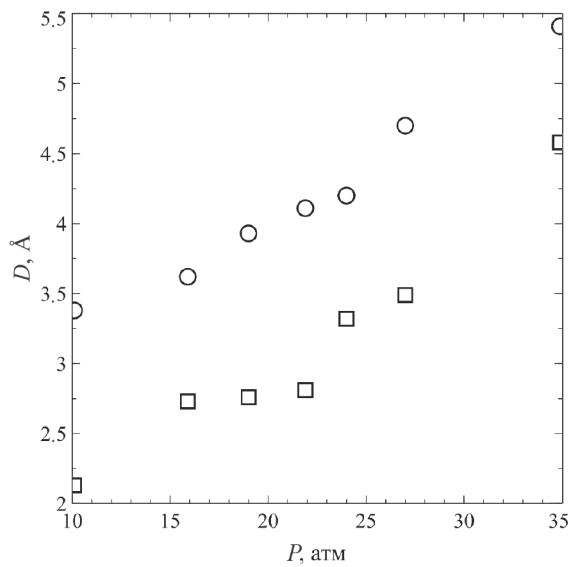


Рис. 4. Зависимость толщины границы раздела фаз D в смеси метана и этана, определенная по этану (круги) и метану (квадраты).

так и в объеме жидкости, что говорит об избыточной адсорбции метана на межфазной границе.

Для определения положения эквимолярных поверхностей требуется аппроксимировать профили плотностей метана и этана (поверхностей будет две, поскольку межфазных границ две). Это также позволит получить значения плотности компонентов в жидкости и в газе. В исследуемом случае наиболее точным оказалось приближение с помощью суммы гиперболических тангенсов, каждый из которых соответствует одной из межфазных поверхностей. Следует отметить, что для этана полученные поверхности будут эквимолярными.

Избыточное количество компонента при условии выбора некоторой поверхности, определяемой плоскостями $x = x_{s1}$ и $x = x_{s2}$ можно определить через разность количества вещества компонента, фактически присутствующего в расчете, и гипотетического количества вещества для профиля плотности с постоянными плотностями фаз и разрывами в точках x_{s1} и x_{s2} [1]:

$$\Gamma_i = N_i - [(x_{s2} - x_{s1})\rho_i^{\text{лиг}} + (L_x - (x_{s2} - x_{s1}))\rho_i^{\text{вап}}]S_{yz},$$

где L_x — длина моделируемой ячейки, $S_{yz} = L_yL_z$ — поперечное сечение моделируемой ячейки, x_{s1} и x_{s2} — положения плоскостей, определяющих поверхность Гиббса.

При МД моделировании по профилям плотности были определены положения эквимолярной поверхности по профилю концентрации этана, а также поверхность, на которой суммарная

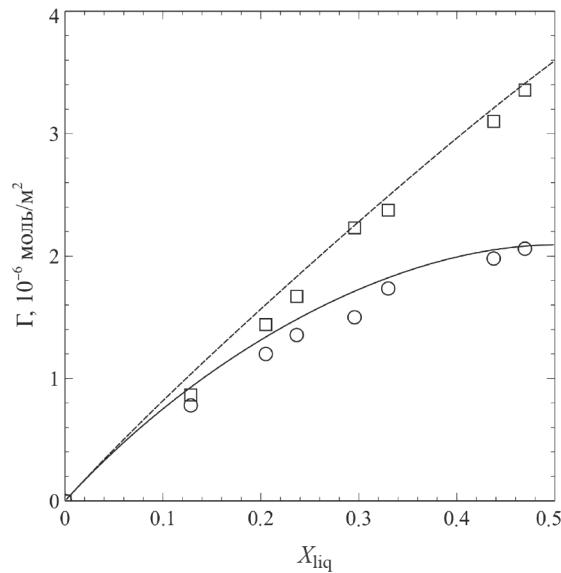


Рис. 5. Зависимости адсорбции метана на поверхности жидкой пленки, состоящей из метана и этана, от разности плотностей метана в жидкости и газе для температуры 213 К

адсорбция двух компонентов равна нулю. Для этих поверхностей проведены расчеты адсорбции метана для исследуемой смеси при температуре 213 К и давлениях в диапазоне 4–40 атм. Результаты вычислений представлены на рис. 5 в сравнении с предсказанием по уравнениям (6а) и (6б).

Сплошная и пунктирная линии определяются уравнениями (6а) и (6б) соответственно. Для расчета производных химических потенциалов и поверхностного натяжения данные МД моделирования о концентрациях компонентов в каждой из фаз и поверхностном натяжении аппроксимированы полиномами $n(P)$ и, что позволяет аппроксимировать $(d\mu_i/dP)_{\text{VLE}}$ на кривой равновесия, используя уравнения (5а), (5б), и $(d\sigma/dP)_{\text{VLE}}$. Примечательно, что для этана получилась возрастающая зависимость концентрации компонента в паре от давления, но при этом $d\mu_{\text{C}_2\text{H}_6}/dP < 0$. Такой результат показывает, что для смеси при данных условиях не применимы ни приближение идеального раствора для жидкой фазы, ни приближение идеального газа для пара. Полученное возрастание концентрации этана в паре от давления и убывание химического потенциала находятся в соответствии с расчетами из уравнения состояния Брусиловского методом, описанным в работе [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики были рассчитаны значения поверхностного натяжения и адсорбции метана на межфазной границе пар-

жидкость в системе метан–этан для температур в диапазоне 203–253 К, давлений от 4 до 40 атм в рамках модели TraPPE-UA. Были получены следующие результаты.

1. Молекулярная модель валидирована на основе расчета поверхностного натяжения и парахора чистого этана. Молекулярная модель не вполне точно воспроизводит зависимость поверхностного натяжения от температуры, что связано с различием плотностей фаз на кривой сосуществования в эксперименте и модельной системе. Тем не менее, МД-моделирование воспроизводит величину парахора. Парахор, рассчитанный в МД-моделировании, 147 ± 5 эрг $^{1/4}$ см $^{5/2}$ /г, менее, чем на 10% отличается от приведенного в работе [19] значения 159 эрг $^{1/4}$ см $^{5/2}$ /г и полученного экспериментально [2] 156 эрг $^{1/4}$ см $^{5/2}$ /г. Полученная величина парахора позволяет скорректировать отклонение поверхностного натяжения с учетом отличия в плотностях фаз.

2. Получена зависимость поверхностного натяжения от давления для смеси метана и этана при температуре 213 К. Поверхностное натяжение линейно падает с ростом давления из-за уменьшения разности плотностей и увеличения толщины границы раздела фаз. Это совпадает с характером барической зависимости поверхностного натяжения в этой системе, полученной в эксперименте [2].

3. Для смесей метан–этан показан эффект обогащения межфазной поверхности метаном. На основе оценки положения и толщины межфазной границы через профили плотности можно заключить, что метан окружает исследуемую жидкую пленку. Получена величина адсорбции и ее зависимость от доли метана в жидкой фазе при постоянной температуре 213 К, которая согласуется с аппроксимацией, основанной на теории Гиббса. Получена формула, позволяющая оценить адсорбцию для плоской поверхности Гиббса для двухкомпонентной системы напрямую из экспериментальных данных и не использующая приближения идеального газа или идеального раствора.

Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерных комплексов НИУ ВШЭ [22] и ОИВТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalikmanov V.I. Nucleation Theory. Dordrecht: Springer, 2013. P. 8.
2. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Khotienkova M.N. // Fluid Phase Equilibria. 2013. V. 356. P. 90.
3. Каверин А.М., Андбаева В.Н., Байдаков В.Г. // Журн.физ.химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 495. [Kaverin A.M., Andbaeva V.N., Baidakov V.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 3. P. 413.]
4. Товбин Ю.К. Поверхностное натяжение: механика, термодинамика и времена релаксации // Журн. физ.химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902. <https://doi.org/10.7868/S004445371806002X>
5. Baidakov V.G., Khotienkova M.N. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 425. P. 402. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.038>
6. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн.физ.химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411. DOI: 10.31857/S0044453722100351 [Zaitseva, E.S., Tovbin, Y.K. // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. P. 2088–2097.]
7. Zakharov S., Pisarev V. // Lecture Notes in Computer Science. V. 14388. P. 59. https://doi.org/10.1007/978-3-031-49432-1_5
8. Ленев Д.Ю., Норман Г.Э. // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 534. [Lenev D.Yu., Norman G.E. // High Temp. 2019. V. 57. № 4. P. 490. <https://doi.org/10.1134/S004036441904015X>]
9. Жуховицкий Д.И. // Журн.физ.химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1159. [Zhukhovitskii D.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. № 7. P. 1043.]
10. Benet J., MacDowell L.G., and Menduiña C. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 5465.
11. Pitabunkate T., Blasingame T.A., Moridis G.J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 40. P. 11634.
12. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al. // Comp Phys Comm. 2022. V. 271. P. 10817.
13. Martin M.G., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 2569.
14. Marrink S.J., de Vries A.H., Mark A.E. // Ibid. 2004. V. 108. № 2. P. 750.
15. Shinoda W., Shiga M., Mikami M. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P 134103.
16. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford Scholarship Online, 2017. 641 p.
17. Baidakov V.G., Protsenko S.P. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 44. P. 17231.
18. Бремшнейдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. М.-Л.: Химия, 1966. С. 63.
19. Escobedo J., Mansoori G.A. // AIChE Journal. 1996. V. 42. № 5. P. 1425.
20. Kondratyuk N., Lenev D., Pisarev V. // J Chem. Phys. 2020. V. 152. № 19. P. 191104.
21. Захаров С.А., Писарев В.В. // Матем. Моделирование. 2023. Т. 35. № 4. С. 51. <https://doi.org/10.20948/mm-2023-04-03>
22. Kostenetskiy P.S., Chulkevich R.A., Kozyrev V.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1740. P. 012050.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© 2024 г. Ю. К. Товбин^a

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

e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Анализ литературы показывает, что все поверхностные характеристики дисперсных систем: поверхностные натяжения, контактные углы, расклинивающее давление, свойства малых систем, имеют неоднозначные термодинамические определения. Чтобы снять эту неоднозначность используется второе начало термодинамики Клаузиуса, которое требует дополнительного привлечения экспериментальных данных по временам релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы.

Ключевые слова: малые системы, термодинамика, фаза, дисперсные системы, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044453724120194, **EDN:** ENGEMW

Многочисленные исследования наноразмерных систем [1–13] приводят к необходимости более детально рассматривать термодинамические особенности малых систем, которые не удовлетворяют представлениям о макроскопических гетерофазных системах Гиббса [14]. Уровень пространственного разрешения экспериментальных методик существенно изменился, особенно за последние 15–20 лет, тогда как уровень теоретических работ в области термодинамики не изменился – по инерции используются классические термодинамические подходы [15–18]. Специальное обсуждение термодинамики малых систем проводилось только в работах [18–20]. Они показали, что для понимания многочисленных измерений наноразмерного уровня необходим учет размерных и временных ограничений применения термодинамики [14], которая не сможет применяться к малым системам и искривленным границам раздела фаз [18–20].

В данной работе обсуждается ситуация с неоднозначностью определений термодинамических понятий, используемых в настоящее время при рассмотрении поверхностных характеристик дисперсных систем [3–5, 14–20]. Тем не менее на это не обращают внимания. На основании этих указанных общеизвестных источников приводится следующий перечень основных понятий термодинамики, имеющих неоднозначные определения:

1. Поверхностное натяжение (ПН) между различными фазами и агрегатными состояниями [14–17].

Для ПН пар–жидкость имеется четыре определения, введенные Гиббсом и другими авторами. Были предложены два механических способа введения ПН: через работу, совершаемую системой при создании поверхности, и через равновесие по отношению к результирующему моменту сил на разделяющей поверхности. А также два термодинамических определения ПН: по смещению положения разделяющей поверхности при всех фиксированных внешних параметрах системы, и по мысленному смещению разделяющей поверхности при фиксированном концентрационном профиле плотности.

Для ПН твердое–флюид имеется два определения [14] в зависимости от способа создания новой поверхности твердого тела: а) при допущении о наличии химического равновесия (в процессе кристаллизации), б) в процессе механического воздействия (деформации).

2. Две взаимосвязи параметров фаз при наличии гравитации в изотермических условиях.

Имеются два определения [14]: 1) термодинамические параметры системы P и μ в отсутствие расслаивания связаны между собой в виде $P = P(\mu)$, 2) термодинамические параметры системы P и μ при наличии расслаивания связаны в виде $\mu = \mu(P)$.

3. Природа уравнения на контактные углы на границах трех разных фаз и агрегатных состояний [3]. Есть два определения: 1) механическая природа уравнения Юнга, 2) термодинамическая природа того же уравнения (Дюпре).

4. Расклинывающее давление P . Существует два определения P : через нормальную компоненту тензора давления (механическое определение), через химический потенциал молекул (термодинамическое определение).

5. Природа размерной зависимости малых систем. Имеется два подхода к описанию размерной зависимости малых систем [18–20]: 1) через размерную зависимость химического потенциала [18, 19], 2) при сохранении внутренних фазовых свойств малых систем (по теории конденсации Янга Ли) [20–22].

Таким образом, к началу нашего столетия накопились множественности определений всех поверхностных характеристик в термодинамике дисперсных систем.

Откуда появляется неоднозначность термодинамических определений. Термодинамика – область знания без модельных представлений [14, 23–25]. Основы термодинамики включают в себя: 1) базовые понятия, используемые при формулировке начал термодинамики, 2) первое начало термодинамики, 3) второе начало термодинамики, 4) объединенную форму их записи в виде термодинамических потенциалов, 5) следствия из этих двух начал, которые выражаются в виде первых и вторых производных от выбранных термодинамических потенциалов по естественным переменным для каждого из термодинамических потенциалов. Далее эти производные связываются с измеряемыми приборными показателями либо с модельными величинами в расчетах статфизики.

Неоднозначность в термодинамике появляется из-за: 1) нарушения базовых понятий, 2) неверного выбора термодинамического потенциала, и 3) нарушения условий достижения равновесия при получении экспериментальных данных в изучаемой системе.

Как устранить неоднозначность в термодинамике поверхностных характеристик. Необходимо проверить соответствие указанных требований термодинамики и основных представлений, используемых экспериментаторами (или при моделировании). Многие факторы экспериментальных измерений многократно проверены на практике, поэтому на данном уровне точности измерений сомневаться в них не приходится. Кроме этого, важную роль играют ключевые понятия самой термодинамики. Среди них имеется различие между трактовками второго начала термодинамики в подходах Клаузиуса [26] и Гиббса [14].

Напомним, что второе начало термодинамики выражается неравенством Р. Клаузиуса $\oint \delta Q/T \geq 0$ или $\delta S \geq \delta Q/T$ [26] (где δQ – количество теплоты, T – абсолютная температура; интеграл берется по замкнутому циклическому процессу, в котором система получает или отдает указанное количество теплоты при соответствующих температурах).

Формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики по своей сути является сложной: она одновременно отражает процесс стремления в замкнутой системе к достижению равновесия, и само это предельное состояние равновесия [20, 27].

Объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики, согласно Клаузиусу, записывается как $dU \leq TdS - PdV$, где U – внутренняя энергия, P – давление и V – объем системы, как и выше знак равенства относится к равновесию. Это означает, что переход от неравновесных состояний с $dU_{ne} < TdS - PdV$ до равновесного состояния $dU_e = TdS - PdV$ описывается кинетическими уравнениями [28]. Чтобы рассчитать изменение энтропии в ходе процессов перехода между разными начальными и конечными состояниями необходимо знать состояния системы как минимум в двух точках, чтобы проверить знак (\geq). Вблизи равновесия идут процессы релаксации термодинамических параметров, характеризующие процессы перехода системы в равновесное состояние.

В общем случае в экспериментах всегда выполняются следующие соотношения между временами релаксации процессов переноса импульса τ_p , энергии τ_T и массы τ_μ : $\tau_p \ll \tau_{mas}$ [20, 27–30]. При $T = const$ имеем: для газа отношение τ_p/τ_μ достигает до 10^{-5} раз; для жидкости это отношение достигает до 10^{-8} раз, а для твердого тела это отношение достигает величины до $10-15$ порядков. То есть при $T = const$ всегда $\tau_p \ll \tau_{mas}$.

В своей работе Гиббс указывает на прямую связь с построениями Клаузиуса, и за основу было взято уравнение $dU_e = TdS - PdV$ для строго равновесных состояний [14]. Рассматриваются только предельные значения математических функций с временной зависимостью при $t \rightarrow \infty$, когда достигается полное равновесие системы. Этой записи отвечает выбор *квазистатического процесса*, как основного процесса термодинамики.

Выходы условий фазового равновесия для капли по Гиббсу и Клаузиусу

Подход Гиббса. Рассматривается модель границы раздела фаз с упругой однородной бесконечной тонкой пленкой ($\alpha\beta$) между фазами α и β , которая излагается во всех учебниках [14, 24, 30]. Вариация энергии Гельмгольца системы при ($T = const$) запишется как $\delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^{\alpha\beta}$, которая при общем объеме системы и исключая характеристики фазы β , запишется как

$$\delta F = (\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta N_\alpha - (P_\alpha - P_\beta) dV_\alpha + \sigma dA. \quad (1)$$

Подставляя геометрические параметры сферической капли радиуса r получаем всем известное термодинамической выражение для вариации свободной энергии [24, 30]

$$\delta F = (\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta N_\alpha - (P_\alpha - P_\beta - 2\sigma / r) 4\pi r^2 \delta r. \quad (2)$$

Для произвольных независимых переменных δN_α и dV_α мы имеем условия на химическое $\mu_\alpha = \mu_\beta$ и механическое $P_\alpha - P_\beta = 2\sigma / r$ равновесия. Второе уравнение есть уравнение Лапласа – оно является следствием использования *квазистатического процесса* движения к равновесию, что противоречит эксперименту $\tau_P \ll \tau_{\text{mass}}$.

Подход Клаузуса. Найдем условия установления двухфазного равновесия с позиции эволюции системы к своему равновесному состоянию, при учете указанного выше соотношения времен релаксаций в ходе изотермического процесса [20]. Временная эволюция свободной энергии (1) вблизи окрестности точки равновесия запишется в виде двух слагаемых как $d\delta F(t)/dt = d\delta F_{\text{int}}(t)/dt + d\delta F_{\text{ext}}(t)/dt$, где первое слагаемое относится к эволюции экстенсивных, а второе слагаемое – к эволюции интенсивных переменных. Введем разности $\Delta\mu(t) = \mu_\alpha(t) - \mu_\beta(t)$, $\Delta P(t) = P_\alpha(t) - P_\beta(t)$ и перепишем уравнение на интенсивные переменные как (так как эволюция экстенсивных параметров не меняет значения интенсивных параметров состояния [20])

$$\begin{aligned} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} &= \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} \delta N_\alpha(t) - \frac{d\Delta P(t)}{dt} \delta V_\alpha(t) + \\ &\quad + \frac{d\sigma(t)}{dt} \delta A(t). \end{aligned}$$

Это уравнение переписывается в виде

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(t)} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = \frac{1}{v_\alpha} \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} - \frac{d\Delta P(t)}{dt} + \frac{2}{r} \frac{d\sigma(t)}{dt} \quad (3)$$

где $v\alpha$ – удельный объем молекул в фазе α , и $\delta A/\delta V = 2/r$. Все величины в (3) описываются кинетическими уравнениями в частных производных: гиперболическим для переноса импульса (давления) и параболическим для переноса массы (химпотенциала). В окрестности точки равновесия сохраняются общие соотношения между временами релаксации τ_i , величины $i = \Delta P, \Delta\mu, \sigma$ и соответствующими временными производными $\tau_i = [di(t)/dt]^{-1}$ [31]. Рассмотрим два случая [20]: А. Случай сосуществующих равновесных контактирующих между собой фаз, $d\sigma(t)/dt = 0$, и Б. Случай инородной пленки, разделяющей две фазы $d\Delta\mu(t)/dt = 0$.

Случай А.

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(t)} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = \frac{1}{v_\alpha} \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} - \frac{d\Delta P(t)}{dt}. \quad (4)$$

В этом случае время процесса релаксации системы определяется временем релаксации процесса переноса массы (как наиболее медленный процесс), а эволюция давления в каждый момент времени

подстраивается под текущее значение химического потенциала. Это записывается в виде функциональной зависимости давления от эволюции химического потенциала как $\Delta P(t) = \Delta P(\Delta\mu(t))$. По построению в пределе $\Delta\mu(t \rightarrow \infty) = 0$, или $\mu_\alpha = \mu_\beta$, что приводит к пределу $\Delta P(t \rightarrow \infty) = 0$ при любых размерах существующих фаз, или $P_\alpha = P_\beta$. Такая капля соответствует фазовому равновесию пар – жидкость по трем частным равновесиям внутренних состояний существующих фаз (согласно Гиббсу [14]), и полностью согласуются с теорией конденсации Янга Ли [20–22], а также с формой записи состояния системы в задаче о гравитации $P = P(\mu)$ [14]. Решение уравнений на концентрационный профиль дает поверхностное натяжение $\sigma_e(R)$ для равновесной капли, описанной в работе [20].

Случай Б. Пусть инородная пленка исключает обмен молекул между фазами, которые находятся во внутренних равновесных состояниях, тогда время полной системы определяется релаксации самой пленки. В отсутствие обмена молекул уравнение (3) имеет вид:

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(t)} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = - \frac{d}{dt} (\Delta P(t) - 2\sigma(t) / r).$$

Процесс установления равновесия определяется соотношениями между временами релаксации давления в капле и ПН пленки [20]. При $t \rightarrow \infty$ правая часть обращается в ноль, где каждая из величин стремится к своему предельному значению: $\sigma(t \rightarrow \infty) = \sigma_m$, которая, очевидно, не совпадает с равновесной σ_e , указанной выше, $P_\alpha = P_\alpha(t \rightarrow \infty)$ и $P_\beta = P_\beta(t \rightarrow \infty)$. В пределе получается другое состояние системы, описываемое уравнением Лапласа $P_\alpha = P_\beta + 2\sigma_m/r$ для механического равновесия при отсутствии химического равновесия. Случай Б показывает, что использование уравнения Лапласа исключает химическое равновесие, а существование метастабильных капель противоречит теории конденсации Янга Ли [20].

Следствия из анализа фазовых состояний капли по Клаузусу. Анализ фазовых состояний капли по второму началу термодинамики показал, что термодинамическими параметрами малых систем являются давление и химический потенциал. Эксперименту отвечает только соотношение $P = P(\mu)$, или в существующих фазах $P_\alpha = P_\beta$ и $\mu_\alpha = \mu_\beta$ (равновесная капля).

Соотношение $\mu = \mu(P)$ означает искажение физической картины границы – введение инородной пленки между фазами, препятствующей установлению химического равновесия – в итоге получается уравнение Лапласа (метастабильная капля). Компоненты тензора давления порознь не являются термодинамическими параметрами системы.

Все неоднозначности определений поверхностных характеристик связаны с соотношением

$\mu = \mu(P)$. Они порождены единственным предположением, связанным с выбором квазистатического процесса в качестве основного процесса, определяющего равновесное состояние системы.

Устраненные неоднозначности в термодинамике поверхностных характеристик

1. Введено одно определение ПН для любых границ раздела фаз и любой кривизны пар–жидкость и твердое–флюид [32].

2. Устраняется различие Гиббса на условия расчленения фаз при учете влияния гравитации – в обоих случаях $P = P(\mu)$ [33].

3. Природа уравнения Юнга имеет сложную природу в силу неравновесности твердого тела: ПН твердое–флюид является неравновесным, а ПН пар–жидкость – равновесным. Формирование капли это процесс фазового расслоения пар–жидкость со сложной геометрией границы из-за влияния поверхностного потенциала.

4. Размерная зависимость малых систем определяется с соответствие с теорией Янга Ли – это приводит к сохранению внутренних свойств малой фаз и появлению размерной зависимости для ПН в отличие от механических моделей и подхода Хилла [21, 22].

5. Расклинивающее давление P [5] формально может иметь два определения через *среднюю величину внутреннего давления* либо через химический потенциал [34]. Нормальная компонента тензора давления в [5] не является термодинамическим параметром. Это признак использования механической модели с $\mu = \mu(P)$, нарушающей второе начало термодинамики.

Таким образом, Второе начало термодинамики состоит из двух положений: 1) оно одновременно отражает *процесс движения* в направление равновесия внутри замкнутой системы, и 2) само *пределное равновесное состояние* системы. Гиббс разделил термодинамику на равновесную и неравновесную, выбрав только предельные величины эволюционных зависимостей. Этим был исключен из рассмотрения релаксационный этап перехода системы в состояние равновесия на больших временах. Этот путь привел к представлению о квазистатическом процессе, в котором исключаются различия между временами релаксации для любых термодинамических параметров, что противоречит данным всех экспериментов. Необходимость включение времен релаксаций в основы *равновесной* термодинамики отражает внутренние свойства материи, основанные на прямых экспериментальных данных по временам релаксации. Реальные термодинамические переменные имеют разные времена релаксации, что приводит к разным типам предельных состояний двухфазных систем (капли равновесные или метастабильные).

Второе начало термодинамики по Клаузису позволяет выбрать корректный набор термодинамических параметров системы и исключает все множественности термодинамических определений поверхностных характеристик. Самым важным результатом термодинамики последнего времени стало понимание [20, 28] того, что все поверхностные характеристики дисперсных фаз (поверхностные напряжения (ПН), контактные углы, расклинивающее давление, и т.д.) невозможно корректно формулировать и рассчитывать без строгого использования второго начала термодинамики [26].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
2. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энерготомиздат, 1990. 376 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces. Third edition. New-York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
4. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. 414 с.
5. Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
6. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
7. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592с.
8. Суздалев И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах иnano структурах. М.: Красанд, 2011. 475 с.
9. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended Berlin – Heidelberg – New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.
10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416с.
11. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
12. Жиляев А.П., Пшеничнюк А.И. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. С. 320.
13. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. С. 304.
14. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. (The collected Works of J.W. Gibbs: In two volumes. V. 1. N.Y. etc.: Longmans, Green and Co., 1928.)

15. Рusanов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
16. Ono С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. Роулinson Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
18. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. N. Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
19. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. N. Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
20. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K., Small systems and fundamentals of thermodynamics*, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2019).
21. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
22. Lee T.D., Yang C.N. // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
23. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
24. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
25. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
26. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst, 1867.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
28. Товбин Ю.К. // Журн.физ.химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
29. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
30. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
31. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
32. Товбин Ю.К. // Журн.физ.химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
33. Товбин Ю.К. // Там же. 2023. Т. 97. № 3. С. 322.
34. Товбин Ю.К. // Там же. 2024. Т. 98. № 3. С. 34.

===== ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ =====

УДК 543.544

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА,
1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА И ПИРИДАЗИНО[4,5-с]ХИНОЛИНА
В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

© 2024 г. А. В. Капитонов^a, С. А. Рыжкин^a, С. В. Қурбатова^{a,*}, М. Н. Земцова^b

^aСамарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Самара, Россия

^bСамарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail curbatsv@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 29.05.2024 г.

Проанализированы температурные зависимости характеристик удерживания некоторых производных хинолина, 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридазино[4,5-с]хинолина в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на октадецилсиликагеле. Рассчитаны значения термодинамических характеристик сорбции этих соединений. Проанализировано изменение значений энталпии сорбции в зависимости от содержания ацетонитрила в водноацетонитрильном элюенте.

Ключевые слова: ОФ ВЭЖХ, сорбция, хинолин, 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, пиридазино[4,5-с]хинолин, октадецилсиликагель, энталпия сорбции

DOI: 10.31857/S0044453724120206, **EDN:** ENDPEW

Проблема установления механизма хроматографического удерживания в условиях жидкостной хроматографии остается до настоящего времени весьма актуальной в связи со сложностью и разнообразием протекающих в хроматографической колонке процессов, обусловленных реализацией межмолекулярных взаимодействий анализируемых веществ с сорбентом и молекулами элюента, а также взаимодействий элюента с сорбентом [1]. Существенную роль при описании подобных процессов играет установление взаимосвязи между параметрами удерживания и структурой молекул анализируемых веществ, особенностями поверхности сорбента и природой элюента. Определение таких взаимосвязей, отражающих соответствующие межмолекулярные взаимодействия, позволяет понять характер и механизм процессов в колонке и, таким образом, оптимизировать выбор соответствующей хроматографической системы для разделения компонентов сложных смесей, с одной стороны, и для прогнозирования удерживания молекул известной или предполагаемой структуры, с другой [2].

Важным параметром, влияющим на процессы, протекающие в хроматографической колонке, является температура, поэтому в качестве одного из способов установления сорбционного механизма является изучение влияния температуры на хроматографическое удерживание и определение

термодинамических параметров перехода сорбатов из объемной фазы в поверхностный слой сорбента на основании экспериментальных данных [3, 4]. В жидкостной хроматографии, как известно, термодинамические параметры сорбции по сути отражают изменение соответствующих термодинамических функций в результате совокупности взаимодействий, реализуемых как в поверхностном слое между молекулами сорбатов и сорбентом, компонентами элюента и сорбентом, так и процессов сольватации или ассоциации в объемном растворе между молекулами сорбатов и элюента, а также между компонентами элюента [5, 6]. Таким образом, с помощью варьирования температуры оказывается возможным изменять константы сорбционного равновесия, термодинамические характеристики сорбции на поверхности неподвижной фазы и сольватации в объеме растворителя, и, следовательно, регулировать процессы в хроматографической колонке и изменять ее селективность. В целом установление взаимосвязи термодинамических характеристик сорбции соединений с их физико-химическими параметрами способствует решению задач прикладного и теоретического характера.

С этой точки зрения несомненный интерес представляет изучение термодинамики сорбции сложных полифункциональных соединений, способных к разнообразным межмолекулярным

взаимодействиям. К такого рода соединениям можно отнести азотистые гетероциклы разнообразного строения, обладающие широким спектром важных в практическом отношении свойств. Варьирование температуры колонки с одновременным варьированием состава объемного раствора при хроматографировании подобных соединений позволяет более эффективно оценить роль растворителя в реализации процессов в хроматографической системе и, таким образом, способствовать пониманию принципов регулирования сорбционной селективности и оптимизации условий разделения сложных смесей синтетического и природного происхождения [5].

Целью настоящей работы явилось определение термодинамических характеристик сорбции некоторых производных хинолина, 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридазино[4,5-с]хинолина в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический эксперимент проводили на жидкостном хроматографе “Милихром-1А” с УФ-спектрофотометрическим детектором. Детектирование осуществляли при длине волны 254 нм. В качестве сорбента использовали ProntoSil-120-C18 с удельной площадью поверхности $500 \text{ м}^2/\text{г}$; размер зерен сорбента 5 мкм; размеры колонки $75 \times 2 \text{ мм}$. Температуру колонки поддерживали с помощью твердотельного электрического термостата и варьировали в интервале 298.0–328.0 К с шагом 10.0 К. Перед проведением хроматографического эксперимента колонку термостатировали и промывали элюентом в течение 20 мин. В качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрил–вода с содержанием ацетонитрила от 50 до 70% (по объему), элюирование осуществляли в изократическом режиме. Подвижную фазу перед проведением анализа дегазировали на установке марки УЗДН-2Т и фильтровали. Объемная скорость элюента составляла 100 мкл/мин.

В качестве объектов исследования использовали производные хинолина, 1,2,3,4-тетрагидрохинолина и пиридазино[4,5-с]хинолина, формулы которых приведены в табл. 1.

Расчет термодинамических характеристик сорбции молекул исследованных гетероциклических соединений проводили на основании полученных экспериментально зависимостей фактора удерживания от температуры по известным формулам [6, 7]

$$\ln k = \Delta S^\circ / R + \ln \Phi - \Delta H^\circ / RT = -\Delta H^\circ / RT + A,$$

где ΔH° , ΔS° – стандартные молярные изменения энталпии и энтропии при переходе сорбата из объемного раствора в поверхностный слой,

$\text{кДж}/\text{моль}$ и $\text{Дж}/(\text{моль К})$ соответственно; Φ – фазовое отношение колонки; A – энтропийный член. Относительная погрешность определения составила 1–3%.

Величину относительного удерживания r и разность молярных энергий сорбции исследуемого и стандартного веществ $\delta(\Delta G)$ определяли по формулам:

$$r = k/k_{\text{ст}},$$

$$\delta(\Delta G) = -RT \ln r = RT \ln k/k_{\text{ст}},$$

где k – фактор удерживания исследуемого сорбата при температуре 298 К; $k_{\text{ст}}$ – фактор удерживания вещества-стандарта (хинолин); R – универсальная газовая постоянная [2].

Ван-дер-ваальсов объем (V , \AA^3), площадь поверхности (S , \AA^2), параметр гидрофобности ($\lg P$) рассчитаны с использованием программного пакета HyperChem 8.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы выбранных нами в качестве объектов исследования веществ включают основной хинолиновый, тетрагидрохинолиновый или пиридазиновый фрагменты с присоединенными в различных положениях функциональными группами и заместителями. С точки зрения участия в межмолекулярных взаимодействиях (ММВ) хинолиновое ядро, как известно, способно к специфическим взаимодействиям за счет неподеленной электронной пары атома азота, не участвующей в образовании π -системы [8]. В тетрагидрохинолине атом азота также может вступать в специфические взаимодействия, а ароматический фрагмент склонен к проявлению сильных дисперсионных и $\pi-\pi$ -взаимодействий. Наличие пиридазинового фрагмента сообщает молекулам соответствующих сорбатов слабоосновные свойства и электронодефицитность. При этом большое влияние на распределение электронной плотности, а следовательно, и на особенности межмолекулярных взаимодействий в хроматографической системе, оказывают природа и положение заместителей в этих фрагментах. Как известно, один и тот же заместитель может проявлять в молекуле как донорные, так и акцепторные свойства в зависимости от знака заряда на реакционном центре, а в легкополяризуемых сопряженных системах подобная способность еще более выражена [9]. Так, например, пиридиновое кольцо, проявляя сильные акцепторные свойства, может изменить знак электронного эффекта другой электроноакцепторной группы. Наличие заместителей, проявляющих отрицательный мезомерный эффект, в положениях 2 или 4 хинолинового ядра, приводит либо к уменьшению основности

Таблица 1. Формулы и названия исследованных веществ

№	Формула	Название вещества	№	Формула	Название вещества
1		3-метилхинолин-2-ол	12		2-(4-фторфенил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолин
2		3,6-диметилхинолин-2-ол	13		2-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин
3		6-хлор-3-метилхинолин-2-ол	14		2-хлор-1-(2-фенил-3,4-дигидро-2Н-хинолин-1-ил)этанон
4		ЭТИЛ 2-гидрокси-3,6-диметилхинолин-4-карбоксилат	15		2-фенил-3,4-дигидро-2Н-хинолин-1-карбонилхлорид
5		этил 6-хлор-2-гидрокси-3-метилхинолин-4-карбоксилат	16		2-(4-хлорфенил)-3,4-дигидро-2Н-хинолин-1-карбонилхлорид
6		этил 6-бром-2-гидрокси-3-метилхинолин-4-карбоксилат	17		4-(4-фторфенил)-пиридазино[4,5-с]хинолин-1-ол
7		2-(4-метоксифенил)хинолин	18		4-(4-хлорфенил)-пиридазино[4,5-с]хинолин-1-ол
8		2-(4-фторфенил)хинолин	19		4-(5-метилтиофен-2-ил)пиридазино[4,5-с]хинолин-1-ол
9		2-(4-хлорфенил)хинолин	20		4-фенилпиридазино[4,5-с]хинолин-1-ол
10		2-тиофен-2-илхинолин	21		9-бром-4-фенилпиридазино[4,5-с]хинолин-1-ол
11		2-пиридин-4-илхинолин	22		4-(4-метоксифенил)пиридазино[4,5-с]хинолин-1-ол

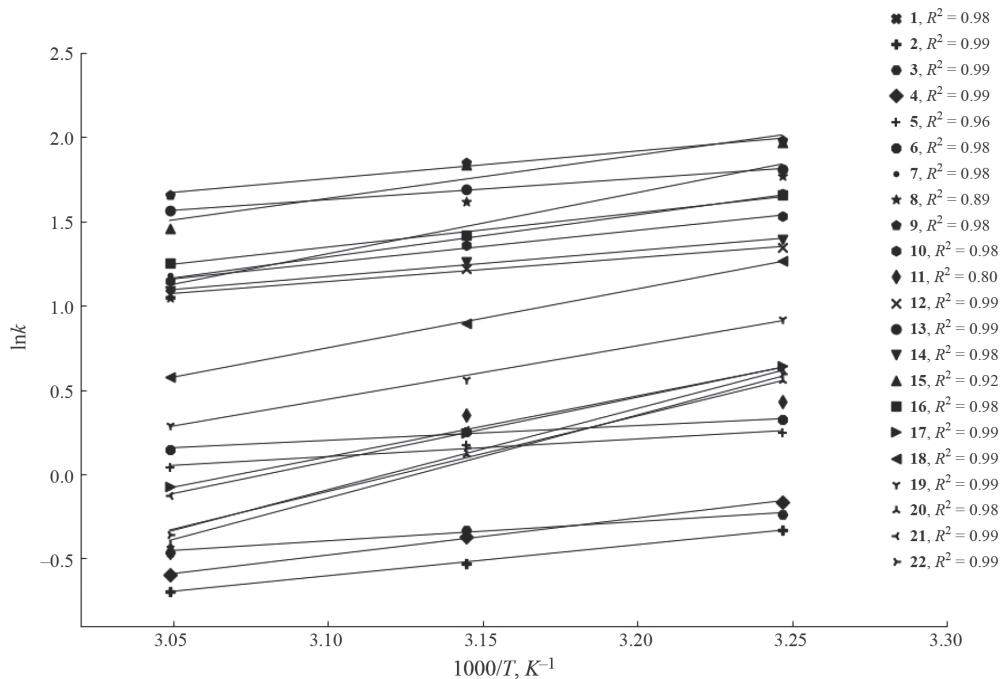


Рис. 1. Зависимости $\ln k$ от $1000/T$ (состав элюента ацетонитрил–вода 50:50).

атома азота, либо к ее усилению, и таким образом, соответствующему ослаблению или усилению взаимодействия с компонентами подвижной фазы и увеличению или уменьшению удерживания [8, 9]. Метильный радикал $-\text{CH}_3$ способен к проявлению положительного индуктивного эффекта и эффекта гиперконъюгации; фенил может быть донором либо акцептором π -электронной плотности в зависимости от природы связанного с ним фрагмента молекулы; тиенил, содержащий электроотрицательный атом серы, по электронному строению близок к фенилу, поэтому его влияние на характеристики, определяемые электронным строением, в основном аналогично влиянию фенила [10]. Нужно учитывать также, что присутствие объемных заместителей, таких, например, как фенил, тиенил и др., усиливает роль стерического фактора в межмолекулярных взаимодействиях этих соединений. Очевидно, что перечисленные особенности строения молекул должны оказать влияние на соответствующие сорбционные характеристики.

Для определения термодинамических характеристик сорбции исследованных полифункциональных соединений нами было изучено удерживание этих веществ в интервале температур 298–328 К и концентрации ацетонитрила в элюенте 50–70%. Как известно, функциональная зависимость фактора удерживания от температуры может быть аппроксимирована уравнением Вант-Гоффа $\lg k = A + B/T$, в котором коэффициент А связан с энтропией

сорбции и фазовым отношением колонки, коэффициент В пропорционален энталпии сорбции [11, 12]. Из приведенных на рис. 1 графиков следует линейная зависимость значения $\ln k$ исследованных нами веществ от температуры с коэффициентом детерминации, близким к ~1, что свидетельствует о соответствии модели Вант-Гоффа и идентичности механизмов удерживания анализов в исследуемом температурном интервале и концентрации ацетонитрила в элюенте 50%. Для остальных составов элюента зависимости вполне идентичны и различаются лишь значениями коэффициентов уравнения.

Рассчитанные на основании полученных графиков значения энталпии сорбции и энтропийного члена приведены в табл. 2. Как следует из представленных данных, значения ΔH° для всех исследованных веществ являются отрицательными, что указывает на смещение равновесия в хроматографической системе в сторону сорбции на поверхности октадецилсиликагеля из объема элюента в выбранном концентрационном интервале и экзотермический характер этого процесса. Другими словами, можно говорить об энергетическом выигрыше в результате взаимодействия исследованных веществ с поверхностью сорбента по сравнению с энергетическими затратами на разрушение сольватных оболочек в объеме элюента и десорбцию адсорбированных молекул элюента [13].

В целом значения $|\Delta H^\circ|$ в зависимости от строения молекул сорбатов изменяются в диапазоне

Таблица 2. Стандартные дифференциальные мольные изменения значений энталпии (ΔH° , кДж/моль) и энтропийного члена (A) при разной концентрации ацетонитрила в элюенте

№	$-\Delta H^\circ$ кДж/моль	$-A$	$-\Delta H^\circ$ кДж/моль	$-A$	$-\Delta H^\circ$ кДж/моль	$-A$
	50:50		60:40		70:30	
1	11.85± 0.04	5.57	10.42 ± 0.01	5.19	2.85± 0.07	2.57
2	15.59± 0.02	6.41	2.58 ± 0.03	1.96	4.21± 0.08	1.56
3	9.08± 0.02	4.06	10.92 ± 0.02	5.08	12.13±0.04	5.97
4	18.37± 0.02	7.33	8.41 ± 0.03	4.21	22.94±0.04	10.09
5	8.78± 0.01	3.17	8.89 ± 0.02	3.97	19.89±0.04	8.76
6	7.46± 0.04	2.58	12.41 ± 0.02	5.22	12.86±0.03	5.94
7	20.78± 0.03	6.45	5.04 ± 0.02	1.55	11.30±0.02	4.31
8	30.13± 0.04	9.95	11.83 ± 0.04	3.55	16.38±0.02	5.91
9	13.58± 0.03	3.31	15.53 ± 0.05	4.23	12.75±0.01	4.23
10	15.91± 0.01	4.67	14.17 ± 0.03	4.66	12.69±0.02	4.88
11	37.14± 0.03	14.01	12.52 ± 0.03	4.87	13.35±0.02	5.67
12	11.75± 0.04	3.24	13.04 ± 0.03	4.39	12.32±0.02	4.48
13	10.48± 0.04	2.28	12.22 ± 0.02	3.63	11.91±0.03	4.53
14	12.92± 0.01	3.65	13.30 ± 0.04	4.10	11.09±0.02	4.60
15	21.35± 0.03	6.34	13.31 ± 0.05	4.11	10.97±0.04	4.21
16	16.91± 0.01	4.95	14.87 ± 0.03	4.16	15.95±0.03	5.53
17	29.76± 0.03	10.99	23.24±0.01	8.83	18.25±0.02	7.14
18	29.04± 0.02	10.08	13.73±0.03	4.64	9.49± 0.04	3.54
19	26.43± 0.04	9.41	19.16±0.02	7.00	16.83±0.02	6.67
20	41.13± 0.04	15.48	26.57±0.03	10.14	17.91±0.01	7.31
21	31.89± 0.02	11.82	17.65 ± 0.02	6.27	10.85±0.04	4.11
22	40.10± 0.01	15.04	28.82 ± 0.03	11.02	12.77±0.02	5.31

7.46–41.13 кДж/моль (при концентрации ацетонитрила 50%). При этом максимальные значения энталпии характерны для производных пиридазинохинолина **17–22**, диапазон изменения $|\Delta H^\circ|$ для которых лежит в пределах 26.43–41.13 кДж/моль (рис. 2). Сравнительно большие значения $|\Delta H^\circ|$ характерны также для производных хинолина с фенилом или пиридилом в положении 2 (вещества **7–11**, $|\Delta H^\circ| \sim 13.58$ –37.14 кДж/моль). Присутствие гидроксильной группы в положении 2 хинолинового фрагмента, напротив, способствует уменьшению значений $|\Delta H^\circ|$, и для соединений **1–6** диапазон изменения этой величины составляет ~ 7.46 –18.37 кДж/моль. Этот факт, вероятно, обусловлен существенным перераспределением электронной плотности, характерным именно для производных хинолина с гидроксильной группой в α -положении к атому азота по сравнению с их аналогами [14]. Для производных тетрагидрохинолина (вещества **12–16**) значения $|\Delta H^\circ|$ лежат в диапазоне 10.48–21.35 кДж/моль. Таким образом, разброс значений энталпии сорбции для исследованных соединений оказывается сравнительно большим

и определяется, прежде всего, строением молекул анализов.

Дополнительные сведения о влиянии изменения структуры на удерживание в ОФ варианте ВЭЖХ можно получить на основании изменения величин дифференциальных мольных энергий Гиббса $\delta(\Delta G)$ или удерживания относительно какого-либо вещества, стандартного для данного класса соединений [2]. Из представленных в табл. 3 значений $\delta(\Delta G)$ и удерживания исследованных соединений, определенных относительно хинолина (r), следует, что сорбция веществ **1–6** и **17–22** несущественно изменяется по сравнению с удерживанием хинолина: при концентрации ацетонитрила, равной 50%, значения r оказываются либо меньше, либо чуть больше 1, а величина $\delta(\Delta G)$ практически не превышает 1.5 кДж/ моль, что, очевидно, является результатом преимущественного вклада в удерживание основного хинолинового фрагмента. При этом влияние относительно больших (по сравнению с хинолином) значений параметров, ответственных за дисперсионные взаимодействия этих веществ с сорбентом, нивелируется

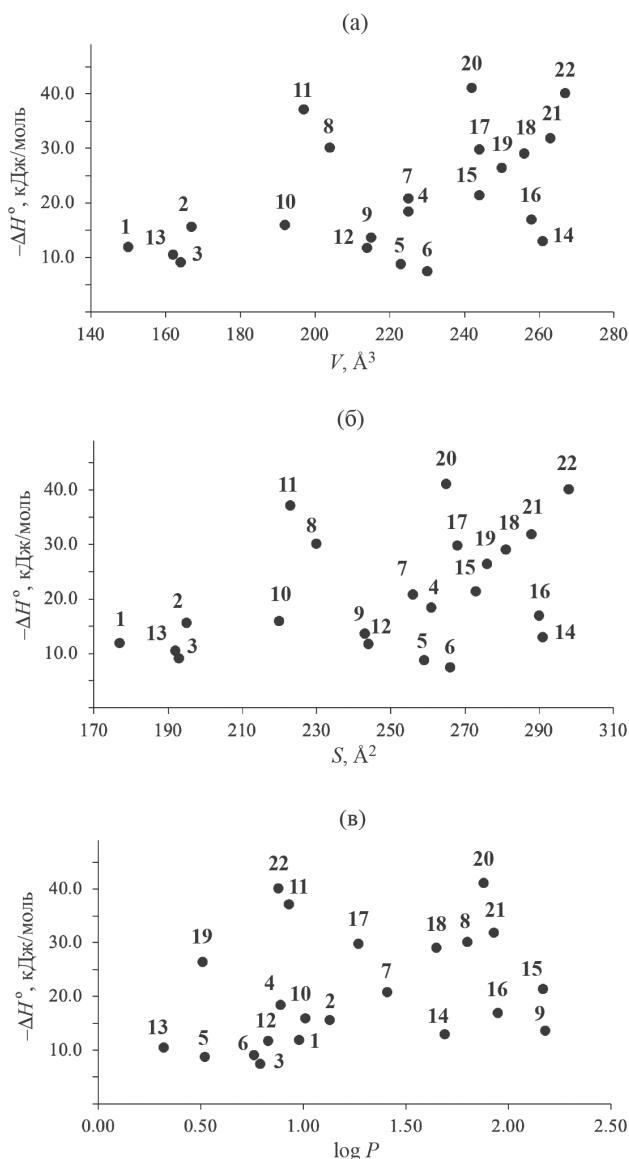


Рис. 1. Зависимости $\ln k$ от $1000/T$ (состав элюента ацетонитрил – вода 50:50).

взаимодействием соответствующих функциональных групп и заместителей с компонентами элюента. Следует обратить внимание на уже отмеченный выше факт присутствия в молекулах указанных веществ гидроксильной группы в α -положении по отношению к атому азота, усиливающей взаимодействие этих сорбатов с элюентом. Косвенным подтверждением данного предположения является примерно в 2 раза большая сорбция веществ 7–16 (за исключением вещества 11 с пиридилом в положении 2), не содержащих гидроксильной группы, относительно хинолина.

Еще одним фактором, влияющим как на значения энталпии сорбции, так и на величины

удерживания относительно хинолина может явиться различная ориентация молекул сорбатов относительно поверхности сорбента, обусловленная влиянием ориентирующего действия полярных компонентов элюента, способных “развернуть” молекулы относительно поверхности сорбента в соответствии с энергетически более выгодной ориентацией образующегося сорбционного комплекса, в результате чего они будут взаимодействовать с этой поверхностью лишь наиболее гидрофобной ее частью. Возможность подобной различной ориентации молекул относительно поверхности сорбента была показана нами ранее при исследовании сорбции производных хинолина на поверхности сверхштного полистирола с помощью квантово-химических расчетов [15]. Можно предположить, что аналогичная картина имеет место и при сорбции подобных соединений на поверхности октадециликагеля.

Тем не менее, в целом сорбция исследованных веществ подчиняется закономерностям обращенно-фазовой высокоеффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), в соответствии с которыми удерживание определяется, главным образом, дисперсионными взаимодействиями молекул сорбатов с поверхностью сорбента, увеличиваясь, таким образом, с возрастанием размерных параметров и гидрофобности молекул (характер изменения данных параметров в зависимости от строения молекул производных хинолина проанализирован нами ранее [16]). Для исследованных сорбатов, как следует из рис. 1, наблюдается симметричность в изменении энталпии сорбции $|\Delta H^\circ|$ с изменением значений ван-дер-ваальсового объема, площади поверхности и гидрофобности молекул. (Все приведенные выше данные представлены для концентрации ацетонитрила в элюенте, равной 50%). Отсутствие при этом строгой линейной корреляции и большой разброс соответствующих значений обусловлены, вероятно, влиянием полярного элюента. Различиями в характере процессов, протекающих в хроматографической колонке с изменением состава элюента, можно, вероятно, объяснить неоднозначное изменение абсолютного значения энталпии сорбции $|\Delta H^\circ|$ и энтропийного члена в выбранном интервале концентрации ацетонитрила для соединений разного строения. Так, для веществ 1, 2, 8 и 17–22 значения $|\Delta H^\circ|$ закономерно уменьшаются с увеличением содержания ацетонитрила в элюенте, в то время как для веществ 3–7 значения $|\Delta H^\circ|$ сначала уменьшаются, затем возрастают, а для веществ 9–16, напротив, сначала возрастают, а затем уменьшаются.

Соответствующее немонотонное изменение термодинамических функций наблюдали авторы [13] при исследовании удерживания дициклических дипиридиев на поверхности пористого графитированного

Таблица 3. Значения относительного удерживания r и изменения величин дифференциальных мольных энрергий Гиббса $\delta(\Delta G)$ исследованных соединений

№	$r_{50\%}$	$r_{70\%}$	$r_{80\%}$	$-\delta(\Delta G)_{50\%}$	$-\delta(\Delta G)_{70\%}$	$-\delta(\Delta G)_{80\%}$
1	0.54	1.33	1.64	-1.51	0.71	1.22
2	0.68	1.40	1.68	-0.96	0.84	1.28
3	0.73	1.43	1.69	-0.79	0.89	1.29
4	0.80	1.44	1.71	-0.57	0.90	1.33
5	0.96	1.56	1.75	-0.11	1.10	1.38
6	1.00	1.52	1.74	0.01	1.04	1.39
7	2.22	2.26	2.33	1.97	2.02	2.09
8	2.64	2.24	2.45	2.41	1.99	2.22
9	4.91	3.05	2.90	3.94	2.76	2.64
10	2.10	1.95	2.16	1.84	1.65	1.91
11	1.10	1.59	1.84	0.23	1.14	1.51
12	4.44	2.38	2.35	3.69	2.15	2.11
13	1.79	2.25	2.26	1.44	2.01	2.02
14	2.42	1.78	2.08	2.19	1.43	1.81
15	1.85	2.22	2.25	1.52	1.97	2.01
16	3.87	3.23	2.64	3.35	2.90	2.40
17	1.07	1.61	1.74	0.17	1.18	1.37
18	1.84	2.13	2.08	1.51	1.87	1.81
19	1.34	1.80	1.91	0.72	1.46	1.61
20	0.98	1.59	1.78	-0.05	1.14	1.42
21	1.04	2.17	1.89	0.10	1.91	1.57
22	1.03	1.59	1.78	0.06	1.14	1.42

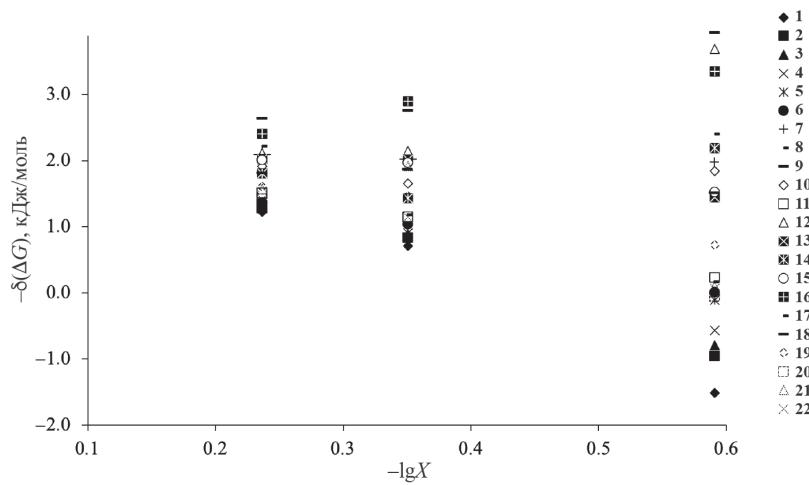


Рис. 3. Зависимость величины $\delta(\Delta G)$ от концентрации ацетонитрила в элюенте.

углерода, объяснив подобную закономерность вероятной пересольватацией молекул адсорбатов ацетонитрилом по мере уменьшения содержания воды в элюенте. Аналогичное немонотонное

изменение величины энталпии сорбции азотсодержащих ароматических соединений и увеличение энтропийного фактора с ростом концентрации ацетонитрила, полученное авторами [17], было

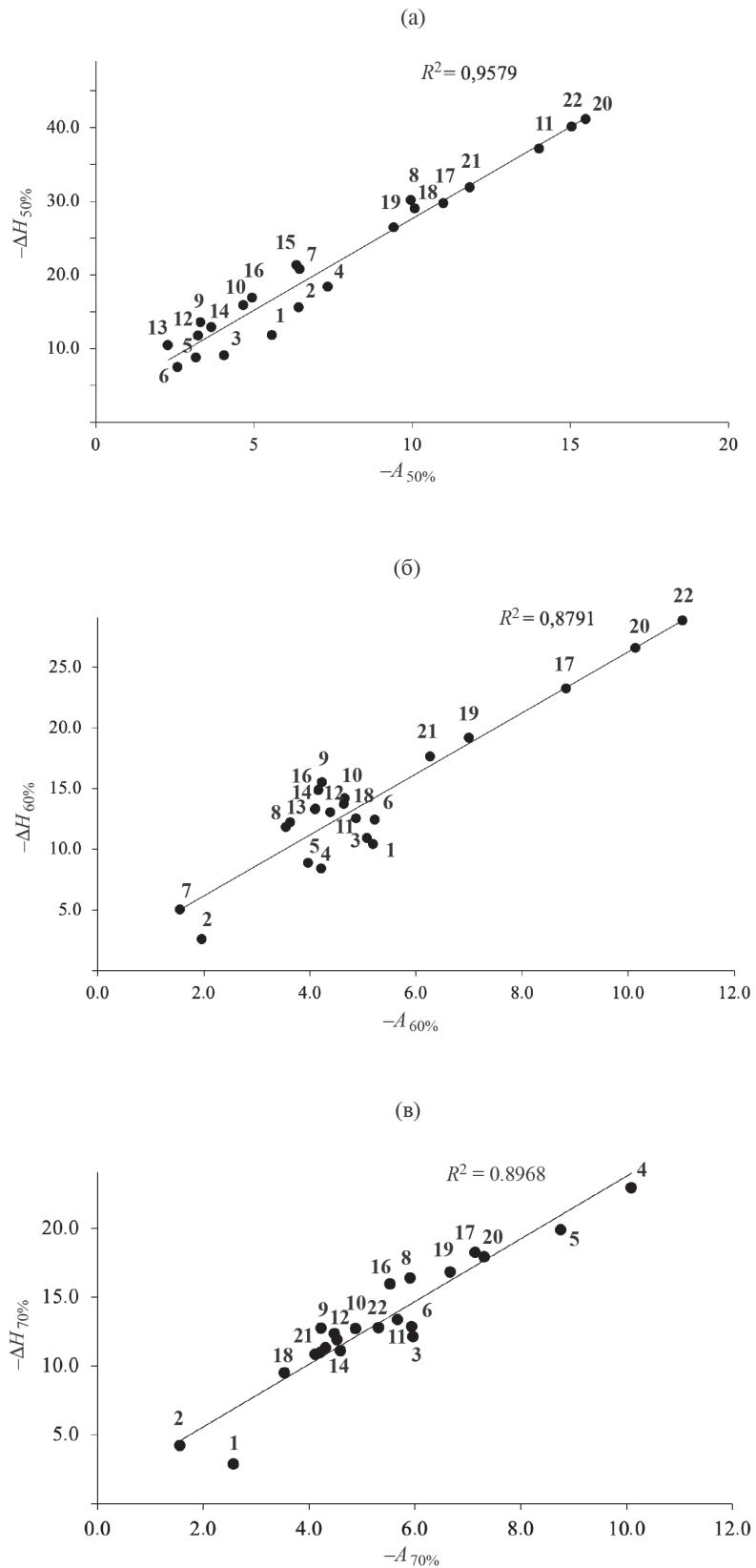


Рис. 4. Энталпийно-энтропийная зависимость адсорбции исследованных гетероциклов на октадецилсиликалие из водно-ацетонитрильного элюента разной концентрации (а – 50, б – 60, в – 70%).

интерпретировано как результат возможной смены механизма адсорбции.

С изменением количественного состава элюента различным оказывается и удерживание исследованных гетероциклов относительно хинолина. Как следует из рис. 3, значения $\delta(\Delta G)$ с ростом концентрации ацетонитрила либо уменьшаются, либо увеличиваются, либо это изменение оказывается немонотонным с незначительными экстремумами при концентрации 60% в зависимости от строения гетероцикла. Вероятно, и в этом случае основной причиной разнообразия подобных зависимостей является различный характер взаимодействий (включая сольвофобные) сорбатов разного строения с компонентами элюента как в объеме раствора, так и на границе раздела фаз, [12, 18, 19].

Особенности подобного влияния состава элюента на удерживание обусловлены, как известно, следующими причинами. Прежде всего, поскольку при адсорбции из конденсированной жидкой среды межмолекулярное взаимодействие в объеме раствора может быть весьма существенным и направленным при этом внутрь раствора, действуя, таким образом, в направлении, противоположном по отношению к взаимодействию с адсорбентом, то суммарное межмолекулярное взаимодействие сорбент – сорбат – элюент оказывается меньше межмолекулярного взаимодействия сорбент – сорбат [2]. Кроме того, в ОФ варианте ЖХ молекулы сорбата могут взаимодействовать либо непосредственно с поверхностью сорбента в случае более сильных взаимодействий сорбат – сорбент, либо с адсорбированным на поверхности сорбента слоем молекул элюента в случае более сильных взаимодействий элюент – сорбент и сорбат – элюент [18–20]. При этом энергия взаимодействия в последнем случае будет определяться разницей в энергии сolvатации молекул сорбатов в объемном растворе элюента и на поверхности сорбента и для одной и той же хроматографической системы в значительной степени зависеть от строения молекул сорбатов, что способствует в некоторых случаях реализации обоих вариантов взаимодействия с элюентом (как, например, показали авторы [21] при изучении удерживания производных хинолона, содержащих заместители различной природы в разных положениях основного фрагмента молекулы). Таким образом, в качестве основных факторов, приводящих к изменению величин $|\Delta H|$ и A с ростом концентрации ацетонитрила, в литературе называют увеличение энергетических затрат на вытеснение молекул ацетонитрила из адсорбционного слоя при условии конкурентного механизма сорбции из многокомпонентных растворов, либо усиление сolvатации полярных молекул сорбатов при возрастании содержания органического компонента в подвижной фазе, либо изменение механизма удерживания [18–22].

О влиянии количественного состава элюента на сорбцию исследованных гетероциклов свидетельствует также анализ энタルпийно-энтропийных зависимостей процесса перехода сорбатов из водно-ацетонитрильных растворов в фазу октадециликагеля. Причиной возникновения энталпийно-энтропийной компенсации при сорбции, как известно, является тот факт, что изменение энталпии, то есть увеличение энергетической составляющей процесса взаимодействия молекул сорбата с поверхностью сорбента в результате изменения их строения, компенсируется энтропийной составляющей, то есть увеличением степени локализации молекул сорбата на поверхности сорбента. Из рис. 4 следует, что характер подобной зависимости для исследованных сорбатов оказывается несколько различным при изменении состава элюента – коэффициент соответствующей линейной аппроксимации изменяется от ~0.96 при 50% ацетонитрила, до ~ 0.88 и 0.90 при концентрации ацетонитрила 60 и 70%. Поскольку известно, что компенсационный эффект наблюдается для процессов, протекающих, как правило, по одному механизму [23, 24], полученные данные могут быть косвенным подтверждением изменения механизма удерживания гетероциклов с изменением состава элюента.

Таким образом, накопленный экспериментальный материал свидетельствует о сложности процессов, протекающих при хроматографировании производных хинолина, что, несомненно, требует дополнительных исследований в более широких диапазонах состава элюента, температуры и природы сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Снайдер Л.Р., Киркланд Д.Д., Долан Д.У. Введение в современную жидкостную хроматографию. М.: Техносфера, 2020. 960 с
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
3. Knox J., Kaliszan R. // J. Chromatogr. 1985. V. 349. P. 211.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)83779-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)83779-1)
4. Jiang P., Lucy Ch. A. // J. Chromatogr. A. 2016. V.1437. P. 176.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.014>
5. Сайфутдинов Б.Р., Пимерзин А.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 545.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7868/S0044453713120248>. [Saifutdinov B.R., Pimerzin A.A. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 4. P. 529].
6. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.

7. Ядрова А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1296–1307.
DOI: 10.7868/S0044453718080150. [Yadrova A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., et al. // Rus. J. of Phys.Chemistry A. 2018. V. 92. № 8. P. 1572].
8. Терней А. Современная органическая химия. Москва: Мир, 1981. Т. 1. 678 с.
9. Андреев В.П. //Химия гетероциклических соединений. 2010. № 2. С. 227.
DOI: <https://doi.org/10.1007/2802>
10. Джайлкрист Т. Химия гетероциклических соединений. Москва: Мир, 1996. 463 с.
11. Bolliet D., Pool C.F. Analyst. 1998. V. 123. P. 295.
DOI: <https://doi.org/10.1039/a705617f>.
12. Jandera P., Krupczyn'ska K., Vyn'uchalová K., Buszewski B. //J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 6052.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.07.019>
13. Сайфутдинов Б.Р., Буряк А.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1392.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S004445371909022X>. [Sayfutdinov B.R., Buryak A.K.// Rus. J. of Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 9. P. 1796.].
14. Привалова И.Ю., Соколова И.В. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 6. С. 24.
15. Некрасова Н.А., Курбатова С.В. // Там же. 2017. Т. 58. № 4. С. 798.
DOI: 10.15372/JSC20170418.
[Nekrasova N.A., Kurbatova S.V. // Ibid. 2017. T. 58. № 4. С. 767.]
16. Рыжкин С.А., Капитонов А.В., Финкельштейн Е.Е. и др. // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2023. Т. 23. № 5. С. 887.
<https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11723>
17. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е., и др./// Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 110.
DOI: 10.1007/s11172-016-1272-8.
[Lanin S.N., Rychkova S.A., Vinogradov A.E., Lanina K.S., Shatalov I.A. //Rus. Chem. Bulletin. 2016. V. 65. № 1. P. 110].
18. Сайфутдинов Б.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 586.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024416040266>. [Saifutdinov B.R. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 6. P. 586].
19. Vailaya A., Horváth C. // J. Chromatogr. A. 1998. V. 829. P. 1.
DOI: [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(98\)00727-4](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(98)00727-4)
20. Scholten A.B., Claessens H.A., de Haan J.W., Cramers C.A. //J. Chromatogr. A. 1997. V.759. P. 37.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00765-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00765-0)
21. Kim H.S., Lee D.W. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 722. P. 69.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00687-7](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00687-7)
22. Сайфутдинов Б.Р. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 12. С. 2609. [Saifutdinov B.R. //Rus. Chemical Bulletin. 2014. V. 63. № 12. P. 2609].
23. Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В., Емельянова Н.С. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 760.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024410040266>. [Saifutdinov B.R., Kurbatova S.V., Emel'yanova N.S. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 4. P. 760].
24. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.

УВЕЛИЧЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ВХОДНОГО СИГНАЛА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ВВОДЕ АДСОРБИВА ШПРИЦЕМ НА КОЛОНКУ БЕЗ АДСОРБЕНТА

© 2024 г. А. В. Ларин

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

e-mail: larin@phycne.ac.ru.

Поступила в редакцию 28. 02. 2024 г.

После доработки 24. 06. 2024 г.

Принята к публикации 26. 06. 2024 г.

Проведен эксперимент по вводу шприцем метана при разных скоростях потока гелия на хроматографической колонке, свободной от адсорбента. Обнаружено, что формируемые при этом входные сигналы удовлетворительно описываются уравнением кривой элюирования, являющимся корректным решением прямой задачи линейной динамики адсорбции. На отдельном примере показано, что входные сигналы при одной скорости потока весьма хорошо совпадают друг с другом. Вычислены центры тяжести левой и правой от максимума частей входного сигнала, что значительно расширяет его информативность.

Ключевые слова: колонка без адсорбента, ввод шприцем, метан, поток гелия, входной сигнал, аппроксимация, уравнение кривой элюирования, центр тяжести

DOI: 10.31857/S0044453724120212, **EDN:** EMZPLK

Описание входного сигнала при его вводе шприцем в хроматографии является не только актуальной, но в некоторых случаях и практически важной задачей. Рассмотрим кратко вопросы, связанные с этой проблемой и описанные ранее в [1]. В [2] указывается, что входной сигнал обычно задается ё-функцией Дирака, но возможны и другие формы. В [3] входной импульс представлен прямоугольником, рядом прямоугольников, синусоидой. Но основным успехом ознаменовался подход [4], возникший вскоре после открытия метода моментов. В этой работе [4] входной сигнал задавался в интервале времени $0 \leq t \leq T$ прямоугольной, экспоненциальной и другими функциями. Были получены решения для центра тяжести и второго центрального момента входного сигнала, которые позднее были несколько дополнены. Например, в [1] найдено решение для функции, задаваемой произвольным треугольником.

Главное заключается в том, что в [4] получено доказательство аддитивности вклада входного сигнала в общее удерживание и размытие выходной кривой элюирования. Не смотря на успехи такого подхода, применимого при вводе адсорбива с помощью крана-дозатора в газовой хроматографии или путем переменного движения потока в жидкостной хроматографии, его нельзя использовать

для описания входного сигнала при вводе адсорбива шприцем.

Для математического описания входного сигнала в [5] было предложено использовать симметричную функцию Гаусса, которая и является решением для кривой элюирования в теории тарелок. Подходя сегодня к выбору функции для описания входного сигнала рассмотрим другой вариант. В [6] была изучена кинетика адсорбции метана на металлоорганическом каркасе с использованием метода моментов. Необходимые моменты вычисляли как разность моментов, полученных на колонке с адсорбентом, с моментами, полученными на колонке, свободной от адсорбента. Было обнаружено, что форма пика для колонки без адсорбента весьма близка форме пика на колонке с адсорбентом. Из полученных в [6] результатов следует, что искомая форма входного сигнала может соответствовать кривой элюирования, описывающей эксперимент в модели слоя равновесной адсорбции в случае малых значений эффективности. Именно эта функция используется в настоящей работе для описания входного сигнала при его вводе шприцем.

Не менее важной проблемой при описании входного сигнала является его воспроизводимость. Всем известно, что при “мгновенном” вводе адсорбива шприцем полученный сигнал является весьма воспроизводимым по времени выхода своего

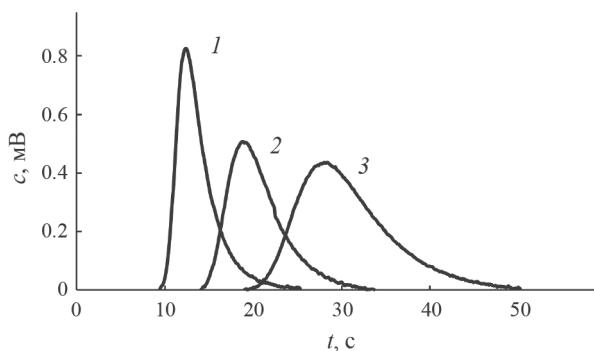


Рис. 1. Кривые входного сигнала при разных скоростях подвижной фазы, см³/мин: 1 – 31.6, 2 – 20.48 и 3 – 13.76.

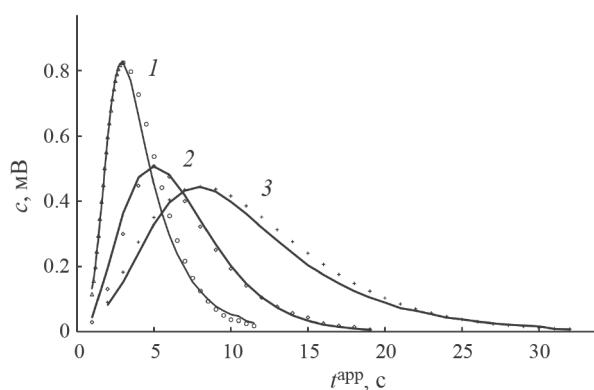


Рис. 2. Кривые входного сигнала, представленные на рис. 1 (обозначения те же), но в координатах времени t_{app} (сплошные кривые) в сравнении с их аппроксимациями (символы).

максимума. Такую же воспроизводимость хотелось бы получить и для формы входного сигнала, что ранее системно не делалось.

Целью работы явилось экспериментальное и теоретическое подтверждение возможности описания сигнала при его вводе шприцем уравнением модели слоя равновесной адсорбции и оценка воспроизводимости такого сигнала в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проведен на хроматографе “Цвет-100” (РФ), укомплектованном детектором по теплопроводности. Сигнал детектора фиксировался в цифровом виде с частотой 0.1 с посредством программы Мультихром 1.7 (ООО Амперсенд, РФ).

Использовалась U-образная стеклянная колонка с внутренним диаметром 4 мм. Формирование входного сигнала метана (“ч.”), вводимого

шприцем, изучено при трех скоростях газа-носителя гелия (“в.ч.”) в интервале от 14 до 32 см³/мин. Температура опыта была равна 23 ± 1°C. Величина пробы метана составляла 0.1 ± 0.03 см³. Экспериментальные кривые представлены на рис. 1. Измеренный “мертвый” объем колонки, свободной от адсорбента, составляет 6.4 ± 0.1 см³.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для описания входного сигнала, формируемого при вводе шприцем, взята функция, описывающая кривые элюирования в модели слоя равновесной адсорбции [7] и имеющая следующий вид

$$c_n(t)/c_0 = \exp(-bt)(bt)^{n-1}/(n-1)!, \quad (1)$$

где $c_n(t)$ — кривая элюирования на слое адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ — относительная длина (эффективность) слоя адсорбента, которая может быть выражена действительными числами [8], L — абсолютная длина слоя адсорбента, L_e — эффективная кинетическая константа модели, t — время, c_0 — максимальная концентрация кривой элюирования при длине слоя адсорбента $n = 1$, $b = u/\Gamma L_e$, u — линейная скорость элюента, Γ — константа Генри.

Для аппроксимации экспериментальных кривых, получаемых на колонке без адсорбента, на основе уравнения (1), был разработан алгоритм и написана программа с использованием языка QBasic. Линеаризация функции (1) затруднительна и для вычисления квадратов ошибки, а затем и коэффициента корреляции (соответствия) было использовано модифицированное уравнение для остаточной дисперсии из моделей регрессионного анализа [9] в виде

$$S^2 = 1 - \frac{1}{(N-2)} \sum_{i=1}^N [(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{app}}) / y_i^{\text{exp}}]^2, \quad (2)$$

где N — число сравниваемых значений, y_i^{exp} — экспериментальная концентрация, фиксируемая на момент времени t_i и y_i^{app} — расчетная величина концентрации по уравнению (1) на тот же момент времени.

Аппроксимация экспериментальных входных сигналов, полученных при разных скоростях потока, представлена на рис. 2.

Для изучения воспроизводимости входных сигналов, вводимых шприцем, проводилось сравнение одного из экспериментов, которое показано на рис. 3.

Вычисление центров тяжести кривых, полученных экспериментально при введении адсорбента на колонке без адсорбента, проводили в соответствие с [10]. Центры тяжести левой t_{cl} и правой t_{cr} частей от максимума кривой входного сигнала даны в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В газовой хроматографии для определения "мертвого" объема обычно используется ввод шприцем не менее трех–пяти раз. Это связано с ошибками фиксации времени или скорее с разницей самого ввода шприцем и началом пуска времени, что обусловлено субъективными факторами. Экспериментальные входные сигналы, полученные при трех скоростях газа-носителя, представлены на рис. 1. Кривые, выражающие эти сигналы, носят обычный характер: при уменьшении скорости подвижной фазы величины их максимумов уменьшаются, а время удерживания возрастает.

Для аппроксимации кривых, показанных на рис. 1, нами выбрана функция (1), которая является решением прямой задачи для линейной хроматографии (уравнением кривой элюирования), а также модифицированным уравнением подынтегрального выражения гамма-функции Эйлера. Впервые серьезный анализ особенностей функции (1) был проведен на основе численных решений в работе [11], в которой было показано, что времена выхода максимумов кривых элюирования линейно зависят от n , но сама зависимость исходит не из начала координат, а из $n = 1$. В [12] анализировалось корректное решение прямой задачи на основе материального баланса теории тарелок и было показано, что для времен выхода максимумов верна зависимость

$$t_R = (n - 1)/b, \quad (3)$$

где t_R – исправленное время удерживания или время выхода максимума пика.

Именно это уравнение (3) также было использовано для предполагаемой аппроксимации входного сигнала. Уравнение (1) содержит независимые переменные концентрацию и время и две константы n и b . Этих констант явно недостаточно для аппроксимации, вследствие чего была введена весьма важная постоянная (t_R^{app}), позволяющая эффективно аппроксимировать входные сигналы.

Представленные на рис. 1 кривые на первом этапе аппроксимировались относительно времени t_R^{app} . Для скорости $31.6 \text{ см}^3/\text{мин}$ при произвольных величинах постоянных, а затем и при подключении к вычислениям наименьшей ошибки константы n^{app} было определено значение t_R^{app} , равное 3.0 с. Далее, в связи с получаемыми результатами, различно были проведены аппроксимации участков кривой входного сигнала для ее левой и правой от максимума частей. Для левой части кривой, аппроксимация которой проводилась с шагом выборки опытных значений, равным 0.1 с, $n^{app} = 5.5$, $S^2 = 0.9988$. Для правой части кривой при аппроксимации с шагом 0.5 с эти же величины равны: $n^{app} = 3.55$, $S^2 = 0.9575$.

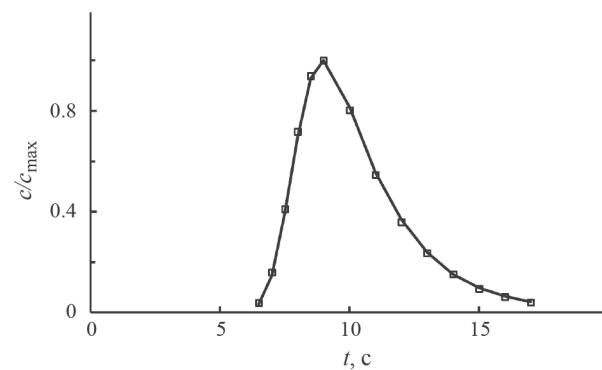


Рис. 3. Сравнение двух кривых входного сигнала, нормированных и измеренных при скорости подвижной фазы $31.6 \text{ см}^3/\text{мин}$ с абсолютными значениями максимумов, мВ: 1 – сплошная линия (0.82) 2 – символы (1.01...).

Таблица 1. Значения вычисленных методом моментов центров тяжести кривых входного сигнала при вводе метана шприцем в поток гелия на колонку без адсорбента

Скорость ПФ, $\text{см}^3/\text{мин}$	31.6	20.48	13.76
Центр тяжести левой части кривой, с	-0.87	-1.23	-2.23
Центр тяжести правой части кривой, с	2.71	3.27	5.64

Для двух меньших скоростей шаг выборки экспериментальных значений составлял 1 с, а кривые входного сигнала аппроксимировались в целом, т.е. без разделения кривой на левую и правую часть. Для скорости $20.48 \text{ см}^3/\text{мин}$ величина $t_R^{app} = 5 \text{ с}$, $n^{app} = 4$ и $S^2 = 0.963$. Для скорости $13.76 \text{ см}^3/\text{мин}$ получено: $t_R^{app} = 8 \text{ с}$, $n^{app} = 3.5$ и $S^2 = 0.9818$.

С учетом того, что вычисления проведены в тех интервалах интегрирования, когда ошибка вычисления центра тяжести кривой элюирования не превышает 1% [13], полученная аппроксимация может считаться весьма удовлетворительной. Кроме того, более точное представление переменных t_R^{app} , b и n^{app} или анализ аппроксимации с помощью подобных (1) функций, например, распределения Пуассона, может только улучшить полученные результаты. А главной проблемой при этом является воспроизводимость формы входного сигнала. Эти результаты даны ниже.

Проведено сравнение двух экспериментальных кривых, полученных при вводе метана при скорости $31.6 \text{ см}^3/\text{мин}$. Для первой и второй кривой разница времен удерживания составляла 0.1 с,

а величины максимумов кривых равнялись 0.82... и 1.01... мВ для первой и второй кривой, соответственно. Времена удерживания были совмещены на произвольное время 9 с, а сами экспериментальные значения концентраций каждой кривой поделены на их максимальные значения и представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что обе кривые весьма хорошо совпадают. Расчет по уравнению (2) дает $S^2 = 0.9975$, что свидетельствует о весьма высоком совпадении двух результатов. Можно утверждать, что ввод адсорбтива шприцем является воспроизводимым.

Результаты представленные на рис. 1, использовались при расчетах центров тяжести кривых методом моментов отдельно для правой t_{cr} и левой t_{cl} от максимума их частей. Интервалы интегрирования были выбраны таким образом, чтобы точность вычисления была равна не менее 1% [13]. Максимумы всех кривых при этом были совмещены с временем $t = 0$. Результаты собраны в табл. 1.

Данные табл. 1, свидетельствуют о том, что расчетные значения центров тяжести кривых входного сигнала или его цифровые характеристики достаточно плавно зависят от скорости подвижной фазы А вот их абсолютные значения в большей степени различаются между собой. Рассчитанные отношения $|t_{cl}/t_{cr}|$ мало зависят от уменьшения скорости и равны 0.24, 0.27 и 0.28 соответственно. Дальнейшее исследование должно быть сосредоточено на поиске взаимосвязи строения хроматографической системы и его влияния на значения центра тяжести и второго центрального момента. В целом, следует шире использовать вариант разработанной программы [14], моделирующей процессы динамики адсорбции при различных начальных условиях.

Таким образом, путем экспериментальных исследований и численного моделирования формирования входного сигнала на колонке без адсорбента показано следующее. Входной сигнал является воспроизводимым и весьма удовлетворительно

описывается функцией, являющейся корректным решением дифференциального уравнения материального баланса для кривой элюирования. Намечены направления дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН (№ 12201130052-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ларин А.В.* // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 411.
2. *Giddings J.C.* // Dynamics of Chromatography. Part I. Principles and Theory. N.Y.: Marcel Dekker, 1965.
3. *Reilley C.N., Hildebrand G.P. Ashley J.W. Jr.* // Anal. Chem. 1962. V. 34. P. 1198.
4. *Sternberg J.C.* // In Advances in chromatography. V. 2. J.C. Giddings, R.A. Keller Editors. New York: Marcel Dekker, 1966. P. 205.
5. *Guiochon G.* // Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 399.
6. *Ларин А.В., Притчард К.Е.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 405.
7. *Ларин А.В.* // Физикохимия поверхности и защищенных материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 3.
8. *Ларин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 2. С. 367.
9. *Фастовец Н.О., Попов Н.А.* // Математическая статистика. М. 2012. С. 99.
10. *Kucera E.* // J. Chromatogr. 1965. V.19. P. 267.
11. *Ларин А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1212.
12. *Поляков Н.С., Ларин А.В., Губкина М.Л., Долгая М.Е.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1638.
13. *Дмитриенкова А.Г. Ларин А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 563.
14. *Larin A.V.* // Proc. 5th CAC. V. 1. EFCE Publ. ser. 1989. № 74. P. 152.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
№ ПИ №ФС77-66703 от 28 июля 2016 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати г. Дата вых.в свет г. Формат 60 × 88¹/₈ Усл. печ. л. Уч.-изд. л.
Тираж экз. Зак. Цена свободная

Учредители: Российской академия наук,
Отделение химии и наук о материалах РАН

Издатель: Российской академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

◆◆◆◆ РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ◆◆◆◆

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика	Лёд и Снег
Агрохимия	Лесоведение
Азия и Африка сегодня	Литология и полезные ископаемые
Акустический журнал	Мембранные технологии
Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы	Металлы
Астрономический журнал	Микология и фитопатология
Биологические мембранны	Микробиология
Биология внутренних вод	Микроэлектроника
Биология моря	Молекулярная биология
Биоорганическая химия	Нейрохимия
Биофизика	Неорганические материалы
Биохимия	Нефтехимия
Ботанический журнал	Новая и новейшая история
Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук	Общественные науки и современность
Вестник древней истории	Общество и экономика
Вестник Российской академии наук	Океанология
Вестник Российской сельскохозяйственной науки	Онтогенез
Водные ресурсы	Палеонтологический журнал
Вопросы истории естествознания и техники	Паразитология
Вопросы ихтиологии	Петрология
Вопросы языкоznания	Письма в Астрономический журнал
Вулканология и сейсмология	Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
Высокомолекулярные соединения. Серия А	Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
Высокомолекулярные соединения. Серия Б	Почвоведение
Высокомолекулярные соединения. Серия С	Приборы и техника эксперимента
Генетика	Прикладная биохимия и микробиология
Геология рудных месторождений	Прикладная математика и механика
Геомагнетизм и астрономия	Проблемы Дальнего Востока
Геоморфология и палеогеография	Проблемы машиностроения и надежности машин
Геотектоника	Проблемы передачи информации
Геохимия	Программирование
Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология	Психологический журнал
Государство и право	Радиационная биология. Радиоэкология
Дефектоскопия	Радиотехника и электроника
Дифференциальные уравнения	Радиохимия
Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления	Расплавы
Доклады Российской академии наук. Науки о жизни	Растительные ресурсы
Доклады Российской академии наук. Науки о Земле	Российская археология
Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки	Российская история
Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах	Российская сельскохозяйственная наука
Журнал аналитической химии	Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова	Русская литература
Журнал вычислительной математики и математической физики	Русская речь
Журнал неорганической химии	Сенсорные системы
Журнал общей биологии	Славяноведение
Журнал общей химии	Современная Европа
Журнал органической химии	Социологические исследования
Журнал прикладной химии	Стратиграфия. Геологическая корреляция
Журнал физической химии	США & Канада: экономика, политика, культура
Журнал эволюционной биохимии и физиологии	Теоретические основы химической технологии
Журнал экспериментальной и теоретической физики	Теплофизика высоких температур
Записки Российского минералогического общества	Успехи современной биологии
Зоологический журнал	Успехи физиологических наук
Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа	Физика Земли
Известия Российской академии наук. Механика твердого тела	Физика и химия стекла
Известия Российской академии наук. Серия биологическая	Физика металлов и металловедение
Известия Российской академии наук. Серия географическая	Физика плазмы
Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка	Физикохимия поверхности и защита материалов
Известия Российской академии наук. Серия физическая	Физиология растений
Известия Российской академии наук. Теория и системы управления	Физиология человека
Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана	Химическая физика
Известия Российской академии наук. Энергетика	Химия высоких энергий
Известия Русского географического общества	Химия твердого топлива
Исследование Земли из Космоса	Цитология
Кинетика и катализ	Человек
Коллоидный журнал	Экология
Координационная химия	Экономика и математические методы
Космические исследования	Электрохимия
Кристаллография	Энтомологическое обозрение
Латинская Америка	Этнографическое обозрение
	Ядерная физика