

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 4

Апрель 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 4, 2023

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот.

II. Пути повышения защитного действия.

Основные группы соединений

Я. Г. Авдеев, Ю. И. Кузнецов

459

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость и термодинамические функции свинцового баббита БНa (PbSb15Sn10Na), легированного натрием

И. Н. Ганиев, Х. М. Ходжаназаров, Ф. К. Ходжаев, Б. Б. Эшов

469

Термодинамические свойства хлорида Sm_3Cl_7 в стандартном состоянии при 298.15 К

В. Ф. Горюшкин, Ю. В. Бендре, С. А. Лежава

476

Расчет коэффициентов газогидратного распределения CO_2 и H_2S при извлечении из метансодержащей газовой смеси

М. С. Кудрявцева, А. Н. Петухов, Д. Н. Шаблыкин, Е. А. Степанова, В. М. Воротынцев

481

Уравнение состояния корунда на основе функций Планка–Эйнштейна

А. В. Перевощиков, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская

486

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Получение метанола из CO_2 на $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ и Cu-Zn/SiO_2 катализаторах: влияние носителя и условий проведения реакции

К. О. Ким, А. А. Шестеркина, М. А. Тедеева, К. Е. Картавова,

П. В. Прибытков, С. Ф. Дунаев, А. Л. Кустов

495

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Поверхностные свойства и молярные объемы растворов ацетон–этанол

Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов

500

Константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водных растворах этанола

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

505

Влияние температуры на кислотно-основные свойства β -аланина в водном растворе

А. С. Самадов, Дж. Н. Хакимов, А. Ф. Степнова, Э. Ф. Файзуллозода, А. В. Кузин

512

Термодинамика образования промежуточных комплексов при окислении церием(IV) лимонной кислоты и кинетика их внутримолекулярного редокс-распада

О. О. Воскресенская, Н. А. Скорик

517

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование разложения гептана и толуола при высокоэнергетической обработке в планетарной мельнице совместно с порошком титана

В. В. Аксенова, О. М. Канунникова, В. И. Ладьянов

527

Новые фторосукциinato- и фтороглутаратоуранилаты бария

В. Н. Сережкин, М. С. Григорьев, М. В. Сукачева, Л. Б. Сережкина

535

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Низкотемпературный синтез металл-органических координационных полимеров
на основе оксо-центрированных комплексов железа, магнитные и адсорбционные свойства

*Р. К. Баймуратова, В. А. Жинжило, И. Е. Уфлянд, А. И. Дмитриев,
М. В. Жидков, Н. С. Ованесян, Г. Д. Кугабаева, Г. И. Джардималиева*

543

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

Расчет энергии вертикальной ионизации биологических хромофоров
в водном окружении на основе многоконфигурационной теории возмущений

А. Н. Бойченко, А. В. Боченкова

559

О возможном ферромагнетизме допированного азотом углеродного материала

В. П. Васильев, Е. Н. Кабачков, А. В. Куликов, Ю. Г. Морозов, Ю. М. Шульга

565

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Ингибирование образования пирофорных коррозионных отложений

*И. И. Реформатская, И. Р. Бегишев, И. И. Ащеулова,
А. Н. Подобаев, Д. А. Петрилин, А. В. Бабурин*

570

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Об использовании отходов агропромышленного комплекса
и деревообрабатывающей промышленности для получения
высокоэнергетического топлива и углеродных адсорбентов

Е. М. Красникова, Н. В. Моисеенко, В. В. Гончаров

575

Физико-химические свойства лигноцеллюлозных материалов
из озонированной древесины

Н. А. Мамлеева, А. Н. Харланов, М. В. Кузнецова, Д. С. Косяков

580

ХРОНИКА

Информация о симпозиуме HighRus-2023

592

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ
ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 620.197.3 + 544.653

ОРГАНИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ
КИСЛОТ. II. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ.
ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. Я. Г. Авдеев^{а,*}, Ю. И. Кузнецов^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 21.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

Рассмотрены современные подходы к созданию смесевых ингибиторов коррозии металлов в растворах кислот и возможные пути их воздействия на процесс коррозии. Проанализированы количественные подходы к оценке взаимовлияния компонентов смесевых ингибиторов, обсуждены критерии синергизма их действия. Отмечена высокая эффективность трехкомпонентных смесевых ингибиторов на основе производных триазолов при защите различных сталей в высокотемпературных растворах кислот ($t = 100\text{--}180^\circ\text{C}$) и растворах смесей кислот, содержащих соли Fe(III). Рассмотрены практически значимые преимущества и недостатки различных групп ингибиторов коррозии металлов в кислых средах. Обобщены сведения по защите металлов в кислых средах так называемыми “зелеными” ингибиторами, рассмотрены перспективы и противоречия, связанные с их практическим применением. Отмечена необходимость поиска технологий применения ингибированных растворов кислот, соответствующих экологическим требованиям современного производства, учитывающих также высокую опасность растворов самих кислот.

Ключевые слова: кислотная коррозия, металл, сталь, растворы кислот, ингибиторы коррозии, механизм действия ингибиторов коррозии, смесевые и “зеленые” ингибиторы коррозии

DOI: 10.31857/S0044453723040052, **EDN:** TEANXP

ВВЕДЕНИЕ

В первой части нашего обзора [1] рассмотрены теоретические аспекты защиты металлов от разрушения в растворах кислот органическими соединениями, включающие обзор представлений о механизме коррозии металлов, анализ экспериментальных и теоретических методов изучения этого процесса и путей воздействия на него ингибиторов коррозии (ИК), а также современные взгляды на механизм их действия. Практика промышленного применения ИК показывает технологическую и экономическую перспективность их использования в форме смесей, а не индивидуальных веществ. В связи с этим, важно проанализировать подходы к созданию смесевых ИК металлов в кислых средах и современные представления о путях их воздействия на коррозию. Кроме этого, целесообразно выделить и проанализировать группы органических соединений, рассматриваемые в научной литературе в качестве ИК металлов в растворах кислот. Отдельного обсуждения требует вопрос перспектив применения экологичных или, как их называют, “зеленых”

ИК, являющихся трендом в исследованиях последнего десятилетия.

I. СМЕСЕВЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Улучшить защиту металлов в растворах кислот можно, проводя синтез новых органических соединений, потенциально обладающих более высокой ингибиторной эффективностью. К сожалению, этот путь мало реален, поскольку цена таких соединений увеличивается не сопоставимо с приростом защитного эффекта. Единственно приемлемое решение этой задачи видится нам в создании на базе доступных органических соединений смесевых ИК, защитное действие которых выше. Этот прием успешно применяется при создании промышленных кислотных ИК [2–4].

Для количественной оценки влияния компонентов смесевых ИК сопоставляют произведение коэффициентов торможения коррозии индивидуальными компонентами смеси (P_{γ_i}) с аналогичной величиной, измеренной в присутствии

соответствующей смеси (γ_{mix}). В случае, если коэффициент взаимовлияния m компонентов

$$K_m = \gamma_{\text{mix}}(\prod \gamma_i)^{-1} \quad (I.1)$$

больше 1, то говорят об усилении защитного действия компонентов, если меньше 1 – об ослаблении [5]. Величины γ далеко не всегда применяются, как характеристики эффективности ИК. Часто вместо них используют степени защиты (Z), выраженные в абсолютных величинах или процентах. В таком случае используют синергетический параметр, который для двухкомпонентной смеси имеет вид [6]:

$$S = (1 - Z_{1+2})(1 - Z_{\text{mix}})^{-1}, \quad (I.2)$$

где $Z_{1+2} = Z_1 + Z_2 - Z_1 Z_2$, Z_1 и Z_2 – степени защиты металла индивидуальными компонентами смеси, Z_{mix} – степени защиты металла бинарной смесью. В случае, если $S > 1$, делают заключение о синергизме действия компонентов смеси. Теоретические основы использования уравнения (I.2) и обоснование его вывода приводятся в работах [7–9].

Аналогичный критерий предложен в работе [10] для анализа концентрационных зависимостей γ индивидуальных и смесевых ИК. Так, при n последовательно вводимых одинаковых добавках индивидуального ИК ΔC_i (при его исходном содержании, равном нулю) суммарный коэффициент влияния концентрации имеет вид:

$$K_C = \gamma_{\Sigma C} (\gamma_{\Delta C_i})^{-n}, \quad (I.3)$$

где нижние индексы показывают, что измеренные величины отражают действие суммарной добавки ИК (ΣC) либо только ее некоторой дозы (ΔC_i). При часто встречающейся для адсорбционных ИК степенной зависимости:

$$\gamma = \gamma_0 C^\beta, \quad (I.4)$$

где γ_0 и β – константы, уравнение (I.3) примет вид

$$K_{\Sigma C} = \gamma_0^{1-n} n^\beta (\Delta C_i)^{\beta(1-n)}. \quad (I.5)$$

Для m ИК в смеси при переменной концентрации (C_i) одного из ингибиторов, обозначив $\gamma_{\Delta C_i}$ для смесевого ингибитора $\gamma_{\Delta C_\Sigma}$, можно записать

$$K_m = K_{\Sigma C} (\gamma_{\Delta C_\Sigma})^n (\prod \gamma_i)^{-1}. \quad (I.6)$$

Общим подходом к увеличению защитного действия органических соединений при защите металлов в кислых средах служит создание на их основе бинарных смесей с галогенид-анионами (Cl^- , Br^- и I^-) [4] или катионами металлов [6]. Однако наиболее перспективны бинарные смеси органических соединений с серосодержащими соединениями, как органической (производные тиомочевина, каптакс, диэтилдитиокарбамат натрия), так и неорганической (роданид калия, тио-

мочевина) природы. Бинарные смеси неопредельных органических соединений [11, 12] и производных N-содержащих гетероциклов [13–16] с серосодержащими соединениями эффективны в защите сталей в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 , где добавки индивидуальных органических соединений не обеспечивают требуемой защиты.

Вопрос о природе усиления защитного действия органических ИК добавками различной природы сложен и, чаще всего, оставляется исследователями без внимания при изучении смесевых ИК. Выполненное нами исследование влияния композиции производного 1,2,4-триазола – ИФХАН-92 + KNCS (мольное отношение компонентов 9 : 1) на коррозию низкоуглеродистой стали в растворе H_3PO_4 показало, что присутствие в коррозионной среде добавки KNCS ускоряет адсорбцию на металле органического соединения [17]. Такой эффект крайне важен для формирования защитного слоя ИК на поверхности стали, быстро деградирующей в агрессивной среде. Кроме этого, роданид анионы, наряду с молекулами замещенного триазола и катионами Fe(II), образующимися при коррозии металла, формируют на поверхности стали защитный слой, состоящий из полимерного комплекса [18]. Он имеет толщину в несколько условных мономолекулярных слоев ингибитора и проявляет эффект защитного последования. Защитный слой, формируемый композицией ИФХАН-92 + KNCS на низкоуглеродистых сталях в растворах H_3PO_4 , обладает во многом уникальными свойствами. Он обеспечивает существенное замедление коррозии стали в растворах H_3PO_4 с температурой t до 100°C включительно, что позволяет рассматривать этот композиционный ИК как высокотемпературный [13]. Важная особенность такой бинарной смеси – способность в растворах H_3PO_4 на сталях, наряду с восстановлением H^+ , существенно тормозить восстановление солей Fe(III) [19]. Результат этого – эффективная защита сталей в растворах H_3PO_4 , содержащих FePO₄. Наблюдаемый эффект – следствие связывания катионов Fe(III) в фосфатные комплексы, окислительная способность которых и подвижность, характеризующая коэффициентом диффузии, ниже, чем в соляно- и сернокислых средах. Этого оказывается достаточно для того, чтобы композиционный ИК в указанной среде был устойчив к накоплению солей Fe(III). Аналогичная картина наблюдается в смесях H_2SO_4 и H_3PO_4 , что открывает возможности создания важных для современной промышленности относительно дешевых ингибированных кислотных растворов, устойчивых к накоплению солей Fe(III) [19].

Интересной добавкой, улучшающей защитное действие производных триазолов при коррозии сталей в растворах кислот, является уротропин. Сам уротропин – низкоэффективный ИК. Хорошей защиты сталей в его присутствии можно добиться только в сильно разбавленных растворах кислот при высоком его содержании в растворе (более 100 мМ) [20]. Уротропин широко применяется и применяется в качестве сырья для производства путем химической модификации промышленных ИК серии ПКУ и ПБ-5 [21, 22]. Добавка уротропина к ИК ИФХАН-92 позволяет существенно улучшить его защитное действие при коррозии хромоникелевой стали 12Х18Н10Т в растворе HCl (табл. 1). При этом защитное действие смеси 1 мМ ИФХАН-92 + 4 мМ уротропина выше индивидуальных добавок 5 мМ ИФХАН-92 или 5 мМ уротропина. Наблюдаемый эффект определяется тем, что уротропин наряду с ИФХАН-92 входит в состав хемосорбированного слоя органического ИК, образующегося на поверхности стали. Его количество в хемосорбированном слое, согласно данным РФЭС, находится в пределах 20–30%. Интересно, что толщина защитного слоя, формирующегося в присутствии смеси двух ИК, меньше, чем в случае индивидуального ИФХАН-92. Этот слой прочно связан с поверхностью металла и не удаляется с нее после УЗ-очистки. Высокие защитные свойства слоя при меньшей толщине свидетельствуют о его более плотной структуре. Вероятная причина прочного сцепления молекул ИФХАН-92 и уротропина в слое органического ИК – их химическая сшивка, которая инициируется продуктом гидролиза уротропина – формальдегидом [23].

Более важные результаты получены при защите низкоуглеродистой стали 20 и хромоникелевой стали 08Х18Н10Т в растворах HCl и H₂SO₄ в усло-

Таблица 1. Толщина защитных слоев на образцах хромоникелевой стали 12Х18Н10Т после их выдержки в 2 М HCl с добавкой ингибитора (продолжительность опытов 2 ч, $t = 25^\circ\text{C}$)

Ингибитор	Степень защиты, %	Толщина слоя ингибитора, нм	Толщина гидроксидно-оксидного слоя, нм
5 мМ уротропина	67	0.8 ± 0.1	0.14 ± 0.2
5 мМ ИФХАН-92	77	3.5 ± 0.2	2.0 ± 0.2
1 мМ ИФХАН-92 + 4 мМ уротропина	86	2.3 ± 0.1	0.38 ± 0.2

виях высокотемпературной коррозии ($t = 100\text{--}180^\circ\text{C}$). В этих условиях модификация двухкомпонентного ИК ИФХАН-92 + KI добавкой уротропина позволяет обеспечить эффективную защиту этих сплавов [24, 25]. Модификация уротропином двухкомпонентного ИК ИФХАН-92 + KNCS обеспечивает сильное подавление коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах HCl + H₃PO₄ и H₂SO₄ + H₃PO₄, содержащих соли Fe(III) (рис. 1). Это служит предпосылкой для создания промышленных ингибированных кислотных составов, обладающих низкой коррозионностью в отношении сталей и устойчивых к накоплению катионов Fe(III) [26]. В таких системах роль уротропина не ограничивается его включением в структуру защитного слоя, формирующуюся на поверхности стали. Кроме этого, наряду с фосфат-анионами уротропин участвует в связывании катионов Fe(III) в комплексные соединения, что существенно снижает их окислительную способность [19].

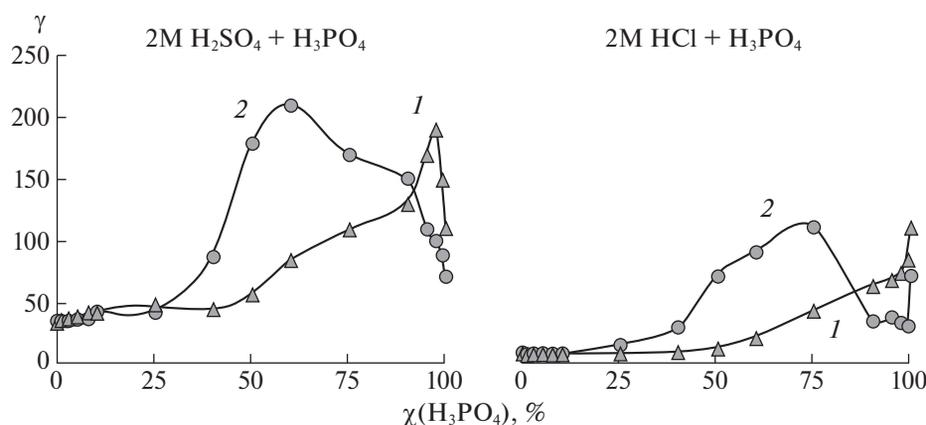


Рис. 1. Коэффициенты торможения коррозии стали 08 ПС в 2 М H₂SO₄ + H₃PO₄ и 2 М HCl + H₃PO₄ с добавкой 0.05 М Fe(III), содержащие 4.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS (1) и 4.5 мМ ИФХАН-92 + 0.5 мМ KNCS + 0.20 М уротропина (2), при различной мольной доле в них H₃PO₄. Продолжительность опытов 2 ч, $t = 60^\circ\text{C}$.

II. ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Анализ современного состояния исследований в области ингибиторной защиты металлов в кислых средах невозможен без рассмотрения наиболее важных групп органических соединений, применяемых для этих целей. Наиболее полную и систематизированную информацию можно получить из обзорных исследований, в которых рассматриваемые вещества, используемые для замедления коррозии, объединяются на основании сходства их химической структуры или по какому-либо технологическому принципу (табл. 2).

Непредельные органические соединения широко исследованы в качестве ИК различных сталей в растворах HCl [27–29]. Интерес к этой группе соединений определяется тем, что на их основе можно создавать смеси ИК для защиты стальных конструкций от воздействия растворов HCl в условиях высокотемпературной коррозии. Это очень важно для предотвращения коррозии промышленного оборудования на предприятиях нефтегазовой отрасли, где растворы HCl используют для стимулирования нефтеносных пластов с повышенной температурой, т.е. увеличения притока углеводородного сырья. К настоящему времени определены наиболее важные структуры непредельных соединений среди производных ацетилена, непредельных альдегидов, кетонов и азометинов, перспективные для эффективной защиты сталей. Рассмотрены подходы к созданию на их основе композиционных продуктов, способных защищать стали в HCl в условиях высокотемпературной коррозии. Выдающимся результатом следует считать защиту сталей при $t > 200^\circ\text{C}$. В основе механизма действия этих соединений в столь жестких условиях лежит способность их молекул после адсорбции на поверхности сталей вступать в химические превращения, образуя защитный слой полимера. Недостатки, ограничивающие применение этих соединений, – деструкция и полимеризация их молекул в агрессивной среде, снижающие содержание в ней ИК.

Широкое применение азометинов в качестве ИК металлов в кислых средах во многом определяется простотой их химического синтеза. Исследовано огромное число соединений этой группы, существенно различающихся особенностями их химической структуры [30, 31]. К числу недостатков этих веществ при использовании в кислых средах следует отнести склонность к гидролизу, приводящую к образованию альдегида и протонированного амина [32]. Таким же недостатком обладают и серосодержащие органические соединения [33], вероятность деструкции которых в кислой среде высока. Наиболее оправдано использование серосодержащих соединений не в

индивидуальной форме, а в составе композиционных ИК, что позволит существенно снизить содержание этих часто высокотоксичных соединений в коррозионной среде.

Перспективным направлением в защите металлов от коррозии являются исследования N-содержащих гетероциклических соединений, включающих как шестичленные [34–40], так и пятичленные [41–49] структуры. С нашей точки зрения, среди этих соединений наиболее перспективны производные азолов, в частности, триазолов [49], что обсуждалось выше. Необходимо отметить, что способность азолов к хемосорбции на поверхности металлов делает их универсальными ИК, которые способны существенно замедлять коррозию металлов не только в растворах минеральных кислот, но и в водных (углекислых [50, 51], нейтральных [52], щелочных [53]) и парофазных [54] средах. Среди ионных жидкостей [55–58], исследованных в качестве кислотных ИК металлов, важную роль играют производные имидазола.

Низкоэффективная группа ИК для кислых сред – аминокислоты [59, 60]. Даже в холодных растворах кислот их защитные эффекты, как правило, не высоки. Вызывает сомнение экологичность некоторых из соединений этой группы, поскольку наряду с встречающимися в природе соединениями, исследуются вещества, полученные синтетически и не характерные для природных объектов. Более интересны ИК на основе природных полимеров [61–63], но и они не всегда обеспечивают хорошую защиту металлов. Также в качестве кислотных ИК рассматриваются синтетические полимерные соединения [61–64].

Многие из органических соединений, являющихся фармацевтическими препаратами, изучены в качестве ИК и обеспечивают в кислых средах сильное замедление коррозии металлов [65–67]. Идея применения большинства из этих соединений на практике сомнительна в силу сложности их синтеза и высокой цены. В связи с этим предполагается использовать фармацевтические препараты с истекшим сроком годности, что рассматривается как способ их утилизации [68, 69]. Важный вывод об экологичности фармацевтических препаратов, как ИК, сделан Гисе [65]. Он отметил, что не все эти вещества легко разлагаются микроорганизмами, а продукты их трансформации могут быть в равной степени или даже более опасны для окружающей среды. Поэтому требуются дополнительные исследования, прежде чем фармацевтический препарат будет окончательно отнесен к экологичным ингибиторам.

За последние 30 лет в мировой литературе отмечается экспоненциальный рост числа публикаций, посвященных так называемым экологичным или “зеленым” ИК [70]. Это нашло отраже-

Таблица 2. Ассортимент ингибиторов кислотной коррозии металлов

№	Группы ингибиторов коррозии	Рассматриваемые соединения	Литература	
1	Непредельные органические соединения	Ацетиленовые соединения	[27, 28]	
		Непредельные альдегиды, кетоны и азометины	[28, 29]	
2	Азометины	Основания Шиффа	[30, 31]	
3	S-содержащие органические соединения	Производные тиомочевины и тиadiaзола	[33]	
4	N-содержащие гетероциклические органические соединения	Производные хиноксалина	[34]	
		Производные хинолина	[35]	
		N-гетероциклические соединения на основе пиридина	[36]	
		Производные пиримидина	[37]	
		Триазины	[38]	
		Хинолин, пиридин и производные пиридина, ИК на основе имидазола	[39]	
		N-содержащие шестичленные гетероциклические органические соединения	[40]	
		Ингибиторы коррозии на основе имидазола	[41]	
		Имидазолы, пиразолы, оксазолы, пиридины, триазины, тетразины, пиразины, пиридазины, пиримидины, триазолы, тетразолы, тиазолы, тиadiaзолы, макроциклические соединения	[42]	
		Имидазолы, азолы, пиридины, диазины, хинолины, хинолоны, хиноксалины, хиназолины, триазины, тетразины, макроциклические соединения	[43]	
		Производные 1,2,4-триазола	[44]	
		Имидазо[1,2-а]пиридины	[45]	
		Производные пиразола	[46]	
		Фталоцианин, нафталоцианин и их производные	[47]	
		N-содержащие гетероциклические органические соединения	[48]	
		N-содержащие пятичленные гетероциклические органические соединения	[49]	
5		Ионные жидкости	Нейтральные, кислотные, основные и функционализированные ионные жидкости	[55]
			Протонные, полимерные протонные, апротонные и полимерно-апротонные ионные жидкости	[56]
			Ионные жидкости	[57]
			Ионные жидкости на основе имидазолия, триазолия, тиазолия, индолия, пирролидиния, пиридиния, пиколиния, пиперидина, тиазиния, пиридазиния, аммония, аминокислот, фосфония, хитозана, акриламида и сульфония	[58]
6	Аминокислоты	Производные аминокислот	[59]	
		Производные глутаминовой кислоты	[60]	
7	Органические полимеры	Натуральные и синтетические полимеры	[61–63]	
		Поли(фенилендиамин)	[64]	
8	Фармацевтические препараты	Различные группы фармацевтических препаратов	[65–67]	
		Фармацевтические препараты с истекшим сроком годности	[68, 69]	

Таблица 2. Окончание

№	Группы ингибиторов коррозии	Рассматриваемые соединения	Литература
9	Экологичные (“зеленые”) ингибиторы	Натуральные продукты	[72, 73]
		Растительные экстракты	[74–85]
		Кумарины	[86]
		Алкалоиды	[87]
		Экстракты растений, эфирные масла, ионные жидкости, лекарства, аминокислоты, экологически чистые полимеры, “зеленые” неорганические ингибиторы	[88]
		Экстракты растений, натуральные полимеры, биоимитация “зеленых” ингибиторов	[89]
		Натуральные смолы	[90]
	Твердые отходы	[91]	

ние в следующих обзорных работах [55, 56, 58, 71–91]. Идея применения в качестве ИК соединений и продуктов технического или природного происхождения, безвредных для человека и окружающей природы заслуживает серьезного внимания, хотя ее практическая реализация далека до завершения. Отсутствуют общепринятые и детально обсужденные коррозионистами критерии экологичных ИК, предназначенных для защиты металлов в кислых средах. Лишь Курайши в своем обзоре [92], опираясь на данные Парижской комиссии Европейского экономического общества, выделяет “зеленые” ИК на основании следующих критериев:

– *токсичность*, величина ЛД50 ИК должна быть более 500 мг/кг массы крысы;

– *биodeградация*, биоразлагаемость ИК должна составлять 60% за 28 суток;

– *биоаккумуляция*, биоаккумуляция – способность любого химического вещества накапливаться в живых организмах, ее можно рассчитать, используя значение коэффициента распределения ($\lg P_{o/v}$), которое должно быть не более 3.0:

$$P_{o/v} = C'_{in} (C''_{in})^{-1}, \quad (\text{II.1})$$

где C'_{in} – концентрация ИК в октанолe, C''_{in} – концентрация ИК в воде. Часто заведомо токсичные соединения определяют модным термином “экологичные” или технология получения такого готового продукта сопряжена с использованием токсичных реагентов. С другой стороны, отсутствуют систематические исследования, позволяющие сравнить свойства экологичных ИК и промышленно применяемых продуктов. Только такие исследования могут показать, что экологичные продукты хотя бы не уступают в свойствах промышленным, эксплуатация которых часто осуществляется в жестких технологи-

ческих условиях, а не при комнатной температуре, при которой часто исследуют рассматриваемую группу продуктов.

Проблематика разработки экологичных ИК во многом требует нового подхода. Следует уходить от поиска экологичных ИК, необходимо использовать безопасные и чистые технологии эксплуатации ингибированных кислотных растворов, соответствующих жестким требованиям современного производства. Использовать для создания ингибированных растворов в первую очередь следует соединения, эффективно тормозящие разрушение металлов во всем диапазоне условий промышленной эксплуатации. При этом нельзя забывать об опасности использования кислот, являющихся основным компонентом обсуждаемых агрессивных сред.

Во многом специфической коррозионной средой являются растворы фосфорной кислоты [26, 93]. В ней сложно добиться высокой степени защиты сталей в широком диапазоне температур, используя индивидуальные органические соединения [26]. Напротив, применение композиционных ИК (производное триазола + серосодержащее органическое соединение или роданид щелочного металла) позволяет существенно замедлять коррозию низкоуглеродистых сталей при $t \leq 100^\circ\text{C}$.

Наряду с разработкой ИК сталей для растворов кислот, ведутся активные исследования в области ингибиторной защиты в этих средах меди [94–98], алюминия [71, 99] и сплавов на их основе. Часто при защите медных сплавов в растворах кислот существенное снижение коррозии позволяет обеспечить соединения группы азолов, в первую очередь, различные производные триазола. Существуют серьезные сложности с защитой сплавов Al в средах с высоким содержанием кислоты и при высоких температурах. В случае эко-

логичных ИК чаще всего следует говорить об их низкой способности в замедлении коррозии этих сплавов [71].

Для защиты металлического оборудования, в первую очередь стального, от коррозии при контакте с растворами кислот на предприятиях нефтегазового комплекса рекомендованы и применяются самые различные группы соединений [2, 3, 100–105]. Анализ литературных данных [3, 106–108] показывает, что существует насущная потребность в разработке для нужд нефтегазового комплекса ИК, способных защищать стальные конструкции в широком диапазоне t , включая высокотемпературные среды ($t > 100^\circ\text{C}$). Современные подходы к решению этой производственной проблемы путем использования композиционных ИК на основе триазолов рассмотрены выше.

Выделяют ИК, рекомендуемые для введения в растворы кислот при очистке поверхностей металлов от минеральных загрязнений [109–111]. Интересна работа [109], где рассматриваются не сами ИК, а готовые ингибированные смеси на основе кислот, предназначенные для удаления минеральных отложений. Отмечается большое число исследований, посвященных ингибированным средам для очистки различных сталей, и недостаточное рассмотрение проблемы очистки медных и титановых сплавов, также применяемых для изготовления теплообменного оборудования. Как правило, в качестве ИК для кислых сред используются азотсодержащие органические соединения, среди которых наиболее перспективны амины и азолы.

Следует также отметить справочные обзоры [112–116], обобщающие сведения о свойствах различных групп кислотных ИК металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ИК металлов в растворах кислот должно происходить не в форме индивидуальных веществ, а в форме смесей, что позволяет снизить расход ИК и придать им новые свойства. Увеличивая число компонентов в смеси и варьируя их относительное содержание, можно придавать ингибиторным композициям новые свойства. Так, трехкомпонентные композиции, содержащие триазолы, позволяют защищать стали в растворах кислот в крайне жестких условиях высокотемпературной коррозии или в присутствии солей Fe(III).

Необходимо отметить, что несмотря на серьезный интерес к проблеме защиты металлов в кислых средах экологичными ИК, практический аспект их использования проработан недостаточно. Следует уходить от поиска очередных “зеленых” ИК, необходимо разрабатывать технологии применения ингибированных растворов кислот, со-

ответствующие экологическим требованиям современного производства и учитывающие также высокую опасность растворов самих кислот.

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг.): “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 3. С. 1–17.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723030056>.
2. *Schmitt G.* // Br. Corros. J. 1984. V. 19. № 4. P. 165.
<https://doi.org/10.1179/000705984798273100>
3. *Finšgar M., Jackson J.* // Corros. Sci. 2014. V. 86. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>
4. *Umoren S.A., Solomon M.M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033>
5. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79.
6. *Umoren S.A., Solomon M.M.* // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 1. P. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.001>
7. *Murakawa T., Nagaura S., Hackerman N.* // Corros. Sci. 1967. V. 7. № 2. P. 79.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(67\)80105-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(67)80105-7)
8. *Aramaki K., Hackerman N.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 5. P. 568.
<https://doi.org/10.1149/1.2411965>
9. *Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н.* // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 1. С. 27.
<https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-1-27-32>
10. *Экилик В.В., Экилик Г.Н.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. С. 162.
11. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I., Buryak A.K.* // Corros. Sci. 2013. V. 69. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.016>
12. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 1. С. 19.
13. *Avdeev Ya.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2014. V. 3. № 4. P. 246.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-4-246-253>
14. *Berezhnaya A.G., Shayeя Gh.A.H., Chernyavina V.V.* // Ibid. 2017. V. 6. № 4. P. 372.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-4-2>
15. *Berezhnaya A.G., Khudoleeva E.S., Chernyavina V.V.* // Ibid. 2021. V. 10. № 2. P. 649.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-11>
16. *Berezhnaya A.G., Chernyavina V.V., Krotkii I.I.* // Ibid. 2022. V. 11. № 2. P. 831.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-25>
17. *Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И.* // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 1. С. 23.

18. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 17.
19. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 3. P. 1069. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-15>
20. Bayol E., Kayakirilmaz K., Erbil M. // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 104. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073>
21. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
22. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техніка, 1981. 183 с.
23. Авдеев Я.Г., Макарычев Ю.Б., Кузнецов Д.С., Казанский Л.П. // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 9. С. 22. <https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-9-22-29>
24. Avdeev Ya.G., Kuznetsov D.S., Tyurina M.V. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2017. V. 6. № 2. P. 180. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-2-7>
25. Avdeev Ya.G., Kuznetsov D.S., Tyurina M.V. et al. // Ibid. 2017. V. 6. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2017-6-1-4>
26. Avdeev Ya.G. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 4. P. 760. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-1>
27. Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 11.
28. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133.
29. Авдеев Я.Г. // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 6. С. 27.
30. Shetty P. // Chem. Eng. Commun. 2020. V. 207. № 7. P. 985. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1630387>
31. Verma C., Quraishi M.A. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 446. 214105. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214105>
32. Barmatov E., Hughes T. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. 123758. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123758>
33. Loto R.T., Loto C.A., Popoola A.P.I. // J. Mater. Environ. Sci. 2012. V. 3. № 5. P. 885.
34. Chauhan D.S., Singh P., Quraishi M.A. // Mol. Liq. 2020. V. 320. Part A. 114387. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114387>
35. Verma C., Quraishi M.A., Ebenso E.E. // Surf. Interfaces. 2020. V. 21. 100634. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100634>
36. Verma C., Rhee K.Y., Quraishi M.A., Ebenso E.E. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2020. V. 117. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.011>
37. Rasheeda K., Alva V.D.P., Krishnaprasad P.A., Samshuddin S. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018. V. 7. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-1-5>
38. Chauhan D.S., Quraishi M.A., Nik W.B.W., Srivastava V. // Mol. Liq. 2021. V. 321. 114747. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114747>
39. Verma C., Abdellattif M.H., Alfantazi A., Quraishi M.A. // Ibid. 2021. V. 340. 117211. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117211>
40. Avdeev Ya.G. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018. V. 7. № 4. P. 460. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-1>
41. Mishra A., Aslam J., Verma C. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2020. V. 114. P. 341. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.08.034>
42. Goni L.K.M.O., Jafar Mazumder M.A., Quraishi M.A., Rahman M.M. // Chem. Asian. J. 2021. V. 16. P. 1–42. <https://doi.org/10.1002/asia.202100201>
43. Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S. / In Heterocyclic Organic Corros. Inhib. / Eds. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. Elsevier Inc. All Rights Reserved. 2020. P. 87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00004-7>
44. Phadke Swathi N., Alva V.D.P., Samshuddin S. // J. Bio. Tribo. Corros. 2017. V. 3. P. 42. <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0102-3>
45. Salim R., Ech-chihbi E., Oudda H. et al. // Ibid. 2019. V. 5. P. 14. <https://doi.org/10.1007/s40735-018-0207-3>
46. Merimi I., Touzani R., Aouniti A. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 4. P. 1237. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-4>
47. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Rhee K.Y. // Mol. Liq. 2021. V. 334. 116441. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116441>
48. Verma C., Haque J., Quraishi M.A., Ebenso E.E. // Ibid. 2019. V. 275. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.040>
49. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 2. P. 480. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-2-2>
50. Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S. / In Heterocyclic Organic Corros. Inhib. / Eds. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. Elsevier Inc. All Rights Reserved. 2020. P. 133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00005-9>
51. Obot I.B., Onyeachu I.B., Umoren S.A. et al. // J. Petrol. Sci. Eng. 2020. V. 185. 106469. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106469>
52. Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S. / In Heterocyclic Organic Corros. Inhib. / Eds. M. A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. Elsevier Inc. All Rights Reserved. 2020. P. 159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00006-0>
53. Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S. // Ibid. 2020. P. 195. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00007-2>
54. Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S. // Ibid. 2020. P. 211. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00008-4>
55. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A. // Mol. Liq. 2017. V. 233. P. 403. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.111>
56. Kobzar Ya.L., Fatyeyeva K. // Chem. Eng. J. 2021. V. 425. 131480. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131480>

57. *Deyab M.A.* // Mol. Liq. 2020. V. 309. 113107. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113107>
58. *Ardakani E.K., Kowsari E., Ehsani A., Ramakrishna S.* // Microchemical J., 2021. V. 165. 106049. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106049>
59. *El Ibrahimy B., Jmiai A., Bazzi L., El Issami S.* // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. № 1. P. 740. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013>
60. *Hamadi L., Mansouri S., Oulmi K., Kareche A.* // Egypt. J. Petrol. 2018. V. 27. № 4. P. 1157. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>
61. *Umoren S.A., Solomon M.M.* // Open Mater. Sci. J. 2014. V. 8. P. 39. <https://doi.org/10.2174/1874088X01408010039>
62. *Aljeaban N.A., Goni L.K.M.O., Alharbi B.G. et al.* // Int. J. Polym. Sci. 2020. V. 2020. 9512680. <https://doi.org/10.1155/2020/9512680>
63. *Arthur D.E., Jonathan A., Ameh P.O., Anya C.* // Int. J. Ind. Chem. 2013. V. 4. Article 2. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-2>
64. *Verma C., Quraishi M.A.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 3. P. 851. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-1>
65. *Gece G.* // Corros. Sci. 2011. V. 53. P. 3873. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.006>
66. *Pathak R.K., Mishra P.* // Int. J. Sci. Res., 2016. V. 5. № 4. P. 671.
67. *Tanwer S., Shukla S.K.* // Current Res. Green Sustainable Chem. 2022. V. 5. 100227. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100227>
68. *Baari M.J., Sabandar C.W.* // Indones. J. Chem. 2021. V. 21. № 5. P. 1316. <https://doi.org/10.22146/ijc.64048>
69. *Shamnamol G.K., Sreelakshmi K.P., Ajith G., Jacob J.M.* / AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2225. 070006. <https://doi.org/10.1063/5.0005931>
70. *Kamaruzzaman W.M.I.W.M., Nasir N.A.M., Hamidi N.A.S.M. et al.* // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. 103655. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103655>
71. *Xhanari K., Finšgar M., Knez Hrcic M. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. 27299. <https://doi.org/10.1039/c7ra03944a>
72. *Raja P.B., Sethuraman M.G.* // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>
73. *Kadhim A., Betti N., Al-Bahrani H.A. et al.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 3. P. 861. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-2>
74. *Salleh S.Z., Yusoff A.H., Zakaria S.K et al.* // J. Clean. Prod. 2021. V. 304. 127030. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127030>
75. *Umoren S.A., Solomon M.M., Obot I.B., Sulieman R.K.* // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 76. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.057>
76. *Shang Z., Zhu J.* // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 15. P. 5078. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.095>
77. *Chaubey N., Savita, Qurashi A., Chauhan D.S., Quraishi M.A.* // Mol. Liq. 2021. V. 321. 114385. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114385>
78. *Singh A., Ebenso E.E., Quraishi M.A.* // Int. J. Corros. 2012. V. 2012. 897430. <https://doi.org/10.1155/2012/897430>
79. *Abd-El-Nabey B.A., Abd-El-Khalek D.E., El-Housseiny S., Mohamed M.E.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 4. P. 1287. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-7>
80. *Badawi A.K., Fahim I.S.* // Ibid. 2021. V. 10. № 4. P. 1385. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-2>
81. *Rajendran S., Srinivasan R., Dorothy R. et al.* // Ibid. 2019. V. 8. № 3. P. 437. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-1>
82. *Chigondo M., Chigondo F.* // J. Chem. 2016. V. 2016. 6208937. <https://doi.org/10.1155/2016/6208937>
83. *Bilgiç S.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 1. P. 145. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-9>
84. *Bilgiç S.* // Ibid. 2022. V. 11. № 1. P. 1–42. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-1>
85. *Devi N.R., Karthiga N., Keerthana R. et al.* // Ibid. 2020. V. 9. № 4. P. 1169. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-2>
86. *Al-Amiery A.A., Kadhim A., Al-Adili A., Tawfiq Z.H.* // Ibid. 2021. V. 10. № 4. P. 1355. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-1>
87. *Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A.* // Ibid. 2019. V. 8. № 3. P. 512. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-3>
88. *Wei H., Heidarshenas B., Zhou L. et al.* // Mater. Today Sustainability. 2020. V. 10. P.100044. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100044>
89. *Kesavan D., Gopiraman M., Sulochana N.* // Chem. Sci. Rev. Lett. 2012. V. 1. № 1. P. 1–8.
90. *Vaidya N.R., Aklujkar P., Rao A.R.* // J. Coat. Technol. Res. 2022. V. 19. P. 223. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00510-z>
91. *Abdel Hameed R.S., Qureshi M.T., Abdallah M.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 5. P. 68. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-4>
92. *Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S.* / In Heterocyclic Organic Corros. Inhib. / Eds. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. Elsevier Inc. All Rights Reserved. 2020. P. 225. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00009-6>
93. *Khadom A.A., Farhan S.N.* // Corros. Rev. 2018. V. 36. № 3. P. 267. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0104>
94. *Fateh A., Aliofkhaezaei M., Rezvanian A.R.* // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. P. 481. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>
95. *Antonijević M.M., Petrović M.B.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 1–28.
96. *Petrović Mihajlović M.B., Antonijević M.M.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 1027.
97. *Finšgar M., Milošev I.* // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 2737. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>

98. *Allam N.K., Nazeer A.A., Ashour E.A.* // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. P. 961.
<https://doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4>
99. *Xhanari K., Finšgar M.* // RSC Adv. 2016. V. 6. 62833.
<https://doi.org/10.1039/c6ra11818f>
100. *Ansari K.R., Chauhan D.S., Singh A., Saji V.S.* / In Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry / Eds.: V.S. Saji and S.A. Umoren. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. 2020. P. 153–176.
<https://doi.org/10.1002/9783527822140.ch6>.
101. *Singh A., Quraishi M.A.* // J. Mater. Environ. Sci. 2015. V. 6. № 1. P. 224.
102. *Askari M., Askari M., Aliofkhaezrai M. et al.* // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. V. 6. 100128.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100128>
103. *Quraishi M.A., Chauhan D.S., Ansari F.A.* // Mol. Liq. 2021. V. 329. 115514.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115514>
104. *Askari M., Aliofkhaezrai M., Ghaffari S., Hajizadeh A.* // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2018. V. 58. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.07.025>
105. *Tiu B.D.B., Advincula R.C.* // Reactive Function. Polymer. 2015. V. 95. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.006>
106. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 2. P. 394.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-2>
107. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Ibid. 2020. V. 9. № 3. P. 867.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-5>
108. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Ibid. 2020. V. 9. № 4. P. 1194.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-3>
109. *Obot I.B., Meroufel A., Onyeachu I.B. et al.* // Mol. Liq. 2019. V. 296. 111760.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111760>
110. *Goyal M., Kumar S., Bahadur I. et al.* // Ibid. 2018. V. 256. P. 565.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045>
111. *Hooshmand Zaferani S., Sharifi M., Zaarei D., Reza Shishesaz M.* // J. Environ. Chem. Eng. 2013. V. 1. P. 652.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019>
112. *Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Hussain C.M.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 3806.
<https://doi.org/10.1039/d0ma00681e>
113. *Verma C., Olasunkanmi L.O., Ebenso E.E., Quraishi M.A.* // Mol. Liq. 2018. V. 251. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.055>
114. *Yang H.-M.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 3473.
<https://doi.org/10.3390/molecules26113473>
115. *Abd El-Maksoud S.A.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. V. 3. P. 528.
116. *Vinutha M.R., Venkatesha T.V.* // Port. Electrochimica Acta. 2016. V. 34. № 3. P. 157.
<https://doi.org/10.4152/pea.201603157>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.45.018.8.24/883

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
СВИНЦОВОГО БАББИТА БНа (PbSb15Sn10Na),
ЛЕГИРОВАННОГО НАТРИЕМ

© 2023 г. И. Н. Ганиев^{a,*}, Х. М. Ходжаназаров^a, Ф. К. Ходжаев^a, Б. Б. Эшов^b

^aТаджикский технический университет имени академика М.С. Осими, 734042 Душанбе, Республика Таджикистан

^bГУ “Центр по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана”, 734063 Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 13.06.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Представлены результаты экспериментального определения теплоемкости свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и расчета температурной зависимости изменений термодинамических функций данных сплавов. Исследования температурной зависимости теплоемкости свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием проведены в режиме “охлаждения” с применением компьютерной техники и программы Sigma Plot 10.0. Установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергии Гиббса) свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00), которые с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0.999$ описывают эти изменения. Показано, что с ростом содержания натрия теплоемкость исходного сплава увеличивается, энтальпия и энтропия свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, с ростом температуры и содержания натрия увеличиваются, а значения энергии Гиббса при этом уменьшаются.

Ключевые слова: свинцовый баббит БНа (PbSb15Sn10Na), натрий, режим “охлаждения”, теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, температурная зависимость

DOI: 10.31857/S0044453723040106, EDN: TFXIO

ВВЕДЕНИЕ

Один из самых полезных и популярных подшипниковых материалов — металлический баббит, мягкий и способный связываться с различными материалами, такими как сталь, бронза и чугун. Традиционные баббитовые подшипники отливаются вокруг вала, свободно встроенного в чугунный подшипник, через отверстие, которое в конечном итоге становится смазочным отверстием. После отливки металл зачищается, в поверхность врезаются смазочные каналы и подшипник “прирабатывается” при малых нагрузках и оборотах. Кроме того, он может выдерживать большие нагрузки, оставаясь при этом устойчивым к коррозии [1–3].

Поскольку баббит на основе свинца обладает высокой коррозионной стойкостью, он идеально подходит для высоких уровней влажности или тепла. Этот тип баббита также полезен из-за его высокой теплопроводности, конформности и заделываемых качеств [4]. По сравнению с оловянными баббитами материалы на основе свинца недороги и имеют меньшую склонность к задирам

на валу. Благодаря быстрому охлаждению для получения тонкой микроструктуры, тонким поверхностным слоям для повышения усталостной прочности и тщательному склеиванию свинцовый баббит отлично служит и используется в гораздо больших объемах, чем оловянный баббит [5–7].

В связи с широким использованием свинца, его сплавов и соединений была выполнена серия исследований их теплофизических и термодинамических свойств в широком диапазоне температуры. Имеются сведения о влиянии добавок отдельных щелочных металлов на коррозионное поведение свинцового баббита [8–10]. Данные о термодинамических свойствах свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием, от температуры в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок натрия на теплофизические свойства и термодинамические функции свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, по известной удельной теплоемкости эталонного образца из свинца марки С00.

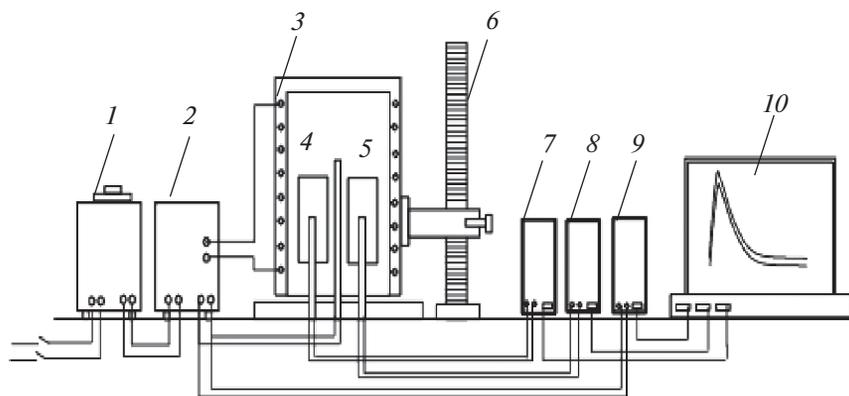


Рис. 1. Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме “охлаждения”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для измерения удельной теплоемкости сплавов в широкой области температур используется закон охлаждения Ньютона–Рихмана, согласно которому, всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела. Если взять два одинаковой формы металлических образца и охлаждать их от одной температуры, то по зависимости температуры образцов от времени (кривым охлаждения) можно найти теплоемкость одного образца, зная теплоемкость другого (эталона).

Для двух образцов одинакового размера при допущении равенства площадей их поверхности $S_1 = S_2$ и коэффициентов теплоотдачи $\alpha_1 = \alpha_2$, теплоемкость определяется по формуле

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 / \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 – массы образцов из эталона и исследуемого сплава, соответственно, $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)$ – скорости охлаждения образцов, $C_{P_1}^0$ – удельная теплоемкость эталона. Правомочность использования данного уравнения для определения теплоемкости твердых тел в режиме “охлаждения” показана в работах [11–13]. Подробная методика исследования теплоемкости сплавов в режиме “охлаждения” описана в работах [14–18].

Исследование теплоемкости металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Установка для измерения теплоемкости твердых тел включает узлы: электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз. Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром

16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровым термометрам “Digital Multimeter DI9208L” (7, 8 и 9).

Электропечь запускают через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифровых термометров фиксируют значение начальной температуры. Вдвигают образец и эталон в электропечь и нагревают до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров на компьютере (10). Образец и эталон одновременно выдвигают из электропечи и с этого момента фиксируют температуру. Записывают показания цифрового термометра на компьютер через каждые 10 с, до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°C.

Предварительно для определения погрешности метода измеряют теплоемкость меди марки М00 по отношению к алюминию марки А7, а также теплоемкость меди относительно алюминия. Результаты измерения для трех параллельных экспериментов представлены в табл. 1 и 2. Рассчитанное значение погрешности измерений теплоемкости меди марки М00 не превышает 1.5%. Далее в качестве эталона для определения теплоемкости алюминия берут медь марки М00. Именно медь служит более надежным металлом, поскольку характеризуется более высокой температурой плавления и достоверными значениями теплоемкости, определенными многими авторами разными методами [19].

Сравнение экспериментально полученных значений теплоемкости меди по отношению к алюминию (Al марки А7) показывает почти 99%-ную сходимость с данными справочника [19].

Свинцовый баббит БНа (PbSb15Sn10Na) по ГОСТ 1320-74 (ИСО 4383-91) с натрием получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 450–500°C путем совместной плавки

Таблица 1. Результаты первого (I), второго (II) и третьего (III) измерений скорости охлаждения $\left(\frac{dT}{d\tau}, \text{K/c}\right)$ образцов из меди марки М00 и эталона (Al марки А7)

T, K	Cu			Эталон		
	I	II	III	I	II	III
300	0.028967	0.00632	0.01414	0.5911	0.034538	0.0442
400	0.223664	0.07284	0.111668	0.8817	0.013025	0.0124
500	0.393825	0.1852	0.218325	0.9975	0.027545	0.0262
600	0.544436	0.34436	0.305212	1.0033	0.044371	0.0896
700	0.680403	0.55128	0.371711	0.9639	0.063968	0.1956
800	0.806652	0.80692	0.417204	0.9441	0.086800	0.3628

свинца марки С00 (99.99% Pb) ГОСТ 3778-77, олова марки ОВЧ-000 (99.999% Sn) ГОСТ 860-75, сурьмы металлической марки Су00 (99.9% Sb) ГОСТ 1089-82 и металлического натрия чистотой 99.8% Na (ГОСТ 3273-75). Содержание натрия в сплавах составило 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 мас. %. Из полученных сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм, длиной 30 мм, в графитовую изложницу заданной формы, для исследования их теплоемкости. Состав полученных сплавов контролировали взвешиванием шихты и полученных сплавов. В случае отклонения массы образцов более чем на 2% синтез сплавов проводили заново.

Шаг измерения температуры составил 0.1 К. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 с. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 до 400°C составляла $\pm 1\%$ и $\pm 2.5\%$ при $T > 400^\circ\text{C}$. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 1.5% (табл. 1 и 2). В нашем случае погрешность не превышала 1%. Обработку результатов производили по программе MS Excel, графики строили с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции составил не менее 0.999.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием представлены на рис. 2а. Кривые охлаждения образцов описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2)$$

где a, b, p, k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения. Дифференцируя уравнение (2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов a, b, p, k в уравнении (3) для исследуемых образцов приведены в табл. 3. Зависимости скорости охлаждения от температуры для образцов из свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, представлены на рис. 2б.

Далее по рассчитанным значениям скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (1) вычисляли удельную теплоемкость свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием. Получено следующее общее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов и эталона (Pb марки С00):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Значения коэффициентов в уравнении (4) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием, представлены в табл. 4.

Результаты расчета температурной зависимости теплоемкости для баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием по формулам (1) и (4) через 50 К

Таблица 2. Теплоемкость ($\text{кДж}/(\text{кг K})$) меди марки М00 и эталона (Al марки А7); I, II и III – первое, второе и третье измерение

T, K	Cu [19]	Cu			Эталон [20]
		I	II	III	
300	0.3850	0.3759	0.3699	0.3678	0.9032
400	0.3977	0.3883	0.3820	0.3800	0.9472
500	0.4080	0.3984	0.3919	0.3899	0.9879
600	0.4169	0.4070	0.4004	0.3984	1.0306
700	0.4251	0.4151	0.4083	0.4064	1.0803
800	0.4336	0.4234	0.4164	0.4146	1.1424

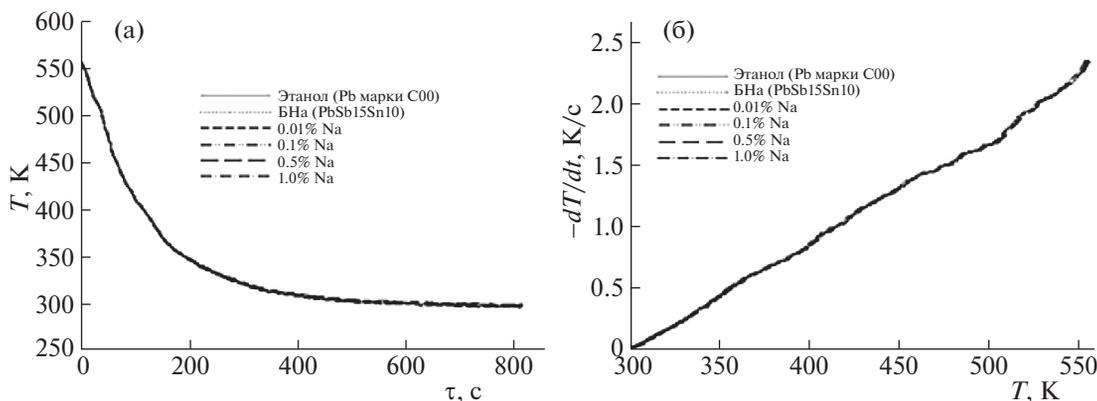


Рис. 2. Зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием и эталона (Pb марки С00).

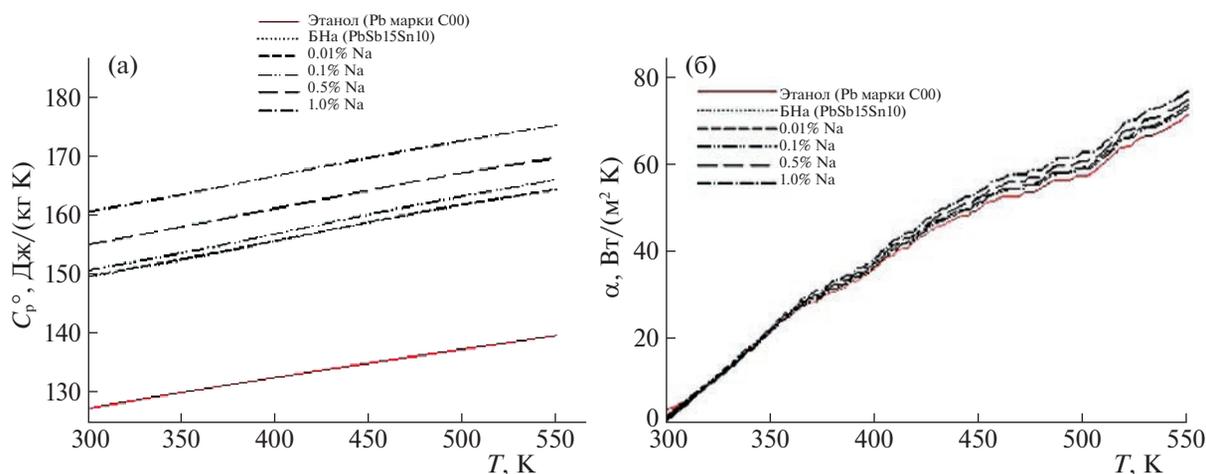


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00).

представлены в табл. 5 и на рис. 3а. Как видно с ростом температуры и содержания натрия теплоемкость исходного сплава растет.

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов, нами был вычислен коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием по формуле

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) S}, \quad (5)$$

где T и T_0 – температура образца и окружающей среды, S и m – площадь поверхности и масса образца, соответственно.

Результаты расчета коэффициента теплоотдачи свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием, в зависимости от температуры представ-

лены на рис. 3б. Добавки натрия и температура увеличивают теплоемкость и коэффициент теплоотдачи баббита БНа (PbSb15Sn10Na).

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием использовали интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (4):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (6)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (7)$$

Таблица 3. Значения коэффициентов a, b, p, k в уравнении (3) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00)

Na, мас. %	a, K	$b \times 10^{-2}, c^{-1}$	p, K	$k \times 10^{-4}, c^{-1}$	$ab, K c^{-1}$	$pk \times 10^{-3}, K c^{-1}$
0.0	264.43	0.88	303.18	0.28	2.32	8.59
0.01	264.44	0.88	301.88	0.28	2.32	8.61
0.1	264.44	0.88	303.28	0.28	2.32	8.60
0.5	264.44	0.88	304.18	0.28	2.32	8.60
1.0	264.44	0.88	303.48	0.28	2.32	8.59
Эталон	264.44	0.88	302.18	0.28	2.32	8.59

Таблица 4. Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (4) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием и эталона (Pb марки С00)

Na, мас. %	$a, Дж/(кг K)$	$b, Дж/(кг K^2)$	$c \times 10^{-3}, Дж/(кг K^3)$	$D \times 10^{-5}, Дж/(кг K^4)$	R
0.0	150.57	-0.08	0.36	-0.03	0.999
0.01	151.13	-0.08	0.36	-0.03	0.999
0.1	151.89	-0.08	0.36	-0.29	0.999
0.5	153.95	-0.04	0.30	-0.23	0.999
1.0	156.00	-0.05	0.27	-0.23	0.999
Эталон	105.60	0.09	-0.08	0.01	1.00

Таблица 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг K)) свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na), легированного натрием и эталона (Pb марки С00), m_1 – масса образца

Na, мас. %	$m_1, г$	300 K	350 K	400 K	450 K	500 K	550 K
0.0	50.163	149.84	152.73	155.89	159.08	162.09	164.71
0.01	50.165	150.95	153.84	156.98	160.16	163.15	165.74
0.1	49.664	151.88	154.84	158.09	161.38	164.52	167.28
0.5	48.538	158.54	161.42	164.43	167.42	170.20	172.61
1.0	47.015	160.86	163.83	166.96	170.08	173.00	175.57
Эталон	$m_2 = 59.00$	127.50	130.23	132.80	135.24	137.60	139.91

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (8)$$

где $T_0 = 298.15 K$.

Результаты расчета изменений термодинамических функций свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием представлены в табл. 6.

Таким образом, получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтро-

пия и энергия Гиббса) для свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием, которые с коэффициентом корреляции $R_{кор} = 0.999$ описывают их изменения. При исследовании теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием показано, что в изученном концентрационном интервале (0.01–1.0 мас. %) легирующий компонент и температура увеличивают теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтро-

Таблица 6. Температурная зависимость изменений термодинамических функций свинцового баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием и эталона (Pb марки С00)

T, К	Эталон	Содержание натрия в баббите, мас. %				
		0.0	0.01	0.1	0.5	10
$[H^0(T) - H^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
300	0.236	0.277	0.277	0.281	0.293	0.297
350	6.679	7.856	7.858	7.947	8.291	8.413
400	13.256	15.593	15.668	15.770	16.437	16.683
450	19.957	23.497	23.597	23.757	24.734	25.109
500	26.779	31.572	31.683	31.906	33.176	33.688
550	33.717	39.800	39.906	40.203	41.748	42.404
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/(кг К)}$						
300	0.0008	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010	0.0010
350	0.0206	0.0242	0.0244	0.0245	0.0256	0.0260
400	0.0382	0.0449	0.0451	0.0445	0.0473	0.0481
450	0.0539	0.0635	0.0638	0.0642	0.0669	0.0679
500	0.0684	0.0804	0.0808	0.0814	0.0847	0.0860
550	0.0816	0.0961	0.0965	0.0972	0.1010	0.1026
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$						
300	-0.0007	-0.0008	-0.0009	-0.0009	-0.0010	-0.0010
350	-0.5477	-0.6443	-0.6478	-0.6518	-0.6802	-0.6902
400	-2.0275	-2.3846	-2.3970	-2.4123	-2.5160	-2.5533
450	-4.3391	-5.1048	-5.1296	-5.1630	-5.3819	-6.4623
500	-7.4033	-8.7142	-8.7534	-8.8117	-9.1794	-9.3177
550	-11.1560	-13.1399	-13.1940	-13.2840	-13.8290	-14.0392

пию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов от температуры и содержания натрия уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лужникова Л.П. *Материалы в машиностроении*. Т. 1. Цветные металлы и сплавы. М.: Машиностроение, 1967. 287 с.
2. Горбатенко В.П., Новоселова Т.В. *Материаловедение*. Невинномысск, 2018. 324 с.
3. Александров В.М. *Материаловедение и технология конструкционных материалов*. Часть 1. *Материаловедение*, Архангельск: Северный (Арктический) Федеральный университет, 2015. 327 с.
4. Бешевли О.Б., Дуюн Т.А. // *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2010. № 2 (85). С. 75.
5. Чув К.В., Бешевли О.Б., Дуюн Т.А. // Там же. 2010. № 2 (85). С. 96.
6. Резай Б. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 4. С. 401.
7. Jauch U., Haase G., Karcher V., Schulz B. *Thermophysical Properties in The System Li-Pb*. Pt. I–III // *Kernforschungszentrum Karlsruhe Report 4144*. 1986. 82 p.
8. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К. // *Вестн. Саратовск. гос. техн. ун-та*. 2022. № 1. С. 86.
9. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. // *Ползуновский вестн. Алтайск. гос. техн. ун-та им. И.И. Ползунова*. 2022. № 1. С. 126.
10. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Одиназода Х.О. // *Вестн. Пермск. национальн. исследовательского политехн. ун-та*. 2022. № 1. С. 52.

11. Киров С.А., Козлов А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э. Измерение теплоемкости и теплоты плавления методом охлаждения. Учебное пособие. М.: ООП Физ. факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 52 с.
12. Еремина Р.М., Скворцов А.И., Мутыгуллина А.А. Экспериментальные задачи общего физического практикума по молекулярной физике и термодинамике. Процессы переноса. Жидкости и твердые тела. Казань: Изд. Казанск. (Приволжск.) федеральн. ун-та, 2015. 42 с.
13. Рогачев Н.М., Гусева С.И. Определение удельной теплоемкости твердых тел: Метод. указания к лабор. работе № 1–23. Самара: Изд. Самарск. гос. аэрокосм. ун-та имени академика С.П. Королева, 2012. 14 с.
14. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Низомов З. и др. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 1. С. 147.
15. Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Иброхимов Н.Ф., Махмудов М. // Там же. 2019. Т. 57. № 1. С. 26.
16. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. и др. // Изв. Самарск. научн. центра РАН. 2014. Т. 6. № 6. С. 38.
17. Ганиев И.Н., Низзов О.Х., Сафаров А.Г., Муллоева Н.М. // Изв. Санкт-Петербургск. гос. техн. ин-та (технологич. ун-та). 2018. № 47. С. 36.
18. Наврузов Х.П., Ганиев И.Н., Амонullo Х. и др. // Вестн. Магнитогорск. Гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова. 2020. Т. 18. № 3. С. 42.
19. Зиновьев В.И. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
20. Низомов З., Гулов Б.Н., Ганиев И.Н. и др. // Докл. АН Республики Таджикистан. 2011. Т. 54. № 1. С. 53.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.3 : [546.659 + 546.13]

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА Sm_3Cl_7
В СТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ ПРИ 298.15 К**

© 2023 г. В. Ф. Горюшкин^{а,*}, Ю. В. Бендре^а, С. А. Лежава^а^аСибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

*e-mail: koax@sibsiu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

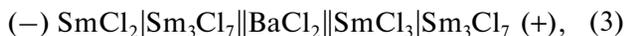
Принята к публикации 27.10.2022 г.

Измерена ЭДС твердофазных гальванических элементов: (–) $\text{Sm}|\text{SmCl}_2||\text{BaCl}_2||\text{SmCl}_3|\text{Sm}_3\text{Cl}_7$ (+), (–) $\text{Sm}|\text{SmCl}_2||\text{BaCl}_2||\text{Sm}_3\text{Cl}_7|\text{SmCl}_2$ (+), (–) $\text{SmCl}_2|\text{Sm}_3\text{Cl}_7||\text{BaCl}_2||\text{SmCl}_3|\text{Sm}_3\text{Cl}_7$ (+), (–) $\text{Mg}|\text{MgCl}_2||\text{BaCl}_2||\text{SmCl}_3|\text{Sm}_3\text{Cl}_7$ (+) в интервале температур 473–728 К. Экспериментальные данные обработаны по методу II закона термодинамики с привлечением литературных значений термодинамических характеристик компонентов ЭДС-образующей реакции Sm , Mg , SmCl_2 , SmCl_3 , MgCl_2 . Путем усреднения данных по четырем гальваническим элементам получены значения стандартной энергии Гиббса образования, стандартной энтальпии образования и стандартной энтропии хлорида Sm_3Cl_7 при температуре 298.15 К.

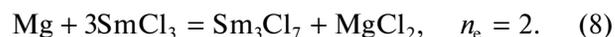
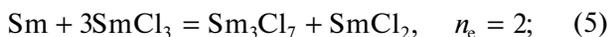
Ключевые слова: метод ЭДС, хлориды самария, твердофазный гальванический элемент, метод II закона термодинамики, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044453723040118, EDN: TFFQPTK

Известны многие промежуточные хлориды в системах $\text{LnCl}_3\text{—Ln}$, однако термодинамические характеристики фактически ни одного из них, в том числе и из серии составов $\text{Ln}_n\text{Cl}_{2n+1}$, экспериментально не определены [1]. Нами методом ДТА установлено [2] образование промежуточного хлорида Sm_3Cl_7 из серии составов $\text{Ln}_n\text{Cl}_{2n+1}$ в системе $\text{SmCl}_3\text{—SmCl}_2$, а в [3] проведено его детальное рентгенографическое исследование. Настоящая работа посвящена определению термодинамических свойств Sm_3Cl_7 на базе измерения ЭДС твердофазных гальванических элементов:



В них BaCl_2 служит униполярным Cl^- -ионным электролитом, а при установленной экспериментально полярности и подтвержденном РФА составе электродов ЭДС-образующими являются реакции:



Для снятия электрического потенциала с электродов служила платина. Отметим, что в составе электродов, состоящих из смесей ($\text{SmCl}_3 + \text{Sm}_3\text{Cl}_7$) и ($\text{SmCl}_2 + \text{Sm}_3\text{Cl}_7$), не присутствует металлический самарий, т.е. они в контакте с платиной являются твердофазными окислительно-восстановительными электродами. В состав электродов элементов (1)–(3) входят исключительно самарий и его хлориды, гальванический элемент (4) и соответственно ЭДС-образующая реакция (8) не содержат самарий и дихлорид самария, а содержат только трихлорид самария и магний с дихлоридом магния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики приготовления таблеток электродов, электролита BaCl_2 , составления гальванических элементов и измерения ЭДС рассмотрены в [4]. Использовали самарий марки СММ-1 и магний МГ-1 сублимированный. Трихлорид SmCl_3 синтезировали по способу [5]. Дихлорид самария получали по методике [6]. Безводный MgCl_2 получали также хлорированием оксида MgO (“ч.д.а.”) тетрагидридом углерода аналогично способу [5], но затем полученный продукт очищали дистилляцией в вакууме.

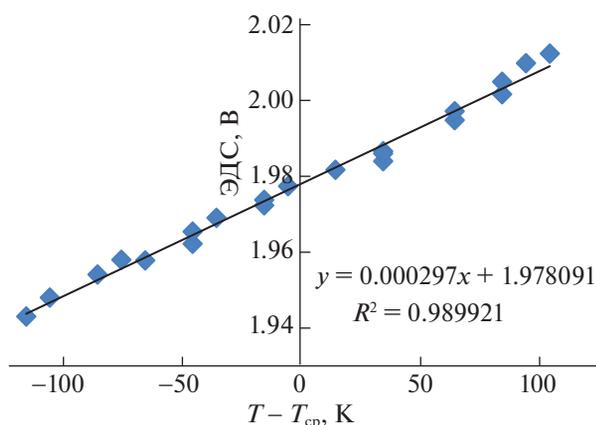


Рис. 1. Зависимость ЭДС гальванического элемента (1) от температуры (3 опыта, 21 точка).

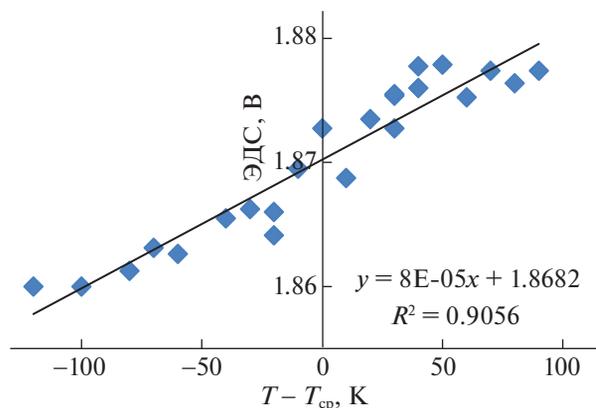


Рис. 2. Зависимость ЭДС гальванического элемента (2) от температуры (3 опыта, 24 точки).

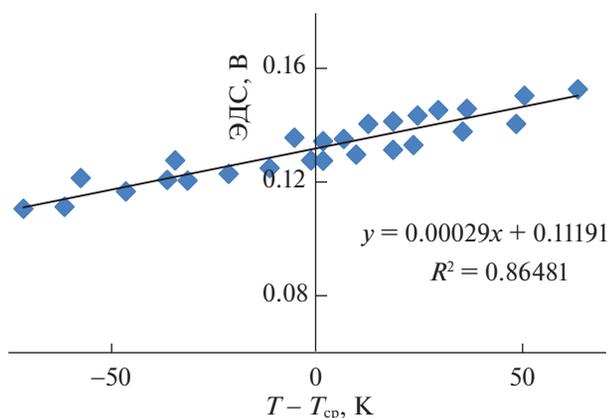


Рис. 3. Зависимость ЭДС гальванического элемента (3) от температуры (4 опыта, 26 точек).

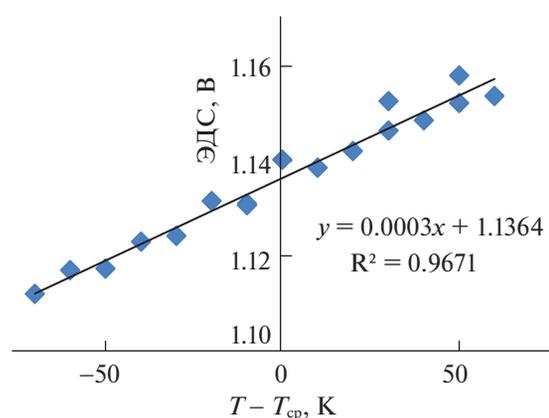


Рис. 4. Зависимость ЭДС гальванического элемента (4) от температуры (3 опыта, 17 точек).

Полученные вещества анализировали на содержание Sm (комплексометрическое титрование с трилоном Б) и Cl (гравиметрия, осаждение в виде AgCl). В результате анализов найдено (мас. %):

образец SmCl_3

Sm – 58.4 ± 0.2 (теоретически 58.57);

Cl – 41.5 ± 0.1 (теоретически 41.43);

образец SmCl_2

Sm – 67.65 ± 0.3 (теоретически 67.95);

Cl – 32.1 ± 0.1 (теоретически 32.05);

образец MgCl_2

Cl – 74.7 ± 0.5 (теоретически 74.47).

Поскольку Sm_3Cl_7 содержит 66.7 мол. % SmCl_2 , то смеси для таблеток электродов $\text{SmCl}_3|\text{Sm}_3\text{Cl}_7$ и $\text{Sm}_3\text{Cl}_7|\text{SmCl}_2$ приготавливали для параллель-

ных опытов сплавлением SmCl_3 и SmCl_2 с содержанием 20, 40, 65 мол. % SmCl_2 (электрод $\text{SmCl}_3|\text{Sm}_3\text{Cl}_7$) и 68, 80, 95 мол. % SmCl_2 (электрод $\text{Sm}_3\text{Cl}_7|\text{SmCl}_2$). Сплавление производили в молибденовом тигле в атмосфере очищенного аргона.

Результаты измерения ЭДС приведены в табл. 1 в последовательности, установленной при проведении опытов и на рис. 1–4.

Температурные зависимости ЭДС (E , В) элементов (1)–(4) выражаются уравнениями:

$$E(1) = (1.978 \pm 0.001) + (2.97 \pm 0.12) \times 10^{-4}(T - T_{\text{cp}}), \quad (9)$$

$$E(2) = (1.8682 \pm 0.0007) + (8.3 \pm 1.0) \times 10^{-5}(T - T_{\text{cp}}), \quad (10)$$

$$E(3) = (0.112 \pm 0.002) + (2.91 \pm 0.49) \times 10^{-4}(T - T_{\text{cp}}), \quad (11)$$

Таблица 1. Значения ЭДС гальванических элементов (1)–(4) (τ – продолжительность экспериментов)

<i>T</i> , К	<i>E</i> , В						
Элемент (1)				Элемент (3)			
Опыт 1, $\tau = 18$ ч		Опыт 2, $\tau = 10$ ч		Опыт 1, $\tau = 33$ ч		Опыт 3, $\tau = 20$ ч	
623	1.9840	623	1.9866	633	0.1006	666	0.1076
653	1.9948	673	2.0049	674	0.1097	688	0.1131
673	2.0016	573	1.9738	666	0.1144	700	0.1178
693	2.012	543	1.9654	701	0.1258	713	0.1205
603	1.9817	Опыт 3, $\tau = 16$ ч		715	0.1304	683	0.1114
573	1.9723	623	1.9860	683	0.1214	Опыт 4, $\tau = 21$ ч	
543	1.9622	653	1.9972	728	0.1307	677	0.1205
523	1.9578	683	2.0098	Опыт 2, $\tau = 50$ ч		659	0.1157
503	1.9541	583	1.9774	689	0.1234	694	0.1254
473	1.9430	553	1.9690	671	0.1152	630	0.1077
		513	1.9580	628	0.1008	607	0.1015
		483	1.9480	618	0.0968		
				603	0.0913		
				653	0.1050		
				593	0.0907		
				643	0.1029		
				663	0.1077		
Элемент (2)				Элемент (4)			
Опыт 1, $\tau = 30$ ч		Опыт 2, $\tau = 24$ ч		Опыт 1, $\tau = 10$ ч		Опыт 3, $\tau = 9$ ч	
623	1.8702	623	1.8723	633	1.1310	623	1.1316
643	1.8743	653	1.8722	653	1.1386	643	1.1403
613	1.8708	673	1.8731	673	1.1464	673	1.1526
583	1.8676	603	1.8670	693	1.1522	693	1.1580
553	1.8644	573	1.8633	603	1.1230	583	1.1170
523	1.8625	Опыт 3, $\tau = 24$ ч		573	1.1120		
473	1.8600	623	1.8724	Опыт 2, $\tau = 11$ ч			
633	1.8728	593	1.8702	633	1.1307		
563	1.8650	573	1.8648	663	1.1421		
533	1.8621	633	1.8742	683	1.1486		
513	1.8610	663	1.8739	703	1.1537		
493	1.8600	683	1.8739	613	1.1242		
				593	1.1173		

$$E(4) = (1.136 \pm 0.003) + (3.48 \pm 0.30) \times 10^{-4}(T - T_{cp}). \quad (12)$$

Отметим, что полученные для линейных зависимостей ЭДС от температуры коэффициенты корреляции достаточно высоки, но наибольшими значениями коэффициентов корреляции отличаются зависимости для элементов (1) и (4). Доверительные интервалы у коэффициентов уравнений прямых линий рассчитаны по методикам [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические характеристики ЭДС-образующих реакций (5)–(8) для средневзвешенной температуры интервала измерений приведены в табл. 2. Для их расчета использовали известные соотношения между термодинамическими свойствами реакции $[\Delta_r G^\circ(T), \Delta_r H^\circ(T), \Delta_r S^\circ(T)]$ и связь между ЭДС элемента и стандартной энергией Гиббса ЭДС-образующей реакции.

Таблица 2. Термодинамические характеристики ЭДС-образующих реакций (5)–(8) при средневзвешенной температуре измерения ЭДС (T_{cp})

Реакция	T_{cp} , К	E_{cp} , В	$\Delta_r G^\circ$, кДж	$\Delta_r H^\circ$, кДж	$\Delta_r S^\circ$, Дж/К
(5)	588.7	1.978	-381.7 ± 0.2	-348.0 ± 3.4	57.3 ± 5.8
(6)	593.0	1.8682	-360.5 ± 0.1	-351.0 ± 1.1	16.0 ± 1.9
(7)	664.5	0.112	-21.6 ± 0.4	15.6 ± 6.2	56.2 ± 9.4
(8)	643.0	1.136	-219.3 ± 0.6	-176.1 ± 3.8	67.2 ± 5.8

Поскольку стандартная энтропия хлорида Sm_3Cl_7 экспериментально не определена, расчет термодинамических характеристик реакций (5)–(8) при 298.15 К проводили по методу II закона термодинамики. Использовали табличные данные по стандартным теплоемкостям Mg, $MgCl_2$ из [7, 8] и $SmCl_2$, $SmCl_3$ из [9], металлического самария из [10]; все – в интервале температур 298.15–700 К. Стандартную теплоемкость Sm_3Cl_7 оценивали по правилу аддитивности для каждого значения температуры (298.15, 300, 400, 500, 600, 700, T_{cp}):

$$C_p^\circ(Sm_3Cl_7) = 2C_p^\circ(SmCl_2) + C_p^\circ(SmCl_3). \quad (13)$$

При этом для теплоемкости реакций (5)–(8) в интервале температур 298.15–700 К получены уравнения:

$$\Delta_r C_p^\circ(5) = 44.728 - 75.258 \times 10^{-3} T + 3.8 \times 10^{-5} T^2, \quad R^2 = 0.998; \quad (14)$$

$$\Delta_r C_p^\circ(6) = 44.733 - 75.272 \times 10^{-3} T + 3.8 \times 10^{-5} T^2, \quad R^2 = 0.998; \quad (15)$$

$$\Delta_r C_p^\circ(7) = 0; \quad (16)$$

$$\Delta_r C_p^\circ(8) = 18.688 + 0.249 \times 10^{-3} T - 2.0 \times 10^{-5} T^2, \quad R^2 = 0.999. \quad (17)$$

Таблица 3. Термодинамические характеристики ЭДС-образующих реакций (5)–(8) при температуре 298.15 К

Реакция	$\Delta_r H^\circ$, кДж	$\Delta_r S^\circ(298.15 \text{ К})$, Дж/К	$\Delta_r G^\circ(298.15)$, кДж
(5)	-353.5 ± 3.5	43.8 ± 6.0	-366.6 ± 3.9
(6)	-356.6 ± 1.2	2.4 ± 2.5	-357.3 ± 1.4
(7)	15.6 ± 6.3	56.2 ± 9.5	-1.2 ± 6.9
(8)	-181.0 ± 3.8	56.0 ± 6.0	-197.7 ± 4.2

Переход от термодинамических характеристик реакций при T_{cp} к термодинамическим свойствам при $T = 298.15 \text{ К}$ осуществляли по уравнениям:

$$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_r H^\circ(T_{cp}) - \int_{298.15}^{T_{cp}} \Delta C_p^\circ dT, \quad (18)$$

$$\Delta_r S^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_r S^\circ(T_{cp}) - \int_{298.15}^{T_{cp}} \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT, \quad (19)$$

$$\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К}) - 298.15 \Delta_r S^\circ(298.15 \text{ К}). \quad (20)$$

Теплоемкость реакции (7) равна нулю, так как молярную теплоемкость хлорида Sm_3Cl_7 оценивали по правилу аддитивности из молярных теплоемкостей $SmCl_2$ и $SmCl_3$, а реакция (7) представляет собой “утроенную” реакцию образования Sm_3Cl_7 из хлоридов $SmCl_2$ и $SmCl_3$.

Термодинамические характеристики реакций (5)–(8) при температуре 298.15 К приведены в табл. 3.

Поскольку для реакции (7) $\Delta_r C_p^\circ = 0$, то стандартные энтальпия и энтропия этой реакции при температуре 298.15 К совпадают с таковыми при $T_{cp} = 664.5 \text{ К}$.

По термодинамическим характеристикам ЭДС-образующих реакций (5)–(8) на основании обобщенного закона Гесса рассчитывали термодинамические свойства хлорида Sm_3Cl_7 (табл. 4). Необходимые данные брали из тех же источников, что и теплоемкости веществ, за исключением стандартной энтропии $SmCl_2$, которая взята из [11, 12]. При определении средних значений “крайние” результаты в табл. 4 (а это данные, полученные из термодинамических характеристик реакции (8)) прошли проверку по методу максимального относительного отклонения [7]. Во всех случаях максимальное относительное отклонение для “крайних” результатов оказалось меньше эталонного (табличного) для вероятности $P = 0.95$ и четырех измерений.

Из способа нашего расчета термодинамических свойств Sm_3Cl_7 следует, что достоверность результата во многом зависит от надежности ис-

Таблица 4. Термодинамические характеристики хлорида Sm_3Cl_7 (кр.) при температуре 298.15 К

Реакция	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
(5)	2627.4 ± 7.2	432.5 ± 6.1	2461.5 ± 7.4
(6)	2629.0 ± 7.0	426.8 ± 1.9	2461.4 ± 7.2
(7)	2624.3 ± 5.0	433.6 ± 3.3	2458.8 ± 5.2
(8)	2615.3 ± 7.1	450.4 ± 6.1	2454.8 ± 7.3
Среднее	2624.0 ± 6.6	435.8 ± 4.3	2459.1 ± 6.8

пользуемых в расчете термодинамических свойств (стандартных энтропий и стандартных энтальпий образования) SmCl_2 и SmCl_3 . И вот здесь оказалось возможным сделать некоторые выводы.

Несмотря на различные количественные стехиометрические соотношения веществ SmCl_2 и SmCl_3 в ЭДС-образующих реакциях (5)–(8), полученные величины стандартной энтальпии образования Sm_3Cl_7 (табл. 4) отличаются между собой максимум на 13.7 кДж/моль, что составляет 0.5% от измеряемой величины. Это может быть косвенным свидетельством достигнутой к настоящему времени надежности в определении стандартных энтальпий образования SmCl_2 и SmCl_3 .

Вместе с тем, в литературных источниках имеется неоднозначное отношение к данным [11, 12] о результатах измерения низкотемпературной теплоемкости для SmCl_2 и соответственно к значению стандартной энтропии для этого хлорида (132.2 ± 0.4 Дж/(моль К)), отмеченное в [9] на основании косвенных данных, а не на основании прямых экспериментальных измерений. Автор [9] предлагает использовать значение $S^\circ(\text{SmCl}_2, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = 122.59$ Дж/(моль К).

В табл. 4, однако, приведены стандартные энтропии хлорида Sm_3Cl_7 , полученные с использованием $S^\circ(\text{SmCl}_2, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = 132.2$ Дж/(моль К). При этом значения стандартной энтропии Sm_3Cl_7 , рассчитанные из термодинамики четырех разных гальванических элементов отличаются между собой максимум на 23.6 Дж/(моль К) (5.4% от измеряемой величины). Если же использовать значение $S^\circ(\text{SmCl}_2, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = 122.59$ Дж/(моль К), то различие в данных увеличивается в 2.5 раза. Таким образом, значение для стандартной энтропии SmCl_2 в [9] явно ошибочное и, видимо, неприемлемо в системе термодинамических данных для самария и его хлоридов.

В заключение можно отметить, что в настоящей работе методом ЭДС с использованием результатов для четырех твердофазных гальванических элементов определены термодинамические характеристики хлорида Sm_3Cl_7 в стандартном состоянии при комнатной температуре: $\Delta_f H^\circ(\text{Sm}_3\text{Cl}_7, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = -2624.0 \pm \pm 6.6$ кДж/моль; $S^\circ(\text{Sm}_3\text{Cl}_7, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = 435.8 \pm 4.3$ Дж/(моль К); $\Delta_f G^\circ(\text{Sm}_3\text{Cl}_7, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = -2459.1 \pm 6.8$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8-th Edition. Sc, Y, La – Lu Rare Earth Elements. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1982. 272 p.
- Лантев Д.М., Горюшкин В.Ф., Астахова И.С., Полякова Г.Г. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 5. С. 1311. Zh. Neorg. Khim. 24 (5), 1311 (1979).
- Астахова И.С., Горюшкин В.Ф., Лантев Д.М. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 7. С. 1977. Zh. Neorg. Khim. 24 (7), 1977 (1979).
- Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И., Подсевалов В.П. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3391. Zh. Fiz. Khim. 66 (12), 3391 (1992).
- Горюшкин В.Ф., Пошевнева А.И., Емельянов В.С. Способ получения безводных трихлоридов лантанидов // А.с. 1675209 СССР, С 01 F 17/10. Б.И. 1991. № 33.
- Лантев Д.М., Горюшкин В.Ф., Кулагин Н.М., Воронцов Е.С. // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. № 10. С. 2616. Zh. Neorg. Khim. 21 (10), 2616 (1976).
- Боровиков В.П. Statistika. Статистический анализ и обработка данных в среде Windows [Текст] / В.П. Боровиков, И.П. Боровиков. М.: Информационно-издательский дом "Филинь", 1998. 608с.
- Электронный ресурс. Режим доступа: <https://janaf.nist.gov/tables> Дата обращения 19.04.21.
- Червоный А.Д. Термодинамические свойства фторидов и хлоридов лантана и лантаноидов в газообразном и конденсированном состояниях: Дис. ... докт. хим. наук. Черноголовка.: Ин-т проблем хим. физики РАН, 2010. 464 с.
- Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic substances. Supplement. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1977. P. 695.
- Гавричев К.С., Толмач П.И., Горбунов В.Е., Горюшкин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1129. Zh. Fiz. Khim. 61 (4), 1129 (1987).
- Толмач П.И. Теплоемкость и термодинамические функции ряда ди- и трихлоридов лантаноидов в интервале температур 10–320 К: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988. 18 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66.071.6

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ГАЗОГИДРАТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ CO_2
И H_2S ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

© 2023 г. М. С. Кудрявцева^{a,b,*}, А. Н. Петухов^{b,c}, Д. Н. Шаблыкин^b,
Е. А. Степанова^{b,c}, В. М. Воротынцев^b

^aНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

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

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Исследовано влияние температуры и давления процесса на коэффициент газогидратного распределения CO_2 и H_2S в модельной метансодержащей газовой смеси CH_4 (89.00 мол. %) – CO_2 (5.00 мол. %) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол. %) – N_2 (2.00 мол. %) – H_2S (1.00 мол. %), содержащей компоненты природного газа. Моделирование проведено при низком (4.00 МПа) и высоком (8.00 МПа) давлении в диапазоне температур 272.15–278.15 К. Показана различная температурная зависимость коэффициентов газогидратного распределения компонентов природного газа. Получено, что максимальный коэффициент газогидратного распределения CO_2 и H_2S , равный 1.24 и 31.83, соответственно, наблюдается при температуре процесса, равной 272.15 К и давлении, равном 8.00 МПа. Установлено, что присутствие $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ в природном газе приводит к уменьшению коэффициента газогидратного распределения CO_2 . Сделан вывод, что для эффективного концентрирования CO_2 в газогидратной фазе необходимо использовать месторождения природного газа с низким содержанием $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

Ключевые слова: газовые гидраты, коэффициент газогидратного распределения, диоксид углерода, сероводород

DOI: 10.31857/S0044453723040192, **EDN:** TGDRBZ

Природный газ играет важную роль в различных секторах экономики, например, в производстве электроэнергии, в системах отопления, в качестве топлива, а также является химическим сырьем. Присутствие диоксида углерода (CO_2) в природном газе недопустимо, так как CO_2 снижает теплотворную способность и может блокировать поступление природного газа, кроме того, возможно коррозионное воздействие на трубопровод природного газа. Согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения молярная доля CO_2 должна быть не более 2.50%. Присутствие сероводорода (H_2S) в природном газе недопустимо из-за корродирующих свойств H_2S , отравляющего действия H_2S на большинство катализаторов, загрязнения атмосферы. Согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения массовая концентрация H_2S должна быть не более 0.02 г/м³.

В настоящее время основные технологии разделения и очистки природного газа от кислых газов, в частности, от CO_2 и H_2S , – абсорбция, адсорбция и мембранное газоразделение [1–3]. Однако они характеризуются высокими энергозатратами и негативным воздействием на окружающую среду.

В обзоре [4] показано широкое применение технологии гидратообразования в процессах разделения. Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения – включения (клатраты), характеризующиеся строго определенной структурой для различных газов [5]. Основные структуры газовых гидратов – кубическая структура-I (КС-I) с параметром решетки, равным 1.20 нм и кубическая структура-II (КС-II), параметр решетки которой составляет 1.73–1.74 нм. У КС-I элементарная ячейка построена из 46 молекул воды, в ней имеются две малые полости и шесть больших. У КС-II элементарная ячейка построена из 136 молекул воды. Ячейка содержит 16 малых и 8 больших полостей [6]. Преимуще-

ства технологии гидратообразования – низкие энергозатраты, так как процесс возможен при температурах выше 273.15 К; простота конструкции установки; высокая эффективность газоразделения благодаря различию давлений диссоциации газовых гидратов; высокая емкость газа в газогидратной фазе; легкая масштабируемость технологии газогидратной кристаллизации; единственным материалом является вода, которую можно использовать повторно.

Теоретические оценки энергии показывают, что технология газогидратной кристаллизации для удаления CO₂ и H₂S из биогаза жизнеспособна и конкурентоспособна по сравнению с другими конвенциональными методами разделения [7]. Технология газогидратной кристаллизации для очистки SF₆ менее энергоемка, чем адсорбция при переменном давлении, технология сжижения и технология криогенного замораживания [8].

Образование газовых гидратов как технология разделения демонстрирует огромный потенциал как с физической осуществимости (с точки зрения выполнения сложных разделений), так и с учетом предполагаемого критерия более низких энергозатрат. Таким образом, данную технологию следует рассматривать как перспективную экологически безопасную технологию, которая в будущем найдет широкое применение, возможно, заменив ряд существующих процессов разделения.

В настоящее время экспериментальные исследования процесса гидратообразования природного газа проводятся на метансодержащих смесях с небольшим количеством компонентов [9–17]. В связи с этим существует необходимость моделирования выделения кислых газов CO₂ и H₂S из многокомпонентных газовых смесей, содержащих компоненты природного газа. Кроме того, о гидратообразовании *n*-C₄H₁₀ мало данных [18].

Для обеспечения оптимальных условий и дальнейшего его транспорта природный газ должен поступать на установки комплексной подготовки газа под давлением не ниже 4.00–6.00 МПа, в зависимости от рабочего давления магистрального газопровода [19]. В связи с этим цель работы – моделирование коэффициентов газогидратного распределения CO₂ и H₂S в модельной газовой смеси I: CH₄ (89.00 мол. %) – CO₂ (5.00 мол. %) – *n*-C₄H₁₀ (3.00 мол. %) – N₂ (2.00 мол. %) – H₂S (1.00 мол. %) в температурном диапазоне 272.15–278.15 К при низком и высоком устьевом давлении, равном 4.00 и 8.00 МПа соответственно.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

С целью определения эффективности распределения газов в газогидратной фазе проведено

математическое моделирование. Доля заполненных газом газогидратных полостей (θ_{ji}) следует из изотермы Ленгмюра [20]:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji}P_j}{1 + \sum C_{ji}P_j}, \quad (1)$$

где C_{ji} – константа Ленгмюра, 1/МПа; P_j – давление j -го газа, МПа; средняя доля заполненных газом газогидратных полостей ($\langle \theta_{ji} \rangle$):

$$\langle \theta_{ji} \rangle = \sum_i N_i \theta_{ji}, \quad (2)$$

где N_i – доля i -го типа полостей (малых/больших) в газовом гидрате.

Наиболее общепринятый метод расчета констант Ленгмюра основан на межмолекулярном взаимодействии между гидратообразователем и молекулами воды в газогидратной полости [21]. Согласно методу Ван-дер-Ваальса и Платтеу, с использованием теории ячеек Леннард-Джонса и Девоншира для расчета констант Ленгмюра, уравнение, связывающее константы Ленгмюра (C_{ji}) со сферически сглаженной ячеечной потенциальной функцией $w_{qji}(r)$ на радиальном расстоянии (r) от центра газогидратной полости до газовой молекулы выглядит следующим образом:

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{qi}} \exp \frac{w_{qji}(r)}{kT} r^2 dr, \quad (3)$$

где j – тип газовой молекулы; i – тип газогидратной полости; q – количество слоев молекул воды; R_{qi} – радиус газогидратной полости q -го слоя, Å; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; T – температура процесса гидратообразования, К.

Для определения сферически сглаженной ячеечной потенциальной функции использовались параметры потенциала Кихара [22, 23]:

$$w_{qji}(r) = 2Z_{qi}\epsilon_j \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R_{qi}^{11} \cdot r} \left(B_{qji}^{10} + \frac{a_j}{R_{qi}} B_{qji}^{11} \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_{qi}^5 \cdot r} \left(B_{qji}^4 + \frac{a_j}{R_{qi}} B_{qji}^5 \right) \right], \quad (4)$$

где Z_{qi} – координационный номер газогидратной полости, ϵ_j – глубина межмолекулярной потенциальной ямы, Дж; σ_j – расстояние между молекулярными ядрами, при котором потенциал бинарного взаимодействия равен нулю, Å; a_j – радиус ядра взаимодействующих молекул, Å;

$$B_{qji}^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_{qi}} - \frac{a_j}{R_{qi}} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_{qi}} - \frac{a_j}{R_{qi}} \right)^{-n} \right], \quad (5)$$

$n = 4, 5, 10, 11.$

Второй и третий слой молекул воды влияет на стабильность газового гидрата [24], следовательно, общий потенциал ячейки определяется тремя слоями молекул воды:

$$w_{qi}(r) = w_{1ji}(r) + w_{2ji}(r) + w_{3ji}(r), \quad (6)$$

где $w_{1ji}(r)$, $w_{2ji}(r)$ и $w_{3ji}(r)$ – вклад в потенциал ячейки первого, второго и третьего слоя молекул воды соответственно.

Использовались следующие параметры потенциала Кихара [19]:

	$a, \text{Å}$	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{K}$
CH ₄	0.383	3.144	155.593
CO ₂	0.681	2.976	175.405
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.938	3.517	197.254
N ₂	0.353	3.135	127.426
H ₂ S	0.360	3.100	212.047

Распределение молекул основного и примесного газов в газогидратных полостях характеризуется коэффициентом газогидратного распределения (K_j) [25]:

$$K_j = \frac{\langle \theta_{ji} \rangle \sum P_j}{P_j \sum \langle \theta_{ji} \rangle}. \quad (7)$$

Коэффициент газогидратного распределения является основным параметром, характеризующим эффективность разделения с использованием технологии газогидратной кристаллизации. Экспериментальная верификация методики расчета коэффициента газогидратного распределения проведена нами на системе II: CH₄ (94.85 мол. %) – CO₂ (5.00 мол. %) – Xe (0.15 мол. %) [26].

Расчеты по уравнениям (1)–(7) выполнены с использованием кода, написанного в Aspen Custom Modeler V10.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициент газогидратного распределения зависит от многих факторов, например, от температуры и давления процесса. В связи с этим рассмотрим зависимость коэффициентов газогидратного распределения компонентов в газовой смеси I в температурном диапазоне 272.15–278.15 К при 4.00 и 8.00 МПа (табл. 1).

Из табл. 1 можно сделать вывод, что коэффициенты газогидратного распределения CH₄, N₂ увеличиваются при увеличении температуры и давления процесса. Однако коэффициенты газогидратного распределения H₂S, CO₂, *n*-C₄H₁₀ увеличиваются при уменьшении температуры и увеличении давления процесса. Вероятно, это связа-

Таблица 1. Зависимость коэффициентов газогидратного распределения компонентов (K_j) в газовой смеси I (CH₄ (89.00 мол. %) – CO₂ (5.00 мол. %) – *n*-C₄H₁₀ (3.00 мол. %) – N₂ (2.00 мол. %) – H₂S (1.00 мол. %) от температуры и давления процесса

T, K	$P, \text{МПа}$	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	N ₂	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀
272.15	4.00	0.70	29.50	1.13	0.15	4.12
	8.00	0.76	31.83	1.24	0.16	4.54
275.15	4.00	0.71	28.59	1.13	0.15	3.87
	8.00	0.76	30.74	1.23	0.17	4.22
278.15	4.00	0.72	27.72	1.13	0.16	3.65
	8.00	0.77	29.72	1.22	0.17	3.93

но с конкурирующей адсорбцией за заполнение газогидратных полостей при уменьшении температуры процесса. Преимущества конкурирующей адсорбции при уменьшении температуры объясняются высоким сродством к заполнению газогидратной полости, следовательно, большей силой Ван-дер-Ваальса.

Из табл. 1 видно, что максимальный коэффициент газогидратного распределения имеет H₂S, следовательно, из рассматриваемых компонентов природного газа H₂S наиболее эффективно концентрируется в газогидратной фазе. Максимальный коэффициент газогидратного распределения CO₂ и H₂S, равный 1.24 и 31.83, соответственно, наблюдается при $T = 272.15 \text{ K}$ и $P = 8.00 \text{ МПа}$. Это объясняется лучшей газовой адсорбцией в газогидратных полостях при более низкой температуре процесса и увеличением сжимаемости газов в газогидратных полостях при высоком давлении, что приводит к увеличению концентрирования газов в газогидратной фазе. Кроме того, из табл. 1 можно сделать вывод, что *n*-C₄H₁₀ обладает хорошими адсорбирующими свойствами в газогидратной фазе.

Далее рассмотрим зависимость доли заполненных газом малых и больших газогидратных полостей в газовой смеси I от температуры и давления процесса (табл. 2, 3).

Газовая смесь I образует КС-II. Из табл. 2, 3 следует, что *n*-C₄H₁₀ занимает только большие газогидратные полости КС-II в связи с его большим молекулярным диаметром. Молекулярные диаметры рассматриваемых газов уменьшаются в следующем порядке: $d(\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 7.10 \text{ Å} > d(\text{CO}_2) = 5.12 \text{ Å} > d(\text{H}_2\text{S}) = 4.58 \text{ Å} > d(\text{CH}_4) = 4.36 \text{ Å} > d(\text{N}_2) = 4.10 \text{ Å}$ [19]. H₂S занимает преимущественно малые газогидратные полости, CO₂ – преимущественно большие газогидратные полости. В связи с этим присутствие *n*-C₄H₁₀ в природном газе приводит к уменьшению коэффициента газогидратного распределения CO₂. Таким образом, для

Таблица 2. Зависимость доли (θ_1) заполненных газом малых газогидратных полостей в газовой смеси I от температуры и давления процесса

T, K	P, MPa	CH_4	H_2S	CO_2	N_2	$n-C_4H_{10}$
272.15	4.00	0.58	0.31	0.01	3.30×10^{-2}	0
	8.00	0.65	0.28	0.01	4.30×10^{-2}	0
275.15	4.00	0.58	0.30	0.01	3.30×10^{-2}	0
	8.00	0.65	0.27	0.01	4.30×10^{-2}	0
278.15	4.00	0.58	0.29	0.01	3.40×10^{-2}	0
	8.00	0.65	0.26	0.01	4.40×10^{-2}	0

Таблица 3. Зависимость доли (θ_2) заполненных газом больших газогидратных полостей в газовой смеси I от температуры и давления процесса

T, K	P, MPa	CH_4	H_2S	CO_2	N_2	$n-C_4H_{10}$
272.15	4.00	0.61	0.06	0.12	3.10×10^{-2}	0.19
	8.00	0.70	0.06	0.12	4.00×10^{-2}	0.11
275.15	4.00	0.62	0.06	0.12	3.10×10^{-2}	0.18
	8.00	0.70	0.05	0.12	4.10×10^{-2}	0.11
278.15	4.00	0.63	0.06	0.12	3.20×10^{-2}	0.17
	8.00	0.71	0.05	0.12	4.20×10^{-2}	0.10

эффективного концентрирования CO_2 в газогидратной фазе необходимо использовать месторождения природного газа с низким содержанием $n-C_4H_{10}$. В дальнейшем CO_2 и $n-C_4H_{10}$ можно разделить с использованием технологии низкотемпературной ректификации, в связи с большим различием температур кипения компонентов.

Средний диаметр малых и больших газогидратных полостей КС-II составляет 7.82 и 9.46 Å, соответственно [20]. Газовые молекулы не могут находиться ближе 2.50–3.00 Å от стенок газогидратной полости [27]. Таким образом, существуют физико-химические/структурные ограничения при заполнении молекулами $n-C_4H_{10}$ малых газогидратных полостей КС-II. Суммарное заполнение малых и больших газогидратных полостей при $T = 275.15 K$ и $P = 4.00 MPa$ составляет 90.79 и 97.98%, соответственно, т.е. малые и большие газогидратные полости заполнены газовыми молекулами почти полностью, газовый гидрат стабилен.

Также одним из параметров, определяющих заполнение газогидратных полостей, служит давление диссоциации газовых гидратов ($P_{дис}$). Давления диссоциации рассматриваемой газовой смеси I, рассчитанные в Aspen HYSYS V10, при $T = 272.15, 275.15, 278.15 K$ составили 1.07, 1.52, 2.19 МПа соответственно. Давления диссоциации газовых гидратов индивидуальных компонентов природного газа при $T = 275.15 K$ уменьша-

ются в следующем порядке: $P_{дис}(N_2) = 19.90 MPa > P_{дис}(CH_4) = 3.14 MPa > P_{дис}(CO_2) = 1.39 MPa > P_{дис}(H_2S) = 0.11 MPa$. Данные газогидратного равновесия чистого $n-C_4H_{10}$ отсутствуют [17], так как индивидуальные газовые гидраты $n-C_4H_{10}$ не образуются [28]. Газ с меньшим давлением диссоциации газовых гидратов будет обладать лучшей способностью заполнить газогидратную полость. Следовательно, из рассматриваемых нами компонентов природного газа наиболее трудно заполняющим газогидратные полости является N_2 , а лучшими гидратообразующими свойствами обладает H_2S . Данное предположение подтверждает наибольшее значение коэффициента газогидратного распределения H_2S .

Таким образом, при исследовании влияния температуры и давления процесса на коэффициент газогидратного распределения CO_2 и H_2S сделан вывод о том, что для эффективного концентрирования CO_2 в газогидратной фазе необходимо использовать месторождения природного газа с низким содержанием $n-C_4H_{10}$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (код проекта № 22-79-10222).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев А.И., Афанасьев Ю.М., Бекиров Т.М. и др. Технология переработки природного газа и конденсата. М.: Недра, 2002. 517 с.
2. Mokhtab S., Poe W.A., Mak J.Y. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices. 4th ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2018. 862 p.
3. Speight J.G. Natural Gas: a Basic Handbook. 2nd ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2018. 462 p.
4. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Vasheghani Farahani M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 5225.
5. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
6. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
7. Castellani B., Rossi F., Filipponi M. et al. // Biomass Bioenergy. 2014. V. 70. P. 330.
8. Kim K., Kim K.S., Lee J.E. et al. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 200. P. 29.
9. Sun Z.G., Fan S.S., Guo K.H. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 2. P. 313.
10. Chen L.T., Sun C.Y., Nie Y.Q. et al. // Ibid. 2009. V. 54. № 5. P. 1500.
11. Kakati H., Mandal A., Laik S. // J. Energy Chem. 2016. V. 25. № 3. P. 409.
12. Kumar R., Linga P., Moudrakovski I. et al. // AIChE J. 2008. V. 54. № 8. P. 2132.
13. Seo Y., Kang S.P., Lee J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 5. P. 2316.

14. *Broseta D., Dicharry C., Torr  J.-P.* // Gas Hydrates 2: Geoscience Issues and Potential Industrial Applications. 2018. P. 285.
15. *Ricaurte M., Dicharry C., Broseta D. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 2. P. 899.
16. *Kamata Y., Oyama H., Shimada W. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. № 1R. P. 362.
17. *Skiba S., Chashchin D., Semenov A. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 65. P. 32904.
18. *Le Quang D., Le Quang D., Bouillot B. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 413. P. 10.
19. *Фык М.И., Хрупко Е.И.* Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. Харьков: Фолио, 2015. 301 с.
20. *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
21. *Lal B., Nashed O.* Chemical Additives for Gas Hydrates. 1st ed. Cham: Springer, 2020. 94 p.
22. *John V.T., Holder G.D.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 13. P. 1811.
23. *Сергеева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1737.
24. *Holder G.D., John V.T.* // Fluid Phase Equilib. 1983. V. 14. P. 353.
25. *Воротынцеv В.М., Малышев В.М.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 1. С. 87.
26. *Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N. et al.* // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2021. V. 86. P. 103740.
27. *McKoy V., Sinanođlu O.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 12. P. 2946.
28. *Булейко В.М., Григорьев Б.А., Истомин В.А.* // Вести газовой науки. 2016. Т. 4. № 28. С. 108.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КОРУНДА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИЙ
ПЛАНКА–ЭЙНШТЕЙНА

© 2023 г. А. В. Перовощиков^а, Н. А. Коваленко^а, И. А. Успенская^{а,*}

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

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

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 15.10.2022 г.

На примере корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показана возможность построения уравнения состояния кристаллического вещества на основе линейной комбинации функций Планка–Эйнштейна. В результате процедуры самосогласования значений теплоемкости, приращения энтальпии, PVT -данных, коэффициента термического расширения и адиабатического модуля упругости получены два варианта уравнения состояния корунда – на основе функций $F(V, T)$ и $G(P, T)$. Оба уравнения показывают приемлемое описание перечисленных свойств в широком интервале изменения переменных (вплоть до давления 165 ГПа и температуры 2250 К).

Ключевые слова: функции Планка–Эйнштейна, уравнение состояния, корунд, изобарная теплоемкость, термическое расширение, изотермическое сжатие

DOI: 10.31857/S0044453723040234, EDN: TGKFZV

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами было получено уравнение состояния (УС) MgO на основе линейной комбинации функций Планка–Эйнштейна (ПЭ); предложенная модель представляет собой расширение подхода Воронина и Куценка [2–5] для описания термохимических свойств кристаллических фаз. Выбор оксида магния в качестве модельного объекта в работе [1] был обусловлен тем, что вещество хорошо изучено (т.е. удобно для тестирования нового уравнения состояния) и часто используется в экспериментах по определению PVT -данных в качестве вещества сравнения.

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению возможности построения уравнения состояния кристаллических фаз на основе функций ПЭ. В качестве объекта исследования выбран $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), который применяется как в виде чистого вещества, так и фаз с небольшим содержанием примесей (Cr^{3+} – рубин, Fe^{3+} Ti^{3+} и др. – сапфир), наличие которых практически не сказывается на кристаллографических характеристиках Al_2O_3 [6]. Корунд широко используется в экспериментах по определению свойств веществ; так, синтетический сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ без примесей) применяется в качестве

стандартного вещества сравнения (SRM720) для калибровки или поверки калориметров [7]. Рубин в экспериментах по определению PVT -свойств давно используется в качестве репера для оценки значений P благодаря сдвигу пика R_1 люминесценции при изменении давления [8].

Для оксида алюминия характерны различные модификации, но в широком диапазоне температур и давлений стабильным является именно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]. По сравнению с рассмотренным ранее оксидом магния, корунд обладает более сложной структурой [10], что вызывает особый интерес с точки зрения возможности описания его свойств функциями ПЭ.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Уравнение состояния кристаллической фазы

В настоящей работе апробированы два варианта развития модели ПЭ, которые можно называть C_P - и C_V -подходами. В уравнения входят слагаемые, позволяющие описывать как изотермический, так и политермический вклады в значения термодинамических свойств в зависимости от наличия соответствующих экспериментальных данных. Полное калорическое УС можно вы-

разить через энергии Гиббса (C_P -подход) или Гельмгольца (C_V -подход):

$$G(P, T) - U_0 = G(P, 0) + 3RT \sum_{i=1}^n \alpha_i^P \times \ln(1 - \exp(-x_i^P(P))) = G(P, 0) + f_{PE}^G(P, T), \quad (1)$$

$$F(V, T) - U_0 = F(V, 0) + 3RT \sum_{i=1}^n \alpha_i^V \times \ln(1 - \exp(-x_i^V(V))) = F(V, 0) + f_{PE}^F(V, T), \quad (2)$$

где $G(P, 0)$ и $F(V, 0)$ – уровни отсчета соответствующей энергии; верхние индексы P и V обозначают принадлежность к C_P - и C_V -подходам, соответственно; α_i^P и α_i^V являются варьируемыми параметрами; $x_i^P = \theta_i^P/T$; $x_i^V = \theta_i^V/T$, а θ_i^P и θ_i^V можно выразить следующим образом:

$$\theta_i^P(P) = \theta_i^{0P} \frac{(1 + B_i P)^{C_i}}{(1 + B_i P_0)^{C_i}}, \quad (3a)$$

$$\theta_i^V(V) = \theta_i^{0V} \exp\left(\frac{\gamma_i^0 - \gamma_i}{q_i}\right), \quad \gamma_i = \gamma_i^0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{q_i}, \quad (3b)$$

где θ_i^{0P} , B_i , C_i и θ_i^{0V} , γ_i , q_i – параметры модели в C_P - и C_V -подхода соответственно.

С практической точки зрения удобнее в качестве уровня отсчета использовать значение термодинамической функции при $T = 300$ К, т.к. при данной температуре в литературе традиционно представлен наибольший объем экспериментальных данных по объемным свойствам. Если использовать 300 К как T_{ref} , уравнения (1) и (2) могут быть преобразованы к выражениям (4) и (5), соответственно:

$$G(P, T) - U_0 = G(P, 300) + f_{PE}^G(P, T) - f_{PE}^G(P, 300), \quad (4)$$

$$F(V, T) - U_0 = F(V, 300) + f_{PE}^F(V, T) - f_{PE}^F(V, 300). \quad (5)$$

Зависимости $G(P, T = 300$ К) и $F(V, T = 300$ К) могут быть получены интегрированием изотермического УС. В литературе представлен широкий выбор изотермических P – V -уравнений состояния кристаллических фаз [11]. В качестве изотермического УС в данной работе было использовано уравнение Huang-Chow (6) [12], основным преимуществом которого является аналитическая инвертируемость, т.е. возможность получать в

аналитическом виде как функцию $P(V)$, так и $V(P)$:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - a(1 - (1 + bP)^{-c}), \quad (6a)$$

$$P = \frac{\left[1 - \frac{1}{a} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\right]^{-1/c} - 1}{b}, \quad (6b)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки при давлении $P = 1$ бар и температуре, выбранной за уровень отсчета ($T_{ref} = 300$ К), а

$$a = \frac{1 + K_0'}{1 + K_0' + K_0 K_0''}, \quad b = \frac{K_0''}{K_0} - \frac{K_0''}{1 + K_0'}$$

$$c = \frac{1 + K_0' + K_0 K_0''}{K_0'^2 + K_0' - K_0 K_0''}$$

где параметры K_0 , K_0' , K_0'' представляют собой изотермический модуль упругости и его производные по давлению. С помощью уравнения Huang-Chow рассчитываются зависимости $V(P, T = 300$ К) и $P(V, T = 300$ К), которые далее могут быть преобразованы в функции $G(P, T = 300$ К) и $F(V, T = 300$ К) для C_P - и C_V -подходов, соответственно. Например, с помощью уравнения (6a) получается следующая зависимость $G(P, T = 300$ К):

$$G(P, 300) = (1 - a)P + \frac{a(1 + bP)^{-c+1}}{b(-c + 1)}. \quad (7)$$

Последующий переход к различным термодинамическим свойствам может быть осуществлен через частные производные энергии Гиббса (4):

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P, \quad (8)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad (9)$$

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (10)$$

$$K_T = -\frac{V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \quad (11)$$

$$C_V = C_P + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \quad (12)$$

$$K_S = \frac{C_P}{C_V} K_T. \quad (13)$$

Для C_V -подхода можно использовать схожие выражения для энергии Гельмгольца; аналитические выражения для отдельных термодинамических функций представлены в [1].

Оптимизация параметров уравнения состояния

Предложенные в настоящей работе модели имеют следующий набор варьируемых параметров: V_0 , K_0 , K_0' , K_0'' для изотермической части (7) и несколько пар параметров α_i , θ_i^0 (1, 2), позволяющих описать теплоемкость при постоянном давлении (C_P -подход, $P = 1$ бар) или постоянном объеме (C_V -подход, объем при давлении $P = 1$ бар и выбранной температуре), а также несколько дополнительных параметров для учета зависимости термодинамических функций от давления – (B_i ,

C_i) или объема – (γ_i^0 , q_i) для θ_i в случае C_P - или C_V -подхода, соответственно (уравнения (3а) и (3б)). Для определения параметров были использованы следующие типы данных: теплоемкость, приращение энтальпии, объемы при различных давлениях и температурах, коэффициент термического расширения и адиабатический модуль упругости. Параметры УС рассчитаны в результате минимизации целевой функции методом наименьших квадратов; для низкотемпературных данных учитывали относительные отклонения, для остальных – абсолютные. Начальным приближением для параметров в случае C_P -варианта модели являлись (а) подобранные предварительно параметры α_i , θ_i^0 , полученные при описании стандартных термохимических величин (т.е. при $P^0 = 1$ бар); (б) параметры изотермических УС, представленные в литературе [13–15], (в) произвольные ненулевые значения дополнительных параметров B_i , C_i . В случае C_V -подхода в качестве начального приближения для изотермической части уравнения использовали параметры УС, представленные в литературе [13–15]; значения остальных параметров выбирались произвольно с учетом их физического смысла. В обоих случаях оптимизация проводилась одновременно по всему набору данных.

При оптимизации определяли значения параметров УС и оценивали их погрешности (для 95% доверительного интервала); только модели со статистически значимыми параметрами были рекомендованы для последующего использования. Дополнительные параметры, не представленные в финальном наборе, приняты равными $B_i = 0$ и

$C_i = 1$ в случае C_P -варианта модели. В C_V -варианте все q_i считали равными и оптимизировали как единый параметр q , а $\gamma_i^0 = 0$ для статистически незначимых величин.

В процессе оптимизации последовательно исключались незначимые параметры до наименьшего количества общего числа параметров с сохранением качества описания. В результате потребовалось 23 и 19 оптимизируемых параметров для C_P - и C_V -подходов соответственно. Параметры с их доверительными интервалами представлены в табл. 1. Стоит отметить, что значение V_0 было использовано как варьируемый параметр. При этом в обоих вариантах модели рассчитанные значения параметра V_0 попали в интервал литературных данных (экспериментальные значения V_0 варьируются в интервале от 254.6 до 255.9 Å³ [6, 10, 13, 16–18]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая сводка экспериментальных данных, использованных при параметризации УС, и средние относительные отклонения, характеризующие точность их описания, представлены в табл. 2.

При оптимизации были использованы результаты измерений изобарной теплоемкости, выполненные с помощью ДСК в температурном интервале 350–957 К [19] и методом адиабатической калориметрии при $T < 700$ К [20–23]. В работах Тап с соавт. [24–28] приведены данные по теплоемкости оксида алюминия в интервале 25–580 К, полученные в рамках развития оригинального подхода к измерению теплоемкости с применением автоматического адиабатического калориметра. Авторы сообщают, что за счет улучшения методики им удалось снизить отклонения (от 0.75 до 0.1%) по сравнению с принятыми в NIST значениями теплоемкости Al₂O₃. Однако в одной из последних работ [25] все значения $C_P(T)$ до 150 К систематически завышены относительно остальных источников, которые в целом согласуются между собой, поэтому в настоящей работе эти данные были исключены из оптимизации как содержащие неизвестную систематическую ошибку.

Как показано на рис. 1, оба варианта модели демонстрируют практически идентичное описание теплоемкости; более детальный анализ результатов расчета показал незначительное преимущество C_V -подхода. При низких температурах точность описания невысока, разница между расчетом и экспериментом может достигать 25% при температурах ниже 25 К и 5% в интервале 25–60 К, что характерно для аппроксимации теплоемкости функциями ПЭ с малым числом параметров [3, 4]. Точность описания $C_P(T)$ в области низких температур можно повысить за счет увеличения

Таблица 1. Параметры предложенных УС

C_p -вариант модели		C_V -вариант модели	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
$V_0, \text{Å}^3$	254.88 ± 0.06	$V_0, \text{Å}^3$	255.30 ± 0.14
$K_0, \text{ГПа}$	252.18 ± 0.07	$K_0, \text{ГПа}$	252.50 ± 0.12
K'_0	6.42 ± 0.24	K'_0	4.46 ± 0.15
$K''_0, 1/\text{ГПа}$	-0.19 ± 0.03	$K''_0, 1/\text{ГПа}$	$(-283 \pm 90) \times 10^{-4}$
α_1^P	$(5.34 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	α_1^V	2.98 ± 0.09
α_2^P	0.023 ± 0.004	α_2^V	1.51 ± 0.12
α_3^P	0.48 ± 0.06	α_3^V	$(5.74 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
α_4^P	2.95 ± 0.09	α_4^V	0.55 ± 0.05
α_5^P	1.74 ± 0.09	α_5^P	0.017 ± 0.002
α_6^P	0.78 ± 0.03	$\theta_1^{0V}, \text{К}$	627.12 ± 13
$\theta_1^{0P}, \text{К}$	30.26 ± 1.3	$\theta_2^{0V}, \text{К}$	1102.5 ± 24
$\theta_2^{0P}, \text{К}$	114.02 ± 6.5	$\theta_3^{0V}, \text{К}$	30.88 ± 0.93
$\theta_3^{0P}, \text{К}$	298.97 ± 11.1	$\theta_4^{0V}, \text{К}$	299.70 ± 8.0
$\theta_4^{0P}, \text{К}$	611.79 ± 5.9	$\theta_5^{0V}, \text{К}$	104.5 ± 3.4
$\theta_5^{0P}, \text{К}$	1125.16 ± 22	γ_1	1.314 ± 0.09
$\theta_6^{0P}, \text{К}$	6141.6 ± 128	γ_2	1.48 ± 0.12
B_2	$(49 \pm 7) \times 10^{-4}$	γ_4	1.20 ± 0.22
B_3	0.094 ± 0.009	γ_5	1.30 ± 0.47
B_4	$(47.9 \pm 1.4) \times 10^{-4}$	q	1.39 ± 0.18
B_5	$(292 \pm 15) \times 10^{-4}$		
B_6	$(206 \pm 5) \times 10^{-4}$		
C_3	0.053 ± 0.009		
C_5	0.24 ± 0.01		

веса этих данных (т.е. ухудшения описания высокотемпературных измерений), либо за счет увеличения количества параметров. В настоящей работе мы сочли целесообразным не усложнять модель, учитывая большую практическую значимость данных выше 100 К. В результате на высокотемпературных участках отклонение между экспериментальными и рассчитанными значениями не превышает 1%, что соответствует разбросу данных, полученных на разных образцах оксида алюминия. Косвенным подтверждением прогнозирующей способности предложенного уравне-

ния состояния можно считать тот факт, что оба варианта модели предсказывают слабую зависимость теплоемкости от давления, что согласуется с результатами измерений Тап и др. [26] при давлениях 1 и 120 бар, не использованными при оптимизации.

Приращения энтальпии, полученные методом калориметрии сброса (drop), представлены в литературе для температурного интервала 323–2257 К [29–31]. Результаты работы Richet с соавт. [30] не были учтены в настоящей оптимизации, так как их данные характеризуются систематическим от-

Таблица 2. Общая сводка экспериментальных данных о термодинамических свойствах α -Al₂O₃ и характеристики их описания с помощью предложенных уравнений состояния

Источник	T, К	P, ГПа	N ^a	MRD ^b	
				C _p -подход	C _v -подход
Изобарная теплоемкость					
Krupka et al. [19]	350–957	1 × 10 ⁻⁴	127	0.33	0.36
Andrews et al. [20]	300–549	1 × 10 ⁻⁴	80	0.08	0.09
Inaba A. [21]	69–703	1 × 10 ⁻⁴	110	0.44	0.27
Fugate and Swenson [22]	4–24	1 × 10 ⁻⁴	32	10.99	6.95
Furukawar et al. [23]	15–380	1 × 10 ⁻⁴	181	1.08	1.41
Tan et al. [27]	72–580	1 × 10 ⁻⁴	135	0.38	0.29
Tan et al. [24]	25–92	1 × 10 ⁻⁴	49	1.75	3.35
Tan et al. [26]	286–588	1 × 10 ⁻⁴	50	0.16	0.14
Sorai et al. [28]	288–588	1 × 10 ⁻⁴	140	0.44	0.36
Приращение энтальпии					
Ditmars et al. [31]	1173–2257	1 × 10 ⁻⁴	26	0.09	0.11
Richet et al. [30]	1043–1800	1 × 10 ⁻⁴	14	0.11	0.18
Ditmars and Douglas [29]	323–1173	1 × 10 ⁻⁴	38	0.06	0.10
Коэффициент термического расширения					
White et al. [35]	300–1800	1 × 10 ⁻⁴	38	0.54	0.97
Schaurer [36]	100–1470	1 × 10 ⁻⁴	18	0.84	1.04
Wachtman et al. [37]	296–1100	1 × 10 ⁻⁴	17	1.28	1.43
Объемные свойства при различных давлениях					
Fiquet et al. [10]	298–1976	1 × 10 ⁻⁴	16	0.10	0.16
Goto et al. [17]	296–1825	1 × 10 ⁻⁴	32	0.08	0.11
Grevel et al. [16]	298–1273	0–7	42	0.38	0.51
Sato and Akimoto [41]	300	1–12	13	0.57	0.29
Finger and Hazen [13]	300	0–8	6	0.06	0.10
Dewaele and Torrent [14]	300	22–165	53	0.36	0.28
Dubrovinsky et al. [38]	691–1290	11–64	88	0.18	0.58
D'amour et al. [6]	300	0–9	7	0.39	0.27
Richet et al. [18]	300	0–49	10	0.26	0.40
Адиабатический модуль упругости					
Goto et al. [17]	296–1825	1 × 10 ⁻⁴	32	0.10	0.11
Tarumi et al. [39]	6–280	1 × 10 ⁻⁴	29	0.02	0.07

^a N – число экспериментальных точек.

^b Средние относительные отклонения $MRD(X)\% = 1/N \sum (|X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}| / X_{\text{calc}}) \times 100\%$, где X_{exp} и X_{calc} – экспериментальные и расчетные значения.

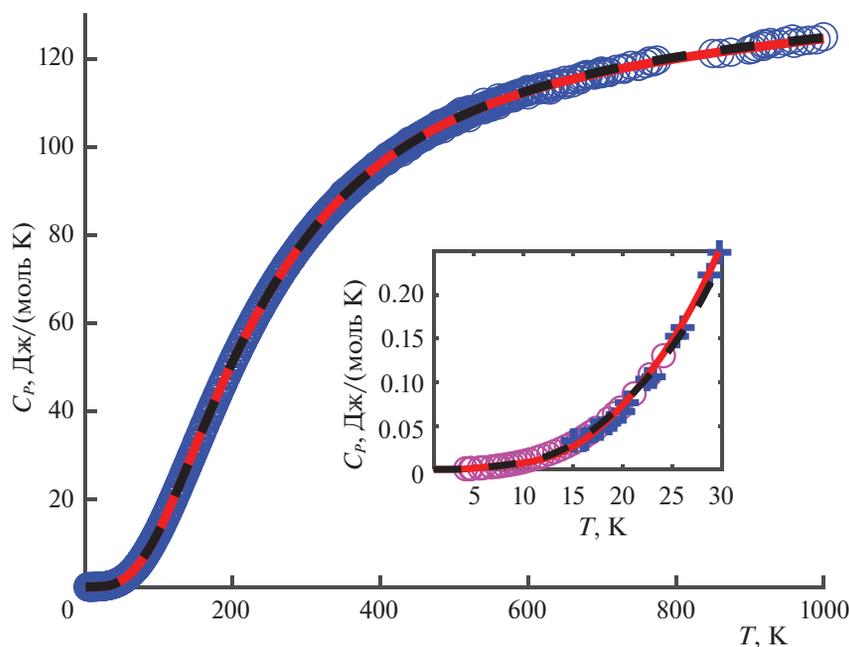


Рис. 1. Зависимости теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры при $P^\circ = 1$ бар. Линии – результаты расчета с использованием C_p -подхода (красная кривая) и C_V -подхода (черная пунктирная кривая). Символами обозначены экспериментальные данные из работ [19–21, 24, 26–28]; на врезке розовые круги – данные [22], синие кресты – данные [23].

клонением от принятого в NIST описания Dittmars с соавт. [31]; при этом авторы [30] не смогли объяснить причину такого расхождения. Согласно табл. 2, оба подхода хорошо описывают литературные данные [29, 31] (с небольшим преимуществом C_p -варианта модели), а средние значения отклонений не превышают 0.1%. Инструментальная погрешность $\text{d}q_{\text{ор}}$ -калориметрии оценивается в 0.2% [32], поэтому можно считать, что наблюдается хорошее согласие эксперимента Richet с соавт. [30] и предложенного модельного описания.

Помимо термохимических данных (C_p и $H^\circ(T) - H^\circ(T_{\text{ref}})$), в оптимизации были также использованы значения коэффициента термического расширения оксида алюминия. В литературе есть несколько работ, охватывающих интервал температур вплоть до 2100 К [33–37]. Результаты публикаций [33, 34] в настоящей работе не учитывались ввиду их значительной несогласованности с остальными измерениями. Данные Wachtman с соавт. [37] взяты не из оригинальной публикации, а из работы Goto с соавт. [17]. Как видно из рис. 2, оба варианта УС показывают хорошее описание экспериментально полученных величин из разных источников, однако из-за различающегося предельного поведения в разных вариантах модели высокотемпературный участок описывается несколько хуже в случае C_p -подхода.

Данные по объему элементарной ячейки Al_2O_3 при различных давлениях и температурах широко представлены в литературе. Однако в случае повышенных давлений измеряемые величины характеризуются существенно большими погрешностями, чем при стандартном давлении, что связано с косвенным способом определения давления по изменению свойств вещества сравнения. Экспериментальные данные представлены как при атмосферном [10, 17], так и при повышенных давлениях (вплоть до 165 ГПа и 2000 К) [6, 10, 13, 14, 16, 38, 39]. В настоящей работе при оптимизации были использованы все вышеупомянутые источники, чтобы сгладить возможные несогласованности в определении давления при использовании разных веществ сравнения или разных УС одного и того же вещества. Как можно видеть в табл. 2, для C_p -подхода средние отклонения меньше (за исключением некоторых работ), что связано с большим количеством использованных параметров. Средние отклонения между рассчитанными и измеренными значениями объемов при атмосферном давлении составляют 0.1–0.15%, что не превышает ошибку эксперимента [40]. Для данных при повышенном давлении средние отклонения находятся в пределах 0.2–0.6%, за исключением нескольких точек максимальные отклонения не превышают 1%.

При параметризации моделей были также использованы результаты измерения адиабатического модуля упругости при атмосферном давлении

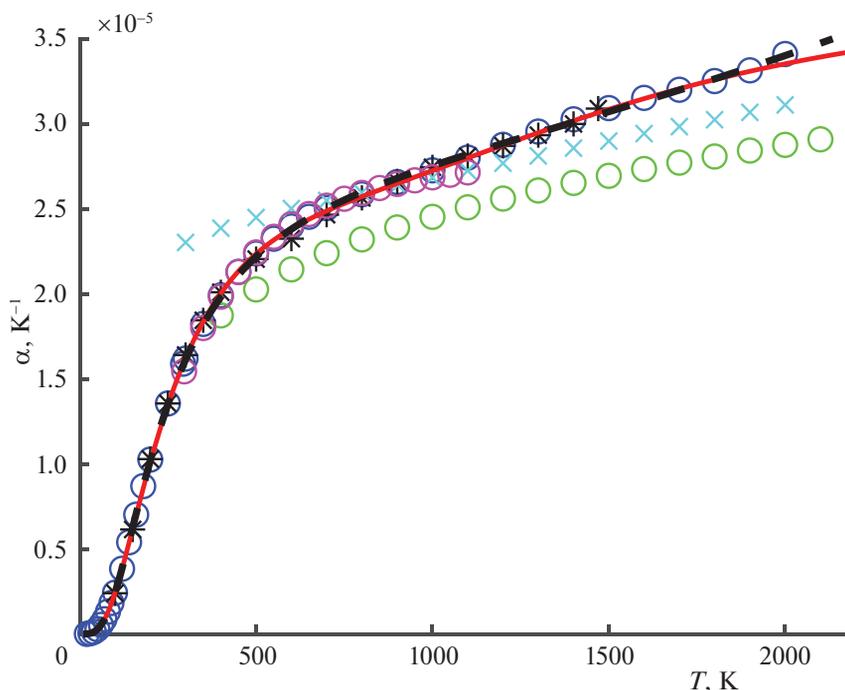


Рис. 2. Зависимости коэффициента термического расширения α - Al_2O_3 от температуры, $P^o = 1$ бар. Линии – результаты расчета с использованием C_p -подхода (красная кривая) и C_V -подхода (черная пунктирная кривая). Символами обозначены экспериментальные данные: синие круги [35], черные звездочки [36], розовые круги [37], голубые крестики [34], зеленые круги [33].

нии. При оптимизации параметров УС использованы данные из работ Goto с соавт. [17] и Tagami с соавт. [39]. Результаты описания представлены на рис. 3. Как можно видеть, вне зависимости от варианта модели (C_p - или C_V -), наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных; средние отклонения не превышают 0.1% (см. табл. 2). Следует отметить, что при использовании C_p -подхода получаются большие предельные значения K_S в области высоких температур по сравнению с C_V -подходом.

Подводя итоги изложенному выше, следует отметить, что оба варианта УС, основанные на C_p - и C_V -подходах, позволяют получать адекватное описание теплоемкости и объемных свойств оксида алюминия как функции температуры и давления в широком интервале изменения переменных. Если сравнивать предложенные УС с представленными в литературе, то, в первую очередь, следует выделить работы Dewaele с соавт. [14] и Dogogokupets с соавт. [15]. Авторы [14] предложили изотермическое уравнение состояния, параметры которого рассчитывали по результатам собственных опытов по изотермическому сжатию оксида алюминия. В отличие от предыдущих работ [6, 13, 18, 38], Dewaele с соавт. специальным образом подбирали условия эксперимента и уделяли особое внимание доказательству

корректности измеряемых значений давления. Результаты работы Dewaele с соавт. [14] были использованы Dogogokupets с соавт. [15] для получения параметров изотермической части оригинального политермического уравнения состояния, которое учитывает квазигармонический и ангармонический вклады в энергию кристаллической решетки. Оба варианта уравнения состояния, представленные в настоящей работе, превосходят по точности описания экспериментальных данных УС, полученные в работе [15], особенно при температурах ниже комнатной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамические свойства α - Al_2O_3 в широком диапазоне температур и давлений вплоть до 2250 К и 165 ГПа описаны с помощью двух вариантов (C_p - и C_V -) уравнения состояния, основанного на комбинации функций Планка–Эйнштейна. За исключением низкотемпературной теплоемкости, предложенные уравнения позволяют воспроизвести экспериментальные данные в пределах погрешности их экспериментального измерения. Оба представленных подхода показывают схожее описание, хотя C_p -вариант модели характеризуется лучшими статистическими характеристиками. К преимуществам этого подхода

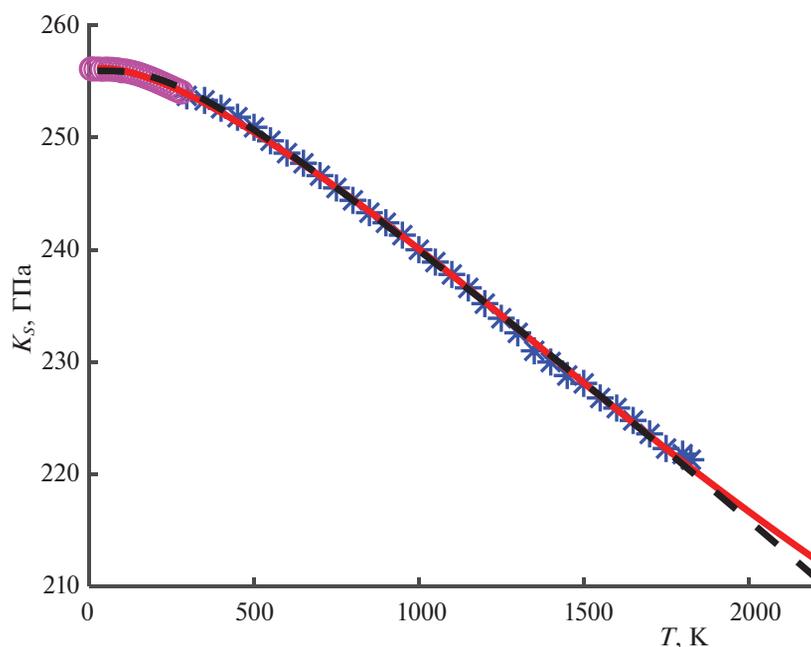


Рис. 3. Зависимости адиабатического модуля упругости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры при $P = 1$ бар. Линии – результаты расчета с использованием C_P -подхода (красная кривая) и C_V -подхода (черная пунктирная кривая). Символами обозначены экспериментальные данные: розовые круги – данные [39], синие звездочки – данные [17].

можно также отнести возможность оптимизации с последовательным фиксированием необходимых параметров. При этом в случае C_V -подхода для параметризации УС потребовалось меньшее количество параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00575) и частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевоицков А.В., Максимов А.И., Бабаян И.И. и др.* // Журн. неорган. химии 2023. Т. 68. № 2. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601407>
2. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data 2013. V. 58. № 7. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
3. *Khvan A.V., Uspenskaya I.A., Aristova N.M. et al.* // Calphad 2020. V. 68. P. 101724. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101724>
4. *Khvan A.V., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A. et al.* // Calphad 2018. V. 60. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.12.008>
5. *Uspenskaya I.A., Kulikov L.A.* // J. Chem. Eng. Data 2015. V. 60. № 8. P. 2320. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00217>
6. *D'Amour H., Schiferl D., Denner W. et al.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 8. P. 4411. <https://doi.org/10.1063/1.325494>
7. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 6. P. 1441. <https://doi.org/10.1063/1.555931>
8. *Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W. et al.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 6. P. 3276. <https://doi.org/10.1063/1.325277>
9. *Levin I., Brandon D.* // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 1995. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>
10. *Fiquet G., Richet P., Montagnac G.* // Phys. Chem. Minerals 1999. V. 27. № 2. P. 103. <https://doi.org/10.1007/s002690050246>
11. *Perevoshchikov A.V., Maksimov A.I., Kovalenko N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 10. P. 2059. <https://doi.org/10.1134/S0036024422100259>
12. *Huang Y.K., Chow C.Y.* // J. Phys. D: Appl. Phys 1974. V. 7. № 15. P. 2021. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/7/15/305>
13. *Finger L.W., Hazen R.M.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 12. P. 5823. <https://doi.org/10.1063/1.324598>
14. *Dewaele A., Torrent M.* // Phys. Rev. B 2013. V. 88. № 6. P. 064107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.064107>
15. *Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Dymshits A.M. et al.* // Geodyn. Tectonophys. 2016. V. 7. № 3. P. 459. <https://doi.org/10.5800/GT-2016-7-3-0217>
16. *Grevel K.D., Burchard M., Faßhauer D.W. et al.* // J. Geophys. Res. Solid Earth 2000. V. 105. № B12.

- P. 27877.
<https://doi.org/10.1029/2000jb900323>
17. Goto T., Anderson O.L., Ohno I. et al. // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. № B6. P. 7588.
<https://doi.org/10.1029/JB094iB06p07588>
18. Richet P., Xu J.-A., Mao H.-K. // Phys. Chem. Minerals 1988. V. 16. P. 207.
<https://doi.org/10.1007/BF00220687>
19. Krupka K.M., Robie R.A., Hemingway B.S. // Am. Mineral 1979. V. 64. P. 86.
20. Andrews J.T.S., Norton P.A., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodynamics 1978. V. 10. P. 949.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(78\)90056-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(78)90056-3)
21. Inaba A. // J. Chem. Thermodynamics 1983. V. 15. P. 1137.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90004-6)
22. Fugate R.Q., Swenson C.A. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 7. P. 3034.
<https://doi.org/10.1063/1.1658118>
23. Furukawa G.T., Douglas T.B., Mccoskey R.E. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1956. V. 57. № 2.
<https://doi.org/10.6028/JRES.057.008>
24. Tan Z., Yin A., Chen S. et al. // Thermochim. Acta 1988. V. 123. P. 105.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)80014-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)80014-5)
25. Tan Z.-C., Shi Q., Liu B.-P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 2. P. 367.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8954-2>
26. Tan Z., Ye J., Sun Y. et al. // Thermochim. Acta 1991. V. 183. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80442-L](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80442-L)
27. Tan Z., Zhang J., Meng S. et al. // Sci. China, Ser. B. 1999. V. 42. № 4. P. 382.
<https://doi.org/10.1007/BF02873967>
28. Sorai M., Kaji K., Kaneko Y. // J. Chem. Thermodynamics 1992. V. 24. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80046-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80046-1)
29. Ditmars D.A., Douglas T.B. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem. 1971. V. 75. № 5. P. 401.
<https://doi.org/10.6028/JRES.075A.031>
30. Richet P., Denielou L., Petitet J.P. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta 1982. V. 46. P. 2639.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90383-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90383-0)
31. Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1982. V. 87. № 2. P. 159.
<https://doi.org/10.6028/jres.087.012>
32. Richet P., Fiquet G. // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. № B1. P. 445.
<https://doi.org/10.1029/90JB02172>
33. Петухов В., Чеховской В., Багдасаров Х. // Теплофизика высоких температур 1973. Т. 11. № 5. С. 1083.
34. Aldebert P., Traverse J.-P. // High Temp. High Pres. 1984. V. 16. № 2. P. 127.
35. White G.K., Minges M.L., Castanet R.B. et al. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. № 5. P. 1269.
<https://doi.org/10.1007/BF02575261>
36. Schauer A. // Can. J. Phys. 1965. V. 43. P. 523.
<https://doi.org/10.1139/p65-049>
37. Wachtman J.B., Scuderi T.G., Cleek G.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 7. P. 319.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11159.x>
38. Dubrovinsky L., Saxena Lazor S.P., Dubrovinsky L.S. et al. // Phys. Chem. Minerals 1998. V. 25. P. 434.
<https://doi.org/10.1007/s002690050133>
39. Tarumi R., Ledbetter H., Ogi H. et al. // Philos. Mag. 2013. V. 93. № 36. P. 4532.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2013.837225>
40. Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. // Phys. Chem. Minerals 1997. V. 24. № 8. P. 547.
<https://doi.org/10.1007/s002690050070>
41. Sato Y., Akimoto S.I. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 8. P. 5285.
<https://doi.org/10.1063/1.326625>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ CO₂ НА Cu–Zn/Al₂O₃ И Cu–Zn/SiO₂
КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ
И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

© 2023 г. К. О. Ким^а, А. А. Шестеркина^{а,б}, М. А. Тедеева^а, К. Е. Картавова^а,
П. В. Прибытков^а, С. Ф. Дунаев^а, А. Л. Кустов^{а,б,*}

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

^бРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 19.10.2022 г.

Исследованы каталитические свойства Cu–Zn-катализаторов на носителях Al₂O₃ и SiO₂ (Acros) в реакции гидрирования CO₂ с получением метанола. Установлено, что более высокую селективность по метанолу показывает образец 30Cu15Zn/Al₂O₃; наибольшая производительность по метанолу у образца 30Cu15Zn/SiO₂; при повышении давления от 10 до 30 атм для образца 10Cu5Zn/Al₂O₃ производительность по метанолу увеличивается в 2 раза, а также наблюдается повышение селективности до 94%. Показано, что после использования образца катализатора 10Cu5Zn/SiO₂ в процессе каталитической реакции в течение 10 ч образец не теряет активности, и при повторном использовании происходит повышение производительности по метанолу.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, оксид меди, оксид цинка, силикагель, оксид алюминия, гидрирование диоксида углерода, получение метанола, утилизация диоксида углерода

DOI: 10.31857/S0044453723040179, **EDN:** TGBKPM

В последние два десятилетия много работ посвящено процессу гидрирования CO₂, который протекает с образованием различных химических соединений, таких как СО, метан [1], другие углеводороды [2–12] и метанол [11, 13–20]. Метанол находит широкое применение в качестве растворителя и служит ценным химическим сырьем для производства формальдегида [21, 22], олефинов [23, 24], ароматических соединений [25, 26] и биодизельного топлива [27, 28]. Перспективными катализаторами реакции получения метанола из CO₂ являются нанесенные Cu–Zn-каталитические системы, что связано с их эффективностью и низкой стоимостью [29–34]. Для данного процесса эффективны носители Al₂O₃ и SiO₂ благодаря наличию большой площади поверхности, хорошей механической устойчивости и доступности [35]. Повышение давления улучшает протекание реакции гидрирования CO₂ с получением метанола и продлевает срок службы катализатора [31, 36]. В нашей работе [37] при исследовании этой реакции использованы коммерческие носители фирмы Saint Gobain (SG) Al₂O₃, Al₂O₃ с добавкой SiO₂, SiO₂ с добавкой Al₂O₃ и SiO₂. Было показано, что

все катализаторы – эффективные катализаторы получения метанола; наибольшую селективность по метанолу показал образец на носителе Al₂O₃, наибольшая производительность по метанолу – у образца на носителе Al₂O₃ с добавкой SiO₂.

Существует большое разнообразие выпускаемых в промышленных масштабах других адсорбентов Al₂O₃, SiO₂. Цель данной работы – синтез катализаторов на основе меди и цинка, нанесенных на широко распространенные коммерческие адсорбенты Al₂O₃ и SiO₂ марки Acros (A), а также сравнительное исследование их каталитических свойств при различном давлении. Адсорбенты Al₂O₃ (A) и SiO₂ (A) более доступны и дешевле, чем адсорбенты Al₂O₃ (SG) и SiO₂ (SG), при этом SiO₂ (A) имеет даже большую площадь поверхности, чем SiO₂ (SG), но Al₂O₃ (A) имеет меньшую площадь поверхности, чем Al₂O₃ (SG).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Биметаллические Cu–Zn-катализаторы готовили методом пропитки из водных растворов

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителей (V – объем пор, ρ – насыпная плотность)

Носитель	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
Al_2O_3 (А)	150	0.15	490
SiO_2 (А)	747	0.43	710

смеси нитратов меди и цинка. В качестве носителя для приготовления образцов катализаторов использовали коммерческие гранулированные оксид алюминия Al_2O_3 (А) и силикагель SiO_2 (А). В табл. 1 приведены текстуальные характеристики данных носителей.

Навеску носителя (Al_2O_3 или SiO_2) массой 2 г фракции 0.25–0.5 мм пропитывали совместным раствором предшественников металлов объемом 5 мл. В качестве предшественников активных металлов использовали нитрат меди (II) тригидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros) и нитрат цинка гексагидрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Acros). Полученные пропитанные образцы сушили на воздухе при температуре 50°C при непрерывном перемешивании, далее при 100°C в течение 10 ч, а затем прокаливали при 450°C в течение 4 ч. Полученные биметаллические катализаторы содержали 10, 20, 30 мас. % меди и столько цинка, чтобы мольное отношение составляло $\text{Cu} : \text{Zn} = 2 : 1$. Таким образом были получены образцы нанесенных катализаторов на носителях Al_2O_3 и SiO_2 , такие как $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Cu}10\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{SiO}_2$, $20\text{Cu}10\text{Zn}/\text{SiO}_2$, $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{SiO}_2$ соответственно.

Каталитические испытания

Гидрирование CO_2 проводили при давлении 10, 20, 30 атм в интервале температур 170 – 210°C в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 6 мм. Газовую смесь подавали в реактор в объемном соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$, общий поток газовой смеси 80 мл/мин. Перед загрузкой в реактор навеску катализатора массой 0.1 г разбавляли кварцем до 1.4 мл (~1.9 г кварца). Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с тремя детекторами по теплопроводности, ПИД и колонками М ss316 NaX 80/100 меш 2 м × 2 мм, HayeSep R 80/100 меш 1 м × 2 мм, М ss316 HayeSep Q 80/100 меш 2 м × 2 мм и Zebron® ZBFFAP, 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные продукты гидрирования диоксида углерода – метанол и вода. В то же время в результате протекания конкурирующих реакций обра-

зовывались побочные продукты реакции, такие как монооксид углерода, метан и диметиловый эфир. Отметим, что поскольку во всем наблюдаемом температурном диапазоне выход диметилового эфира составлял менее 1%, то при расчетах селективностей продуктов реакции его вклад в общую селективность не учитывали.

Гидрирование CO_2 на биметаллических катализаторах $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 1 показана зависимость селективности по метанолу от температуры реакции для серии катализаторов $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При температурах реакции 170 – 190°C селективность по целевому продукту метанолу на всех синтезированных катализаторах составила 92–95%, что несколько ниже (на 3–4%), чем на аналогичных катализаторах на основе коммерческих носителей SG [37]. В этом же температурном диапазоне селективности по метану на полученных образцах составляют 2–6%, а селективности по CO 1–4%. В интервале температур 170 – 180°C прослеживаются следующие закономерности: чем выше содержание меди и цинка, тем выше селективность по метанолу и ниже селективность по метану. При повышении температуры до 200°C все образцы катализаторов демонстрируют снижение селективности по метанолу и метану, причем чем выше содержание металлов, тем больше снижение.

На рис. 2 показана зависимость селективности по метанолу от давления. На примере образца $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ видно, что при повышении давления происходит нелинейное повышение селективности.

На рис. 3 показана зависимость производительности по метанолу (η) от температуры. Для всех синтезированных образцов катализаторов на основе Al_2O_3 (А) наблюдается повышение производительности с увеличением температуры реакции. Наиболее высокую производительность по метанолу демонстрирует катализатор $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В то же время для худшего из трех указанных на рис. 3 катализаторов ($10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) она увеличивается в ~2 раза при повышении давления от 10 до 30 атм (рис. 4). Следует отметить также, что производительность по метанолу для катализаторов на основе носителя Al_2O_3 (А) ниже на ~25%, чем для катализаторов на основе Al_2O_3 (SG).

Гидрирование CO_2 на биметаллических катализаторах $\text{Cu-Zn}/\text{SiO}_2$

На рис. 5 показана зависимость селективности по метанолу от температуры реакции для серии катализаторов CuZn/SiO_2 . Все синтезированные катализаторы показывают селективность по ме-

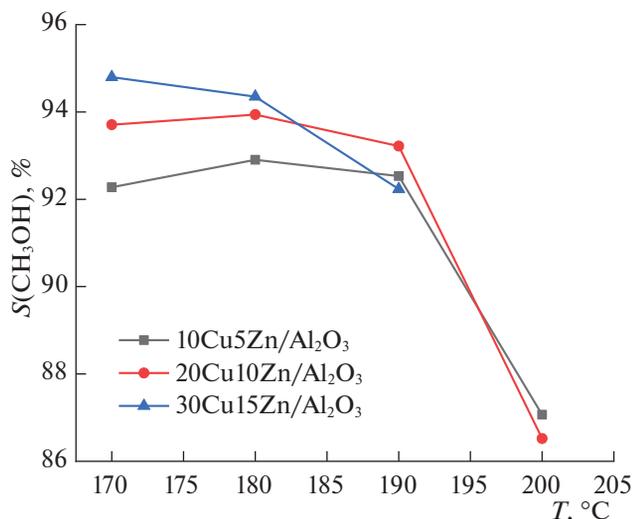


Рис. 1. Зависимости селективности по CH₃OH от температуры реакции при P = 20 атм для образцов CuZn/Al₂O₃.

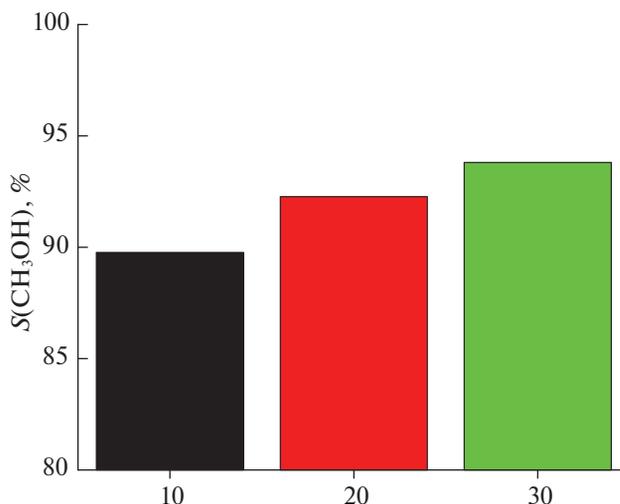


Рис. 2. Зависимость селективности по CH₃OH от давления (атм) для образца 10Cu5Zn/Al₂O₃ при 170°C.

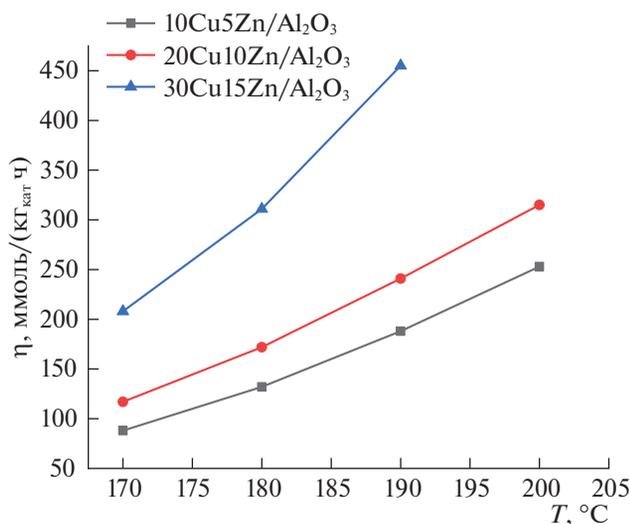


Рис. 3. Зависимости производительности по CH₃OH (η) от температуры при P = 20 атм для образцов CuZn/Al₂O₃.

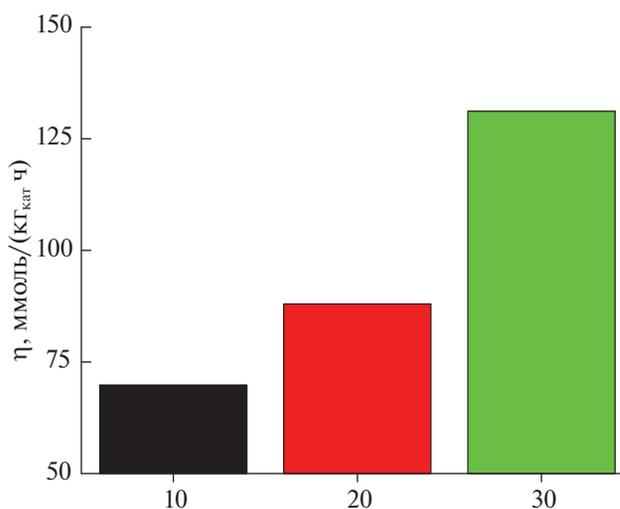


Рис. 4. Зависимость производительности по CH₃OH (η) от давления (атм) для образца 10Cu5Zn/Al₂O₃ при 170°C.

танолу 87–93% при температурах 170–190°C, что несколько ниже, чем на катализаторах, нанесенных на носители Al₂O₃ (A) и SiO₂ (SG). В этом же температурном диапазоне селективности по метану составляют 1–4%, а селективности по СО 4–11%. В интервале температур 170–180°C прослеживаются следующие закономерности: чем выше содержание меди и цинка, тем выше селективность по метанолу и ниже селективность по метану. При повышении температуры до 210°C все образцы катализаторов демонстрируют заметное снижение селективности по метанолу и метану,

причем чем выше содержание металлов, тем больше снижение.

На рис. 6 показана зависимость производительности катализаторов на основе SiO₂ по метанолу от температуры. Производительность катализаторов на основе SiO₂, как и катализаторов на основе Al₂O₃, увеличивается при повышении температуры. Наибольшая производительность наблюдается для катализатора 30Cu15Zn/SiO₂. Производительности по метанолу для катализаторов на основе носителя SiO₂ (A) ниже, чем для катализаторов на основе SiO₂ (SG).

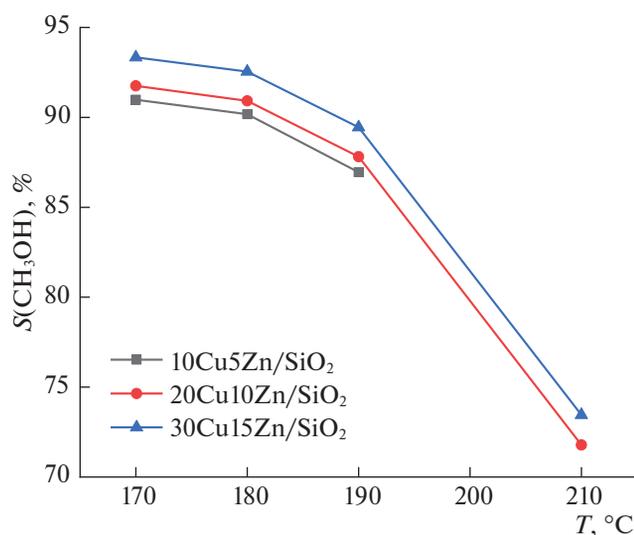


Рис. 5. Зависимости селективности по CH_3OH от температуры при $P = 20$ атм для образцов CuZn/SiO_2 .

На рис. 7 показана зависимость производительности по метанолу от температуры при повторном использовании образца катализатора $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{SiO}_2$ в реакции гидрирования CO_2 с получением метанола. На примере образца $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{SiO}_2$ показано, что после использования данного катализатора в реакции гидрирования CO_2 с получением метанола в течение 10 ч не происходит снижения каталитической активности. Причем при повторном использовании образца катализатора в реакции в температурном диапазоне $170\text{--}190^\circ\text{C}$ наблюдается повышение производительности по метанолу.

Таким образом, можно заключить, что по сравнению с катализаторами на основе носителей Al_2O_3 и SiO_2 (SG) синтезированные биметаллические $\text{Cu}\text{--}\text{Zn}$ -катализаторы, нанесенные на носители Al_2O_3 и SiO_2 (A), являются такими же эффективными катализаторами в реакции гидрирования CO_2 в отношении селективности образования метанола и менее эффективными по производительности катализаторов по метанолу. Наибольшая селективность по метанолу получена в присутствии образца $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В диапазоне температур $170\text{--}190^\circ\text{C}$ селективность по метанолу для этого катализатора составила 92–95%. Наибольшая производительность по метанолу получена для образца $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{SiO}_2$ при температуре реакции 210°C . Показано, что при повышении давления от 10 до 30 атм для образца $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит повышение производительности по метанолу в 2 раза и небольшое повышение селективности до 94%. После использования образца катализатора $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{SiO}_2$ в реакции гидрирования CO_2 с получением метанола в

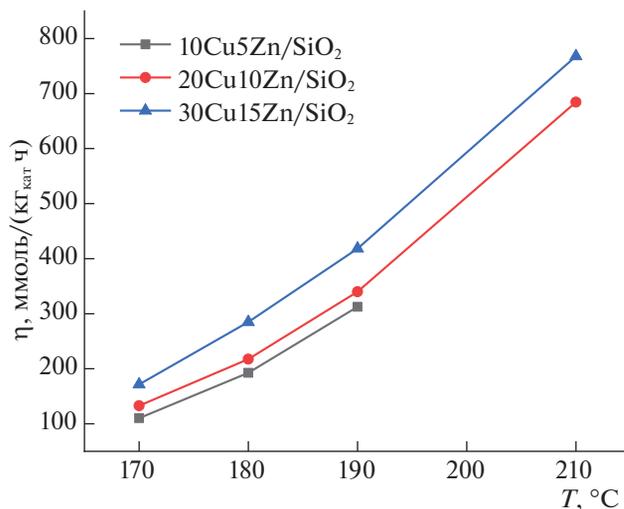


Рис. 6. Зависимости производительности по CH_3OH (η) от температуры при $P = 20$ атм для образцов CuZn/SiO_2 .

течение 20 ч не наблюдается снижения каталитической активности, а повторное использование образца катализатора приводит к повышению производительности по метанолу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106) в части, связанной с каталитическими исследованиями и в рамках госбюджетной темы “Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов” (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9) в части, связанной с приготовлением катализаторов.

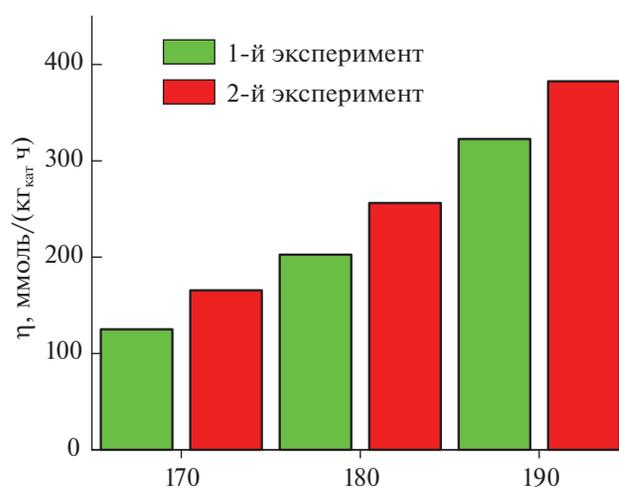


Рис. 7. Зависимости производительности по CH_3OH (η) от температуры при $P = 20$ атм для образца $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{SiO}_2$ при повторном использовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 147.
2. *Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 382.
3. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al.* // *Funct. Matter. Lett.* 2020. V. 2040004. P. 1.
4. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N. et al.* // *Carbon.* 2020. V. 168. P. 475.
5. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Kustov A.L. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 2883.
6. *Konopatsky A.S., Firestein K.L., Evdokimenko N.D. et al.* // *J. Catal.* 2021. V. 402. P. 130.
7. *Kovalskii A.M., Volkov I.N., Evdokimenko N.D. et al.* // *Appl. Catal. B.* 2022. V. 303. P. 120891.
8. *Evdokimenko N.D., Kapustin G.I., Tkachenko O.P. et al.* // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 1065.
9. *Zeolites and Zeolite-like Materials* / Ed. by B.F. Sels, L.M. Kustov. 2016. P. 1–459.
10. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z.* // *J. Petroleum Sci. Eng.* 2019. V. 180. P. 773.
11. *Tursunov O., Kustov L., and Kustov A.* // *Oil and Gas Sci. Technol.* 2017. V. 72 (5). P. 30.
12. *Tursunov O., Kustov L., and Tilyabaev Z.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Engineers* 2017. V. 78. P. 416.
13. *Kurtz M.* // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 77.
14. *Saito M.* // *Catal. Surv. From Asia.* 2004. V. 8. P. 285.
15. *Ma J., Sun N.N., Zhang X.L. et al.* // *Catal. Today.* 2009. V. 148. P. 221.
16. *Wang W., Wang S., Ma X. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3703.
17. *Jiang Y.* // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 26. P. 642.
18. *Dasireddy V.D.B.C., Likoazar B.* // *Ren. En.* 2019. V. 140. P. 452.
19. *Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S. et al.* // *Ren. En.* 2020. V. 146. P. 1192.
20. *Fang X., Xi Y., Jia H. et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 88. P. 268.
21. *Kropp T., Paier J., Sauer J.* // *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 382.
22. *Gribovskii A., Ovchinnikova E., Vernikovskaya N. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 308. P. 135.
23. *Losch P., Pinar A.B., Willinger M.G. et al.* // *J. Catal.* 2017. V. 345. P. 11.
24. *Wang X., Li R., Bakhtiar S. ul H. et al.* // *Catal. Commun.* 2018. V. 108. P. 64.
25. *Niu X., Gao J., Wang K. et al.* // *Fuel Process Technol.* 2017. V. 157. P. 99.
26. *Yang L., Liu Z., Liu Z. et al.* // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38 (4). P. 683.
27. *Pirola C., Galli F., Bianchi C.L. et al.* // *En. Fuels.* 2014. V. 28 (8). P. 5236.
28. *Boffito D.C., Galli F., Martinez P.R. et al.* // *Chem. Eng. Trans.* 2014. V. 43. P. 427.
29. *Sun Q.* // *J. Catal.* 1997. V. 167. P. 92.
30. *Mierczynski P.* // *Catal. Today.* 2011. V. 176. P. 21.
31. *Bogdan V.I., Kustov L.M.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 446.
32. *Ren H.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 28. P. 261.
33. *Bukhtiyarova M.* // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 416.
34. *Zhang C.* // *J. CO₂ Util.* 2017. V. 17. P. 263.
35. *Sloczynski J., Grabowski R., Kozłowska A. et al.* // *Appl. Catal. A.* 2004. V. 278. P. 11.
36. *Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I. et al.* // *Catal. Ind.* 2018. V. 10. P. 288.
37. *Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. P. 2422.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.6

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ
РАСТВОРОВ АЦЕТОН–ЭТАНОЛ

© 2023 г. Р. Х. Дадашев^{a,b,*}, Р. С. Джамбулатов^{a,b}, Д. З. Элимханов^c

^aЧеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Грозный, Россия

^bКомплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Грозный, Россия

^cАкадемия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

В работе представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению и плотности ацетона (“х.ч.”) и этанола (“ч.д.а.”) и растворов ацетон–этанол различных концентраций. Измерения температурной зависимости плотности проведены вибрационным плотномером ВИП-2МР, систематическая ошибка измерения плотности которого составляет ± 0.01 г/см³. Поверхностное натяжение (ПН) измерено методом висящей капли на тензиометре DSA-100 “KRUSS”, систематическая ошибка измерения которого не превышает 1%. Экспериментальные измерения показали, что концентрационные зависимости молярных объемов и поверхностного натяжения в пределах погрешности эксперимента описываются линейной функцией. Расчеты изотерм ПН по уравнению А.А. Жуховицкого, полученному в предположении идеальности поверхностного слоя и объемной фазы, показали, что теоретические изотермы ПН в пределах погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными. Расчеты термодинамических параметров поверхностного слоя показали, что коэффициенты термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое во всем концентрационном интервале близки к единице. На основании этих результатов, в рамках метода слоя конечной толщины, сделан вывод об идеальности поверхностного слоя растворов этанол–ацетон.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, плотность, растворы, термодинамическая активность

DOI: 10.31857/S004445372304009X, EDN: TFCENU

Поверхностное натяжение (ПН) является фундаментальной термодинамической характеристикой границы раздела фаз, температурная и концентрационная зависимость которого дают ценную информацию о строении и свойствах межфазного слоя. В частности, по политермам и изотермам поверхностного натяжения можно определить такие свойства межфазного слоя как избыточная энтропия, адсорбция, усредненный состав и эффективная толщина. При этом следует отметить, что для жидкой фазы поверхностное натяжение является наиболее точно измеряемым свойством поверхностного слоя.

Экспериментальные данные по температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности, полученные в работе, можно использовать в качестве справочного материала, поскольку в открытых источниках информация о температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности растворов ацетон–этанол при исследованных нами температурах (298, 288 и 278 К) отсутствует. Так, данные по концентраци-

онной зависимости плотности этих растворов только при одной температуре (298 К) приводятся в работе [1]. Аналогичная ситуация и по концентрационной и температурной зависимости ПН системы ацетон–этанол. Только в работе [2] приводятся данные по зависимости поверхностного натяжения от концентрации этанола в системе ацетон–этанол при температуре 300 К.

Авторами [3, 4] на изотермах поверхностного натяжения расплавов (In–Sn, Tl–Pb) были обнаружены особенности в виде минимумов. Природа этих минимумов до конца неясна, так как на диаграммах состояния отсутствуют какие-либо особенности [5], которые могли бы служить причиной этих экстремумов. Автором [6], на основе теоретического анализа адсорбционных процессов в двойных системах, было показано, что экстремумами в виде максимума или минимума могут характеризоваться и изотермы поверхностного натяжения идеальных растворов, если значения физико-химических свойств чистых компонентов близки друг к другу. Исходя из этого, можно предположить, что аналогичные осо-

бенности свойственны и концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов органических веществ, содержащих компоненты, с близкими значениями физико-химических свойств (размеры молекул, поверхностное натяжение, плотность, молярный объем и т.д.). Этим условиям в первом приближении удовлетворяет система ацетон–этанол. Действительно, молярные объемы ацетона и этанола при температуре 298 К равны 59.8 и $71.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ соответственно. Радиус молекулы ацетона составляет $3.07 \times 10^{-10} \text{ м}$, этанола – $2.8 \times 10^{-10} \text{ м}$. Значения поверхностного натяжения и плотности чистых ацетона и этанола также имеют близкие значения [7].

Однако, согласно экспериментальным данным по коэффициентам термодинамической активности компонентов, растворы этанол–ацетон характеризуются небольшими положительными отклонениями от идеальности [8]. О положительном отклонении растворов от идеальности свидетельствуют и экспериментальные данные по другим термодинамическим параметрам смещения [9]. Следовательно, при относительно близких значениях физико-химических свойств чистых компонентов, растворы ацетон–этанол характеризуются небольшими положительными отклонениями от идеальности. На наш взгляд научный интерес представляют исследования поверхностных свойств (поверхностного натяжения, адсорбции, усредненного состава поверхностного слоя и т.д.) и молярных объемов этих растворов. Результаты этих исследований могут дать информацию о свойствах поверхностного слоя, которая позволит определить степень отклонения поверхностного слоя этих растворов от идеальности.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ И РЕАКТИВЫ

Для определения величины ПН растворов ацетон–этанол применялся метод висящей капли (тензиометр DSA-100 “KRUSS”). Методика измерения ПН на этой установке подробно описана в работах [10, 11]. Поэтому отметим кратко, что величина ПН на тензиометре DSA-100 определяется на основе обработки профиля висящей капли исследуемой жидкости. Обработка профиля проводится с помощью программного обеспечения DSA-1, которое обеспечивает высококачественное выделение контуров и точный расчет значений ПН путем численного решения уравнения Лапласа [12]. Автоматизация процесса измерения, наличие высокоточной системы захвата кадра и использование компьютерной обработки экспериментальных данных позволяет использовать данную установку как для решения практических, так и научных задач. Благодаря интегрированной компьютерной программе для обработки фотоснимков, получаемых с помощью установки DSA-100, система позволяет в автома-

тическом режиме получать большое число экспериментальных точек, что позволяет снизить величину случайной погрешности измерений. Температура исследуемого образца регулировалась термостатирующей ячейкой, которая позволяет измерять температуру с погрешностью 0.1 К.

Благодаря высокой точности и простоте выполнения измерений, метод висящей капли является предпочтительным методом измерения ПН органических растворов. По этим критериям он превосходит другие методы измерения ПН, широко используемые в практике экспериментальных исследований поверхностных свойств жидкостей. К преимуществам данного метода можно отнести и то, что его использование позволяет существенно сэкономить дорогостоящие химически чистые образцы, так как для измерения поверхностного натяжения этим методом достаточно иметь небольшое количество исследуемой жидкости.

По степени чистоты исследуемые образцы, согласно принятой классификации химических реактивов, относятся: ацетон – (“х.ч.”); этанол – (“ч.д.а.”).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для вычисления ПН методом висящей капли необходимы данные по плотностям исследуемого раствора. Для измерения температурной зависимости плотности исследуемых растворов нами использован вибрационный плотномер ВИП-2МР [13]. Систематическая ошибка измерения плотности этим прибором составляет $\pm 0.01 \text{ г/см}^3$, что позволяет измерить плотность с точностью достаточной для вычисления ПН.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что плотность всех изученных растворов линейно зависят от температуры. При выражении состава раствора в молярных долях для многих систем более информативными являются изотермы молярных объемов. Поэтому по полученным значениям плотностей нами проведены расчеты молярных объемов экспериментально изученных растворов. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, зависимость молярных объемов от концентрации в пределах погрешности эксперимента линейная, что свидетельствует об аддитивности молярных объемов исследованных растворов.

Как отмечено выше, измерения ПН проводились на установке DSA-100 “KRUSS”, систематическая ошибка измерения поверхностного натяжения которого не превышает 1%. Для оценки величины случайной ошибки измерения пользуются средней квадратичной ошибкой, величина которой уменьшается с увеличени-

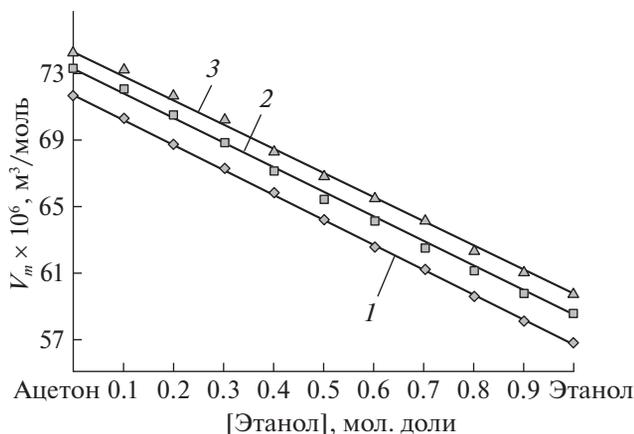


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярного объема растворов ацетон–этанол при температурах: 1 – 278, 2 – 288, 3 – 298 К.

ем количества измерений [14]. При этом, общая ошибка измерения определяемая систематической и случайной составляющими, существенно уменьшается до тех пор, пока случайная ошибка измерения не станет меньше систематической. Исходя из этого, для вычисления случайной ошибки измерений нами использованы результаты многократных (20 и более) повторных измерений. При таком количестве повторных измерений значение случайной ошибки измерения ПН уменьшается до ± 0.22 мН/м, что ниже величины систематической ошибки (1%, или ± 0.25 мН/м).

В общей сложности была изучена температурная зависимость ПН чистых компонентов и девяти растворов различных концентраций. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, концентрационная зависимость ПН при различных температурах в пределах погрешности эксперимента линейная. Для сравнения на рис. 2, представлены экспериментальные данные, полученные авторами [2]. Как видно из рисунка, концентрационная зависимость ПН, полученная этими авторами, характе-

ризуется минимумом в области 0.6 молярной доли этанола, т. е. эти данные качественно отличаются от наших результатов. Следует отметить, что достоверность этих результатов вызывает сомнения, так как значения ПН чистых компонентов (ацетон и этанол), полученные этими авторами, значительно (на 3 мН/м) отличаются от справочных данных [7]. При этом максимальная глубина минимума на изотермах ПН составляет всего 3 мН/м.

А.А. Жуховицким [15] в предположении идеальности растворов и поверхностного слоя, было получено следующее уравнение для концентрационной зависимости поверхностного натяжения многокомпонентных растворов:

$$\sigma_{\text{ид}} = \sigma_j - \frac{RT}{\omega} \ln \sum_{i=1}^n x_i \exp \left[\frac{\sigma_i - \sigma_j}{RT} \right], \quad (1)$$

где ω – молярная площадь (площадь, занимаемая одним молем вещества в поверхностном слое), σ_i , σ_j – поверхностное натяжение чистых компонент, x_i – молярные доли i -го компонента в растворе.

В работе проведены расчеты концентрационной зависимости поверхностного натяжения исследуемых растворов по этому уравнению, и полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными (рис. 2). Как видно из рисунка, теоретические изотермы ПН в пределах погрешности эксперимента совпадают с экспериментальными. Нами, используя экспериментальные данные по ПН растворов, проведены также расчеты молярных долей и коэффициентов термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое. Расчеты проводились по формуле [12]:

$$f_i^{\omega} = \frac{f_i x_i}{x_i^{\omega}} \prod_{i=1}^n x_i \exp \left[\frac{\sigma - \sigma_i}{RT} \right] \omega_{0i}. \quad (2)$$

Для вычисления состава поверхностного слоя необходимо задать толщину поверхностного

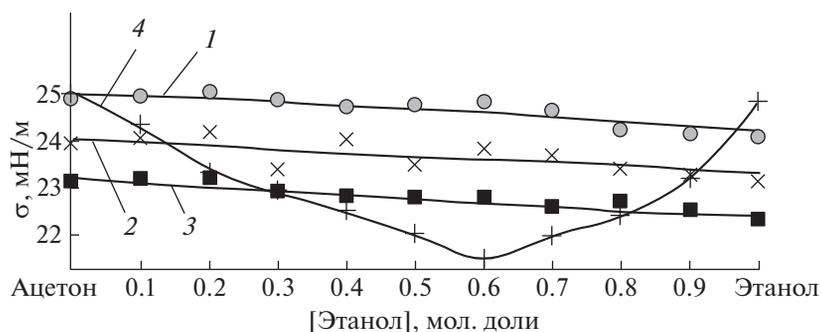


Рис. 2. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов ацетон–этанол: линии 1, 2, 3 – расчетные данные (1 – 298, 2 – 288, 3 – 278 К), 4 – экспериментальные данные [2] (■ – 298, × – 288, ● – 278 К).

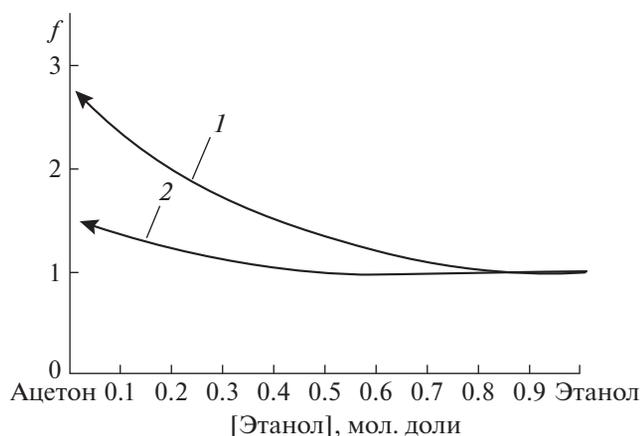


Рис. 3. Изотермы коэффициентов термодинамической активности этанола в системе ацетон–этанол: 1 – в объеме раствора, 2 – в поверхностном слое.

слоя. Нами рассмотрена модель мономолекулярного поверхностного слоя. Расчеты проводились как для реальных, так и идеальных растворов. Значения коэффициентов термодинамических активностей, необходимые для расчетов, взяты из [9]. Полученные результаты показали, что учет отклонений растворов ацетон–этанол от идеальности не приводит к качественно новым результатам. В обоих случаях содержание этанола в поверхностном слое выше, чем в объемной фазе. При этом составы поверхностного слоя и раствора меняются симбатно. Согласно критерию симбатности А.И. Русанова [12], это является свидетельством о том, что принятая модель мономолекулярного поверхностного слоя для исследуемых растворов не противоречит законам термодинамики.

Используя полученные данные по составу поверхностного слоя, нами, по выражению (2), были проведены расчеты коэффициентов термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое. Из рис. 3 видно, что изотермы коэффициентов термодинамической активности этанола в поверхностном слое (2), расположены значительно ближе к единице, по сравнению с изотермами коэффициентов активности этанола в объемной фазе. При этом, во всем концентрационном интервале, за исключением небольшой области составов, прилегающей к ацетону, значения коэффициентов термодинамической активности этанола в поверхностном слое в пределах погрешности определения равны единице. Следовательно, эти результаты являются подтверждением вывода об идеальности поверхностного слоя расплавов ацетон–этанол.

Следует отметить, что небольшие отклонения растворов ацетон–этанол от идеальности не противоречат выводу об идеальности поверхностного слоя этих растворов. О возможности образования идеального поверхностного слоя в реальных растворах писал А.А. Жуховицкий [15, 16]. Им впервые была высказана мысль о том, что вероятность образования идеального поверхностного слоя на границе жидкого раствора с паром больше, чем вероятность образования идеального раствора, так как на свободной поверхности молекулы обладают дополнительными степенями свободы.

Таким образом, в работе представлены экспериментальные данные по ПН и плотности растворов ацетон–этанол. Показано, что изотермы молярных объемов описываются линейной функцией. Экспериментальные данные по ПН исследуемых растворов в пределах погрешности эксперимента описываются уравнением изотерм ПН для идеальных растворов. Результаты расчетов термодинамических параметров поверхностного слоя (состава и коэффициентов термодинамической активности компонентов) показали, что коэффициенты термодинамических активностей компонентов в поверхностном слое во всем концентрационном интервале равны единице. Исходя из этих результатов в работе сделан вывод об идеальности поверхностного слоя растворов ацетон–этанол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wei I.-C., Rowley R.L.* // J. Chem. Eng. 1984. P. 332–335
2. *Jonathan L., Madhurima V.* // Science Vision. 2012. № 12 (3). P.102.
3. *Dadashev R.Kh., Kutuev R.A.* Surface tension and density of indium-tin alloys Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology. Proceedings of the International Symposium “Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research” dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). 2019. С. 365–369.
4. *Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Ибрагимов Х.И.* // Материалы Российской межотраслевой конференции “Тепломассоперенос и свойства жидких металлов”. 2002. С. 105.
5. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургиздат, 1962. 609 с.
6. *Дадашев Р.Х.* Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматиздат, 2008. 278 с.
7. *Бобылев В.Н.* Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справ. пособие / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. М.: РХТУ, 2003. 24 с. *Suhm M.A.* Hydrogen bond dynamics in alcohol clusters. Adv. Chem Phys, 2009. № 142. P. 1–57.

8. *Коган В.Б., Фридман В.М.* Равновесие между жидкостью и паром, 1966. 645 с.
9. *Hong-Jang Liaw, Vincent Gerbaud, Yi-Hua Li.* Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods, *Fluid Phase Equilib.* (2010). P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.007>
10. *Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З.* // *Вестн. Академии наук ЧР. Грозный.* 2011. № 1. С. 13–17.
11. *Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З.* // *Сб. Тр. КНИИ РАН. Грозный.* 2012. № 5. С. 3.
12. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. М.: Изд-во Химия 1967. 388 с.
13. Инструкция вибрационного плотномера ВИП-2МР. Режим доступа: www.labteh.com.
14. *Алентьев А.Н.* Статистические методы обработки результатов физического эксперимента: уч. пособие / А.Н. Алентьев, А.Г. Ильченко, А.Ю. Токов. Иваново: 2007. 143 с.
15. *Жуховицкий А.А.* // *Журн. физ. химии.* 1945. Т. 19. № 7–8. С. 337.
16. *Жуховицкий А.А.* // Там же. 1944. Т. 18. Вып. 5–6. С. 214.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:[546.302+547.898]]

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II)
С КРИПТАНДОМ[2.2.2] В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

© 2023 г. В. А. Исаева^{а,*}, Е. И. Погодина^а, А. С. Католикова^а, В. А. Шарнин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Потенциометрическим методом при $T = 298 \text{ K}$ и $\mu \rightarrow 0$ определены константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водно-этанольных растворах с переменной концентрацией органического соразтворителя. Установлено, что в растворе возможно образование моноядерного, биядерного и протонированного криптатов никеля(II), устойчивость которых возрастает при увеличении содержания этанола. С использованием литературных данных рассчитаны значения энергии Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в водно-этанольный растворитель. Дана оценка вкладов пересольватации реагентов в водно-этанольных смесях в изменение устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2].

Ключевые слова: криптан[2.2.2], ион никеля(II), комплексообразование, константа устойчивости, водно-этанольный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453723040155, EDN: TFXMVE

Криптанты – объемные макроциклические мультидентантные лиганды с узловыми атомами азота или углерода и донорными атомами кислорода, серы или азота в составе циклов. Криптантные комплексы демонстрируют наибольшую устойчивость при геометрическом соответствии размера трехмерной полости макроцикла и катиона металла. Способность макроциклических соединений селективно связывать, переносить, разделять катионы определяет практическое применение криптантов. Криптанты используются в качестве экстрагентов для металлов [1, 2], высокоселективных сорбентов [3, 4], как контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии [5–7], в качестве катализаторов межфазных процессов [8, 9], применяются в электрохимии [10, 11], в хроматографии [12, 13], для синтеза супрамолекулярных полимеров [14, 15]. Активное применение на практике криптантов и их комплексных соединений стимулирует исследования, связанные с определением термодинамических и кинетических параметров процессов образования криптатов металлов как в водных растворах, так и неводных средах [16–20].

Нами ранее были определены константы кислотно-основных равновесий криптана[2.2.2] в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах [21, 22], а также исследованы состав, структура и устойчивость координационных

соединений иона меди(II) с криптаном[2.2.2] в водной и водно-этанольных средах [23, 24]. Цель настоящей работы – изучение влияния состава водно-этанольного растворителя на устойчивость комплексных соединений криптана[2.2.2] с ионом никеля(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения констант равновесия реакций комплексообразования иона никеля(II) с криптаном[2.2.2] методом потенциометрического титрования использовали стеклянный электрод, на работоспособность которого в водно-этанольных смесях указывается в работе [25]. В качестве электрода сравнения применяли хлор-серебряный электрод. Для уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика внутренний раствор электрода сравнения готовили на основе водно-этанольного растворителя соответствующего состава. Измерения выполняли при температуре 298 K в интервале концентраций этанола (EtOH) в растворе 0.0–0.5 мол. доли. Ограничение диапазона концентраций органического соразтворителя вызвано ухудшением растворимости криптатов никеля(II). В каждой точке состава водно-этанольного растворителя проводили два титрования по разным методикам. При титровании раствора крип-

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном и водно-этанольных растворах при 298 К

X_{EtOH} , мол. доли	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$\lg K_1^\circ \pm 0.09$	4.58	4.83	5.17	5.37	5.67	5.81
$\lg \beta_2^\circ \pm 0.2$	11.7	11.8	11.9	11.9	11.9	12.1
$\lg K_3^\circ \pm 0.2$	2.5	2.6	2.8	2.9	2.9	3.0

танда[2.2.2] в ячейке (5×10^{-3} моль/л) раствором титранта, содержащим перхлорат никеля(II) (3×10^{-2} моль/л) и хлорную кислоту (5×10^{-2} моль/л), обеспечивали отсутствие избытка концентрации никеля(II) относительно лиганда. При титровании раствора криптанда[2.2.2] в ячейке (5×10^{-3} моль/л) раствором титранта, содержащим перхлорат никеля(II) (6×10^{-2} моль/л) и хлорную кислоту (4×10^{-2} моль/л) обеспечивали создание избытка концентрации никеля(II) относительно лиганда.

Эксперимент проводили в отсутствие фонового электролита при малых концентрациях веществ. Ионная сила раствора в потенциометрической ячейке в конце титрования не превышала 0.02, поэтому полученные значения констант устойчивости комплексов принимали за стандартные ($\mu \rightarrow 0$). Погрешность определения констант оценивали, как частное отклонение отдельных измерений от среднего значения измеряемой величины, исходя из обработки результатов не менее двух параллельных опытов по каждой из методик.

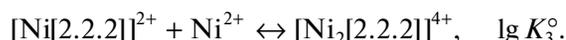
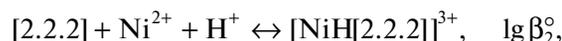
В работе использовали криптанд[2.2.2] (Merck KGaA, Германия, содержание основного компонента $\geq 99\%$), хлорную кислоту (“х.ч.”), перхлорат никеля(II) (“х.ч.”) без дополнительной очистки. Концентрацию HClO_4 определяли титрованием точных навесок буры в присутствии метилового оранжевого. Содержание основного вещества в $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определяли титрованием гексагидрата перхлората никеля(II) раствором трилона Б в среде аммиачного буферного раствора в присутствии индикатора мурексида. Этанол (“ректификат”) перегоняли при атмосферном давлении, остаточное содержание воды учитывали при приготовлении растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В трехмерной объемной молекуле криптанда[2.2.2] узловые атомы азота соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода: $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$.

Размещаясь в полости криптанда, катионы d -металлов способны образовывать моноядерные

комплексы состава 1 : 1. Некоторые работы по исследованию процессов комплексообразования криптанов с ионами d -металлов [24, 26, 27] демонстрируют также возможность образования в растворе протонированных и биядерных криптатных комплексов. При постановке потенциометрического эксперимента ставилась задача обеспечить протекание равновесных процессов в растворах никеля(II) с криптаном[2.2.2] в условиях образования моноядерного, протонированного и биядерного криптатных комплексов:



Координационные равновесия сопровождаются реакциями протонирования криптанда[2.2.2] и процессом автопротолиза растворителя, что учитывалось при обработке результатов потенциометрического титрования по программе РНМЕТР [28]. Константы протолитических равновесий криптанда[2.2.2] для водно-этанольных смесей определены нами ранее в отдельном эксперименте [21], константы автопротолиза водно-этанольного растворителя взяты из [29]. Одновременный расчет констант устойчивости ($\lg K_1^\circ$, $\lg \beta_2^\circ$ и $\lg K_3^\circ$) не представлялся возможным ввиду высокой корреляции определяемых величин. Поэтому константы устойчивости моноядерного и протонированного криптатов никеля(II) рассчитывали по результатам титрования в условиях отсутствия избытка иона-комплексообразователя по отношению к лиганду. Полученные величины использовали при расчете константы устойчивости биядерного криптатного комплекса по результатам титрования в условиях создания избытка иона никеля(II) относительно лиганда.

Константа устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе определена при $T = 298$ К в работе [30] ($\lg K_1 = 4.4$, $\mu = 0.05(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$) и в работе [31] ($\lg K_1 \leq 3.5$, $\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$). Полученное нами значение константы устойчивости $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ в водном растворе (табл. 1) хорошо согласуется с более надежными данными [30]. Сведений о константах образования в растворе протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] в доступной литературе нами не найдено.

Диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от рН среды, построенные с использованием полученных констант образования криптатов никеля(II) и констант протонирования криптанда[2.2.2] [21] показывают, что образование протонированного и биядерного криптатов никеля(II) в водном растворе характеризуется

малым выходом этих частиц (рис. 1а). Это приводило к сложностям в выборе методики и концентрационных условий постановки эксперимента и расхождению результатов параллельных опытов, вследствие чего возникала достаточно большая погрешность определения величин $\lg \beta_2^\circ$ и $\lg K_3^\circ$. Добавление в водный раствор этанола способствовало увеличению выхода протонированного и биядерного криптантных комплексов никеля(II) (рис. 1б).

Повышение концентрации в водном растворе этанола приводит к росту констант устойчивости моно- и биядерного комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2] (табл. 1). Изменение величины $\lg \beta_2^\circ$ в водно-этанольных растворах не превышает заявленную погрешность ее определения (табл. 1), поэтому нельзя достоверно утверждать о росте константы устойчивости протонированного криптата никеля(II), однако полагаем, что имеется тенденция незначительного повышения устойчивости комплексной частицы $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$.

При сопоставлении степени воздействия состава смешанного растворителя на устойчивость моноядерных комплексов никеля(II) и меди(II) с криптаном [2.2.2] (рис. 2) было отмечено, что с ростом концентрации этанола в растворе для криптата никеля(II) наблюдается больший прирост $\lg K_1^\circ$, чем для криптата меди(II) [24]. Константа устойчивости биядерного комплекса криптана [2.2.2] как с ионом никеля(II), так и ионом меди(II) [24] в водно-этанольных смесях возрастает незначительно (рис. 2). Прослеживается аналогия во влиянии состава водно-этанольного растворителя на устойчивость комплексов никеля(II) и меди(II) с макроциклом и нециклическими *N*-донорными лигандами. Прирост устойчивости моноядерного криптата никеля(II) в водно-этанольном растворе ($\Delta \lg K_1^\circ = 1.23$ при $X_{\text{EtOH}} = 0.5$ мол. доли) сопоставим с приростом устойчивости комплекса никеля(II) с этилендиамином (En) ($\Delta \lg K = 1.34$ при $X_{\text{EtOH}} = 0.5$ мол. доли) [32] (рис. 2а), для комплекса меди(II) в диапазоне концентраций этанола в растворе 0.0–0.4 мол. доли рост устойчивости составляет менее 0.5 лог. ед. [24], при этом повышения устойчивости комплекса меди(II) с этилендиамином в этой области составов растворителя не наблюдается [33] (рис. 2а). Биядерный крипрат меди(II) образуется за счет присоединения второго иона металла к моноядерному комплексу без вхождения в полость лиганда [23, 27]. Если допустить подобную структуру для $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$, то представляется логичным, что в водно-этанольных растворах прирост ступенчатых констант устойчивости биядерных комплексов никеля(II) и меди(II) [24] с криптаном [2.2.2] соизмерим с приростом кон-

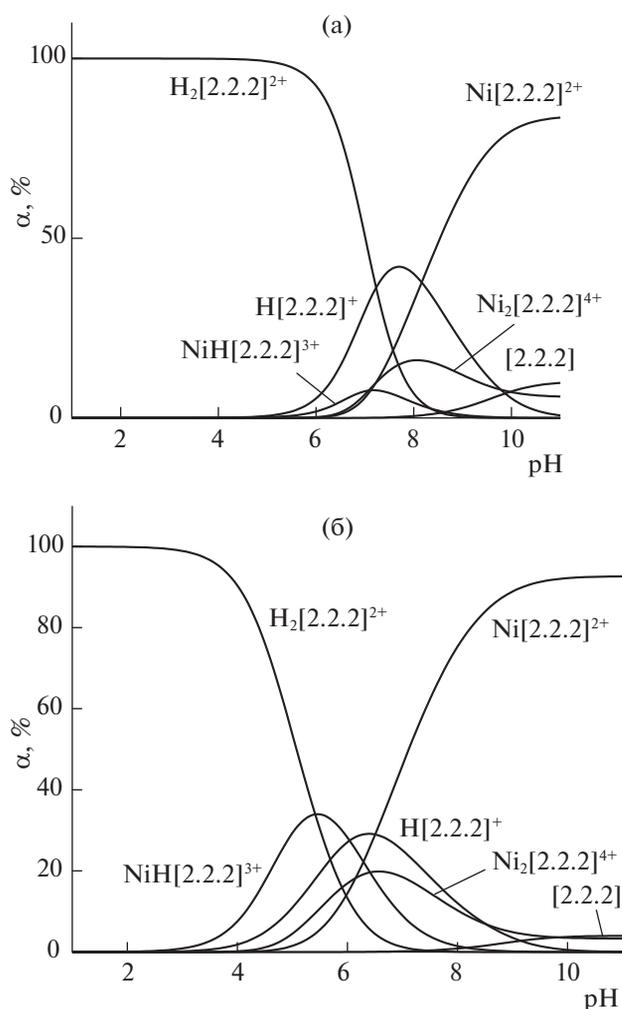


Рис. 1. Диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении Ni^{2+} : криптан [2.2.2], равном 1 : 1, в водном растворе (а) и водно-этанольном растворе при $X_{\text{EtOH}} = 0.5$ мол. доли (б).

стант устойчивости моноаммиакатов никеля(II) [34] и меди(II) [35] соответственно (рис. 2б).

Влияние состава водно-этанольного растворителя на устойчивость протонированных комплексов никеля(II) и меди(II) с криптаном [2.2.2] различается. При повышении концентрации этанола в растворе для комплекса $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ уменьшение константы его устойчивости [24] идет симбатно с уменьшением константы протонирования криптана [2.2.2] [21]. Константа устойчивости $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ возрастает при повышении концентрации этанола в смеси. Различное влияние концентрации этанола в растворе на значения констант устойчивости $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ и $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ полагаем можно объяснить при сопоставлении величин изменения констант протонирования криптана [2.2.2] ($\Delta \lg K^\circ = -0.6$ [21]) и

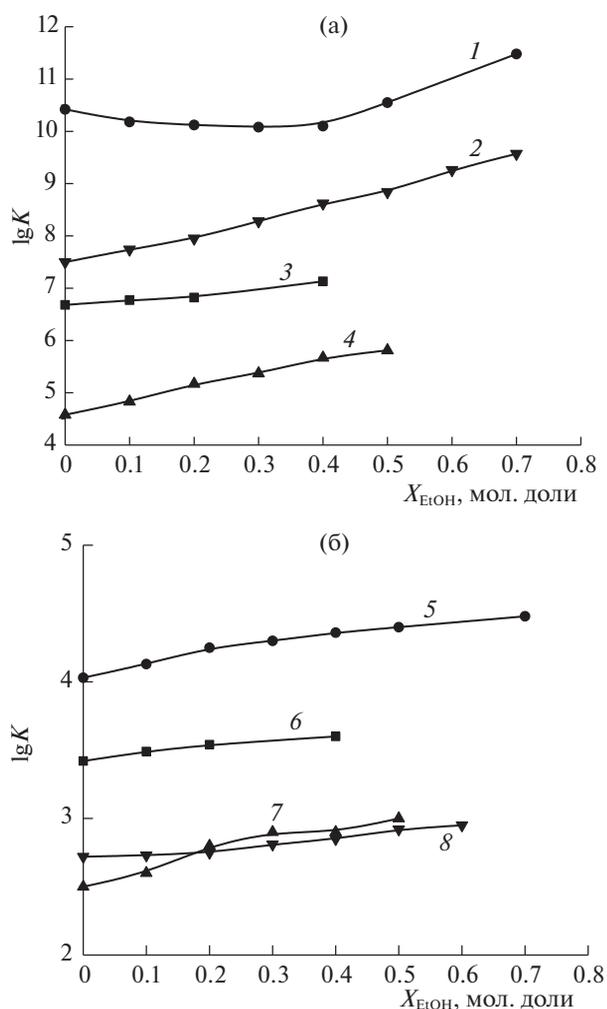


Рис. 2. Влияние водно-этанольного растворителя на константы устойчивости комплексов никеля(II) и меди(II): 1 – [CuEn]²⁺, 2 – [NiEn]²⁺, 3 – [Cu[2.2.2]]²⁺, 4 – [Ni[2.2.2]]²⁺, 5 – [CuNH₃]²⁺, 6 – [Cu₂[2.2.2]]⁴⁺, 7 – [Ni₂[2.2.2]]⁴⁺, 8 – [NiNH₃]²⁺; $\mu = 0$ (1, 3–8) и 0.3 (2).

констант устойчивости моноядерных комплексов никеля(II) ($\Delta \lg K_1^\circ = 1.1$) и меди(II) ($\Delta \lg K_1^\circ = 0.4$ [24]) (изменения констант даны в диапазоне состава растворителя от 0.0 до 0.4 мол. доли этано-

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса ($\Delta_{tr}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, кДж/моль) переноса иона Ni^{2+} из воды в водно-этанольный растворитель при 298 К и значениях $X_{\text{EtOH}} = 0.1$ – 0.6 мол. доли (I и II – расчет с использованием значений $\Delta_{tr}G^\circ(\text{ClO}_4^-)$ по данным [40] и [41] соответственно)

Данные	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
I	4.4	6.8	8.3	9.4	10.0	10.3
II	0.6	0.4	1.5	3.2	5.6	
[34]	2.2	-1.2	-6.0	-8.6	-9.7	-8.9

ла). Сумма двух величин для комплексов меди(II) ($\Delta \lg K(\text{H}[2.2.2]^+) + \Delta \lg K([\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}) = -0.6 + 0.4 = -0.2$) имеет отрицательное значение, как и величина изменения константы устойчивости $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ ($\Delta \lg \beta_2^\circ = -0.8$ [24]). Для протонированного комплекса никеля(II) в той же области составов растворителя изменение константы ($\Delta \lg \beta_2^\circ = 0.2$) является положительной величиной, как и сумма величин изменения константы протонирования криптана[2.2.2] [21] и константы устойчивости моноядерного криптанного комплекса никеля(II) ($\Delta \lg K(\text{H}[2.2.2]^+) + \Delta \lg K([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) = -0.6 + 1.1 = 0.5$).

При оценке вкладов пересольватации участников процесса комплексообразования в изменение устойчивости криптанов *d*-металлов полагают [36, 37], что величины изменения ΔG° переноса свободного криптана и моноядерного криптанного комплекса из воды в водно-органические смеси практически равны и в значительной мере компенсируют друг друга, поскольку ион металла в комплексной частице экранирован полостью макроцикла от растворителя. Соответственно, изменение ΔG° реакции образования $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ должно определяться в основном изменением энергии Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в водно-этанольный растворитель:

$$\Delta_{tr}G_{r1}^\circ = \Delta_{tr}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ([2.2.2]) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{Ni}^{2+}), \quad (1)$$

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

где $\lg K_{1\text{mix}}^\circ$ и $\lg K_{1w}^\circ$ – константа устойчивости в водно-этанольном растворителе и в воде соответственно.

Однако приведенные в работе [34] значения энергии Гиббса переноса Ni^{2+} из воды в водно-этанольные смеси отрицательны практически во всей области составов смешанного растворителя (табл. 2), что не может способствовать росту константы устойчивости моноядерного криптана никеля(II). Исходя из того, что для других *d*-металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) значения $\Delta_{tr}G^\circ$ положительны во всей области составов водно-спиртового растворителя [38, 39], мы предположили наличие ошибки в работе [34] при определении значений $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$. Авторами [34] по изменению общего давления и состава пара над системой вода–этанол–электролит определена энергия Гиббса переноса перхлората никеля(II) из воды в водно-этанольный растворитель и при делении на ионные составляющие использованы собственные значения $\Delta_{tr}G^\circ$ перхлорат-иона:

$$\Delta_{tr}G^\circ(\text{Ni}^{2+}) = \Delta_{tr}G^\circ(\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2) - 2\Delta_{tr}G^\circ(\text{ClO}_4^-). \quad (3)$$

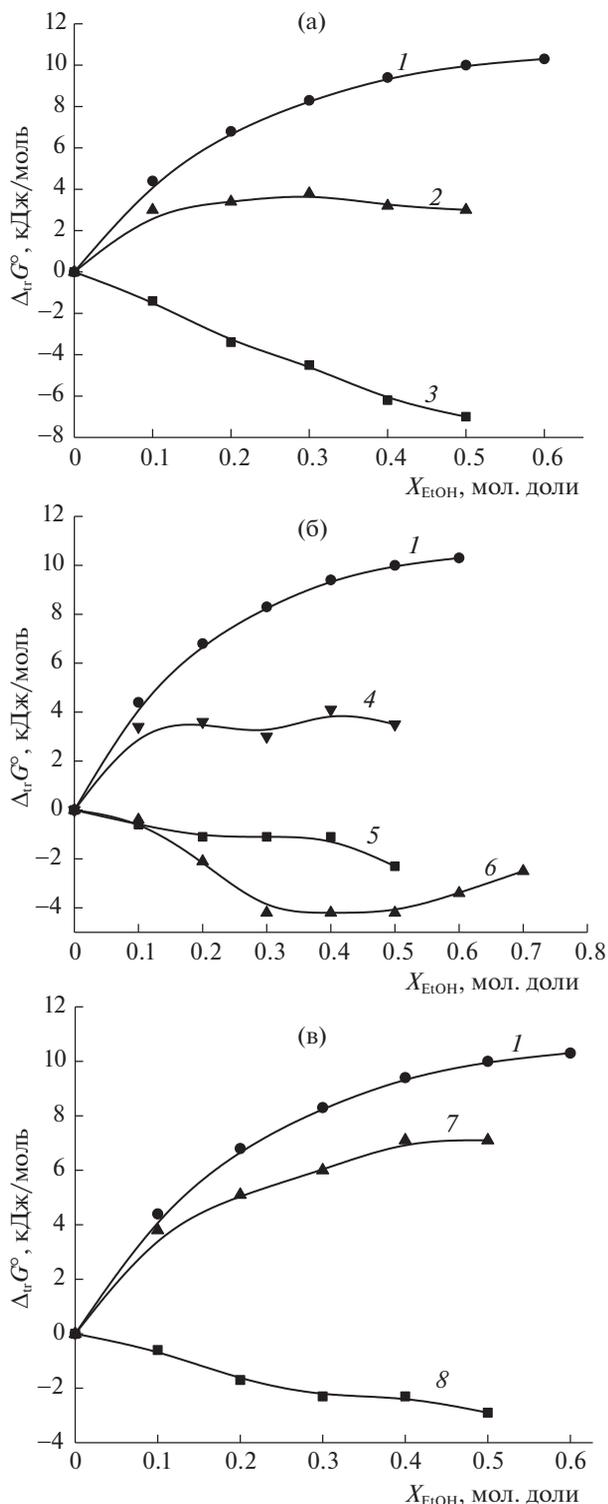


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакций образования моноядерного (а), протонированного (б) и биядерного (в) комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2] и переноса реагентов из воды в водно-этанольные смеси: 1 – $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, 2 – $(\Delta_r G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_r G^\circ([\text{2.2.2}]))$, 3 – $\Delta_r G_{\text{r}1}^\circ$, 4 – $(\Delta_r G^\circ([\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}) - \Delta_r G^\circ([\text{2.2.2}]))$, 5 – $\Delta_r G_{\text{r}2}^\circ$, 6 – $\Delta_r G^\circ(\text{H}^+)$, 7 – $(\Delta_r G^\circ([\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}) - \Delta_r G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}))$, 8 – $\Delta_r G_{\text{r}3}^\circ$.

Полагаем, что значения $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, представленные авторами [34], недостоверны в виду высокой погрешности определения ΔG° переноса перхлорат-иона из воды в водно-этанольный растворитель. В работах [40, 41] по растворимости солей определены химические потенциалы переноса некоторых ионов из воды водно-этанольные смеси, что позволило автору [42] представить численные значения $\Delta_r G^\circ(\text{ClO}_4^-)$ для водно-этанольных смесей. Данные [34] о $\Delta_r G^\circ$ перхлорат-иона превышают значения $\Delta_r G^\circ(\text{ClO}_4^-)$, рассчитанные в [42] на основе данных [40, 41], более, чем в 2 раза. Поэтому в настоящей работе, используя результаты работ [40, 41] и значения $\Delta_r G^\circ([\text{NiClO}_4]_2)$ [34], рассчитали по уравнению (3) величины $\Delta_r G^\circ$ переноса иона Ni^{2+} из воды в водно-этанольный растворитель. Рассчитанные нами значения $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$ для водно-этанольного растворителя (табл. 2), независимо от источника данных о $\Delta_r G^\circ(\text{ClO}_4^-)$, положительны, что согласуется с данными для других *d*-металлов, и представляются более надежными, чем результаты расчетов [34].

При анализе сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакций образования криптантных комплексов никеля(II) использовали значения $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, рассчитанные нами по источнику данных о параметрах пересольватации перхлорат-иона [40], так как они получены на основе допущения о равенстве $\Delta_r G^\circ(\text{Ph}_4\text{As}^+) = \Delta_r G^\circ(\text{BPh}_4^-)$, что рекомендуется Маркусом (Marcus Y.) [42].

Как следует из рис. 3а, рост отрицательного значения изменения энергии Гиббса реакции образования $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ с повышением концентрации этанола в растворе определяется в основном ослаблением сольватации иона металла. Изменение энергии Гиббса переноса свободного криптанта[2.2.2] и его комплекса с никелем(II) в значительной мере взаимокompенсируют друг друга, поскольку ион-комплексообразователь огражден от растворителя полостью макроцикла.

Образование протонированного криптата никеля(II) характеризуется, предположительно (по аналогии с протонированным криптатом меди(II) [23, 27]), входением ионов Ni^{2+} и H^{2+} внутрь полости криптанда[2.2.2]. Несмотря на то, что в полости макроцикла инкапсулировано два иона, при переходе от воды к водно-органическому растворителю разница в изменениях энергий Гиббса переноса протонированной комплексной частицы и свободного лиганда практически равна аналогичной разнице в изменениях энергий Гиббса переноса для моноядерного комплекса: $\Delta_r G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_r G^\circ([\text{2.2.2}]) \approx (\Delta_r G^\circ([\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}) - \Delta_r G^\circ([\text{2.2.2}]))$ (рис. 3а и 3б).

Изменение энергии Гиббса реакции образования протонированного комплекса в водно-органических растворителях зависит в основном от изменений энергий Гиббса переноса ионов водорода и никеля(II). Ослабление сольватации иона-комплексобразователя нивелируется усилением сольватации протона [38], определяя тем самым незначительное изменение устойчивости протонированного криптата никеля(II) в водно-этанольных смесях (рис. 3б).

При образовании $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$ разница в изменении значений $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ моноядерного комплекса и биядерного комплекса в водно-этанольном растворителе достаточно велика ($(\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}) - (\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+})) > 7$ кДж/моль) и сопоставима с величиной $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$ (рис. 3в), что определяет малое изменение устойчивости биядерного криптата никеля(II).

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в водно-этанольных растворах увеличение концентрации органического соразтворителя способствует повышению устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2]. Показано, что изменение устойчивости моноядерного и протонированного криптаных комплексов определяется в основном изменением сольватного состояния иона-комплексобразователя и иона водорода, изменение устойчивости биядерного криптата никеля(II) зависит от пересольватации в водно-этанольном растворителе всех участников равновесного процесса.

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

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации, проект № МК-923.2022.1.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dilber G., Kantekin H., Basaran D. et al.* // Pak. J. Anal. Environ. Chem. 2014. V. 15. № 2. P. 20.
- Salman A.D., Juzsakova T., Jalhoom M.G. et al.* // J. Sustainable Metallurgy. 2022. V. 8. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00484-7>
- Taurozzi J.S., Redko M.Y., Manes K.M. et al.* // Separat. Purificat. Technol. 2013. V. 116. P. 415. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.005>
- Amendola A., Bergamaschi G., Boiocchi M. et al.* // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 1820. <https://doi.org/10.1039/c3sc53504e>
- Ekanger L.A., Polin L.A., Shen Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 48. P. 14398. <https://doi.org/10.1002/anie.201507227>
- Bailey M.D., Jin G-X., Carniato F. et al.* // Chem. A Europ. J. 2021. V. 27. № 9. P. 3114. <https://doi.org/10.1002/chem.202004450>
- Leone L., Guarnieri L., Martinelli J. et al.* // Chem. A Europ. J. 2021. V. 27. № 46. P. P. 11811. <https://doi.org/10.1002/chem.202101701>
- Kuntzsch M., Lamparter D., Bruggener N. et al.* // Pharmaceutic. 2014. V. 7. P. 621. <https://doi.org/10.3390/ph7050621>
- Blevins D.W., Rigney G.H., Fang M.Y. et al.* // Nucl. Medic. Biolog. 2019. V. 74–75. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2019.07.008>
- Mauthner G., Scherf U., Emil J.W., List E.J.W.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 133501. <https://doi.org/10.1063/1.2773756>
- Zejlí H., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J.L., Naranjo-Rodríguez I. et al.* // Anal. Lett. 2007. V. 40. № 14. P. 2788. <https://doi.org/10.1080/00032710701577906>
- Woodruff A., Pohl C.A., Bordunov A., Avdalovic N.* // J. Chromatogr. A 2003. V. 997. № 1–2. P. 33. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(03\)00550-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(03)00550-8)
- Vanatta L.E., Woodruff A., Coleman D.E.* // J. Chromatogr. A 2005. V. 1085. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.048>
- Wang F., Zhang J., Ding X. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 1090. <https://doi.org/10.1002/anie.200906389>
- Wang Q., Cheng M., Tian L. et al.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 6058. <https://doi.org/10.1039/c7py01096f>
- Lenora C.U., Staples R.J., Allen M.J.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 1. P. 86. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03605>
- Trautnitz M.F.K., Haas T., Schubert H., Seitz M.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 9874. <https://doi.org/10.1039/d0cc04050a>
- Gholiee Y., Salehzadeh S.* // J. Mol. Liquid. 2020. V. 309. P. 113149. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113149>
- Vashistha V.K., Kumar A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 834. <https://doi.org/10.1134/s0036023621060218>
- Bondarev N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 3. P. 409. <https://doi.org/10.1134/S1070363221030117>
- Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 600. <https://doi.org/10.7868/S0044453718040131>
- Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 687. <https://doi.org/10.31857/S0044453722050132>
- Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1577. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2111009X>
- Исаева В.А., Кипятков К.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 758. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050162>
- Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексобразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. — 256 с.

26. *Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M. J.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 21. P. 5641.
<https://doi.org/10.1021/ja00385a014>
27. *Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.J.* // Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. № 5. P. 1531.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19790620518>
28. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
29. *Woollej E.H., Hurkot D.G., Herber L.G.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3908.
<https://doi.org/10.1021/j100716a011>
30. *Buschmann H.-J., Cleve E., Schollmeyer E.* // J. Coord. Chem. 1997. V. 42. P. 127.
<https://doi.org/10.1080/00958979708045285>
31. *Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M. J.* // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. № 8. P. 2633.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19770600815>
32. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Ко-орд. химия. 1989. Т. 5. № 11. С. 1576.
33. *Михеев С.В., Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 9. С. 1502.
34. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Ко-орд. химия. 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
35. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421.
36. *Chanton M.K., Kollhoff I.M.* // J. Solut. Shem. 1985. V. 14. № 1. P. 1. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00646725>
37. *Cox B.G., Garsia-Rosas J., Schneider H.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 6. P. 1384.
<https://doi.org/10.1021/ja00396a016>
38. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.1021/cr980144k>
39. *Чанкина Т.И., Парфенюк Т.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технолог. 2009. Т. 52. № 5. С. 21.
40. *Blandamer M.J., Briggs B., Burgess J. et al.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1988. V. 84. № 8. P. 2703.
<https://doi.org/10.1039/F19888402703>
41. *De Ligny C.L., Vax D., Alfenaar M., Elferink M.G.L.* // Recl. Trav. Chim. Pays Bas. 1969. V. 88. № 10. P. 1183.
<https://doi.org/10.1002/recl.19690881005>
42. *Marcus Y.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 9. P. 3880.
<https://doi.org/10.1021/cr068045r>

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА β-АЛАНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. А. С. Самадов^{a,*}, Дж. Н. Хакимов^a, А. Ф. Степнова^{b,c},
Э. Ф. Файзуллозода^a, А. В. Кузин^{b,d}

^aТаджикский национальный университет, 734025 Душанбе, Таджикистан

^bМосковский педагогический государственный университет, 129164 Москва, Россия

^cРоссийский университет дружбы народов, 115419 Москва, Россия

^dМосковский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия

*e-mail: s.s.rasul@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 24.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

pH-метрическим методом изучены кислотно-основные свойства β-аланина (β-Ala) в водном растворе в интервале температур 278.2–318.2 К и $I = 0.1$ моль/л KCl. Рассчитаны константы ионизации (pK_i) β-Ala при различных температурах. Установлена закономерность в изменении констант ионизации в зависимости от температуры: увеличение температуры приводит к снижению pK_i как для карбоксильной, так и для аминной группы, что указывает на увеличение степени ионизации β-аланина и усиление его кислотных свойств. Методом температурного коэффициента определены термодинамические характеристики (ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG) соответствующих процессов ионизации.

Ключевые слова: pH-метрия, кислотно-основные свойства, β-аланин, константа ионизации, функция Бьеррума, влияние температуры

DOI: 10.31857/S004445372304026X, EDN: TNAVHG

Аминокислоты применяются в качестве добавок в фармацевтические препараты, в пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Они играют важную биологическую роль в живом организме, позволяя ему расти, развиваться и нормально функционировать. Например, β-аланин необходим для синтеза дипептида карнозина в клетках мышц, который создает внутриклеточный буфер протонов, стабилизирующий уровень pH; является агонистом глициновых рецепторов головного мозга; участвует в антиоксидантных процессах, процессах гликирования и регуляции кальция в организме [1, 2].

Данные о кислотно-основных равновесиях аминокислот и их дипептидов носят фундаментальный характер и используются при комплексообразовании их с переходными металлами [3–5]. На основе этих соединений можно получить различные лекарственные средства, которые проявляют антибактериальные, противовирусные, антигистаминные и цитостатические свойства, а также ряд препаратов, действующих на центральную нервную и сердечно-сосудистую системы [5–8]. Известны работы по комплексообразованию d -металлов с β-аланином и его дипептидами [9, 10]. Указанные исследования помогут понять

механизмы соответствующих процессов для создания новых биологически активных веществ [1, 11].

Кислотно-основные свойства β-аланина в водном растворе при 25°C изучены в работах [12–15], в которых приводятся данные о константах его ионизации: $pK_1 = 3.49$ (–COOH), $pK_2 = 9.92$ (–NH₂) [12], $pK_1 = 3.55$, $pK_2 = 10.29$ [12] и $pK_1 = 3.60$ [15]. Однако данные о равновесиях протонизации β-аланина при разных температурах в водном растворе ограничены. В связи с этим, цель настоящей работы – изучение кислотно-основных свойств β-аланина в водном растворе при разных температурах и установление закономерности влияния температуры на его константу ионизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорид калия “х.ч.”, фиксаналы соляной кислоты и едкого калия, β-аланин “ч” и прокипяченную дистиллированную воду. Значение pH раствора измеряли стеклянным электродом “ЭСК 10603” при помощи прибора pH-метра марки “pH-150МИ”. Все эксперименты выполняли в интервале температур 278.2–318.2 К в термостатированной ячейке. При

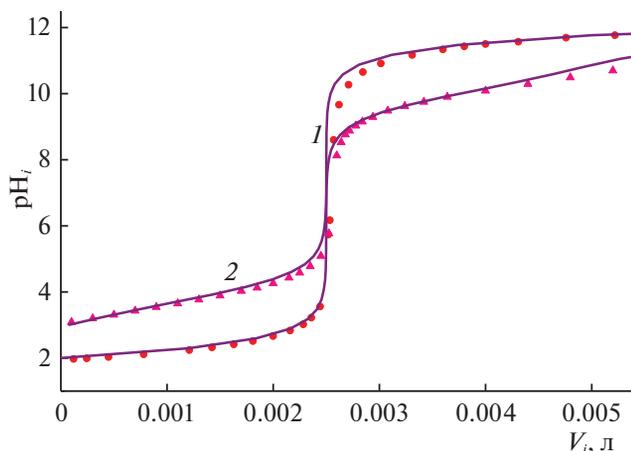


Рис. 1. Зависимости рН от объема гидроксида калия (V_i , л) при 298.2 К и ионной силе 0.1 М КСl. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием (1) и смеси (кислота + β -аланин) щелочью (2). Точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

278.2 и 288.2 К температуру поддерживали с точностью ± 0.3 К, а при остальных температурах ± 0.1 К. Градуировку рН-метра проводили в стандартных растворах, величины рН которых равны: 1.68 ($\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) и 9.18 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) при 25°C. Для контроля применяли стандартный раствор с рН

6.86 (Na_2HPO_4), точность измерений рН на приборе составляла ± 0.05 .

Для исследования констант ионизации β -аланина использовали растворы β -Ala, HCl и KOH с концентрациями $C_{\beta\text{-Ala}} = 0.01$, $C_{\text{HCl}} = 0.01$ и $C_{\text{KOH}} = 0.2$ моль/л, соответственно. Раствор, содержащий β -Ala, титровали раствором гидроксида калия. Ионную силу раствора поддерживали постоянной с помощью 0.1 моль/л раствора KCl.

Обработку экспериментальных данных проводили с использованием методики, описанной в работе [16]. Для сходимости результатов эксперимента объем титранта рассчитывали на основе уравнения кривой титрования сильной кислоты сильным основанием:

$$V_i = \frac{V_0(K_w - \alpha_{\text{H}^+}^2) + \alpha_{\text{H}^+}\gamma C_b V_e}{(\alpha_{\text{H}^+}^2 - K_w) + \alpha_{\text{H}^+}\gamma C_b}, \quad (1)$$

где V_i – объем приливаемой щелочи, V_0 – общий объем исследуемого раствора, K_w – ионное произведение воды (получено из данных [17]), α_{H^+} – активность ионов водорода, γ – коэффициент активности ионов H^+ , C_b – концентрация щелочи.

Расчет констант ионизации осуществляли двумя способами. Первый из них состоял в подборе констант ионизации, который осуществляли на основе уравнения кривой титрования двухосновной кислоты:

$$V_i = \frac{\left[\alpha_{\text{H}^+}\gamma C_b \frac{K_1 \left(\frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\gamma} \right) + 2K_1 K_2}{\left(\frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\gamma} \right)^2 + K_1 \left(\frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\gamma} \right) + K_1 K_2} \right] V_e - \left[\left(\frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\gamma} \right)^2 - K_w \right] V_0}{\left[\left(\frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\gamma} \right)^2 - K_w \right] + \alpha_{\text{H}^+}\gamma C_b}, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – значение констант диссоциации.

Данный метод заключается в эмпирическом подборе констант с помощью основного уравнения титрования. Далее проводили построение проверочного графика с целью приближения расчетных данных к экспериментальным (рис. 1).

Другой способ расчета констант ионизации осуществляли с помощью метода Бьеррума в соответствии с уравнением:

$$\bar{n}_i = n - \frac{(V_i + V_0)[(10^{-\text{pH}_i})^2 - K_w] + V_i \times 10^{-\text{pH}_i} \gamma C_b}{V_e \times 10^{-\text{pH}_i} \gamma C_b}. \quad (3)$$

Погрешности констант ионизации получали в различных сериях титрования в доверительной области ($P = 0.95$) [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с протолитической теорией Бренстеда, кислоты в растворе являются донорами протонов, а основания – их акцепторами. Как известно, аминокислоты благодаря одновременному присутствию в молекуле амино- ($-\text{NH}_2$) и карбоксильной ($-\text{COOH}$) функциональных групп могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Возможные протолитические превращения β -аланина в растворе приведена на схеме 1.

Кислотно-основные свойства аминокислот вследствие их дипольности сильно зависят от рН среды. В кислой области происходит протонирование карбоксильной группы, а в щелочной области – отщепление протона у аммонийного фрагмента молекулы. В соответствии с этим,

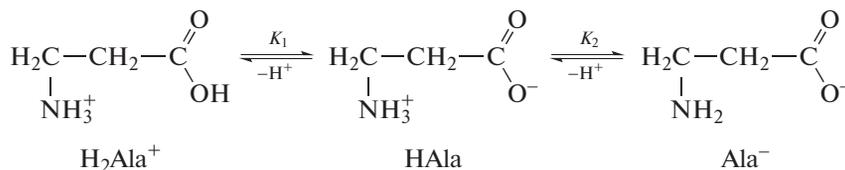


Схема 1.

можно определить константы ионизации групп $-\text{COOH}$ (pK_1) и $-\text{NH}_2$ (pK_2). В качестве примера на рис. 1 приведены кривые титрования сильной кислоты (HCl) сильным основанием (KOH) (кривые 1) и смеси (HCl + β -аланин) щелочью (KOH) (кривые 2) при 298.2 К.

Обработку экспериментальных данных проводили с использованием уравнения кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (рис. 1, 1) и уравнения кривой титрования двухосновной кислоты (рис. 1, 2). В качестве вспомогательной функции для определения констант ионизации также использовали функцию Бьеррума (рис. 2). Значения функции Бьеррума рассчитаны с помощью уравнения (3).

Полученные значения констант ионизации β -аланина в водном растворе при температурах 278.2–318.2 К приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, при 298.2 К константы ионизации β -аланина больше, чем константы α -аланина (2.40 (pK_1) и 9.69 (pK_2) при $I = 0.3$ моль/л KNO_3 [19]). Переход $-\text{NH}_2$ от α -положения к β -положению в молекуле аланина повышает прочность связи протона с карбоксильной группой, что связано с влиянием отрицательного индуктивного эффекта ($-I$) аммонийной группы. Следовательно, кислотность в ряду: про-

пионовая кислота ($pK_1 = 4.89$, [20]) < β -аминопропионовая кислота ($pK_1 = 3.62$) < α -аминопропионовая кислота ($pK_1 = 2.40$), усиливается. Наоборот, основные свойства $\alpha\text{-Ala}^-$ ($pK_2 = 9.69$) по сравнению с $\beta\text{-Ala}^-$ ($pK_2 = 10.18$) ослабевают, другими словами, $\beta\text{-Ala}^\pm$ проявляет более сильные основные свойства, чем $\alpha\text{-Ala}$.

Увеличение температуры приводит к снижению pK как для карбоксильной, так и для аммонийной группы β -аланина, что свидетельствует об увеличении степени его ионизации и согласуется с теорией слабых электролитов. Таким образом, с ростом температуры кислотно-основные свойства $\beta\text{-Ala}$ увеличиваются.

Для оценки процессов ионизации при разных температурах были рассчитаны термодинамические характеристики соответствующих процессов методом температурного коэффициента графическим способом, с использованием уравнения (4) изотермы Вант-Гоффа:

$$pK_i = \frac{-\Delta G}{2.3RT} = \frac{-\Delta H^0}{2.3RT} + \frac{\Delta S^0}{2.3R}, \quad (4)$$

где ΔH^0 – энтальпия (кДж/моль), ΔS^0 – энтропия (Дж/(моль К)) и ΔG – свободная энергия (энергия Гиббса) процессов ионизации аланина. Свободная энергия Гиббса для каждой температуры определена по формуле: $\Delta G = -RT \ln K$. Зависимости pK_i от обратной температуры сведены на рис. 3.

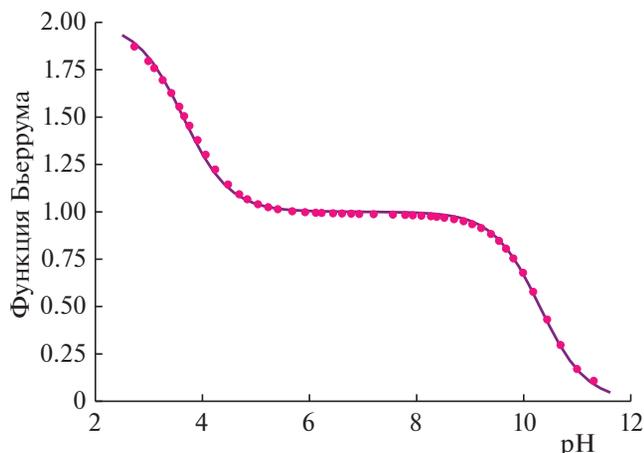


Рис. 2. Функция Бьеррума для β -аланина при 298.2 К и $I = 0.1$ моль/л KCl. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет.

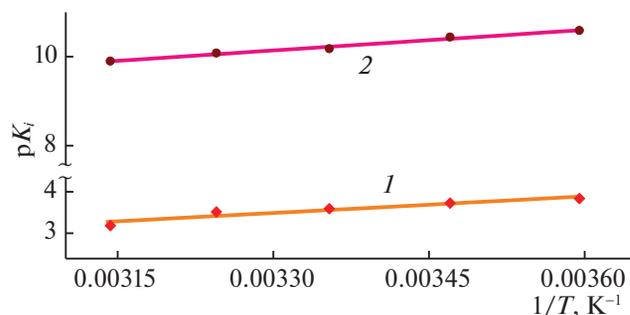


Рис. 3. Зависимости констант ионизации (pK_i) β -аланина от обратной температуры ($1/T$) при $T = 278.2$ – 318.2 К; 1 – pK_1 , 2 – pK_2 .

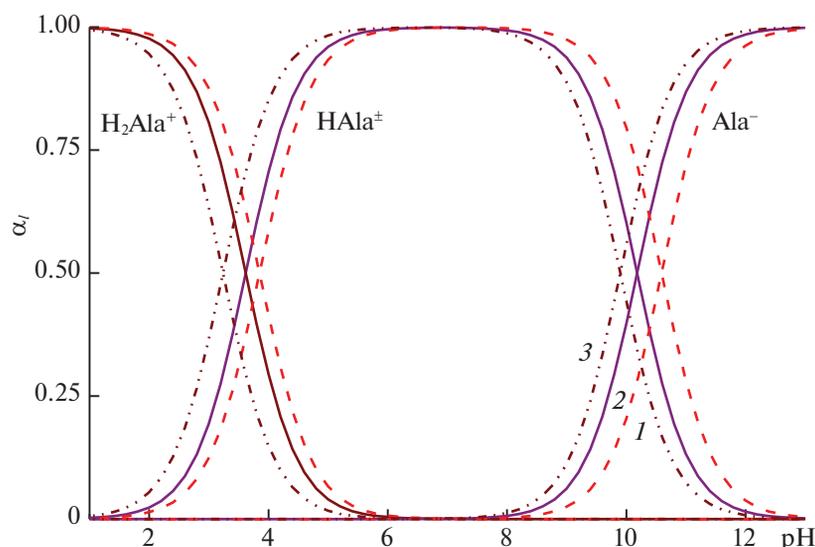
Таблица 1. Значения констант ионизации β -аланина в интервале температур 278.2–318.2 К и их термодинамические характеристики ($I = 0.1$ моль/л КСl)

T , К	pK_1	pK_2	ΔG , кДж/моль (1 и 2)		ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль К)
278.2	3.85 ± 0.05	10.59 ± 0.06	20.51 ± 1.06	56.41 ± 0.23	(–COOH)	(–COOH)
288.2	3.75 ± 0.07	10.44 ± 0.04	19.97 ± 0.24	55.61 ± 0.35	23.84 ± 1.13	11.17 ± 1.50
298.2	3.62 ± 0.03	10.18 ± 0.06	19.28 ± 1.50	54.23 ± 1.05	(–NH ₂)	(–NH ₂)
308.2	3.55 ± 0.08	10.08 ± 0.05	18.91 ± 0.13	53.69 ± 0.63	29.52 ± 1.50	-96.72 ± 1.78
318.2	3.24 ± 0.05	9.90 ± 0.03	17.26 ± 0.26	52.73 ± 0.65		

Как видно из рис. 3, зависимости pK_i от обратной температуры в данном интервале аппроксимируются прямыми. Энтальпии ионизации определены из тангенса угла наклона прямой, а энтропии – из отрезка, отсекаемого на оси ординат. Величины термодинамических характеристик процессов приведены в табл. 1. Рассчитанные значения ΔG для каждой температуры свидетельствуют о том, что процесс ионизации не является самопроизвольным. Также положительные величины стандартной энтальпии, полученные в интервале температур 278.2–318.2 К, указывают на то, что энтальпия не способствует самопроизвольному процессу ионизации. Величина энтропии характеризует взаимодействие молекул с растворителем и существенно зависит от строения бокового радикала аминокислоты [2]. Поскольку в молекуле β -аланина отсутствует неполярный боковой радикал, энтропия ионизации β -аланина способствует более интенсивному взаимодействию его с водой по сравнению с глицином и фенилаланином [2].

Как показано на схеме 1, наличие карбоксильной и аминной функциональных групп в молекуле аланина обуславливает возможность существования катиона, аниона и цвиттер-иона в зависимости от pH раствора. Для определения формы нахождения функциональных групп в растворе построены зависимости долевого распределения этих форм (α_i) от pH среды (рис. 4).

Значение α_i показывает отношение концентрации искомых форм (частиц) к общей концентрации существующих частиц в растворе. Оно определяется на основе величины pK функциональных групп с использованием концентрации ионов водорода. Для кривых титрования β -аланина точка перегиба находится при pH 6.90 ($T = 298.2$ К), которая называется изоэлектрической точкой (pH_i) и определяется по формуле $pH_i = (pK_1 + pK_2)/2$. В области pH 3.6–10.2 при 298.2 К доминирует форма цвиттер-иона β -Ala[±] (с максимумом pH 6.90). Изменение констант ионизации функциональных групп при различных температурах приводит к изменению областей существования каждой ионной формы в системе.

**Рис. 4.** Диаграмма изменения долевого распределения форм β -аланина при 278.2 (1), 298.2 (2) и 318.2 К (3).

Таким образом, с использованием температурного фактора можно увеличить или уменьшить содержание различных форм β -Ala в растворе, что позволит оптимизировать механизмы действия соответствующих процессов при комплексообразовании или в ходе биологических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nassis G.P., Ben S., Stathis C.G.* // Br. J. Sports Med. Month. 2017. V. 51. № 8. P. 626.
<https://doi.org/10.1136/bjsports-2016-097038>
2. *Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Хохлова О.Н., Загородный А.А.* // Вестн. ВГУ. Серия химия, биология, фармация. 2003. № 1. С. 18.
3. *Abdelkarim A.T., Mahmoud W.H., El-Sherif A.A.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 328. P. 115334.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115334>
4. *Рахимова М., Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1179.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720080233>
5. *Попова Е.А., Трифонов Р.Е.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 9. С. 891.
<https://doi.org/10.1070/RCR4527?locatt=label:RUSSIAN>
6. *Sherif A.F. Rostom, Hayat M.A. Ashour, Heba A. Abd ElRazik et al.* // Bioorganic & Medicinal Chem. 2009. V.17. Is. 6. P. 2410.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.02.004>
7. *Bebrone C., Lassaux P., Vercheval L. et al.* // Drugs. 2010. V. 70. P. 651.
<https://doi.org/10.2165/11318430-000000000-00000>
8. *Mikolaichuk O.V., Protas A.V., Popova E.A., et al.* // Russ. Chem. Bulletin, International Edition. 2018. V. 67. № 7. P. 1312.
9. *Кочергина Л.А., Платоньчева О.В., Дробилова О.М., Черников В.В.* // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 377.
10. *Кочергина Л.А., Дробилова О.М.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1729.
11. *Дробилова О.М.* Термодинамические характеристики координационных равновесий β -аланина L-серина, D,L- α -аланил-D,L- α -аланина, глицил-глицина и глицил-аспарагина с ионами 3d-переходных металлов(II) в водном растворе: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Иваново: Ивановский гос. технологич. ун-т, 2011. 16 с.
12. *Fiol S., Vilarino T., Herrero R. et al.* // J. Chem. Eng. 1998. V. 43. P. 393.
<https://doi.org/10.1021/jc9700838>
13. *Berthon G.* // Pure & Appl. Chem. 1995. V. 67. № 7. P. 1117.
14. *Margie M., Felsing W.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 406.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a133>
15. *Кобилова Н.Х., Бобилова Ч.Х., Жабборова Д.Р.* // Международный академический вестник. 2019. № 1 (33). С. 89.
16. *Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Мирзоян П.И.* Расчет констант кислотно-основных свойств наночастиц оксидных суспензий с помощью программ Mathcad. Учебное пособие. М.: МГПУ, 2014. 57 с.
17. *Harned H.S., Owen B.B.* The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York: Reinhold, 1950.
18. *Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 11. С. 1738.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20110141>
19. *Brandariz I., Fiol S., Herrero R. et al.* // J. Chem. Eng. 1993. V. 38. P. 531.
20. *Shock E.L.* // American Journal of Science. 1995. V. 295 (5). P. 496.
<https://doi.org/10.2475/ajs.295.5.496>

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦЕРИЕМ(IV) ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И КИНЕТИКА ИХ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО РЕДОКС-РАСПАДА

© 2023 г. О. О. Воскресенская^{а,*}, Н. А. Скорик^б

^аОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

^бТомский государственный университет, Томск, Россия

*e-mail: voskr@jinr.ru

Поступила в редакцию 17.08.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

Спектрофото-, рН-метрическим и кинетическим методами при ионной силе $I = 2$ в интервалах рН 1–3 сернокислой среды и $T = 290.15–303.15$ К изучены термодинамические и кинетические характеристики церий(IV)–цитратных комплексов, образующихся на первой стадии окисления церием(IV) лимонной кислоты. Установлены их состав, форма присутствия в них органического лиганда, определены термодинамические параметры их образования и кинетические параметры внутрикомплексного редокс-распада. Рассмотрена наиболее вероятная схема начальных стадий протекающего в системе редокс-процесса, установлены закон его скорости и ассоциированный с ним реакционный механизм. Проведено сопоставление с результатами исследования других систем церия(IV) с окси- и дикарбоновыми кислотами.

Ключевые слова: термодинамика, кинетика, растворы, комплексы, церий, оксикарбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044453723040337, EDN: TJMWUQ

Взаимодействия церия(IV) с 3-гидрокси-3-карбоксо-пентандиовой (лимонной) кислотой, а также с другими оксикарбоновыми и дикарбоновыми кислотами, является областью активных исследований в связи с широким применением церия(IV) в различных областях химии и технологии как комплексобразователя, одноэлектронного окислителя [1–4], катализатора и фотокатализатора многочисленных реакций [5–9], а также в связи с биологическим и промышленным значением лимонной кислоты и ее применением для решения широкого спектра задач био-, нанотехнологии и наномедицины [10–15]. Так, хорошо известны использование системы церий(IV)–лимонная кислота в аналитической практике для количественного определения церия(IV) [16] и лимонной кислоты [17]; применение цитрата церия(IV) в качестве ингибитора коррозии [18]; получение ультрамалых наночастиц диоксида церия(IV), стабилизированных лимонной кислотой, через промежуточное образование церий(IV)–цитратных комплексов [19, 20]; неврологическая, гематологическая и антиканцерогенная активность комплексов церия(IV) с лимонной кислотой [21]. Однако кинетика и механизм взаимодействия компонентов данной системы, а также свойства комплексных цитратов церия(IV), еще

далеко не изучены. Известно, что окисление сульфатом церия(IV) лимонной, малоновой [22], щавелевой [23] и других ди- и оксикарбоновых кислот рассматривают как первую стадию активно изучаемой [24, 25] автоколебательной реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ-реакции), детальный механизм которой чрезвычайно сложен и не полностью понят вследствие неполной информации о многочисленных образующихся в процессе данной реакции интермедиатах. Так, в частности, участие промежуточных комплексов церия(IV) с малоновой кислотой и ее производными в БЖ-реакции долгое время постулировалось [26, 27] и получило подтверждение [28], тогда как вопрос об интермедиатном механизме церий(IV)–цитратной реакции как части БЖ-реакции по-прежнему не изучен.

Предварительно система церий(IV)–лимонная кислота была исследована с термодинамической [29–31] и кинетической [32–34] точек зрения. Авторы [29] пришли к заключению о невозможности определения констант устойчивости цитратных комплексов церия(IV) по спектрофотометрическим данным, так как церий окисляет лимонную кислоту. Однако потенциометрически, без учета редокс-распада этих комплексов и установления формы присутствия в них лимон-

ной кислоты, предварительную оценку величинам констант устойчивости моно- и бискомплексов церия(IV) с лимонной кислотой ($M : L = 1 : 1, 1 : 2$) авторам дать удалось. В [30, 31] величина константы устойчивости монокомплекса $MCitr^{q-x}$ ($M^{q+} = Ce^{4+}$ [30], $CeOH^{3+}$ [31]; $x = 2$) была уточнена с учетом его редокс-распада и числа вытесняемых при его образовании протонов. Однако в [30, 31], как и в большинстве исследований комплексных цитратов ML^{q-x} ($M^{q+} = Ce^{4+}, CeOH^{3+}, An^{4+}$) предполагалось, что лимонная кислота ведет себя при комплексообразовании как дикарбоновая кислота, тогда как последующие структурные исследования показали, что цитрат-анион $Citr^{2-}$ координируется катионом металла M^{q+} посредством карбоксильной и находящейся в α -положении гидроксильной групп [35, 36], что должно приводить к значительному повышению устойчивости этих соединений. Что касается работ [32–34], то на основании кинетических данных в них постулируется образование достаточно стабильных хелатных промежуточных церий(IV)-цитратных комплексов ($M : L = 1 : 1$) при окислении лимонной кислоты. Из указанных работ наиболее информативна [32], где дан анализ более ранних работ, отмечена невозможность определения состава данного комплекса методом Жоба (изолярированных серий) из-за его быстрого редокс-распада, проведено сравнение кинетики окисления церием(IV) лимонной и малоновой кислот, предположено возрастание вклада свободнорадикального пути в процесс при уменьшении устойчивости промежуточного комплекса и увеличении избытка карбоновой кислоты. В контексте более сложных систем система $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-H_2Citr$ рассмотрена, например, в [18–22]. В связи с недостатком информации о свойствах промежуточных комплексов редокс-процессов указанного типа, представляют интерес кинетические обобщения термодинамических методов исследования комплексообразования и кинетические аналоги этих методов для изучения состава и свойств комплексов металлов переменной валентности, а также кинетики и механизма редокс-процессов, в которых эти комплексы играют роль промежуточных комплексов [28, 31]. В представленной работе эти методы применены к исследованию системы $Ce^{4+}-SO_4^{2-}-H_2Citr$ более сложной, чем в [28, 31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дважды перекристаллизованную лимонную кислоту марки “х.ч.” и тетрагидрат сульфата церия(IV) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ квалификации “ч.д.а.”. Определенную величину

ионной силы $I = 2$ растворов создавали сульфатом аммония (“ч.д.а.”). Концентрацию растворов кислоты уточняли рН-метрическим титрованием раствором $NaOH$, не содержащим иона CO_3^{2-} . Содержание церия(IV) в свежеприготовленном растворе сульфата церия(IV) определяли обратным титрованием солью Мора в присутствии ферроина перед началом эксперимента и по его окончании.

Временем начала реакции $\tau = 0$ считали момент переворачивания сосуда-смесителя, в который помещали исходные компоненты. Начальную величину оптической плотности реакционной смеси D^0 находили линейной экстраполяцией кинетических кривых в координатах $\lg D - \tau$ к начальному времени $\tau = 0$. Начальную скорость наблюдаемого редокс-процесса $-\dot{D}^0 \equiv \partial D / \partial \tau, c^{-1}$, оценивали методом конечных разностей по тангенсу угла наклона прямой $(D^0 - D^i) / (\tau^0 - \tau^i) = \text{const}$ в тех же координатах, а также рассчитывали посредством линейного МНК. Начальную равновесную концентрацию промежуточного комплекса ML_n определяли по формулам $c_n^0 = (D^0 - D_M) / (D_\infty^0 - D_M) = \alpha_n^0 c_M$, $\bar{c}_n^0 = (\dot{D}^0 - \dot{D}_M) / (\dot{D}_\infty^0 - \dot{D}_M) c_M = \bar{\alpha}_n^0 c_M$ ($c_M \leq c_L$) при использовании термодинамических методов и их кинетических аналогов, соответственно (D_M – оптическая плотность раствора иона металла, $\dot{D}_M \approx 0$ – скорость ее изменения, c_M и c_L – концентрации исследуемых растворов церия(IV) и лимонной кислоты, α_n^0 ($\bar{\alpha}_n^0$) – выход комплекса в момент времени $\tau = 0$). Знак черты над символом здесь и далее означает величину, определенную кинетическим методом. Максимальное значение оптической плотности реакционной смеси D_∞^0 и скорости ее изменения $-\dot{D}_\infty^0, c^{-1}$, находили из зависимостей $1/D^0 - 1/c_L$, $1/\dot{D}^0 - 1/c_L$, $D^0 - c_L/c_M$, $\dot{D}^0 - c_L/c_M$.

Регистрацию оптической плотности D растворов осуществляли регистрирующим спектрофотометром SPECORD UV VIS с термостатируемым блоком и фотоэлектроколориметром KF-5, оснащенный регистрирующим устройством МЭА-4 и термостатируемой ячейкой, на длине волны 400 нм, где наблюдалось наибольшее приращение разности $\Delta D^0 = D^0 - D_M$ с увеличением рН. Измерение рН в смеси компонентов проводили прецизионным рН-метром DATA METER. Молярное отношение металл : лиганд в комплексах, образующихся в момент смешения компонентов реакционной смеси, определяли с помощью модифицированных методов молярных отношений, изолярированных серий и их кинетических

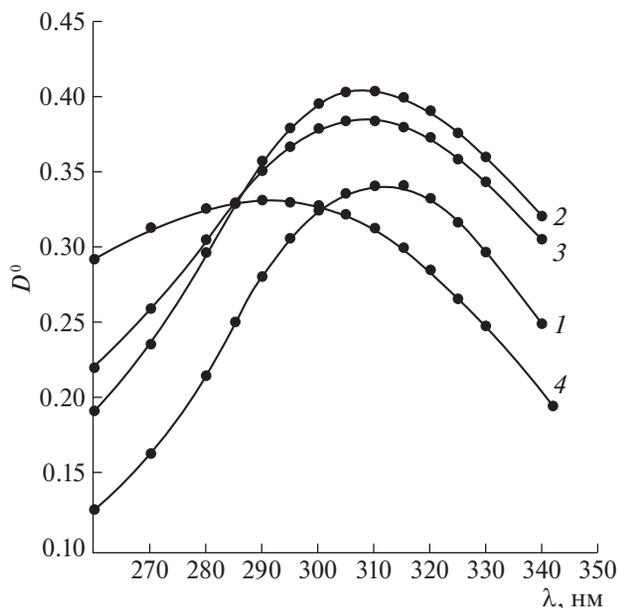


Рис. 1. Спектры поглощения системы $Ce^{4+} - SO_4^{2-} - H_2Cit$ в момент $\tau = 0$ при $I = 2$, $T = 298.15$ К (1–4) и значениях $c_M = 2.2 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_L = 0$, pH 2.0 (1), $c_M = c_L = 2.2 \times 10^{-4}$ моль/л (2–4), pH 2.0 (2), 2.3 (3) и 3.5 (4).

аналогов по диаграммам свойство–состав [28]. В расчетах использовали значения логарифмов констант протонизации аниона лимонной кислоты $Citr^{2-}$: $\lg B_1 = \lg \kappa_1 = 14.60$ [37], $\lg B_2 = \lg B_1 + \lg \kappa_2 = 17.44$ [38] ($\lg \kappa_i$ – ступенчатые константы протонизации).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектрофотометрическое исследование системы $Ce^{4+} - SO_4^{2-} - H_2Cit$ свидетельствует об образовании в ней в момент смешения реагентов нового соединения (рис. 1, линии 1, 2). Наличие в спектрах поглощения изобестической точки ($\lambda_{max} = 287$ нм) указывает на возможность присутствия в ней в области pH 2–3 как минимум двух видов комплексов (рис. 1, линии 2–4).

Результаты установления состава образующихся в системе в момент $\tau = 0$ комплексов кинетическими аналогами методов изомолярных серий и молярных отношений (рис. 2) подтверждают результаты спектрофотометрического исследования. Они позволяют сделать вывод об образовании в системе в области pH 1.4–2.3 промежуточного церий(IV)-цитратного комплекса с мольным отношением металл : лиганд = 1 : 1 и о доминировании в ней при pH ≥ 2.4 комплекса с мольным отношением металл : лиганд = 1 : 2. Ре-

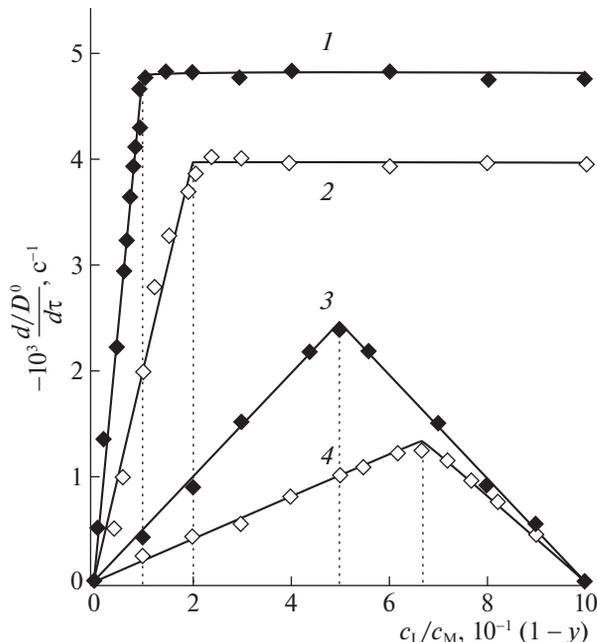
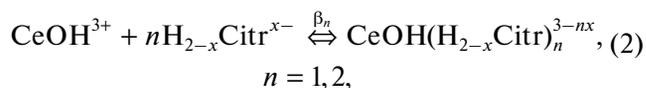
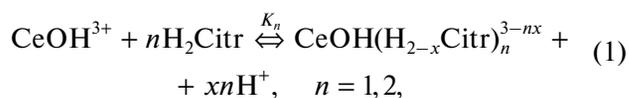


Рис. 2. Определение мольного отношения металл : лиганд в цитратных комплексах церия(IV) с помощью кинетических аналогов методов молярных отношений (1, 2) и изомолярных серий (3, 4) при $I = 2$, $T = 298.15$ К, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см и значениях pH 2.23, $c_M = 2.85 \times 10^{-3}$ моль/л (1), pH 2.75, $c_M = 2.50 \times 10^{-3}$ моль/л (2), $c_{M+L} = 1.00 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 1.4 (3), $c_{M+L} = 4.00 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 2.4 (4); y – мольная доля лиганда.

зультаты установления состава церий(IV)-цитратных комплексов в системе согласуются со сделанными на основе потенциометрических измерений выводами работы [29] об образовании в этой системе комплексов состава $M : L = 1 : 1, 1 : 2$.

Число протонов ($z = xn$), вытесненных из молекул лимонной кислоты ионом церия(IV) при установлении равновесий



$$K_n = \beta_n^{ef} [H^+]^{xn}, \quad \beta_n = \beta_n^{ef} f_x^n, \quad f_x = 1 + \sum_{i=1}^x B_i [H]^i, \quad (3)$$

оценивали численно и графически как угловые коэффициенты зависимости

$$\lg \beta_n^{ef} = \lg K_n + xnpH \quad (4)$$

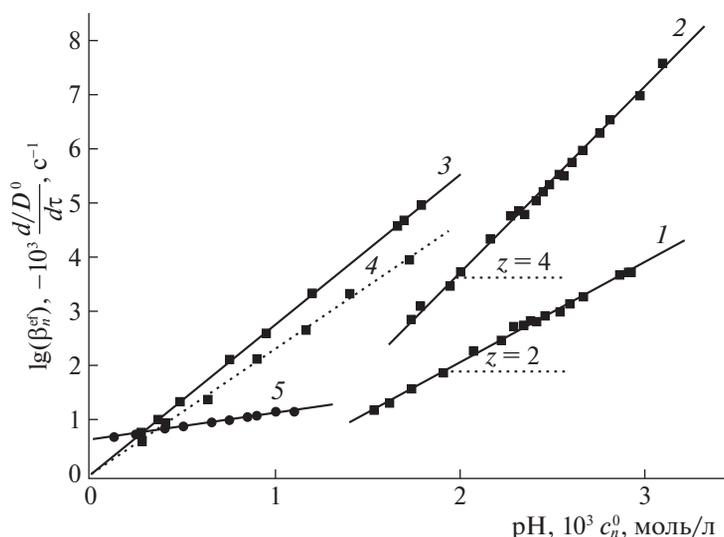


Рис. 3. Диаграммы: $\lg \beta_n^{\text{ef}} - x \text{pH}$, $n = 1$ (1), 2 (2), при $I = 2$, $T = 298.15 \text{ K}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$; $-\dot{D}^0 - c_n^0$, $n = 1$ (3), 2 (4), для систем $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{L}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{Citric}$ (1–4), $\text{L} = \text{H}_2\text{Ox}$ (5).

в рамках методов $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$, $D^0 - \text{pH}$ [28]. Эффективные (зависящие от pH) константы устойчивости рассчитывали по уравнениям $\beta_n^{\text{ef}} = c_n^0 / [(c_M - c_n^0)(c_L - c_n^0)]$, $\bar{\beta}_n^{\text{ef}} = \bar{c}_n^0 / [(c_M - \bar{c}_n^0)(c_L - \bar{c}_n^0)]$. В качестве формы присутствия церия(IV) в исследуемых комплексах согласно ряду работ ([39, 40] и др.) была принята моногидроксоформа $\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ (далее используем сокращенное обозначение CeOH^{3+}). Как следует из анализа зависимости (4), ион CeOH^{3+} вытесняет из каждой молекулы лимонной кислоты при образовании комплексов $\text{CeOH}(\text{H}_{2-x}\text{Citric})_n^{3-nx}$ ($n = 1, 2$) по два протона (рис. 3, линии 1, 2; табл. 1–3)¹.

Для равновесий (1), (2) и найденных значений n , x концентрационные константы равновесий (3) и изменение свободной энергии Гиббса рассчитывали для каждой точки зависимостей $\lg K_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} - x \text{pH}$, $\lg \beta_n = \lg \beta_n^{\text{ef}} + \lg f_x^n$, $\Delta G_n \approx -RT \ln K_n$, где $R = 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, с последующим усреднением полученных значений по данным серий $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$, $D^0, \dot{D}^0 - c_L/c_M$, $\dot{D}^0, D^0 - c_L/c_M$, $D^0 - \text{pH}$ (табл. 1–3). Доверительный интервал

¹ Согласно [41], формулу $\text{CeOH}(\text{H}_{2-x}\text{Citric})_n^{3-nx}$ следует рассматривать как сокращенное обозначение брутто-формулы $(\text{CeOH})_m(\text{Citric})_{nm}^{(3-2n)m}$ ($n, m = 1, 2$). Этот брутто-комплекс может представлять собой смесь частиц или совпадать с одной из частиц, доминирующей в смеси.

для усредненных значений параметров рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95 при объеме выборки $N \approx 34$. Усредненные величины $\lg \beta_1 = 15.87 \pm 0.08$, $\lg \beta_2 = 30.30 \pm 0.19$, полученные указанными выше методами, подтверждаются величинами $\lg \beta_1 = 15.95$, $\lg \beta_2 = 30.40$, найденными прямым поисковым методом Хука–Дживса [42] при минимизации стандартного отклонения значения функции $\Delta = \varepsilon_1 \beta_1 [\text{Citric}^{2-}] + \varepsilon_2 \beta_2 [\text{Citric}^{2-}]^2 - \bar{\varepsilon} \beta_1 [\text{Citric}^{2-}] - \bar{\varepsilon} \beta_2 [\text{Citric}^{2-}]^2$, где ε_n ($n = 1, 2$), л/(моль см), – коэффициент экстинкции комплекса; $\bar{\varepsilon}$, л/(моль см), – средний коэффициент экстинкции раствора.

Расчет величин логарифмов констант скорости внутримолекулярного редокс-распада комплексов с использованием расширенных термодинамических методов $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$, $D^0, \dot{D}^0 - c_L/c_M$:

$$\begin{aligned} \lg k_n &= \lg k_n^{\text{obs}} - \lg(l\varepsilon_n^{\text{ex}}), \\ \lg k_n^{\text{obs}} &= \lg(-\dot{D}^0) - \lg c_n^0, \end{aligned} \quad (5)$$

и их кинетических аналогов $\dot{D}^0, D^0 - \text{pH}$, $\dot{D}^0, D^0 - c_L/c_M$:

$$\begin{aligned} \lg \bar{k}_n &= \lg(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} - \lg(l\bar{\varepsilon}_n), \\ \lg(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} &= \lg \dot{D}^0 - \lg c_M \end{aligned} \quad (6)$$

проводили по уравнениям (5), (6). Здесь l , см, – толщина поглощающего слоя раствора; $\varepsilon_n^{\text{ex}}$ ($n = 1, 2$), л/(моль см), – экспериментально определенные коэффициенты экстинкции комплексов,

Таблица 1. Термодинамические и кинетические характеристики комплекса CeOHCit^+ , определенные расширенным методом $D^0, \dot{D}^0 - \text{pH}$ при $c_M = c_L = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, $I = 2$, $T = 298.15$ К, $D_\infty^0 = 0.700$, $-\dot{D}_\infty^0 = 8.9 \times 10^{-3}$ с $^{-1}$, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см

$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0$, с $^{-1}$	pH	$\lg \beta_1^{\text{ef}}$	$\lg \beta_1$	$-\lg K_1$	ΔG_1 , кДж/моль	$10^3 c_1^0$, моль/л	$-\lg k_1^{\text{obs}}$	$-\lg k_1$
0.20	0.76	1.52	1.17	15.66	1.87	10.67	0.27	0.45	1.92
0.27	0.99	1.61	1.31	15.63	1.91	10.90	0.36	0.44	1.93
0.45	1.34	1.73	1.57	15.67	1.89	10.79	0.36	0.45	1.92
0.84	2.10	1.90	1.86	15.62	1.94	11.07	0.75	0.45	1.92
1.59	2.61	2.06	2.28	15.73	1.84	10.50	0.94	0.44	1.93
1.93	3.30	2.21	2.45	15.63	1.97	11.25	1.19	0.44	1.93
2.41	4.67	2.28	2.71	15.76	1.85	10.56	1.69	0.44	1.93
2.59	4.92	2.33	2.74	15.71	1.92	10.96	1.78	0.44	1.93
2.69	4.56	2.37	2.82	15.72	1.92	10.96	1.65	0.44	1.93

Примечание: Величина $z = 2$, $\lg \beta_1 = 15.68 \pm 0.05$, $-\lg K_1 = 1.90 \pm 0.04$, $\Delta G_1 \approx 10.85 \pm 0.24$ кДж/моль, $-\lg k_1^{\text{ex}} = 1.94$, $-\lg k_1^{\text{obs}} = 0.44 \pm 0.02$, $-\lg k_1 = 1.92 \pm 0.02$.

Таблица 2. Термодинамические, кинетические и оптические характеристики комплекса CeOHCit^+ , определенные методами $D^0, \dot{D}^0 - c_L/c_M (I)$, $\dot{D}^0, D^0 - c_L/c_M (2)$ при $c_M = 2.85 \times 10^{-3}$ моль/л, pH 2.23, $I = 2$, $T = 298.15$ К, $D_\infty^0 = 0.770$, $-\dot{D}_\infty^0 = 8.3 \times 10^{-3}$ с $^{-1}$, $\lambda = 400$ нм

$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0$, с $^{-1}$	$10^3 c_{L,}$ моль/л	$10^3 c_1^0$, моль/л	$\lg \beta_1$	$-\lg k_1^{\text{obs}}$	$-\lg k_1$	$10^3 \bar{c}_1^0$, моль/л	$\lg \bar{\beta}_1$	$\lg \bar{\epsilon}_1$	$-\lg \bar{k}_1$
1.80	2.75	0.59	0.65	16.03	0.46	1.95	0.93	15.99	2.42	1.95
2.15	3.26	2.07	1.15	16.03	0.45	1.96	1.10	15.97	2.42	1.95
2.55	3.65	2.49	1.36	16.07	0.43	1.98	1.23	15.94	2.44	1.97
2.80	3.90	2.91	1.49	16.05	0.42	1.99	1.32	15.90	2.45	1.98
3.09	4.13	3.30	1.63	16.07	0.40	2.01	1.39	15.86	2.46	1.99
3.20	4.33	3.72	1.71	16.04	0.40	2.01	1.46	15.83	2.46	1.99
3.24	4.83	4.14	1.73	15.97	0.45	1.96	1.63	15.89	2.43	1.96
3.30	4.86	4.56	1.66	15.93	0.44	1.97	1.64	15.83	2.43	1.96

Примечание: Величина $\lg \beta_1 = 16.04 \pm 0.06$, $-\lg K_1 = 1.85 \pm 0.06$, $\Delta G_1 \approx 10.56 \pm 0.24$ кДж/моль, $-\lg(k_1^{\text{obs}})^{\text{ex}} = 0.43$, $-\lg k_1^{\text{ex}} = 1.98$, $-\lg k_1^{\text{obs}} = 0.43 \pm 0.02$, $-\lg k_1 = 1.98 \pm 0.02$ (I); $\lg \bar{\beta}_1 = 15.90 \pm 0.06$, $\lg \bar{\epsilon}_1^{\text{ex}} = 2.41$, $\lg \bar{\epsilon}_1 = 2.44 \pm 0.02$, $-\lg \bar{k}_1 = 1.97 \pm 0.02$ (2).

оцененные из соотношения $\epsilon_n^{\text{ex}} = D_\infty^0/c_M$ ($c_M \leq c_L$); $(k_n^{\text{obs}})^{\text{ex}} \equiv k_n^{\text{ex}} \epsilon_n^{\text{ex}}$ – экспериментально оцененные в соответствии с (6) наблюдаемые (зависящие от ϵ_n^{ex}) константы скорости редокс-распада комплексов; $\bar{\epsilon}_n = \Delta D^0/\bar{c}_n^0 + \epsilon_M$ – коэффициенты экстинкции комплексов, рассчитанные для каждого

из значений \bar{c}_n^0 , ϵ_M , л/(моль см), – коэффициент экстинкции сульфата церия(IV).

Как видно из табл. 1–3, рассчитанные величины $\lg k_n$ сохраняют в рамках изученных серий постоянство значения, что свидетельствует о доминировании в каждой серии одного комплекса. Рассчитанные разными методами значения кон-

Таблица 3. Определение термодинамических, оптических и кинетических характеристик комплекса CeONCit_n^- методами $D^0 - \text{pH}$ при $I = 2$, $T = 298.15 \text{ K}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$, $c_M = 3.0 \times 10^{-3}$, $c_L = 6.0 \times 10^{-3}$ моль/л (1, 2), $D^0, \dot{D}^0 - c_M/c_L$ (3), $\dot{D}^0, D^0 - c_M/c_L$ (4) при $I = 2$, $T = 298.15 \text{ K}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$, $\text{pH} = 2.75$, $c_M = 2.50 \times 10^{-3}$ моль/л, $D_\infty^0 = 0.488$ и $-\dot{D}_\infty^0 = 6.67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (3, 4)

$10\Delta D^0$	pH	$\lg \beta_2^{\text{ef}}$	$\lg \beta_2$	$-\lg K_2$	ΔG_2 , кДж/моль	$10\Delta D^0$	pH	$\lg \beta_2^{\text{ef}}$	$\lg \beta_2$	$-\lg K_2$	ΔG_2 , кДж/моль
Серия № 1						Серия № 2					
Метод $D^0 - \text{pH}$											
2.91	2.30	4.68	30.27	4.52	25.80	2.75	2.33	4.77	30.26	4.55	25.97
3.79	2.45	5.21	30.08	4.59	26.20	3.28	2.40	5.03	30.26	4.57	26.09
4.68	2.56	5.57	30.07	4.67	26.66	3.40	2.44	5.20	30.33	4.56	26.03
5.23	2.61	5.68	30.21	4.76	27.17	3.87	2.48	5.32	30.31	4.60	26.26
5.99	2.67	6.00	30.27	4.68	26.72	4.43	2.53	5.50	30.29	4.62	26.37
6.38	2.75	6.22	30.40	4.78	27.29	4.58	2.55	5.48	30.23	4.72	26.94
6.88	2.92	6.85	30.09	4.83	27.57	4.74	2.59	5.73	30.32	4.63	26.43
7.61	2.93	7.15	30.71	4.57	26.09	4.87	2.65	5.77	30.18	4.83	27.57
7.89	3.03	7.37	30.31	4.75	27.12	5.83	2.80	6.51	30.50	4.69	26.77
$10\Delta D^0$	$-10^3 \Delta \dot{D}^0$, с^{-1}	$10^3 c_L$, моль/л	$10^3 c_2^0$, моль/л	$-\lg k_2^{\text{obs}}$	$-\lg k_2$	$10^3 \bar{c}_2^0$, моль/л	$10^{-1} \bar{\varepsilon}_2$, л/(моль см)	$-\lg \bar{k}_2$			
Методы $D^0, \dot{D}^0 - c_M/c_L, \dot{D}^0, D^0 - c_M/c_L$											
1.58	2.80	2.50	1.05	0.43	1.86	1.10	18.84	1.85			
1.88	3.30	3.00	1.29	0.41	1.88	1.29	19.05	1.85			
2.03	3.70	3.50	1.35	0.38	1.91	1.45	18.48	1.84			
2.11	3.70	4.00	1.40	0.42	1.87	1.45	19.03	1.85			
2.36	3.90	5.00	1.56	0.40	1.89	1.53	19.90	1.87			
2.33	4.10	6.00	1.55	0.40	1.87	1.61	18.95	1.85			
2.51	4.10	7.00	1.67	0.39	1.90	1.61	20.07	1.88			
2.55	4.30	7.50	1.70	0.40	1.89	1.69	19.57	1.87			

Примечание: Величины $z = 4$, $\lg \beta_2 = 30.30 \pm 0.19$, $-\lg K_2 = 4.67 \pm 0.11$, $\Delta G_2 = (26.73 \pm 0.60)$ кДж/моль (1), $z = 4$, $\lg \beta_2 = 30.30 \pm 0.09$, $-\lg K_2 = 4.64 \pm 0.09$, $\Delta G_2 = (26.49 \pm 0.52)$ кДж/моль (2), $-\lg k_2^{\text{ex}} = 1.88$, $-\lg k_2^{\text{obs}} = 0.40 \pm 0.02$, $-\lg k_2 = 1.88 \pm 0.02$, $\varepsilon_2^{\text{ex}} = 195.10$ л/(моль см) (3), $\bar{\varepsilon}_2 = (192.40 \pm 5.50)$ л/(моль см), $-\lg \bar{k}_2 = 1.86 \pm 0.01$ (4).

стант скорости хорошо согласуются между собой: $\lg k_1 = -1.95 \pm 0.02$ и $\lg \bar{k}_1 = -1.97 \pm 0.01$, $\lg k_2 = -1.88 \pm 0.02$ и $\lg \bar{k}_2 = -1.86 \pm 0.01$ (табл. 1–3). Полученные для $n = 1, 2$ значения $\lg k_n$ близки друг к другу, как и соответствующие значения энергии активации $E_1 = 129.3 \pm 1.7$, $E_2 = 128.1 \pm 1.9$ кДж/моль (рис. 4). Несколько меньшее значение $\lg k_1$ по сравнению с $\lg k_2$ согласуется с меньшей величиной соответствующего

предэкспоненциального множителя ($\lg A_1 = 19.10$, $\lg A_2 = 19.22$). Большую величину энергии активации можно рассматривать как признак незначительности вклада радикального пути в изучаемый редокс-процесс и свидетельство его внутримолекулярного характера (см. рис. 3, линии 3, 4, и дальнейшее обсуждение).

Отметим близость полученных значений $\lg k_n$, E_n , кДж/моль ($n = 1, 2$) для комплексов CeONCit_n^{3-2n} к ранее полученным авторами $\lg k_1$,

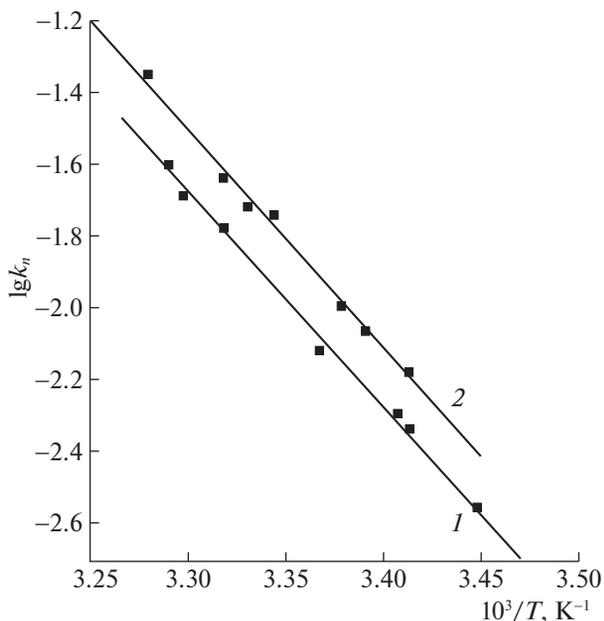


Рис. 4. Аррениусовская зависимость $\lg k_n - T^{-1}$ для комплексов CeONCit_n^{3-2n} , $n = 1$ (1), 2 (2), при $I = 2$, $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см, $c_M = c_L = 2.38 \times 10^{-3}$ моль/л (1), $c_M = 2.38 \times 10^{-3}$, $c_L = 4.72 \times 10^{-3}$ моль/л (2).

E_1 , кДж/моль, для комплексов CeOHL^{3-x} (L^{x-} – анионы хинной Quin^{2-} , молочной Lact^{2-} , яблочной Malt^{3-} и винной Tart^{4-} α -оксикарбоновых кислот) [43], а также независимость этих величин в сульфатной среде от соответствующих $\lg \beta_n$ и дентатности лиганда (рис. 5),² и прямую корреляцию между $-\lg k_n$ и $\lg \beta_n$ для комплексов с теми же лигандами, наблюдаемую в нитратной среде [44]. Данное различие можно объяснить различием строения внешнесферных нитратных и внутрисферных сульфатных комплексов церия(IV) в нитратной и сульфатной средах, соответственно [45, 46]. Можно предположить, что тогда как в нитратной среде внешнесферные NO_3^- -анионы не препятствуют полному насыщению внутренней координационной сферы функциональными группами полидентатных лигандов L^{x-} (или самими лигандами) и дальнейшей ста-

² Заметим, что значения $-\lg k_1$, E_1 , кДж/моль, комплексов с анионами дикарбоновых кислот (шавелевой Ox^{2-} , малоновой Malt^{2-}) [23, 28] существенно ниже соответствующих величин для комплексов с оксикарбоновыми кислотами (рис. 5), что согласуется с наблюдением из [32]. На рисунке приведены величины $-\lg k_1$, пересчитанные для $T = 278.15$ К с использованием соответствующих значений E_1 , кДж/моль.

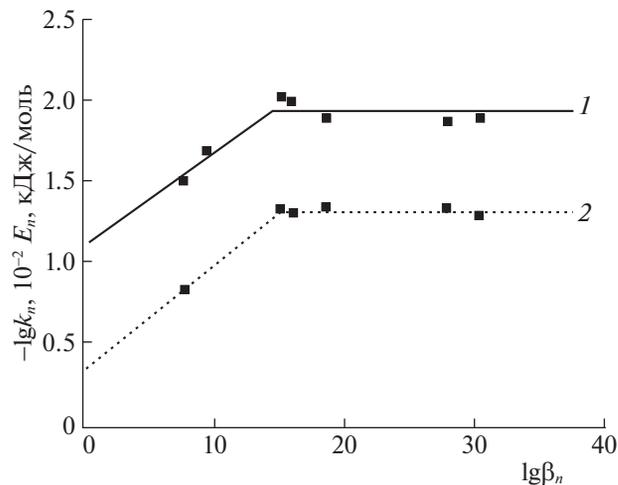


Рис. 5. “Эффект насыщения” в сульфатной среде при $I = 2$, $T = 298.15$ К для значений $-\lg k_n$ комплексов CeOHOx^+ , CeOHMaln^+ , CeOHQuin^+ , CeOHLact^+ , CeONCit_n^+ , CeOHMalt^0 , CeOHTart^- , CeONCit_2^- (слева направо) (1) и величин E_n , кДж/моль, комплексов CeOHOx^+ , CeOHQuin^+ , CeONCit_n^+ , CeOHMalt^0 , CeOHTart^- , CeONCit_2^- (слева направо) (2).

билизации неустойчивого состояния окисления церия Ce^{4+} при $x > 2$, $n > 1$, в сульфатной среде для смешанно-лигандных комплексов типа $(\text{NH}_4)_r\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3\text{L}_n^{r-3-xn}$ координационное насыщение внутренней сферы и предельная стабилизация Ce^{4+} церия в комплексе достигаются уже при $x = 2$, $n = 1$ (так как $K_{\text{Ce}^{4+}} = 9$ [47]). Функциональные группы лиганда или сами лиганды (при $n > 1$), остающиеся во внешней сфере этих комплексов, имеющих общее строение внутренней координационной сферы, по-видимому, уже не влияют на скорость внутрисферного переноса электрона в комплексе.

Отметим также равенство нулю интерсепта A линейной зависимости $-\dot{D}^0 = A + k_n^{\text{obs}} c_n^0$ для системы $\text{Ce}^{4+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{L}$, $\text{L} = \text{H}_2\text{Cit}_n$ (рис. 3, линии 3, 4), в отличие от системы с $\text{L} = \text{H}_2\text{Ox}$, где $A \neq 0$ (рис. 3, линия 5), что может свидетельствовать о пренебрежимости вклада бимолекулярного пути в процесс окисления церием(IV) лимонной кислоты в условиях проведенного эксперимента и позволяет записать уравнение для начальной скорости редокс-процесса в системе с $\text{L} = \text{H}_2\text{Cit}_n$, учитывая комплексообразование с анионами фона, в виде:

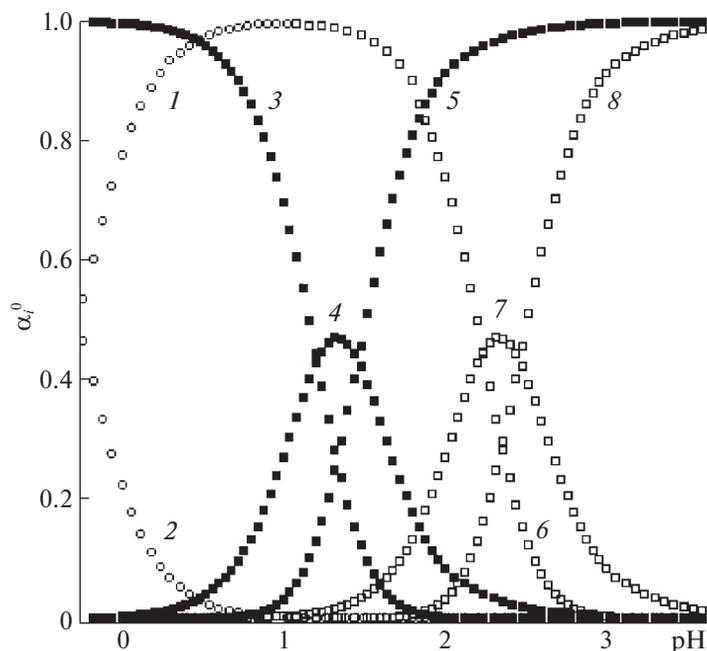


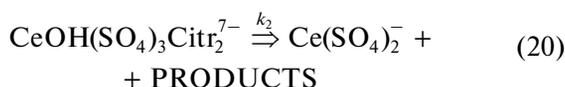
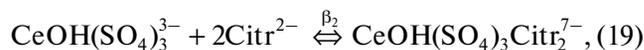
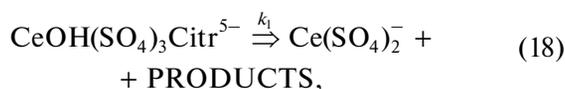
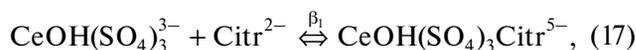
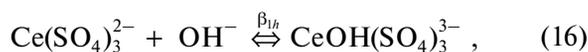
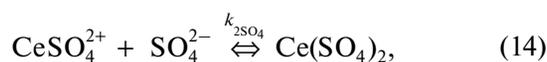
Рис. 6. Диаграммы выхода частиц: (1) CeOH^{3+} , (2) CeOHMaln^+ в системе $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Maln}$ при $c_L = 2.5 \times 10^{-1}$ моль/л; (3) CeOH^{3+} , (4) CeOHCitric^+ , (5) CeOHCitric^- в системе $\text{Ce}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{Citric}$ при $c_L = 4.5 \times 10^{-1}$ моль/л, (6) CeOH^{3+} , (7) CeOHCitric^+ , (8) CeOHCitric^- в той же системе при $c_L = 3.0 \times 10^{-3}$ моль/л.

$$-\frac{\partial c_M}{\partial \tau} = (k_1 K_1 + k_2 K_2 [\text{H}_2\text{Citric}][\text{H}^+]^2) \times [\text{CeOH}(\text{SO}_4)_3^{3-}][\text{H}_2\text{Citric}][\text{H}^+]^2. \quad (7)$$

Уравнение (7) может быть представлено в форме, учитывающей все основные предравновесия, быстро устанавливающиеся в системе:

$$-\frac{\partial c_M}{\partial \tau} = \left\{ k_1 \beta_1 + k_2 \beta_2 \frac{[\text{Citric}^{2-}]}{1 + B_1[\text{H}] + B_2[\text{H}]^2} \right\} \times \frac{\kappa_{1\text{SO}_4} \kappa_{2\text{SO}_4} \kappa_{3\text{SO}_4} \beta_{1h} K_w [\text{H}_2\text{O}] \left(\frac{c_{\text{SO}_4}}{1 + B_{1\text{SO}_4}[\text{H}]} \right)^3}{(1 + B_1[\text{H}] + B_2[\text{H}]^2)[\text{H}]} \times [\text{Ce}^{4+}][\text{Citric}^{2-}]. \quad (8)$$

Ассоциированные с (8) реакционный механизм и модель процесса могут быть описаны следующими уравнениями:



с параметрами $\text{p}K_w = 15.74$, $\lg B_{1\text{SO}_4} = 1.00$, $\lg \kappa_{1\text{SO}_4} = 4.54$, $\lg \kappa_{2\text{SO}_4} = 2.30$, $\lg \kappa_{3\text{SO}_4} = 1.30$, $\lg \beta_{1h} = 13.90$ [28]; $\lg B_1 = 14.60$, $\lg B_2 = 17.44$, $\lg \beta_1 = 15.87$, $\lg k_1 = -1.96$, $\lg \beta_2 = 30.30$, $\lg k_2 = -1.87$.

Решение прямой задачи равновесий комплексообразования с использованием найденных констант устойчивости $\lg \beta_n$ комплексов CeOHL_n^{3-2n} и программы "Выход комплекса" [47] демонстрирует сдвиг диаграмм их выхода

α_n^0 в кислую область с увеличением c_L (рис. 6, линии 3–8; [23, 28]). Оно показывает, что в условиях, обычно создаваемых для проведения БЖ-реакции (pH ~ -0.1 сернокислой среды, c_L ~ 0.1–0.5 моль/л), сравнительно малоустойчивые комплексы церия(IV) с дикарбоновыми кислотами (CeOHOx^+ , $\lg \beta_1 = 7.70$, pH ~ 0–1.5 [23]; CeOHMaln^+ , $\lg \beta_1 = 9.22$, pH ~ 0.5–2.0 [28]) доминируют, тогда как выход значительно более устойчивых комплексов с α -оксикарбоновыми кислотами ($\lg \beta_1 = 15$ –16; в частности, CeONHCitr^+ , $\lg \beta_1 = 15.87$, pH ~ 1.5–3.0) пренебрежимо мал (рис. 6, линия 4). Последнее практически исключает участие данных комплексов в механизме окисления оксикарбоновых кислот в этих условиях и служит аргументом в пользу свободнорадикального механизма окисления церием(IV) в условиях БЖ-реакции данных органических кислот.

Результаты работы представляют теоретический и практический интерес и могут быть использованы, в частности, для моделирования церий(IV)-цитратной реакции в сернокислой среде, более детального описания “органической части” механизма БЖ-реакции с участием дикарбоновых и оксикарбоновых кислот, решения технологических задач стабилизации $\text{CO} + 4$ церия(IV) оксикарбоновыми кислотами, а также решения прямых задач расчета начальных и текущих концентраций комплексов $\text{CeONHCitr}_n^{3-2n}$ ($n = 1, 2$) в технологии растворов, содержащих данные соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang J., Wenzel M., Schnaars K. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3550. <https://doi.org/10.1039/D1DT00365H>
- Jacobsen J., Wegner L., Reinsch H. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11396. <https://doi.org/10.1039/D0DT02455D>
- Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1761. <https://doi.org/10.1134/S003602362112010X>
- Lopatin S.I., Shugurov S.M., Kurapova O.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2008. <https://doi.org/10.1134/S1070363221100121>
- Issa G., Dimitrov M., Ivanova R. et al. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2022. V. 135. № 2–3. P. 105. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02135-0>
- Dalanta F., Kusworo T.D. // Chem. Eng. J. 2022. V. 434. Article ID 134687. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134687>
- Colliard I., Nyman M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 13. P. 7308. <https://doi.org/10.1002/anie.202016522>
- Wadekar K., Aswaleb S., Yatham V.R. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. P. 983. <https://doi.org/10.1039/C9OB02676B>
- Yedase G.S., Kumar S., Stahl J. et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2021. V. 17. P. 1727. <https://doi.org/10.3762/bjoc.17.121>
- Ragukumar G., Nethaji O. // Indian J. Natur. Sci. 2021. V. 12. № 69. P. 36350.
- Ciriminna R., Meneguzzo F., Delisi R. et al. // Chem. Centr. J. 2017. V. 11. P. 22. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0251-y>
- Duangsa K., Tangtrakarn A., Mongkolkachit C. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2021. Article ID 5592437. <https://doi.org/10.1155/2021/5592437>
- Bao Y., Ma J., Pan Ch. et al. // Chemosphere. 2020. V. 240. P. 124897. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124897>
- Zhang S.H., Yang B., Li M.D. et al. // Key Eng. Mater. 2019. V. 814. P. 144. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.814.144>
- Wu Y., Li H., Bian X. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 17. P. 4963.
- Таран В.Г., Боровская Л.В., Мазуренко Е.А. // Науч. обозр. (РЖ). 2019. № 2. С. 24.
- Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. школа, 1989. 320 с.
- Marunčić D., Pejić J., Jegdić B. et al. // Materials and Corrosion. 2022. V. 73. № 6. P. 950.
- Zherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K. // Cerium Oxide (CeO₂): Synthesis, Properties and Applications / Ed. by S. Scire, M. Palmisano. Amsterdam: Elsevier, 2019. 402 p.
- Hancock M.L., Yokel R.A., Beck M.J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. Article ID <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147681>
- Toxicological Review of Cerium Oxide and Cerium Compounds (CAS № 1306-383). Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
- Cassani A., Monteverde A., Piumetti M. // J. Math. Chem. 2021. V. 59. P. 792.
- Воскресенская О.О., Скорик Н.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1619; Voskresenskaya O.O., Skorik N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 10. P. 1821.
- Čupić Ž., Lente G. // React. Kinet. Mech. Catal. 2022. V. 135. № 3. P. 1137.
- Muzika F., Górecki J. // Ibid. 2022. V. 135. № 3. P. 1187.
- Kasperek G.T., Bruice T.C. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 382.
- Rustici M., Lombardo R., Mangone M. et al. // Faraday Disc. 2001. V. 120. P. 47.
- Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Южакова Ю.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 601.
- Nebel D., Urban G. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1966. V. 233. P. 73.
- Печурова Н.И., Вахрамова Г.П., Спицын В.И. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2074.

31. *Воскресенская О.О., Скорик Н.А.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1079.
32. *Sengupta K.K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. № 2. P. 298.
33. *Tripathy S.N., Prasad R.K.* // Ind. J. Chem. A. 1980. V. 19. P. 214.
34. *Datt N., Nagori R., Mehrotra R.* // Can. J. Chem. A. 1986. V. 64. P. 19.
35. *Felmy A.R., Cho H., Dixon D.A. et al.* // Radiochim. Acta. 2006. V. 94. № 4. P. 205.
36. *Thuéry P.* // Cryst. Eng. Com. 2008. V. 10. № 2–3. P. 79.
37. *Добрынина Н.А., Мартыненко Л.И.* // Проблемы современной химии координационных соединений / Под ред. К.А. Буркова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 98.
38. *Martell A.E., Smith R.M., Motekaitis R.J.* NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. Database: Version 8.0. National Inst of Standards and Technology, Gaithersburg, 2004.
39. *Binnemans K.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earts, V. 36. / Ed.by K.A. Gschneidner. North-Holland: Elsevier, 2006. P. 281.
40. *Singh R.S., Jha P.N., Prasad R.K.* // Proc. Nation. Sci. 1987. V. LVII. № III. P. 272.
41. *Hardwich T.G., Robertson E.* // Can. J. Chem. A. 1955. V. 29. P. 818.
42. *Апрошенко Ю.К.* Оптимизация статических и динамических режимов. Томск: Изд-во ТПУ, 2019. С. 2.
43. *Воскресенская О.О., Скорик Н.А.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 6. С. 886; *Voskresenskaya O.O., Skorik N.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 6. P. 866.
44. *Воскресенская О.О., Скорик Н.А., Соковикова Н.И.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 1095.
45. *Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 493 с.
46. *Casari B.M., Lander V.* // Acta Crystallogr. C. 2007. V. 63. № 4. P. i25.
47. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕПТАНА И ТОЛУОЛА ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ СОВМЕСТНО С ПОРОШКОМ ТИТАНА

© 2023 г. В. В. Аксенова^{а,*}, О. М. Канунникова^б, В. И. Ладьянов^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, 426067 Ижевск, Россия

^бУдмуртский государственный аграрный университет, 426069 Ижевск, Россия

*e-mail: aksenova@udman.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Методами молекулярной спектроскопии в УФ- и ИК-диапазонах проведено сравнительное исследование разложения толуола и гептана при механоактивации в присутствии титана. Показано, что высокоэнергетическая механическая обработка эффективна для получения низкомолекулярных алканов, количество которых в значительной степени определяется природой углеводородов. Изучено влияние скорости вращения водила мельницы на глубину разложения углеводородов и состав продуктов механообработки жидкой фазы. Показано, что при скорости вращения 600 об./мин разложение гептана начинается уже на малых временах механоактивации (МА), в то время как толуол стабилен до 30 ч МА. Значительные структурно-химические превращения в толуоле при скорости 890 об./мин происходят лишь к 20–30 ч механической обработки.

Ключевые слова: гептан, толуол, разложение, УФ-спектроскопия, ИК-фурье-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723040039, EDN: TDWUFV

ВВЕДЕНИЕ

Механоактивация (МА) в высокоэнергетической шаровой мельнице динамично развивающаяся методика, нашедшая применение в различных областях: от получения наноконпозитов и механохимического синтеза в различных технологиях, до утилизации токсичных отходов [1–5]. Отдельный интерес представляют механохимические реакции, происходящие при измельчении металлов в жидкой реакционной среде, например в жидких углеводородах, например [6, 7]. Исследования МА индивидуальных жидких углеводородов с порошками металлов показали, что измельченные порошки загрязняются элементами из органических жидкостей. При этом формируются карбиды, гидриды, карбогидриды различных составов [8–13].

В работе [8] исследован состав жидкой фазы после МА хрома и никеля в течение 384 ч с рядом органических жидкостей. Было высказано предположение, что загрязнения порошков (особенно углеродом и водородом) вызваны реакцией порошков хрома или никеля с органическими жидкостями во время измельчения. Было показано, что измельчение хрома или никеля в гептане дает алканы с более высокой температурой кипения,

чем у гептана. При измельчении хрома или никеля в бензоле и хрома в толуоле формировались соединения с более высокой температурой кипения, чем у бензола или толуола, а инфракрасные спектры этих соединений напоминали спектры полистирола. В работе [14] наблюдали, что образование карбидных фаз железа при МА порошка железа идет быстрее с ароматическими углеводородами, чем с предельными. Из этого наблюдения авторами был сделан вывод, что распад молекулы углеводородов с меньшим содержанием водорода до углерода и водорода идет быстрее, чем углеводородов с большим содержанием водорода.

Следует отметить, что исследования жидкой фазы – единичны, поскольку основной целью всех предыдущих работ было получение карбидных и гидридных твердых фаз. В данной работе рассматривается разложение углеводородов разной природы: предельного гептана и ароматического толуола при МА с карбидо- и гидридообразующим Ti.

Целью настоящего исследования было определение природы продуктов реакции, образующихся в результате взаимодействия порошка ти-

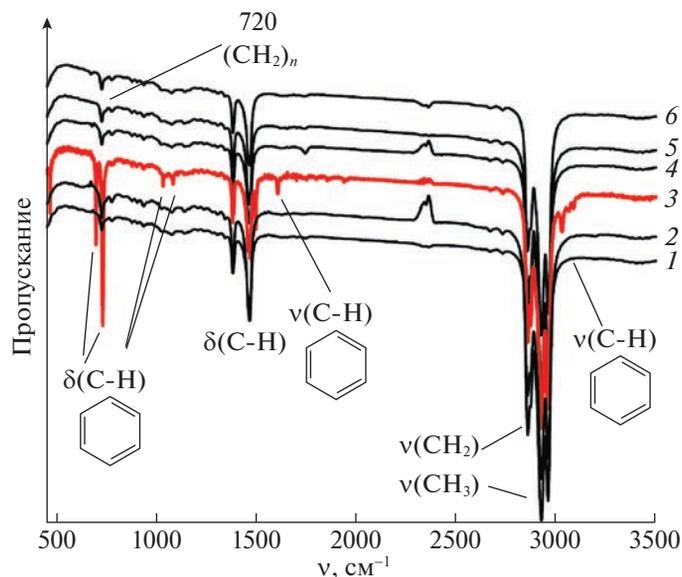


Рис. 1. Эволюция ИК-спектра гептана при МА (890 об./мин): 50 мин (1), 1.5 ч (2), 2.5 ч (3), 5 ч (4), 15 ч (5) и 20 ч (6).

тана с органическими жидкостями при высокоэнергетическом шаровом измельчении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механоактивация порошка титана в среде жидких углеводородов (*n*-гептане, толуоле) проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО-2С с дискретным режимом работы. Порошок титана (98.92%, марка ТПП) с гептаном (99.8%, “х.ч.”, Экос-1) или толуолом (99.5%, “ч.д.а.”, Экос-1) загружали в два барабана мельницы объемом 150 мл каждый. Барабаны изготовлены из стали марки 20Х13, шары диаметром 6 мм — из стали ШХ15. Загрузка составляла: 200 г мелющих шаров, 30 г порошка титана и 50 мл углеводородов. Измельчение проводилось интервалами по 0.5 ч, с выдержкой 0.5 ч между интервалами. Общее время доводилось до 50 мин, 1 ч, 1.5 ч, 2.5 ч, 5 ч, 10 ч, 15 ч, 20 ч и 30 ч. Каждый образец готовился отдельно, при одной загрузке. Скорость вращения водила, в котором установлены барабаны (и обеспечивается вращение барабанов вокруг центральной оси) составляла 600 и 890 об./мин, а стаканов вокруг собственной оси — 1290 и 1820 об./мин соответственно.

По данным растровой электронной микроскопии частицы исходного порошка титана составляли 100–200 мкм. К 20 ч помола в толуоле образовались агломераты 10–20 мкм с размерами отдельных частиц 2–3 мкм, при МА в гептане (20 ч) размеры агломератов не превышали 5–10 мкм.

УФ-вид- и ИК-фурье-спектроскопия. Изучение жидкой фазы методом электронной спектроскопии проводили с помощью двухлучевого УФ-

вид.-спектрометра Lambda 650 (PerkinElmer). Спектры поглощения регистрировали в кварцевой кювете толщиной 10 мм при комнатной температуре. Измерения проводили относительно *n*-гептана.

ИК-спектры пропускания регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1202 (Инфраспек) в среднем ИК-диапазоне (400–4000 см⁻¹) с оптическим разрешением 1 см⁻¹ и накоплением 14 сканов. Для получения спектров готовили образцы в виде жидкой пленки между окнами КВг.

Газовая хроматография–масс-спектрометрия (ГХ-МС). Анализ жидкой фазы методом хромато-масс-спектрометрии проводили на ГХ-МС Clarus SQ-8 (Perkin Elmer). Режимы измерений: нагрев термостата — от 40 до 250°C; время удерживания — 5 мин; скорость нагрева — 10 К/мин при скорости потока 1 мл/мин (He, ОСЧ 99.9995%); деление потока — 1/15. Температура инжектора и детектора составляла 270°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших предыдущих работах, например [12], загрузка барабанов мельницы составляла: 10 г Ti и 50 мл гептана (толуола). Существенных изменений в составе жидкой фазы спектроскопически методами выявлено не было. В настоящей работе для увеличения энергонапряженности обработки мы изменили соотношение компонентов: с таким же количеством размольных шаров в барабан загружали 30 г Ti и 50 мл углеводородов.

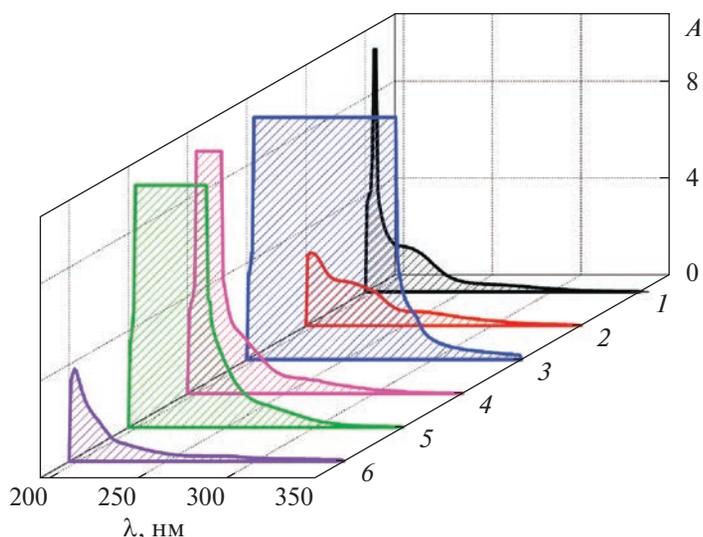


Рис. 2. УФ-видимые спектры поглощения гептана на последовательных стадиях МА (Ti-гептан; 890 об./мин): 50 мин (1), 1.5 ч (2), 2.5 ч (3), 5 ч (4), 15 ч (5) и 20 ч (6).

Гептан

Скорость вращения водила — 890 об./мин. ИК-спектры исходного гептана и жидкой фазы на последовательных стадиях МА со скоростью вращения водила 890 об./мин представлены на рис. 1. Отнесения полос поглощения проведены по [15–17].

Наиболее интенсивные полосы в спектрах образцов — характеристические полосы поглощения предельных углеводородов, связанные с колебаниями С–Н-групп в области 2800–3000 см^{-1} . Интенсивность поглощения полосы при $\sim 720 \text{ см}^{-1}$, соответствующей маятниковым колебаниям $(\text{CH}_2)_n$, свидетельствует о длине углеводородных цепочек. В наших экспериментах при увеличении продолжительности МА интенсивность пика при 720 см^{-1} не изменяется (рис. 1). В ИК-спектре образца жидкой фазы после 2.5 ч МА появляется совокупность полос поглощения, связанная с колебаниями ароматических структур: 460, 694 и 728 см^{-1} ; 1030 и 1080 см^{-1} ; 1600 см^{-1} ; а также в области $>3000 \text{ см}^{-1}$. При увеличении времени МА до 5 ч отмечается наличие только полос колебаний метильных и метиленовых групп.

На рис. 2 представлены электронные спектры образцов жидкой фазы после МА со скоростью вращения водила 890 об./мин. Отнесения полос поглощения сделаны на основании [17]. В результате дегидрирования алканов начальная стадия превращений — 50 мин МА (рис. 2) завершается появлением диенов и ароматических соединений. Дегидрирование ненапряженных циклов из 6-ти атомов углерода приводит к появлению в реакционной смеси аренов, в результате чего увеличивается интенсивность поглощения при $\sim 200 \text{ нм}$ и слабого пика в области 220–240 нм (“бензоль-

ное” поглощение). Алкильные заместители в бензольном кольце приводят к небольшому bathochromному сдвигу полос поглощения, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Пики при 200 и 250 нм также могут быть приписаны разветвленным структурам с алкильными заместителями у атомов углерода, участвующих в двойной связи С=C, а плечо при $\sim 225 \text{ нм}$ — алкадиенам с сопряженными двойными связями. Таким образом, после 50 мин МА в реакционной среде происходит крекинг алканов на алканы и алкены с меньшей молекулярной массой. Параллельно идут процессы изомеризации.

В период от 50 мин до 1.5 ч МА интенсивность пика при $\sim 200 \text{ нм}$ уменьшается, поскольку на этом этапе активизируются реакции гидрирования.

Наиболее значительные изменения структурно-химического состава жидкой фазы наблюдаются после 2.5 ч измельчения. Увеличение содержания ароматических углеводородов проявляется широкой полосой в области $\sim 200\text{--}270 \text{ нм}$, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии (рис. 1, спектр 3). Поглощение в этой области также связано с изомеризацией и ростом сопряжения непредельных углеводородов. Таким образом, структурно-химические превращения, начавшиеся при малых временах МА, интенсивно продолжают до 2.5 ч.

После 5 ч МА в жидкой фазе вновь преобладают алифатические соединения (данные ИК-спектроскопии — рис. 1, спектр 4), но сохраняется незначительная доля ароматических углеводородов и сопряженных диенов. При увеличении времени МА интенсивность полос поглощения, соответствующая $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в непредельных соединениях изменяется циклически.

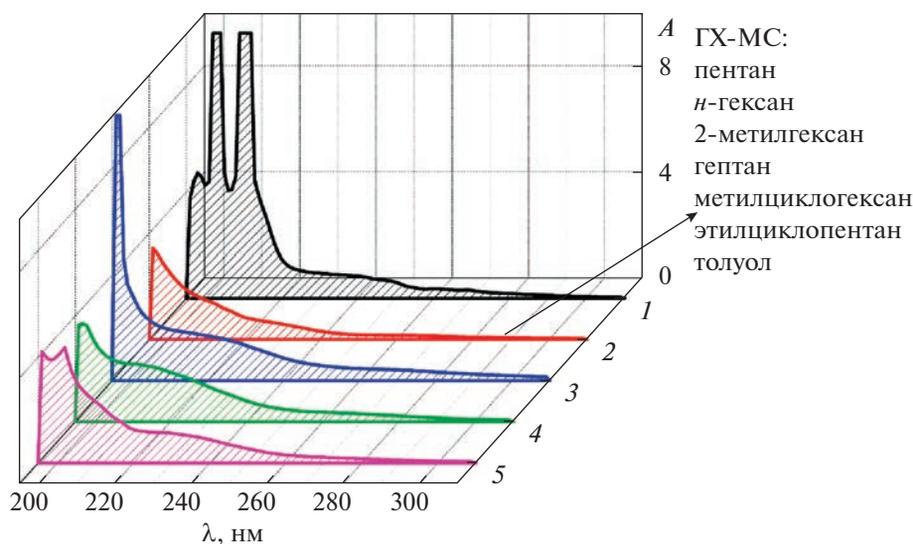


Рис. 3. УФ-спектры поглощения гептана на последовательных стадиях МА (Ti-гептан; 600 об./мин): 1ч (1), 5 ч (2), 10 ч (3), 15 ч (4) и 20 ч (5). Вставка: данные ГХ-МС анализа образца 5 ч МА.

Таким образом, при МА (890 об./мин) в реакционной среде системы Ti-гептан происходят циклические реакции, связанные со свободно-радикальным разрушением углеродного скелета алканов, переноса водорода, циклизацией и изомеризацией. На первом этапе высокоэнергетического шарового измельчения происходит разрыв углеродного скелета с образованием низкомолекулярных углеводородов, диенов. При этом происходит насыщение твердой фазы (Ti) углеродом и водородом, с формированием карбогидридов разной стехиометрии [12, 18–20]. Далее в результате дегидрирования 6-ти членных циклов в реакционной среде образуются ароматические структуры. По мере дальнейшего углубления механокрекинга происходит гидрирование алкилбензолов и диенов, что приводит к увеличению содержания в жидкой фазе алифатических углеводородов.

Скорость вращения водила 600 об./мин. Механохимическое взаимодействие характеризуется высоким количеством подводимой к веществу механической энергии и релаксации запасенной энергии путем структурно-фазовых превращений, химических реакций и т. д. Обычно принято рассматривать среднюю температуру в измельчающем сосуде мельницы и локальные кратковременные импульсы, возникающие при соударении мелющих шаров. Средняя температура может быть рассчитана теоретически или измерена экспериментально, в то время как локальные температурные эффекты можно оценить только расчетными методами. В работе [21] температура шаров, измеренная калориметрическим методом, достигала 600°C. Авторы других работ, например, [22] дают более скромные оценки – около 200°C. Вторым важным термодинамическим фактором, реа-

лизующимся при механообработке, является гидростатическое давление [23, 24]. Поскольку и температура, и давление определяются, в том числе, и скоростью вращения планетарной мельницы, мы снизили скорость вращения водила с 890 до 600 об/мин (скорость вращения стаканов вокруг собственной оси – 1290 об./мин). При этом остальные условия эксперимента (загрузка, соотношение твердой и жидкой фаз, масса мелющих шаров) не изменялись.

ИК-спектры образцов жидкой фазы после МА при скорости вращения водила 600 об./мин не показали видимых изменений (не приведены). Данные более чувствительной УФ-спектроскопии представлены на рис. 3.

Поглощение при ~200 нм связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в диенах. В свою очередь $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в алкилбензолах дают вклад в интенсивные пики при ~200 нм и ~211 нм. Алканы с 6-ю и более атомами углерода образуют циклоалканы, а после 1 ч МА (рис. 3): при дегидрировании циклогексана и его алкильных производных происходит ароматизация. Широкое плечо ~215–270 нм можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в алкадиенах с сопряженными двойными связями (215–235 нм) и циклических диенах (235–270 нм). Алкилбензолам может быть приписано и поглощение в области 220–240 нм. Таким образом, на этом этапе МА в реакционной среде появляются в значительном количестве диены, в том числе и разветвленные, а также алкилбензолы.

Далее после 5 ч МА интенсивность поглощения в области ~215–270 нм значительно снижается (рис. 3). Следовательно, количество диенов и разветвленных диенов и алкилбензолов в образце уменьшается. Данные анализа образца методом

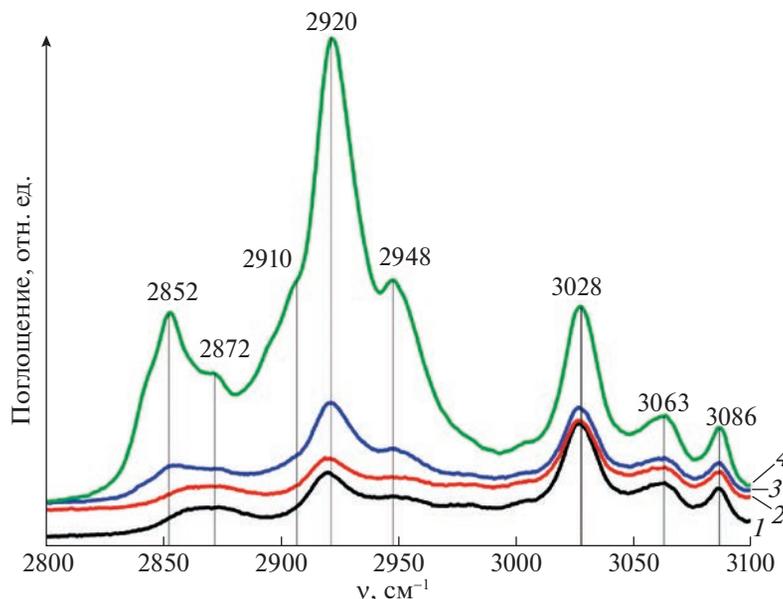


Рис. 4. Эволюция ИК-спектра толуола при МА (890 об./мин): исходный (1), 15 ч (2), 20 ч (3), 30 ч (4). Полосы валентных колебаний С–Н ароматических, олефиновых и алифатических групп.

ГХ-МС подтверждают отнесения УФ-полос (рис. 3, выноска).

Последующая механообработка повторяет цикл структурно-химических превращений в жидкой фазе. При этом содержание ароматических углеводородов и диенов в реакционной среде при скорости водила 600 об./мин меньше, чем при скорости 890 об./мин.

Таким образом, при уменьшении скорости вращения водила с 890 до 600 об./мин преобладают процессы изомеризации и роста сопряжения. При этом доля ароматических структур (максимумы поглощения при ~ 200 нм и 260–290 нм) в жидкой фазе невелика.

Толуол

На рис. 4–6 представлены области колебательного спектра жидкой фазы на разных стадиях МА системы Ti+толуол. До 15 ч МА видимых изменений в структурно-химическом состоянии толуола не наблюдается. В ИК-спектре образца после 20 ч МА (рис. 4, спектр 3) в диапазоне 2800–3100 cm^{-1} по-прежнему присутствуют полосы валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ ароматического кольца при 3028, 3063 и 3086 cm^{-1} . На широкой полосе при 2872 cm^{-1} симметричных валентных колебаний метильной группы $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ появляется плечо при ~ 2852 cm^{-1} , приписываемое асимметричным колебаниям метиленовой группы $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$. Небольшое плечо при 2910 cm^{-1} соответствует обертому полюсу деформационных колебаний – 2×1455 cm^{-1} . При этом сдвиг пика $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (1460 \rightarrow 1455 cm^{-1})

связан с изменением типа замещения в аренах. Кроме того, пик при ~ 2910 cm^{-1} может относиться к валентным колебаниям CH_2 -группы в ациклических углеводородах. Поглощение при 2948 cm^{-1} обусловлено валентными колебаниями $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, а сдвиг полосы метильных колебаний (2954 \rightarrow 2948 cm^{-1}) зависит от типа замещения в алкилбензолах. Кроме того, в пик при 2948 cm^{-1} могут давать вклад колебания метиленовых групп в циклопентановых и циклогептановых системах. Однако качественно соотношение интенсивностей полос поглощения предельных и ароматических углеводородов не изменяется. О появление алифатических цепочек в реакционной смеси говорят и изменения в волновом диапазоне 1200–1600 cm^{-1} инфракрасного спектра. После 20 ч МА (рис. 5, спектр 3) у широкого пика $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ при ~ 1460 cm^{-1} появляется плечо при ~ 1450 cm^{-1} , соответствующее ножничным колебаниям группы CH_2 . В области малых волновых чисел (700–900 cm^{-1}) первые незначительные изменения в структурно-химическом состоянии жидкой фазы также намечаются только после 20 ч МА (рис. 6, спектр 3).

Таким образом, на первом этапе МА образуются различные алкилбензолы поскольку преобладают процессы деалкилирования и перемещения алкильной группы. На втором этапе структурно-химических превращений в результате реакций гидрогенизации в жидкой фазе появляются алифатические углеводороды.

И, наконец, наиболее заметные структурно-химические превращения наблюдаются в образ-

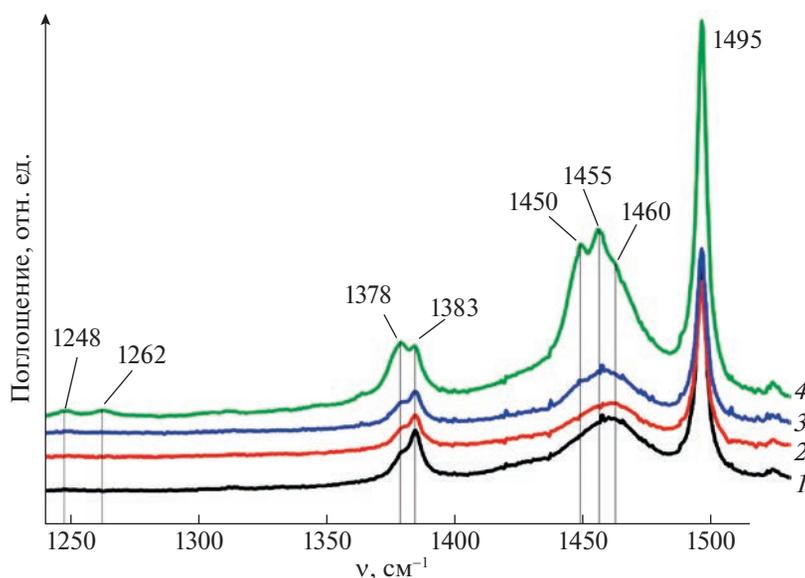


Рис. 5. Эволюция ИК-спектра толуола при МА (890 об./мин): исходный (1), 15 ч (2), 20 ч (3), 30 ч (4). Плоскостные колебания ароматического кольца, деформационные колебания метильных и метиленовых групп и валентные колебания углерод-углерод алифатических соединений.

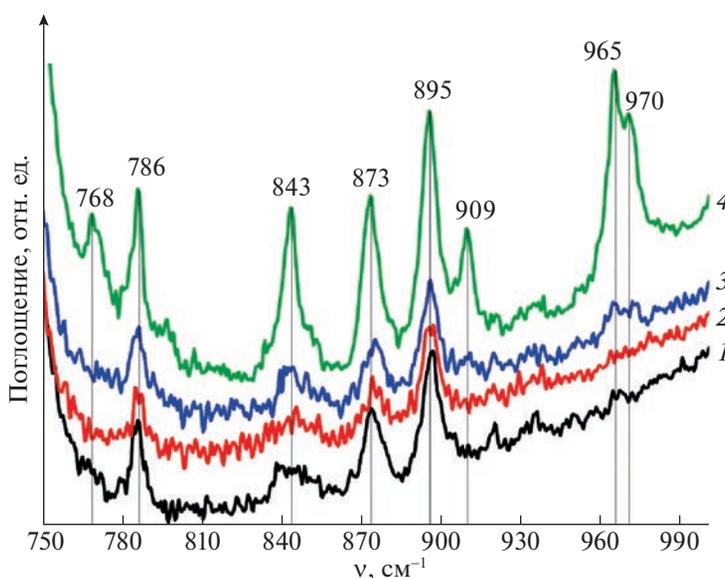


Рис. 6. Эволюция ИК-спектра толуола при МА (890 об./мин): исходный (1), 15 ч (2), 20 ч (3), 30 ч (4). Верные колебания С–Н, внеплоскостные колебания ароматического кольца и олефиновых групп.

це, подвергшемся механообработке в течение 30 ч (рис. 4–6 спектр 4). В области валентных колебаний С–Н (2800–3100 cm^{-1}) существенно меняется соотношение интенсивностей поглощения ароматических и алифатических углеводородов. Относительная интенсивность полос поглощения алканов (2850–2950 cm^{-1}) становится значительно выше, чем ароматических (>3000 cm^{-1}). Увеличивается интенсивность полос валентных колебаний метильных

и метиленовых групп: $\nu_s(\text{CH}_2)$ при 2852 cm^{-1} и $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ при 2922 cm^{-1} (перекрывается с обертоном $\delta_{as}(\text{CH}_3) - 2 \times 1460 \text{ cm}^{-1}$), а также полос $\nu_s(\text{CH}_3)$ при 2872 cm^{-1} и $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ при 2948 cm^{-1} . Увеличивается интенсивность колебаний CH_2 -группы в метиленовой цепи при $\sim 2910 \text{ cm}^{-1}$. В целом, интенсивность полос CH_2 -групп значительно превышает интенсивность полос CH_3 -групп, однако, сделать заключение о длине алифатиче-

ских цепочек или о количестве алкилбензолов невозможно. Известно [25], что интенсивность поглощения метиленовых групп значительно возрастает с увеличением их числа, в то время как интенсивность полос метильных групп изменяется мало.

Для образца после 30 ч МА очевидны изменения и в области деформационных колебаний метильных и метиленовых групп ($1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$). Так полоса ножничных колебаний метиленовой группы расщепляется на дуплет $1450 + 1455\text{ см}^{-1}$ (рис. 5, спектр 4). Известно [15, 16], что замыкание метиленовой цепи в ненапряженные циклы приводит к небольшому смещению ножничного колебания группы CH_2 в сторону меньших волновых чисел – $\sim 1450\text{ см}^{-1}$. Кроме того, полоса при 1450 см^{-1} соответствует колебаниям группы $(-\text{CH}_2-)$, если она находится между двумя кратными связями. Возможно присутствие метилциклогексанов. Пик при 1455 см^{-1} , по-видимому, является следствием сдвига полосы колебаний метильной группы $\delta_{\text{ас}}(\text{CH}_3) - 1460 \rightarrow 1455\text{ см}^{-1}$, что характерно при замещении ароматического кольца в разных положениях. Присутствию в реакционной среде разветвленных алканов можно приписать дуплет $1248 + 1262\text{ см}^{-1}$ в области скелетных валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$. Также в этом диапазоне могут быть и полосы плоских деформационных колебаний $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца с разным типом замещения. Интерес представляет и область симметричных деформационных колебаний метильной группы. Заметно изменение в соотношении интенсивности полос колебаний $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ в дуплете $1378 + 1383\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1383\text{ см}^{-1}$ – арил- CH_3). Известно [25], что в алифатических группах стерическое препятствие колебаниям из-за присутствия двух или трех соседних метильных групп может привести к образованию очень характерных полос. Поскольку положение полосы метильной группы $\delta_{\text{с}}(\text{CH}_3)$ зависит от того, вблизи какой группы она находится, то дуплет $1378 + 1383\text{ см}^{-1}$ может быть вызван как присутствием гем-диметильных групп – $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, так и метилированных производных бензола. Следовательно, изменение соотношения интенсивностей полос в дуплете (рис. 5, спектр 4) связано с увеличением в реакционной смеси доли алкилбензолов и алифатических цепочек.

К скелетным $\text{C}-\text{H}$ колебаниям ароматического кольца в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (пики при 843 , 873 и 895 см^{-1}) после 30 ч МА добавляется пик при 768 см^{-1} . Сдвиги пиков связаны с колебаниями CH в алкилбензолах с разным типом замещения. Кроме того, появляется пик при $\sim 909\text{ см}^{-1}$ и дуплет $965 + 970\text{ см}^{-1}$ (рис. 6, спектр 4). Известно, что полоса веерного $\text{C}-\text{H}$ -колебания в алкилзаме-

щенных олефинах наблюдается около 910 см^{-1} для виниловых групп, а для *транс*-1,2-дизамещения (*орто*-замещения) – около 970 см^{-1} .

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров можно сделать вывод, что в результате МА толуола (890 об./мин) происходит элиминирование метильной группы, перемещение алкильной группы и водорода, образование алифатических цепочек, в том числе и с гем-диметильными группами. В результате гидрирования ароматического кольца образуются циклоалифатические соединения. В реакционной смеси формируются и алкил-замещенные олефины. К радикально-цепному характеру механокрекинга присоединяется изомеризация, характерная для каталитического крекинга.

Скорость вращения водила 600 об./мин. При МА со скоростью вращения водила 600 об./мин структурно-химические превращения толуола сводятся главным образом к элиминированию метильной группы и образованию алкилбензолов, поэтому на ИК-спектрах образцов не выявлены какие-либо заметные изменения даже после 30 ч обработки (спектры не приведены).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что при МА смеси твердое вещество – жидкость их взаимодействие ускоряется, могут реализоваться условия, близкие к гидротермальным [24]. Кроме того, в результате интенсивного механического воздействия на порошковую смесь кроме активации реагентов происходит измельчение твердой фазы и образование межфазной поверхности, необходимой для реализации химического взаимодействия. Увеличение контактной поверхности влияет на скорость абсорбции. При МА металлов с углеводородами образуются гидриды, карбиды и карбогидриды металлов, состав и количество которых зависит от длительности и режимов процесса, а также от природы используемых углеводородов. Ранее проведенные нами исследования твердой фазы при МА порошка Ti в среде углеводородов [13] показали, что использование толуола позволяет получить карбогидриды с большим содержанием углерода, а использование гептана увеличивает сорбцию водорода. В настоящей работе методами молекулярной спектроскопии в УФ- и ИК-диапазонах и хромато-масс-спектрометрии исследовались структурно-химические превращения жидкой фазы в условиях МА Ti в среде толуола или гептана. МА толуола со скоростью вращения водила 600 об./мин активизирует процессы деалкилирования толуола и образования различных алкилбензолов. При этом количество механической энергии, подведенной к системе, недостаточно для деструкции ароматического кольца да-

же после 30 ч МА и основной состав жидкой фазы представлен ароматическими соединениями. Повышение скорости вращения до 890 об./мин приводит к последовательным структурно-химическим превращениям и после 30 ч МА в реакционной смеси присутствуют различные алкилбензолы, однако преобладают алифатические соединения, в том числе и алициклические, транс-изомеры олефинов и алканы с гем-диметильными группами.

Гептан при скорости вращения водила 890 об./мин подвергается последовательным структурно-химическим превращениям: деструкции углеводородной цепочки, циклизации, дегидрирования с образованием ароматических структур. При скорости 600 об./мин преобладают реакции изомеризации. Таким образом, варьирование условий эксперимента позволяет смещать равновесие в сторону образования определенных органических структур.

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3). Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Отв. ред. О.И. Ломовский, Новосибирск: СО РАН, 2010, 424 с.
2. *Baláz P.* Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer: Berlin, Heidelberg, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7>
3. *Michalchuk A.A., Boldyreva E.V., Belenguer A.M., et al.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9. 685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
4. *El-Eskandarany M.S.* Mechanical Alloying: Energy, Surface Protective Coating and Medical Applications. 3rd ed.; Elsevier: Oxford, UK, 2020. <https://www.elsevier.com/books/mechanical-alloying/el-eskandarany/978-0-12-818180-5>.
5. *Baláz M.* Environmental Mechanochemistry. Recycling Waste into Materials Using High-Energy Ball Milling. Springer Cham, Switzerland, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-75224-8>
6. *Eze A.A., Sadiku E.R., Kupolati W.K. et al.* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. 22422. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01916-w>
7. *Musalat M., Schoenitz M., Dreizin E.L.* // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30. P. 1319. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.04.007>
8. *Arias A.*, Chemical reactions of metal powders with organic and inorganic liquids during ball milling, Washington, NASA TN, D-8015, 1975.
9. *Yelsukov E.P., Barinov V.A., Ovetchkin L.V.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. V. 11 (10). P. 662. <https://doi.org/10.1007/BF00728898>
10. *Ullah M., Eaqub A.Md., Hamid S.B.A.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 37 (1). P. 1. https://ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13714/01_13714_ali.pdf.
11. *Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М. и др.* // *Физика твердого тела.* 2017. М. 59. № 11. С. 2206. <https://doi.org/10.1134/S1063783417110191>. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2017.11.45063.015>
12. *Dofofeev G.A., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39 (18). P. 9690. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101>
13. *Аксенова В.В., Канунникова О.М., Бурнышев И.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 3. С. 350. <https://doi.org/10.1134/S003602442203003>. <https://doi.org/10.31857/S0044453722030037>
14. *Lomaeva S.F.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2007. V. 104. P. 388.
15. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 319 с.
16. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М.: Мир, 1965. 216 с. (*Nakanishi K.* “Infrared Absorption spectroscopy – Practical”, San Francisco: Holden-Day, Inc., 1962. 233 p.)
17. *Pretsch E., Bühlmann Ph., Badertscher M.* Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. 4th ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. 433 p.
18. *Lubnin A.N., Dorofeev G.A., Lad'yanov V.I. et al.* Metastable Interstitial Phases by Ball Milling of the Titanium in Liquid Hydrocarbons. “Multifunctional Materials and Modeling”, Apple Academic Press, Oakville, Canada, 2015. Part II: Surface and interface investigations. Chapter 20. P. 189. <https://doi.org/10.1201/b18552>
19. *Kanunnikova O.M., Akseanova V.V., Dorofeev G.A.* // *Mater. Sci. Forum.* 2019. V. 946. P. 351. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.351>
20. *Kanunnikova O.M., Akseanova V.V., Dorofeev G.A.* // *Ibid.* 2020. V. 989. P. 532. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.532>
21. *Kwon Y.-S., Gerasimov K.B., Yoon S.-K.* // *J. Alloys Comp.* 2002. V. 346. P. 276. http://www.crystallography.ru/MA/articles/BallTemperature2002_Gerasimov.pdf.
22. *Takacs L., McHenry J.S.* // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 5246. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0312-4>
23. **Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий.** Отв. ред. Е.Г. Аввакумов, Новосибирск: СО РАН, 2009, 343 с.
24. *Boldyrev V.V.* // *Powder Technology* V. 122. 2002. P. 247. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00421-1](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00421-1)
25. *Larkin P.J.* Infrared and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier, 2011. 230 p.

УДК 548.31

НОВЫЕ ФТОРОСУКЦИНАТО-
И ФТОРОГЛУТАРАТОУРАНИЛАТЫ БАРИЯ© 2023 г. В. Н. Сerezжкин^{a,*}, М. С. Григорьев^b, М. В. Сукачева^a, Л. Б. Сerezжкина^a^aСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 11.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Осуществлены синтез и изучено строение двух новых координационных полимеров $Ba_2[(UO_2)_3(suc)_3F_4] \cdot 5H_2O$ (I) и $Ba[(UO_2)_2(glt)_2(Hglt)F] \cdot 8H_2O$ (II), где $suc - C_4H_4O_4^{2-}$ (сукцинат-ион), $glt - C_5H_6O_4^{2-}$ (глутарат-ион). Урансодержащими структурными единицами кристаллов I являются слои $[(UO_2)_3(C_4H_4O_4)_3F_4]^{4-}$, относящиеся к кристаллохимической группе $A_3(Q^{02})_3M_2^1M_2^1$ комплексов уранила, где $A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_4H_4O_4^{2-}$, M^1 и $M^2 = F^-$. Структура II содержит урансодержащий 3D комплекс $[(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_2(C_5H_7O_4)F]^{2-}$, которому отвечает кристаллохимическая формула $A_2(Q^{02})_2V^0M^2$, где $A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_5H_6O_4^{2-}$, $V^0 = C_5H_7O_4^-$, $M^2 = F^-$.

Ключевые слова: комплексы уранила, сукцинат-ионы, глутарат-ионы, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0044453723040283, EDN: TIMCCR

Координационные полимеры с участием f-металлов, в том числе и урана, активно изучаются в последние десятилетия в связи с ценными физико-химическими свойствами, в частности, высокой пористостью, обеспечивающей эффективные сорбционные свойства веществ [1–3]. В качестве мостиковых лигандов (линкеров), связывающих атомы металлов в таких полимерах, часто используют анионы насыщенных дикарбоновых кислот, в том числе янтарной [4] и глутаровой [5]. Имеющиеся данные показывают, что влиять на параметры пустот, которые образуются в структурах координационных полимеров и определяют их сорбционные свойства, можно несколькими способами. Один из них заключается в выборе дианионов с оптимальным числом метиленовых звеньев (например, двух и трех соответственно для сукцинат- и глутарат-ионов), соединяющих карбоксилат-ионы. Другой способ состоит в использовании мостиковых солигандов (в частности, фторид-ионов [6]), позволяющих модифицировать топологию возникающих полимеров. Еще одним важным фактором, который влияет на структуру полимеров, является природа внешнесферных катионов, компенсаторов заряда образующихся ацидокомплексов. Целью данной

работы явились синтез и изучение строения новых гетеролигандных фтородикарбоксилатов уранила и бария, в которых роль дикарбоксилат-лигандов играют сукцинат- и глутарат-ионы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов $Ba_2[(UO_2)_3(suc)_3F_4] \cdot 5H_2O$ (I) и $Ba[(UO_2)_2(glt)_2(Hglt)F] \cdot 8H_2O$ (II), где $suc - C_4H_4O_4^{2-}$ (сукцинат-ион), $glt - C_5H_6O_4^{2-}$ (глутарат-ион). К водному раствору гексагидрата нитрата уранила (0.518 ммоль, 0.260 г) добавляли янтарную кислоту (2.072 ммоль, 0.244 г), фторид бария (1.554 ммоль, 0.272 г) и нагревали на водяной бане до полного растворения. Исходное мольное соотношение реагентов составляло 1 : 4 : 3. Полученный раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Через 4–6 дней формировались желтые призматические кристаллы. По результатам химического анализа:

Найдено, %:	U 44.2.
Для I вычислено, %:	U 44.68.

Замена янтарной кислоты глутаровой привела к образованию глутаратсодержащего комплекса II.

По результатам химического анализа:

Найдено, %: U 38.4.
Для II вычислено, %: U 38.67.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [7]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [8]. Структуры расшифрованы прямым методом SHELXS97 [9] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2018/3 [10] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H групп CH_2 размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{equ}}(\text{C})$. Атомы H молекул воды в I не были локализованы. В структуре II положения атомов H для двух из восьми молекул воды были найдены из разностного Фурье-синтеза электронной плотности. Эти атомы H были уточнены с $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{equ}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. В структуре I молекулы воды частично разупорядочены. Заселенности позиций атомов O для этих молекул были уточнены и оказались близкими к 0.5. В итоговом уточнении заселенности 0.5 были фиксированы. Структуру II уточняли как рацемический двойник.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 1, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей – в табл. 2 и 3. Координационные числа атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [11]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2183247 и 2183248 для I и II соответственно.

ИК-спектры записаны на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 при комнатной температуре в области 500–4000 см^{-1} . Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. Отнесение полос (табл. 4) проведено с использованием литературных данных [12–14]. Результаты ИК-спектроскопии для I и II согласуются с указанными далее данными РСА. В обоих спектрах наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают колебаниям иона уранила и карбоксилатных групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В структурах I и II присутствует по два кристаллографически неэквивалентных атома урана, которые во всех случаях проявляют координационное число (КЧ) 8 и имеют гексагонально-бипирамидальную координацию. В сукцинатном комплексе I присутствуют бипирамиды UO_6F_2 , в которых два фторид-иона в одном случае (центросимметричный атом U1) находятся в *транс*-положении в экваториальной плоскости, а в другом (атом U2 в общей позиции) – в *цис*-положении. В бипирамидах $\text{U}(1)\text{O}_6\text{F}_2$ фторид-ионы являются концевыми лигандами M^1 , для них $d(\text{U}–\text{F}) = 2.288 \text{ \AA}$. В бипирамидах с *цис*-размещением фторид-ионов оба атома фтора играют роль мостиковых лигандов M^2 , которые связывают два атома урана, для них $d(\text{U}–\text{F})$ увеличено до 2.343 и 2.372 \AA .

В глутаратном комплексе II атомы U1 тоже образуют бипирамиды UO_6F_2 , в которых мостиковые фторид-ионы находятся в *цис*-положении, для них $d(\text{U}–\text{F}) = 2.355$ и 2.369 \AA . В то же время атомы U2 в структуре II образуют бипирамиды состава UO_8 . Поскольку экваториальные связи U–F короче, чем связи U–O (для них $d > 2.4 \text{ \AA}$), объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана во фторсодержащих комплексах (9.23 или 9.16 \AA^3 в I и 9.12 \AA^3 в II) незначительно понижен по сравнению с объемом ПВД урана в случае комплекса UO_8 в II (9.36 \AA^3), который хорошо согласуется со средним значением 9.3(4) \AA^3 , установленным для атомов U(VI) в координационных полиэдрах UO_n ($n = 5, 6, 7$ или 8) [15].

Урансодержащими структурными единицами кристаллов I являются слои $[(\text{UO}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{F}_4]^{4-}$ (рис. 1), которые по систематике [16, 17] относятся к кристаллохимической группе $\text{A}_3(\text{Q}^{02})_3\text{M}_2^2\text{M}_2^1$ комплексов уранила, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, M^2 и $\text{M}^1 = \text{F}^-$. Как видно из рис. 1, ионы уранила и связывающие их сукцинат-ионы образуют в слоях гофрированные металлоциклы, включающие по восемь атомов урана. В возникающих пустотах размещаются ионы бария, которые связывают соседние слои совокупностью связей –Ba–F–U–F–Ba–F–U– в 3D каркас.

В отличие от I, структура II содержит 3D комплекс $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)\text{F}]^{2-}$ (рис. 2), которому отвечает кристаллохимическая формула $\text{A}_2(\text{Q}^{02})_2\text{B}^{01}\text{M}^2$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{02} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}^{01} = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4^-$, $\text{M}^2 = \text{F}^-$. Ионы бария дополнительно стягивают уранилкарбоксилатный каркас за счет совокупности связей U–F–Ba–O–COH– $(\text{CH}_2)_3$ –CO₂–U–.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Структура	I	II
Сингония	Триклинная	Ромбическая
Простр. группа, Z	$P-1, 1$	$Fdd2, 16$
$a, \text{Å}$	7.4705(6)	34.1515(12)
$b, \text{Å}$	9.5896(8)	47.4322(16)
$c, \text{Å}$	12.2948(9)	7.6733(3)
α , град	105.943(2)	90
β , град	103.602(2)	90
γ , град	105.602(2)	90
$V, \text{Å}^3$	768.94(11)	12429.8(8)
ρ , г/см ³	3.453	2.622
μ , мм ⁻¹	18.377	11.747
T, K	100(2)	100(2)
Размеры кристалла, мм	0.30 × 0.06 × 0.05	0.16 × 0.14 × 0.04
Θ_{max} , град	30.090	29.999
Область h, k, l	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 17$	$-48 \leq h \leq 47$ $-66 \leq k \leq 66$ $-10 \leq l \leq 10$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 1.96\sigma(I)$ (N_2)	11949/4436, 0.0352/3786	54224/8977, 0.0821/7831
Число уточняемых параметров	215	394
R_1 по N_2	0.0269	0.0347
wR_2 по N_1	0.0481	0.0585
S	1.023	1.007
Остаточная электронная плотность (min/max), э/Å ³	-1.387/1.375	-1.470/1.765

Отметим, что в кристаллохимических формулах типы координации лигандов записаны в той же последовательности, в которой лиганды указаны в химических формулах комплексов. Поэто-

му, согласно [16, 17], из представленных выше формул следует, что в I все сукцинат-ионы имеют тип координации Q^{02} (где Q – первая буква слова “quadridentate”) и поэтому для бис-бидентатного

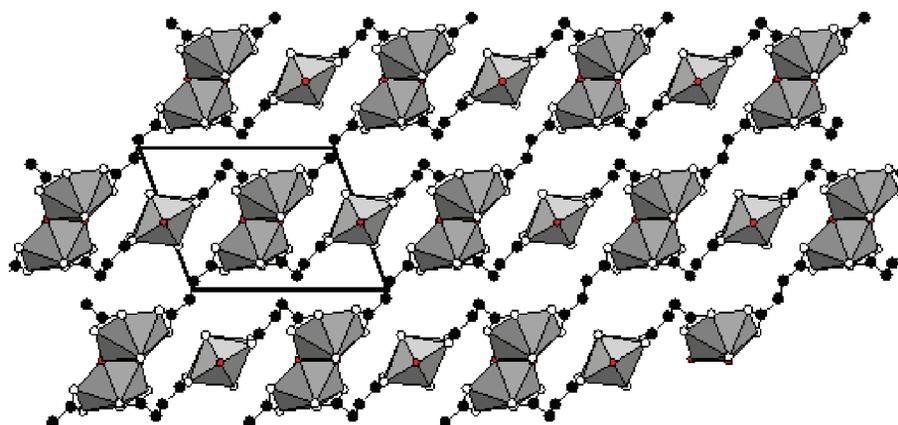


Рис. 1. Проекция слоя $[(UO_2)_3(C_4H_4O_4)_3F_4]^{4-}$ в структуре I на плоскость $0yz$. Параллелограмм указывает элементарную ячейку, в которой горизонталь – трансляция “с”, наклонно ориентирована трансляция “b”. Для упрощения рисунка атомы водорода сукцинат-ионов удалены. Для урана показаны координационные полиэдры в виде гексагональных бипирамид UO_6F_2 . Черные, белые и красные кружки – соответственно атомы C, O и F.

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структуре I

Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%$ *	Угол	$\omega, \text{град}$
Гексагональные бипирамиды UO_6F_2				
U1–O3	$1.783(4) \times 2$	21.42	O3U1O3	180.0
U1–O8	$2.546(3) \times 2$	8.10	O8U1O9	$50.84(11) \times 2$
U1–O9	$2.523(3) \times 2$	8.45	O8U1F2	$64.21(10) \times 2$
U1–F2	$2.288(3) \times 2$	12.03	O9U1F2	$65.00(10) \times 2$
U2–O1	1.773(4)	21.99	O1U2O2	178.85(15)
U2–O2	1.773(4)	20.92	O4U2O5	52.40(11)
U2–O4	2.469(3)	8.83	O5U2O6	64.44(10)
U2–O5	2.465(3)	9.24	O6U2O7	51.63(11)
U2–O6	2.484(3)	9.08	O4U2F1	65.38(10)
U2–O7	2.488(3)	8.68	O7U2F1	63.55(10)
U2–F1	2.372(3)	10.47	F1U2F1	63.70(10)
U2–F1	2.343(3)	10.80		

Параметры водородных связей (BC)**

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град.	$\Omega(\text{D–H}), \%$	$\Omega(\text{H...A}), \%$
	D–H	H...A	D...A			
C2–H1...O10	0.990	2.842	3.649	139.17	28.11	11.81
C2–H2...O13	0.990	2.986	3.703	130.20	28.13	11.68
C5–H5...O13	0.990	2.883	3.783	151.66	27.98	12.12
C5–H6...O2	0.990	2.577	3.460	143.35	28.22	14.48

* Ω – здесь и далее телесный угол (выражается в процентах от 4 π стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

** Здесь и далее представлены ВС с $\text{H...A} < 3 \text{Å}$, углом $\text{D–H...A} > 130 \text{град.}$ и $\Omega > 10\%$.

связывания с двумя атомами урана каждый анион использует все четыре своих атома кислорода. Такой же тип координации проявляют и глутарат-ионы в структуре II. В то же время гидроглутарат-ионы $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4^-$ в II играют роль бидентатного лиганда (на что указывает тип координации B^{01} , где “B” – первая буква слова “bidentate”), который связан только с одним атомом урана. Отметим, что при хелатном связывании карбоксилат-иона с атомом урана обязательно образуется четырехчленный металлоцикл. Поэтому, согласно [18], полные символы упомянутых типов координации, показывающие количество и тип образующихся урансодержащих циклов, имеют вид Q^{02-44} и B^{01-4} .

Различие строения обнаруженных уранил-карбоксилатных структурных группировок можно охарактеризовать координационными после-

довательностями $\{C_p^N\}$ [19], указывающими число (C_p) атомов урана, которые связаны с базисным всеми мостиковыми лигандами первой ($N = 1$), второй ($N = 2$) и последующих координационных сфер. Согласно полученным данным, для шести первых координационных сфер атомов U1 и U2 значения $\{C_p^6\}$ в структуре I равны соответственно (2, 4, 8, 10, 14, 16) и (3, 5, 8, 11, 13, 16), а в структуре II – (2, 3, 6, 10, 14, 20) и (3, 5, 7, 10, 16, 26).

Как известно, сукцинат- и глутарат-ионы обладают значительной конформационной гибкостью, для оценки которой можно использовать расстояние между карбоксильными атомами углерода одного аниона (далее $d_{\text{C–C}}$). В связи с этим заметим, что для пяти кристаллографически неэквивалентных дикарбоксилат-ионов найденные $d_{\text{C–C}}$ (3.30 и 3.87 Å для I и 4.58, 5.05, 5.07 Å для II) попадают в диапазоны 2.94–3.94 Å и 3.79–5.09 Å,

Таблица 3. Основные геометрические параметры полиэдров урана(VI) и параметры водородных связей в структуре II

Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град}$		
Гексагональная бипирамида $U1O_6F_2$						
U1–O1	1.765(8)	21.53	O1U1O2	179.3(3)		
U1–O2	1.762(8)	21.70	O5U1O6	51.3(2)		
U1–O5	2.525(6)	8.25	O6U1O7	65.1(2)		
U1–O6	2.482(6)	9.08	O7U1O8	52.4(2)		
U1–O7	2.437(6)	9.59	O8U1F1	64.41(18)		
U1–O8	2.488(6)	8.63	F1U1F1	62.8(2)		
U1–F1	2.370(5)	10.50	O8U1F1	64.31(18)		
U1–F1	2.356(5)	10.70				
Гексагональная бипирамида $U2O_8$						
U2–O3	1.748(8)	22.08	O3U2O4	178.4(3)		
U2–O4	1.771(8)	21.81	O9U2O10	53.2(2)		
U2–O9	2.491(6)	9.16	O10U2O11	66.9(2)		
U2–O10	2.412(6)	10.01	O11U2O12	52.3(2)		
U2–O11	2.448(6)	9.42	O12U2O15	67.18(19)		
U2–O12	2.486(6)	9.15	O15U2O16	51.98(19)		
U2–O15	2.532(6)	8.64	O9U2O16	68.6(2)		
U2–O16	2.459(6)	9.73				
Параметры водородных связей						
D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град.	$\Omega(D-H), \%$	$\Omega(H...A), \%$
	D–H	H...A	D...A			
O13–H1...O22	0.836	1.762	2.593	173.29	35.02	25.08
O17–H2...O9	0.846	2.011	2.800	154.93	33.71	19.05
O24–H4...O4	0.840	2.308	2.990	138.45	33.46	19.65
O24–H5...O6	0.871	1.959	2.820	169.40	32.10	19.94
C2–H6...O10	0.991	2.562	3.411	143.63	28.29	13.90
C4–H11...O10	0.990	2.470	3.428	162.68	27.98	12.78
C9–H16...O16	0.990	2.672	3.634	163.82	27.91	10.04
C9–H17...O3	0.991	2.438	3.275	141.80	27.97	16.39
C12–H18...O1	0.990	2.411	3.398	174.40	27.92	17.55
C12–H19...O2	0.990	2.693	3.435	131.97	27.87	12.53
C13–H21...O20	0.990	2.756	3.964	140.49	27.89	10.23
C14–H23...O2	0.990	2.660	3.481	140.39	28.05	12.63

Таблица 4. Предположительное отнесение полос поглощения в ИК-спектрах $Ba_2[(UO_2)_3(suc)_3F_4] \cdot 5H_2O$ (I) и $Ba[(UO_2)_2(glt)_2(Hglt)F] \cdot 8H_2O$ (II)

Волновое число, cm^{-1} *	Отнесение	Волновое число, cm^{-1} *	Отнесение
I		II	
3551 ш.ср.	$\nu(H_2O)$	3377 ш.ср.	$\nu(H_2O)$
3138 ср.	$\nu(CH_2)$	2953 сл.	$\nu(CH_2)$
1633 ср.	$\delta(H_2O)$	1690 ср.	$\nu(COOH)_{Hgl}$
1548 с.	$\nu_{as}(COO)$	1634 ср.	$\delta(H_2O)$
1463 с.	$\nu_s(COO)$	1535 с.	$\nu_{as}(COO)$
1403 с.		1464 с.	$\nu_s(COO)$
		1414 с.	
		1383 с.	
		1360 с.	
1310 ср.	$\nu(CO), \delta(CH_2)$	1266 ср.	$\nu(CO), \delta(CH_2)$
1232 сл.		1209 ср.	
1179 сл.	$\nu(CC), \delta(CH_2), \omega(CH_2)$	1162 сл.	$\nu(CC), \delta(CH_2), \omega(CH_2)$
976 сл.	$\nu(CC)$	1013 сл.	$\nu(CC)$
915 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$	925 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
688 ср.	$\gamma(COO)$	729 сл.	$\gamma(COO)$
669 ср.	$\omega(CH_2)$	673 сл.	$\omega(CH_2)$
578 сл.	$\delta(CCC)$	637 сл.	$\rho(CH_2)$
		593 сл.	$\delta(CCC)$

* Интенсивность полос: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, ш. — широкая.

которые установлены соответственно для сукцинат- [4] и глутарат-ионов [5] в соединениях U(VI).

В I и II присутствует по одному кристаллографическому сорту ионов Ba^{2+} , которые занимают общие позиции и проявляют КЧ 9 и 8, образуя соответственно координационные полиэдры BaF_3O_6 и $BaFO_7$. Все три кристаллографически разных атома F (два в I и один в II) проявляют КЧ 3, причем атомы F1 в I и II координированы двумя атомами U и одним Ba, тогда как F2 в I образует связи с одним U и двумя атомами Ba. Отметим, что средняя длина связей Ba—F (2.73(9) Å) в I и II короче, чем связи Ba—O (2.80(6) Å).

Атомы кислорода, связанные с ионами Ba, входят в состав карбоксилат-ионов или молекул воды. В структуре I каждый атом Ba координирует четыре атома кислорода трех сукцинат-ионов, а также две молекулы воды. По отношению к ионам Ba сукцинат-ионы в I проявляют типы координации $T^{11}-7$ и B^2 . Поскольку эти же самые сукцинат-ионы являются лигандами $Q^{02}-44$ по отношению к атомам U(VI), то с учетом дополнительных связей с атомами Ba их итоговые типы

координации в I имеют соответственно вид $Q^{13}-447$ и $Q^{22}-44$. В кристаллах II каждый атом Ba монодентатно координирует два глутарат- и один гидроглутарат-ион, а также четыре молекулы воды. При учете дополнительных связей с атомами Ba упомянутые выше типы координации $Q^{02}-44$ и $B^{01}-4$ этих анионов атомами U(VI) приобретают соответственно вид $Q^{12}-44$ и $T^{21}-4$.

Таким образом, обнаруженная в структурах I и II гексагонально-бипирамидальная координация атомов урана в оксофторидах U(VI) встречается очень редко, поскольку чаще всего реализуется пентагонально-бипирамидальная координация с КЧ 7 (в 190 из 193 случаев [6]). Так, две гексагональные бипирамиды UO_6F_2 с транс-размещением фторид-ионов были обнаружены в фосфатофторидном комплексе [20], а единственным примером структуры с дис-размещением фторид-ионов в бипирамиде UO_6F_2 до сих пор являлся фтороглутаратный комплекс, охарактеризованный в работе [21]. Учитывая данные [21], результаты исследования I и II позволяют предположить,

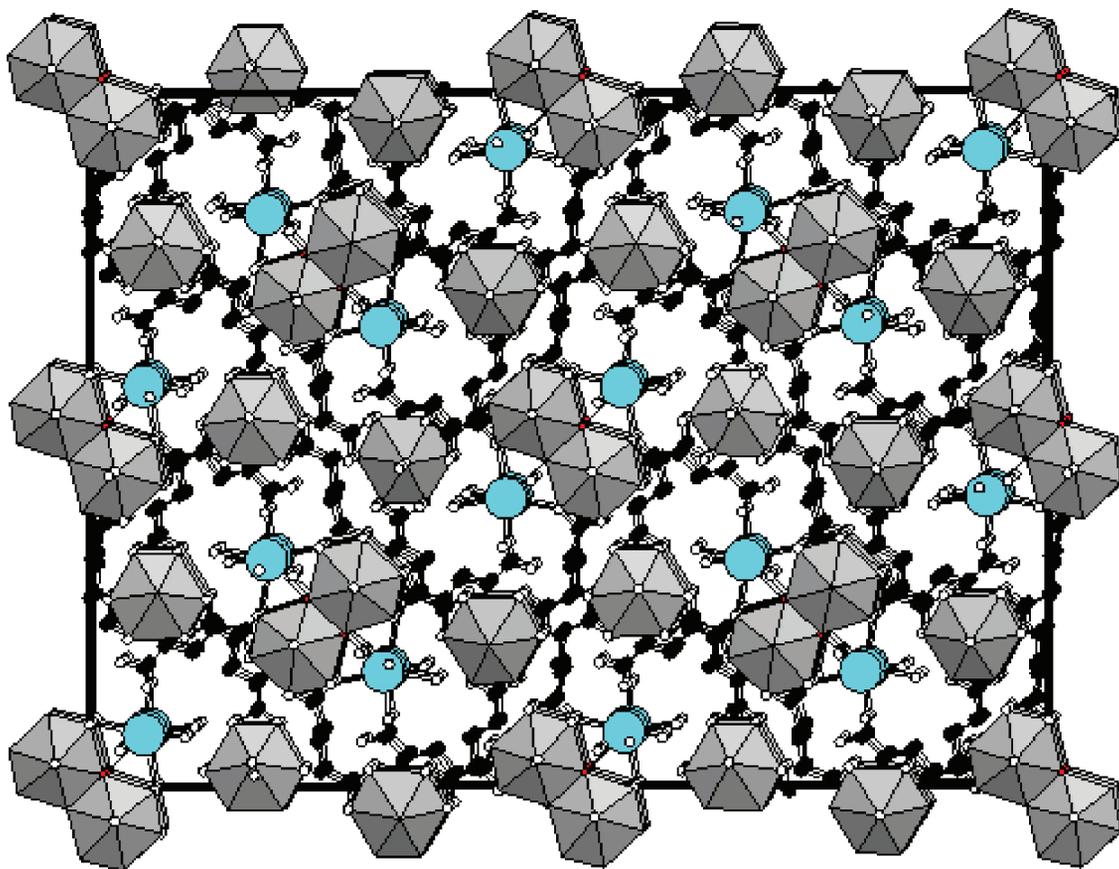


Рис. 2. Проекция 3D-каркаса $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_2(\text{glt})_2(\text{Hglt})\text{F}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ структуры II на плоскость $(xy0)$. Прямоугольник указывает одну элементарную ячейку, в которой горизонталь – трансляция “b”, а вертикаль – трансляция “a”. Для урана показаны координационные полиэдры в виде гексагональных бипирамид UO_6F_2 (связаны общим ребром F–F в димеры) или UO_8 . Голубые, черные, белые и красные кружки – соответственно атомы Ba, C, O и F.

что образованию оксофторидных комплексов U(VI) с КЧ 8 способствует наличие в составе соединений дикарбоксилат-ионов, склонных к координации ионов уранила по типу Q^{02} . Проверка этой гипотезы будет предпринята в ближайшее время.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N 122011300061-3).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andrews M.B., Cahill C.L. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/cr300202a>
2. Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266–267. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.038>
3. Su J., Chen J. MOFs of Uranium and the Actinides, in: P. Cheng (Ed.), Lanthan. Met.-Org. Framew., Springer Berlin Heidelberg, 2014: P. 265. https://doi.org/10.1007/430_2014_158
4. Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // J. Solid State Chem. 2017. V. 248. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.010>
5. Novikov S.A., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Serezhkin V.N. // Polyhedron. 2018. V. 141. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.031>
6. Сereжкин В.Н., Пушкин Д.В., Сereжкина Л.Б. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 4. С. 359. <https://doi.org/10.31857/S0033831122040037>
7. SAINT-Plus (Version 7.68) // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
8. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112.
10. Sheldrick G.M. // Ibid. 2015. V. 71C. № 1. P. 3.
11. Сereжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
12. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, B, sixth ed, Wiley, Hoboken, 2009.

13. *Krishnan S., Raj C.J., Robert R. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 11. P. 1087.
<https://doi.org/10.1002/crat.200710981>
14. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // J. Mol. Struct. (Theor. Chem.). 1996. V. 362. P. 77. <http://dx.doi.org/>
[https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04375-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04375-6)
15. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Applied solid state chemistry. 2018. № 2. P. 2.
<https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
16. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
17. *Сережкин В.Н., Рогалева Е.Ф., Шилова М.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1289.
18. *Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978.
19. *O'Keeffe M.* // Z. Kristall. – Crystall. Mater. 2010. V. 210. P. 905.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.12.905>
20. *Deifel N.P., Holman K.T., Cahill C.L.* // Chem. Commun. 2008. № 45. P. 6037.
<https://doi.org/10.1039/B813819B>
21. *Kim J.-Y., Norquist A.J., O'Hare D.* // Dalton Trans. 2003. P. 2813.
<https://doi.org/10.1039/B306733P>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72;544.77

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ОКСО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА,
МАГНИТНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Р. К. Баймуратова^а, В. А. Жинжило^б, И. Е. Уфлянд^б, А. И. Дмитриев^а, М. В. Жидков^а,
Н. С. Ованесян^а, Г. Д. Кугабаева^а, Г. И. Джардималиева^{а,с,*}

^аРоссийская академия наук, ФГБУН ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии, Черноголовка,
Московская область, Россия

^бЮжный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

^сМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 26.09.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Настоящее исследование демонстрирует низкотемпературный подход получения мезопористых металл-органических каркасов с использованием нетоксичных растворителей и предсинтезированных полиядерных комплексов железа в качестве вторичных строительных блоков. Полученные соединения охарактеризованы с помощью ИК- и мессбаэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии; определена удельная поверхность полученных соединений и адсорбционная способность по отношению к органическим красителям метиленового синего и конго красного. Особое внимание уделено изучению зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ для полученных образцов. Адсорбционные характеристики и эффективность сорбции красителей были определены путем варьирования таких факторов, как время контакта, количество адсорбента и температуры. Показано, что удаление красителя исследуемой концентрации свыше 90% наблюдается уже через 20–30 мин от начала адсорбции. Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха были использованы для описания экспериментальных данных. Показано, что процесс адсорбции при исследуемой начальной концентрации красителя наиболее точно описывается изотермой адсорбции Ленгмюра. На основе кинетических уравнений псевдвторого порядка рассчитаны константы скорости адсорбции.

Ключевые слова: металл-органический координационный полимер, магнитные свойства, адсорбция, сорбент

DOI: 10.31857/S0044453723040064, EDN: TEBTWC

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой подгруппу пористых материалов, которая за последние два десятилетия привлекает внимание все более широких групп исследователей по всему миру [1]. На сегодняшний день продемонстрировано, что эти гибридные системы, построенные чередованием неорганических и органических узлов, могут быть идеальными кандидатами для применения в разделении и хранении газов [2], разделении и тонкой очистки веществ [3], медицине [4], кристаллизации сложных органических структур [5], в качестве сенсорных материалов [6] и гетерогенном катализе [7, 8]. Следует отметить, что для получения МОКП разработаны различные синтети-

ческие подходы, основанные на реакциях осаждения при комнатной температуре и при конвективном нагреве, включая гидротермальные и сольватермальные синтезы [9], а также используются альтернативные пути, основанные на других способах ввода энергии в систему, такие как электрохимические [10], механохимические [11], в условиях микроволнового [12] и ультразвукового [13] излучения, а также при их совместном воздействии [14]. Примечательным является тот факт, что такие материалы получают также в виде пленок [15] или мембран [16], что существенно расширяет сферы их применения.

Несомненным преимуществом МОКП над другими типами пористых материалов является

возможность целенаправленного построения топологии сетки путем варьирования природы структурообразующего элемента (тип металла и его хелатное окружение) и типа органического мостикового линкера, а также его размера, исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия [17]. Помимо этого возможность иерархического объединения нескольких координационных полимеров в одну конструкцию [18], создание композитных материалов [19], функционализация органического линкера [20], модуляция нековалентных взаимодействий и инженерия дефектов [21] создает уникальные возможности целенаправленного конструирования материала с заданными функциональными группами различной химической природы, тем самым создавая условия для специфического молекулярного взаимодействия молекул гостя и каркаса координационного полимера, а значит и управления процессом адсорбции [22] или протеканием выбранного селективного превращения в катализе [23]. По сути дела, это является биомиметическим подходом нового типа, вполне конкурентным с природой в части создания катализаторов или адсорбентов для зеленой химии.

Более ранние исследования были посвящены в основном созданию структурного многообразия МОКП или изучению применимости данных пористых представителей для хранения газа [24, 25]. На сегодняшний день исследования различных применений МОКП становится все обширнее, и все больше приоритетов отдается МОКП, используемым в качестве адсорбентов красителей [26]. Это связано с тем, что широко возрастает озабоченность по поводу загрязнения органическими красителями промышленных сточных вод, которые трудно поддаются очистке из-за их ярко выраженного цвета и стойкости [27]. Было показано, что адсорбционное удаление с помощью МОКП представляет собой относительно недорогую и эффективную альтернативу биологическим и химическим методам удаления [28]. Вместе с тем, очевидно, что экологические и экономические затраты на синтез МОКП все еще высоки для их широкого применения и внедрения в производство [29], поэтому поиск и разработка экологически безопасных методов получения наиболее перспективных МОКП с большим выходом и чистотой является насущной проблемой. Мы считаем, что решением данной проблемы может стать использование предсинтезированных полиядерных неорганических строительных блоков и последующее осуществление обменной реакции монотопных лигандов на полнотопные для получения пористых материалов с желаемой функциональностью. Поэтому в данной работе для того, чтобы полностью отказаться от использования токсичных органических растворителей, таких как DMF и DEF, и свести к ми-

нимуму энергетические затраты синтеза МОКП на основе железа (III) мы продемонстрировали возможности низкотемпературного экологически чистого способа получения наиболее адаптированной группы МОКП железо-карбоксилатных МОКП так называемого MIL-семейства (MIL = Materials of Institute Lavoisier) [30]. Следует отметить, что основоположниками подхода целенаправленного конструирования материала с заданной функциональностью и предсказуемой топологией из вторичных строительных блоков (Secondary Building Units, SBUs) путем самосборки, исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия, считается Р. Робсон и Б.Ф. Хоскинс [31]. Затем данный подход расширил и применил к карбоксилатным МОКП О. Яги со своими сотрудниками, это и послужило огромным толчком к дальнейшему развитию области МОКП [32]. МОКП, образованные связыванием неорганических комплексов типа $[M_3(\mu^3O)(O_2CR)_6]$, представляют особый интерес с точки зрения инженерии кристаллов и могут образовывать дискретные (0-D) многогранники, 2-D-сетки и 3-D-сетки, которые облегчают двухэтапную стратегию создания новых видов МОКП из простых недорогих материалов [33]. Такое многообразие неорганических комплексов, образуемых ионами железа, вносит трудности в общий дизайн МОКП с ожидаемой структурой из-за непредсказуемого формирования неорганических строительных блоков *in situ* из неорганических солей в процессе роста кристаллов координационного полимера [34, 35]. Поэтому при традиционных методах синтеза очень часто образуются смешанные фазы координационных полимеров, поликристаллические или даже аморфные продукты, что не только создает проблемы в определении структуры, но также влияет на свойства целевых продуктов [36–38]. Так в зависимости от условий, при использовании солей железа и терефталевой кислоты могут образовываться каркасы типа MIL-53, состоящий из неорганических цепей $[Fe-OH]$, соединенных с четырех сторон линкерными молекулами с соседними неорганическими цепями [39], MIL-101(Fe), представляющий собой трехмерный координационный полимер, в котором октаэдрические кластеры железа (III) связаны между собой молекулами терефталевой кислоты [40], каркас типа MIL-88, имеющий гексагональную топологию, в котором трехядерный кластер железа выступает в качестве шестисвязного узла с геометрией тригональной призмы [41]. На сегодняшний день, несмотря на исключительно гибкое поведение пористого семейства MIL-88, исследований, посвященных этим твердым веществам, немного, вероятно, из-за высокой конструктивной сложности образования этих каркасов [42, 43]. MIL-88 потенциальный кандидат также для биомедицинского при-

менения, так *in vivo* испытания на крысах на токсичность не выявили признаков токсичности [44]. Несмотря на то, что трехядерные карбоксилатные кластеры железа являются потенциальными строительными блоками для создания новых магнитных материалов со спиновой фрустрацией [45], детального изучения магнитных свойств координационных полимеров MIL семейства не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методики исследования

Все химические реагенты, использованные для синтеза, были закуплены у Merck и Sigma-Aldrich. Содержание С, Н, N определяли на элементном анализаторе “VarioMicrocube” (ElementarGmbH, Германия), а содержание Fe – на атомно-абсорбционном спектрометре “AAS-3” (Zeiss, Германия). Удельную поверхность образцов, средний радиус и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота (при 77 К) на сорбционном анализаторе “AUTOSORB-1” (“Quantachrome”, США) статическим объеметрическим методом. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) регистрировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра METTLER TOLEDO DSC822e (Mettler Toledo, Швейцария) и термогравиметрического анализатора TGA/SDTA851e METTLER TOLEDO (Mettler Toledo, Швейцария). Образцы нагревали в атмосфере азота со скоростью нагрева 10 К мин⁻¹ в интервале температур 25–600°C. Идентификация функциональных групп и дополнительная информация по типу координации проводилась на ALPHA ИК-спектрометре (Bruker Optik GmbH, Германия) со спектральным разрешением 2 см⁻¹ для диапазона волновых чисел 4000–350 см⁻¹. Электронно-микроскопические исследования полученных МОКП выполнены с использованием сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25, совмещенного с EDX системой для микроанализа. Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-УМ-2 с СоK_α-излучением (λ_{Со} = 1.7902 Å). Зависимости магнитного момента от температуры *M(T)* и напряженности магнитного поля *M(H)* образца были измерены с помощью вибрационного магнитометра Cryogenic.

МЕТОДИКИ СИНТЕЗА

Синтез оксо-ацетата железа(III) [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₆]OOCCH₃

Синтез проводился по оптимизированной методике [46]. К 11.2 г (0.2 моль) железного порош-

ка, помещенного в колбу объемом 100 мл, добавляли при непрерывном перемешивании 68 мл 50% уксусной кислоты (0.6 моль). Реакционную смесь с обратным холодильником выдерживали при 75°C до тех пор, пока металлическое железо полностью не прореагирует с уксусной кислотой и цвет смеси не станет буровато-красным. К полученному раствору, охлажденному до 10°C, добавляли 6 мл 30% пероксида водорода для полного окисления ионов Fe²⁺ до Fe³⁺. Образовавшийся осадок отделяли на воронке Бюхнера, промывали несколько раз охлажденным этанолом и абсолютизированным диэтиловым эфиром, затем сушили под вакуумом в течение 10 ч (10⁻³ Торр, 40°C, 10 ч). Выход: 38.13 г (87%). Найдено (%): С, 24.1; Н, 4.47; Fe, 24.1. Рассчитано для [Fe₃O(CH₃COO)₆(H₂O)₆]OOCCH₃ (мас. %): С, 23.9; Н, 4.7; Fe, 23.8; ИК (КВг-таблетка), ν/cm⁻¹: 3431 (О–Н); 2929 ν(=C–Н); 1584 и 1444 (C=O); 1030, 663, 617.

Методика синтеза метал-органических координационных полимеров А и Б

Для получения целевых продуктов расчетное количество органического лиганда, а именно 1,4-бензолдикарбоновой (0.01 моль, 1.66 г) для синтеза [Fe₃O(C₈H₄O₄)₃(H₂O)₃]OH (А) или 2-аминотерефталевой кислоты (0.01 моль; 1.81 г) для [Fe₃O(C₈H₃O₄NH₂)₃(H₂O)₃]OH (Б), растворяли в 100 мл смеси этанол/вода (1/1 по объему) с добавлением 0.02 моля гидроксида калия. В отдельном реакционном сосуде в 250 мл этанола растворяли полученный оксо-ацетат железа (0.0034 моль, 2.17 г). К полученному раствору комплекса при перемешивании в течение 30 мин добавляли раствор органического лиганда. Смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч. Полученный осадок выделяли центрифугированием при 4500 об./мин, несколько раз промывая этанолом и сушили в вакууме (10⁻³ Торр, 80°C, 10 ч). Выход А: 2.20 г (88.7%). Найдено (мас. %): С, 38.5; Н, 2.6; Fe, 22.9; Рассчитано для [Fe₃O(C₈H₄O₄)₃(H₂O)₃]OH (мас. %): С, 38.8; Н, 2.2; Fe, 22.5; ИК (КВг-таблетка), ν/cm⁻¹: 3397 (О–Н); 2925 ν(=C–Н); 1559 и 1389 (C=O), 1153; 1018, 748, 660, 533; Выход Б: 2.28 г (93.9%). Найдено (мас. %): С, 36.6; Н, 3.0; N, 4.6; Fe, 22.3; Рассчитано для [Fe₃O(C₈H₃O₄NH₂)₃(H₂O)₃]OH (мас. %): С, 36.4; Н, 2.7; N, 5.3; Fe, 21.2; ИК (КВг-таблетка), ν/cm⁻¹: 3445 и 3366 (О–Н); 2924, 2851 ν(=C–Н); 1620, 1565, 1434 и 1378 (C=O), 1252; 1046, 768, 508.

Методика определения адсорбционной способности

Для исследования адсорбционной способности были выбраны два типа красителей, отличаю-

щихся разной формой существования в растворе: метиленовый синий (МВ) и конго красный (СР). Концентрация исходного раствора красителя составляла 20 мг/л. Растворы соответствующих красителей объемом 200 мл помещали в стакан объемом 300 мл, термостатируемый при 283, 293 и 308 К. Когда раствор достигал необходимую температуру, при непрерывном перемешивании вводился сорбент (0.1 г) и начинался отчет времени. Каждые 5, 10, 15, 30, 45, 60 мин отбирали 10 мл суспензии сорбента из раствора красителя и подвергали центрифугированию. Концентрацию остаточного красителя определяли в фильтрате с помощью УФ-видимого спектрофотометра (Varian, Cary 50) для СР при λ_{\max} , равной 492 нм, а для МВ при λ_{\max} , равной 664 нм.

Исследование изотерм адсорбции

Эффективность удаления (R , %) красителя с помощью МОКП и емкость поглощения красителя (q_e), т.е. количество красителя (в мг), адсорбированного на поверхности адсорбента (г), рассчитывали по следующим уравнениям:

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 , C_t и C_e – концентрации красителя в растворе (мг/л) первоначально, в момент времени t и в равновесии соответственно; m (г) и V (л) представляют количество адсорбента и объем раствора красителя соответственно.

Модель адсорбции, которая описывает адсорбцию растворенного вещества на твердой поверхности, может быть выражена как [47]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t). \quad (3)$$

После несложных математических преобразований и определенного интегрирования от $t = 0$ до $t = t$ и от $q = 0$ до $q = q_t$ уравнение принимает следующий вид:

$$\int_0^{q_t} \frac{dq}{(q_e - q_t)} = k_1 \int_0^t dt, \quad (4)$$

$$\ln q_e - \ln(q_e - q_t) = k_1 t, \quad (5)$$

$$\text{т.е. } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t,$$

где k_1 (мин⁻¹) – константа скорости модели псевдопервого порядка. Это уравнение описывает в экспериментах с перемешиванием адсорбцию, при которой пленочная диффузия контролирует скорость адсорбции [48].

Очевидно, что константу k_1 можно определить экспериментально по наклону линейных графиков $\ln(q_e - q_t)$ от t .

Уравнение псевдвторого порядка Хо и Маккея [49] может свидетельствовать о лимитирующем вкладе химических реакций и также может использоваться для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегрированной форме это уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t,$$

где k_2 – константа скорости адсорбции псевдвторого порядка, г мг⁻¹ мин⁻¹.

Поскольку моделирование изотерм адсорбции является способом предсказания механизмов взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, то для интерпретации полученных данных по адсорбции использовались два известных уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха в линеаризованной форме:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (6)$$

$$\text{или } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} c_e,$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e, \quad (7)$$

где q_{\max} – максимальная адсорбционная емкость монослоя, (мг/г), K_L – константа Ленгмюра, учитывающая кинетическое равновесие между процессом адсорбции и десорбции и указывающая на степень взаимодействия между адсорбатом и поверхностью; K_F – постоянная Фрейндлиха, показывающая адсорбционную способность адсорбента (мг/г (л/мг)^{1/n}), а n – эмпирическая константа, связанная с величиной движущей силы адсорбции и распределением энергетических центров на адсорбенте [50].

Определение термодинамических параметров адсорбции красителей

Термодинамические параметры адсорбции: стандартное изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль), энтальпии (ΔH^0 , кДж/моль) и энтропии (ΔS^0 , Дж/(моль К)) вычисляют либо графически по зависимости коэффициента распределения адсорбата $\ln K_D$ от обратной температуры ($1/T$), либо аналитически по уравнениям:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e}, \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D, \quad (9)$$

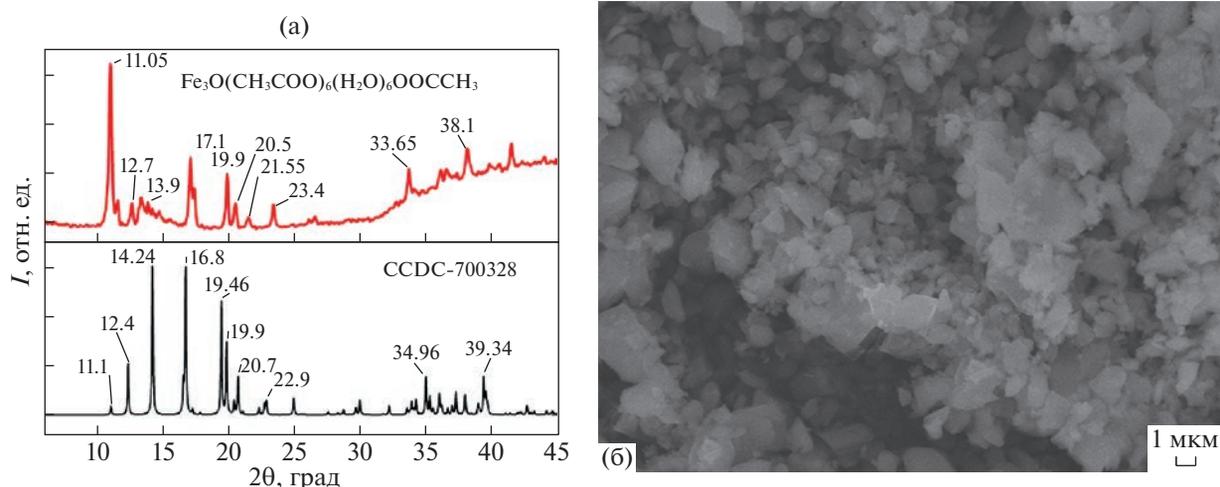


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы оксоцентрированного ацетата железа (расчетный и фактический) (а), СЭМ-фотография полученного оксоацетата железа (б).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (10)$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (11)$$

$$\Delta H(T_2 - T_1) = \ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} RT_1 T_2, \quad (12)$$

$$\Delta H = \frac{\ln \frac{K_1}{K_2} RT_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (15)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав и строение синтезированных МОКП

В данной работе для получения изоретикулярных координационных полимеров использовался рациональный подход получения МОКП. Так, на первом этапе синтезировали комплексное соединение, которое содержит необходимый узел решетки (в данном случае трехъядерный оксоацетат железа), затем остатки уксусной кислоты обменивали на терефталевую и 2-амино-терефталевую кислоты для образования трехмерной сетки координационного полимера.

Состав и строение вторичного строительного блока $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$. Рентгенограмма полученного ацетата железа в сравнении с расчетным (CCDC-700328) представлена на рис. 1(а). Диффрактограмма полученного образца свидетельствует о наличии нескольких кристал-

лических фаз, при этом, основной является фаза целевого соединения ацетата железа(III) соответствующая трехъядерному кластерному соединению формулой $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$, металлоцентры которого эквивалентны и каждый из них октаэдрически связан с шестью кислородными остатками уксусной кислоты. По данным ИК-спектроскопии катион $[\text{Fe}_3(\mu^3\text{O})(\mu\text{-OAc})_6]^+$ связан ацетатными (OAc) мостиковыми лигандами в бидентатном режиме координации, что согласуется с литературными данными [46].

Как видно из изображения, полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) ацетатного комплекса железа(III) (рис. 1б), его микроструктура представлена частицами, имеющими острые грани, подобные стержням неправильной формы шириной 2–3 мкм, бипирамидами и треугольниками.

Состав и строение синтезированных координационных полимеров

На основе данных элементного и термогравиметрического анализа и ДСК нами были предложены брутто-формулы полученных МОКП: для координационного полимера, построенного из молекул терефталевой кислоты: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (А); из 2-амино-терефталевой $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (Б). Диффрактограммы полученных координационных полимеров в сравнении с расчетным CCDC 2088535 представлены на рис. 2. Полученные координационные полимеры представляют собой изотерикулярные каркасы типа MIL-88B (CCDC 2088535) без каких-либо других примесных фаз, профиль кривой полностью согласуется с ранее опубликованными данными [42]. Как видно из кривых ТГА

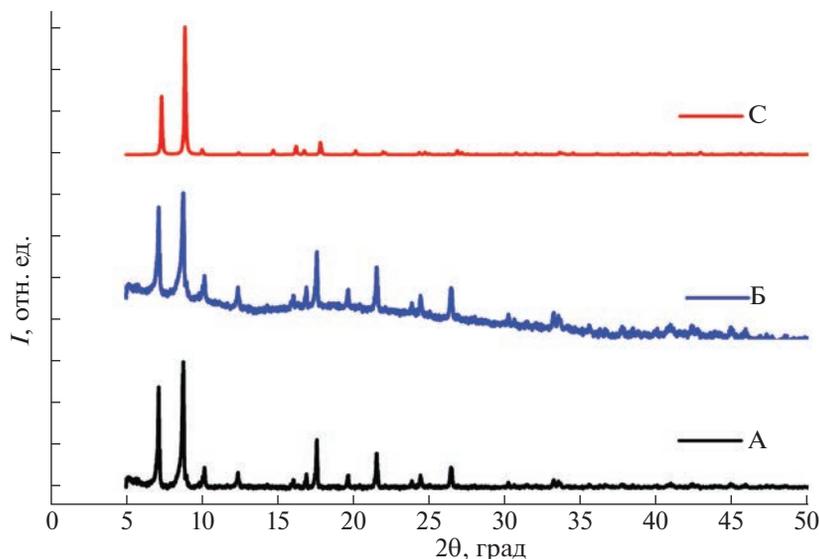


Рис. 2. Дифрактограммы полученных образцов А) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$; Б) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$, С) – расчетный CCDC 2088535.

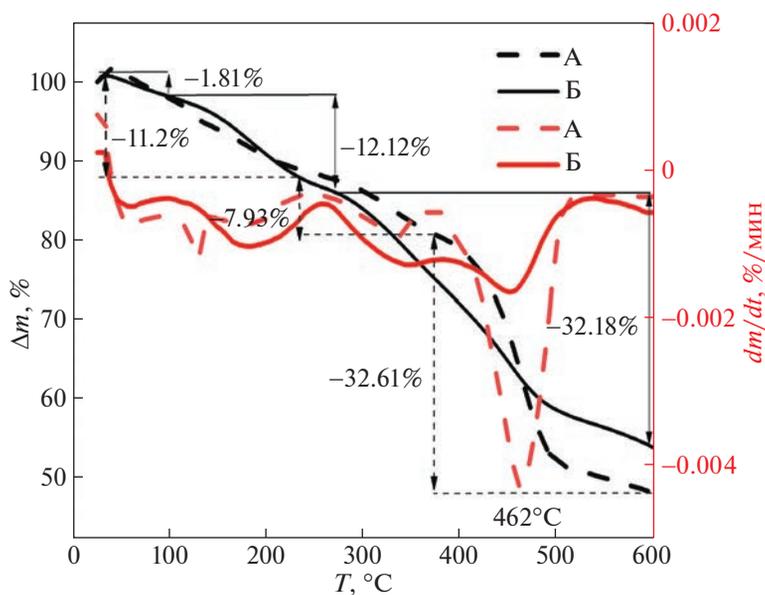


Рис. 3. Кривые ТГА (черным) и ДТА (красным) для полученных МОКП А – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$; Б – $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$.

(рис. 3) и ДСК (рис. 4), термическое разложение образцов протекает как минимум в три этапа с незначительными эндоэффектами на кривой ДСК. На первом и втором этапе разложения, протекающих при нагреве образца до 180°C , происходит отщепление как физически адсорбированных, так и координированных гостевых молекул воды и растворителя. Третий этап разложения, наблюдаемый в диапазоне $180\text{--}300^\circ\text{C}$, может быть отнесен к началу декарбокислирования органическо-

го линкера. Дальнейшая потеря массы образца соответствует более глубокому разложению каркаса МОКП. ТГА полученных образцов свидетельствуют об устойчивости структур каркаса до $260\text{--}300^\circ\text{C}$.

Параметры мессбауэровских спектров (табл. 1) полученных МОКП подтверждают их трехъядерное строение и высокоспиновое состояние железа $3+$ ($S = 5/2$).

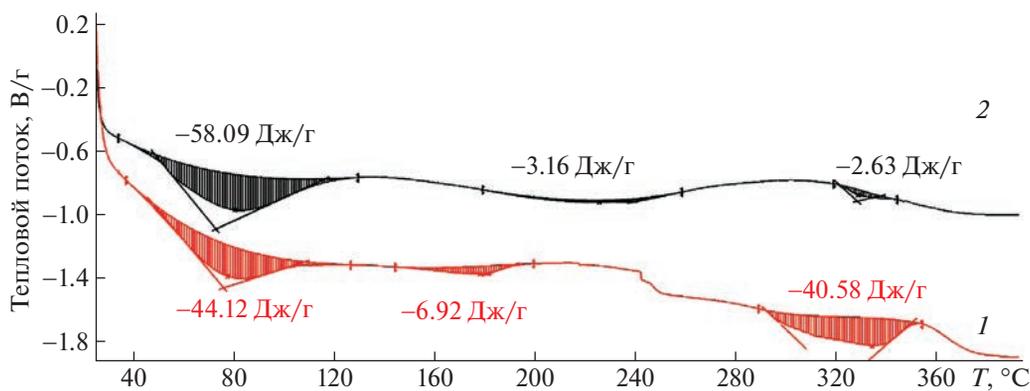


Рис. 4. Кривые ДСК полученных МОКП: 1 – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$; 2 – $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$.

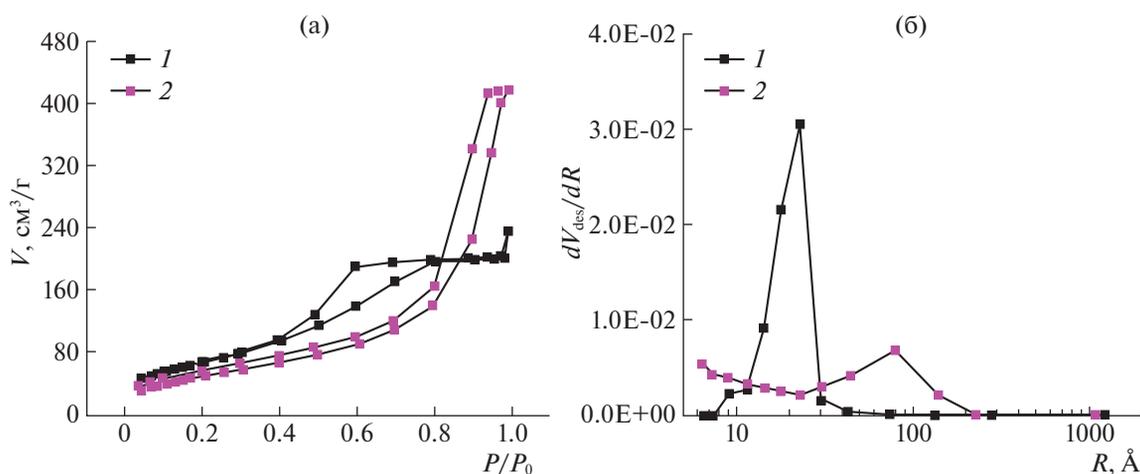


Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и дифференциальное распределение пор по радиусам (б) для полученных образцов МОКП: 1 – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$; 2 – $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$.

Полученные МОКП характеризуются изотермой IV типа с петлей гистерезиса, связанной с капиллярной конденсацией, происходящей в мезопорах, и ограничением поглощения в диапазоне высоких значений P/P_0 (рис. 5а). Известно, что изотермы IV типа присущи многим мезопористым промышленным адсорбентам. На рис. 5б показано дифференциальное распределение пор по радиусам для полученных образцов МОКП. Анализ полученных данных показал, что введение аминогруппы в структуру органического линкера приводит к увеличению среднего радиуса пор с 2.6 до 6.77 нм, объема пор определенного при $0.99 P/P_0$ с 0.34 до 0.65 $\text{см}^3/\text{г}$. Удельная площадь поверхности для А и Б составила 303 и 191 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. Следует отметить, что для MIL-88B(Fe), полученном в ДМФА, значения удельной поверхности варьируются 9–118 $\text{м}^2/\text{г}$ [51–54], максимальные значения были

получены для гидролизованного образца и составили 428 $\text{м}^2/\text{г}$ [55] (табл. 2).

В соответствии с данными ИК-спектроскопии, представленными на рис. 6, МОКП демонстрируют широкие полосы поглощения в диапазоне 2800–3600 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, как физически адсорбированным, так и кристаллизационным

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров синтезированных МОКП

Образец	Относительная интенсивность	IS, мм/с	QS, мм/с	LW, мм/с
А	2	0.380(3)	0.695(8)	0.418(10)
	1	0.380(5)	1.118(13)	0.377(16)
Б	2	0.381(2)	0.689(4)	0.405(5)
	1	0.385(3)	1.156(7)	0.370(9)

Таблица 2. Удельная поверхность, объем и диаметр поры для координационного полимера MIL-88B в зависимости от способа получения

Условия получения	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V , см ³ /г	d , нм	Ссылка
Этанол/вода, комнатная температура	303	0.34	2.6	Настоящая работа
ДМФА, 100°C	118	0.12	3.5	[51]
ДМФА, 100°C	30	—	—	[52]
Микроволновое излучение, комнатная температура, ДМФА	25	—	—	[53]
ДМФА, 150°C	47	—	—	[54]
ДМФА/вода, 150°C	427	—	2.5	[55]

Таблица 3. Константы скорости адсорбции псевдотретьего порядка и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически для разных температур

Адсорбент	Краситель	T , К	Псевдотретьего порядка	
			k_2 , 10 ⁻³ мг г ⁻¹ мин ⁻¹	q_e (кал), мг г ⁻¹
А	MB	283	1.292 ± 0.039	32.3 ± 1.16
		293	4.45 ± 0.70	29.78 ± 0.66
		308	4.88 ± 0.35	33.58 ± 0.55
	CR	283	3.62 ± 0.83	41.37 ± 1.97
		293	9.33 ± 2.62	40.14 ± 0.90
		308	52.60 ± 23.11	40.13 ± 0.42
Б	MB	283	0.85 ± 0.009	37.16 ± 3.65
		293	10.54 ± 0.58	36.77 ± 0.11
		308	10.86 ± 1.99	37.64 ± 0.47
	CR	283	3.76 ± 0.37	41.53 ± 0.91
		293	4.37 ± 0.47	41.19 ± 0.80
		308	15.03 ± 2.91	39.15 ± 0.61

молекулам воды. Валентные колебания группы =C—N в молекулах терефталевой кислоты проявляются в спектре при 2950–2640 см⁻¹ с максимальной интенсивностью при 2925 и 2855 см⁻¹. Валентные и деформационные колебания C—N связи ароматических аминов наблюдаются при 1378 и 1252 см⁻¹ соответственно. Дублет, проявляющийся в диапазоне от 3300 до 3400 см⁻¹, соответствует асимметричному и симметричному валентным колебаниям аминогруппы в 2-аминотерефталевой кислоте. Валентные асимметричные и симметричные колебания карбонильной груп-

пы C=O наблюдаются при 1584–1565 и 1444–1378 см⁻¹. Поскольку по разнице между $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{COO})$ можно судить о природе карбоксилатной координации, то предполагается, что карбоксилат-ион координируется с катионом металла в бидентатном режиме координации ($\Delta\nu \leq 187 \text{ см}^{-1}$) согласно литературным данным [56, 57]. Полоса колебания металл-кислород присутствует в области 535 см⁻¹.

Адсорбционные свойства синтезированных МОКП

Результаты исследования адсорбционной способности полученных МОКП по отношению к водным растворам CR и MB представлены на рис. 7. Как можно видеть из зависимостей степени адсорбции от времени, адсорбционная способность сорбентов для красителей быстро увеличивается в начальный период адсорбции, что приводит к быстрому достижению равновесия. Полученные системы наиболее эффективно удаляют из раствора краситель анионного типа (CR). Удаление красителя исследуемой концентрации свыше 90% наблюдается уже через 20–30 мин от начала адсорбции. Самая медленная скорость адсорбции наблюдается при удалении из раствора MB (283 К), причем наличие аминогруппы в составе органического звена каркаса способствует более эффективному извлечению данного типа красителя.

Применимость кинетических моделей псевдопервого и псевдотретьего порядка для описания адсорбции на полученных координационных полимерах проверяли методом линеаризации полученных данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 8. Как видно из полученных коэффициентов детерминации кинетическая модель псевдотретьего порядка лучше всего описывает наблюдаемую адсорбцию, поэтому можно утверждать, что удаление красителя происходит преимущественно в процессе хемосорбции или, другими словами, вклад химических реакций является лимитирующим процессом [58]. Константы скорости адсорбции псевдотретьего порядка и равновесные значения адсорбции, рассчитанные графически, приведены в табл. 3.

Для анализа экспериментальных данных адсорбции красителей использовались изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха. Графически полученные значения параметров Ленгмюра K_L , максимальных величин адсорбции монослоя (q_{max}) и постоянных Фрейндлиха представлены в табл. 4. Видно, что большинство значений R^2 превышает 0.9 для всех моделей изотерм. Это говорит о том, что большинство моделей достоверно описывают

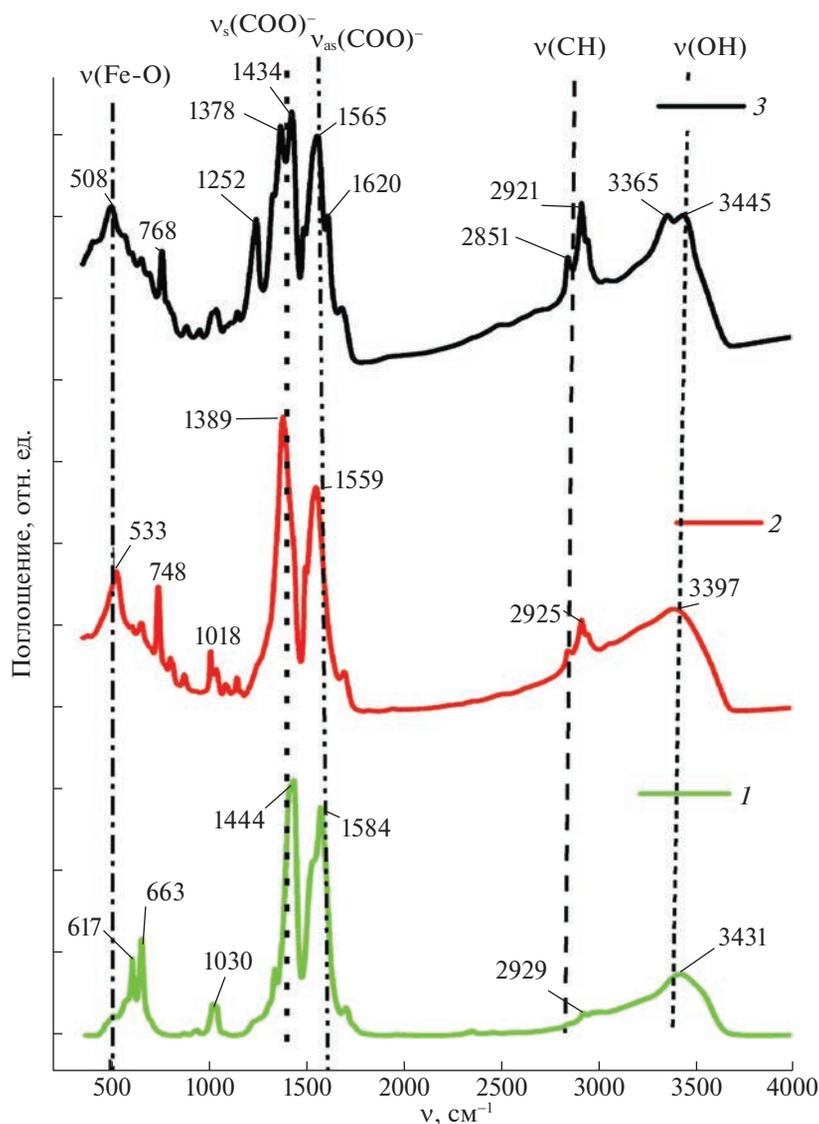


Рис. 6. ИК-спектры с преобразованием Фурье для полученных образцов: 1 – $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OOCCH}_3$, 2 – $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$, 3 – $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$.

наблюдаемую адсорбцию. Значения K_L возрастают с увеличением температуры. Результаты, полученные с помощью изотермы Фрейндлиха, показывают, что значения K_F и $1/n$ уменьшаются и увеличиваются с повышением температуры соответственно. Для определения максимальной адсорбционной емкости проводились эксперименты с постоянной концентрацией красителей и переменной массой адсорбента. В результате проведенных исследований обнаружено, что максимальные адсорбционные емкости для двух типов красителей CR и MB для А составляют 844 и 149.6 мг/г, а для Б 384 и 215 мг/г соответственно. По-видимому, это можно объяснить большей удельной поверхностью полученного образца А

(MIL-88b(Fe)). В литературе также можно встретить аналогичное поведение таких систем. Так, в работе [59] показано, что MIL-88В адсорбирует $\text{NO} \sim 1.6 \text{ ммоль г}^{-1}$, в то время как функционализированный MIL-88В – $\sim 1 \text{ ммоль г}^{-1}$. Занго и др. [60] обнаружили, что эффективность адсорбции хризена на MIL-88В составляет 98.9 ± 1.83 , тогда как для $\text{NH}_2\text{-MIL-88 (Fe)}$ – $95.2 \pm 1.00\%$. Квантово-химическим моделированием авторами было показано, что такое поведение может быть обусловлено тем, что аминогруппа занимает доступное место внутри полости, тем самым создавая стерические затруднения для адсорбции.

Для оценки термодинамических параметров адсорбции красителей на сорбенте использова-

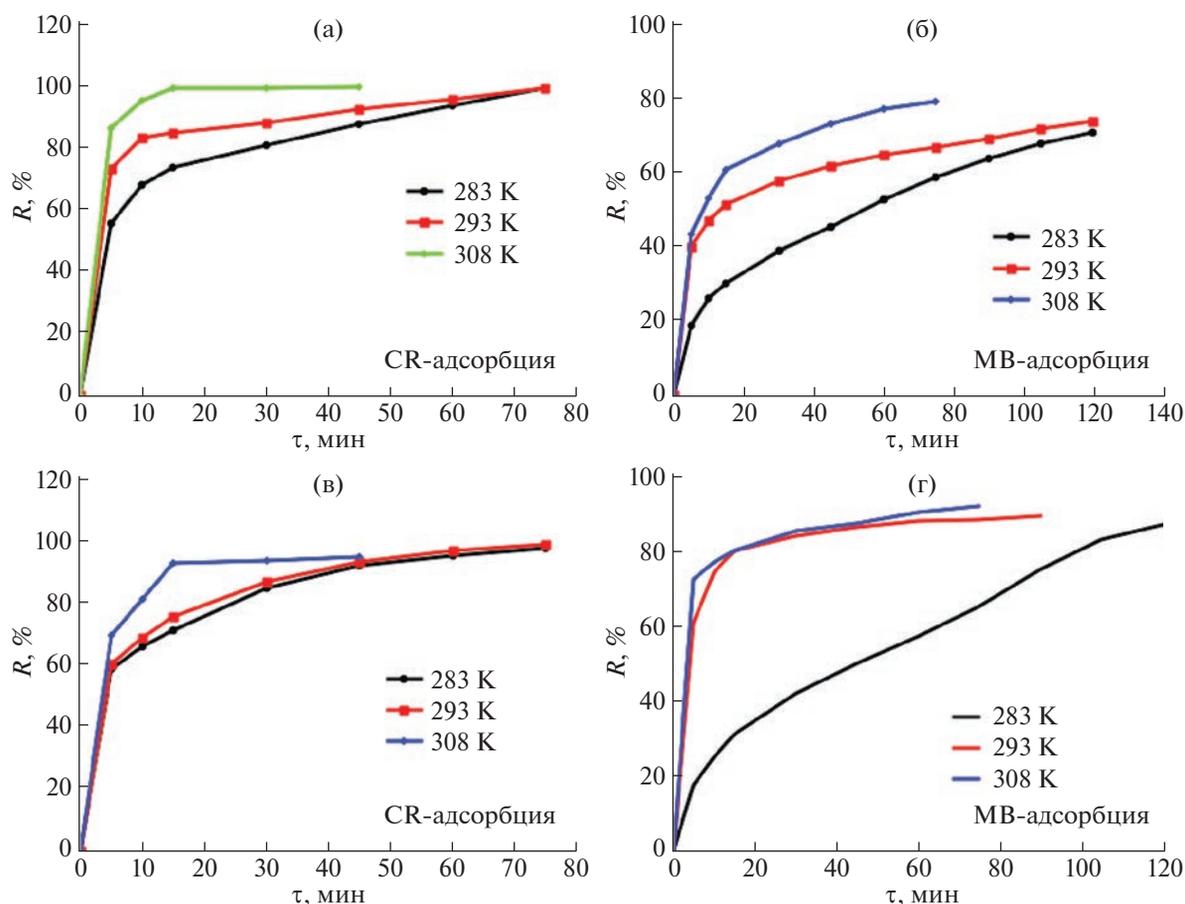


Рис. 7. Зависимости степени адсорбции от времени для полученных образцов $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}$ (а, б) и $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (в, г), определенная при разных температурах (283, 293 и 308 К) для двух типов красителей CR (а, в), MB (б, г).

лись графики зависимости $\ln K_D$ от $1/T$. Из наклона кривой вычислены изменение энтальпии адсорбции (ΔH), а по пересечению – изменение энтропии процесса (ΔS). Значения ΔG были рассчитаны по уравнению (14). Найденные значения термодинамических параметров приведены в табл. 5. Самопроизвольный характер процесса адсорбции подтверждают отрицательные значения изменения свободной энергии. Отрицательные значения ΔH и положительные значения ΔS характеризуют экзотермический и хаотичный процесс адсорбции на границе адсорбент–раствор. Следует отметить, что при адсорбции CR на А значение ΔH выше 40 кДж/моль, показывая, что адсорбция протекает по типу хемосорбции [61].

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОКП

Зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ измерена в диапазоне температур $T = 2\text{--}300$ К в постоянном магнитном поле напря-

женностью $H = 5$ кОе. Магнитный момент образца был скорректирован с учетом вклада держателя образца в виде желатиновой капсулы. Полученное значение магнитного момента было пересчитано в молярную магнитную восприимчивость χ по формуле $\chi = M/(H\nu)$, здесь ν – количество вещества, значение которой, в свою очередь, было скорректировано с учетом диамагнитной составляющей восприимчивости по правилу Паскаля [62]. Зависимость $\chi(T)$, в свою очередь, была пересчитана в температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = (8\chi T)^{1/2}$ (рис. 9). Зависимость $M(H)$ измерена в магнитном поле напряженностью до $H = 50$ кОе при температуре $T = 2$ К. Измеренное значение магнитного момента было пересчитано в $\mu_B/f.u.$ (число магнетонов Бора, приходящихся на формульную единицу, содержащую три иона Fe^{3+}) по формуле $M/\nu N_A \mu_B$, здесь N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора.

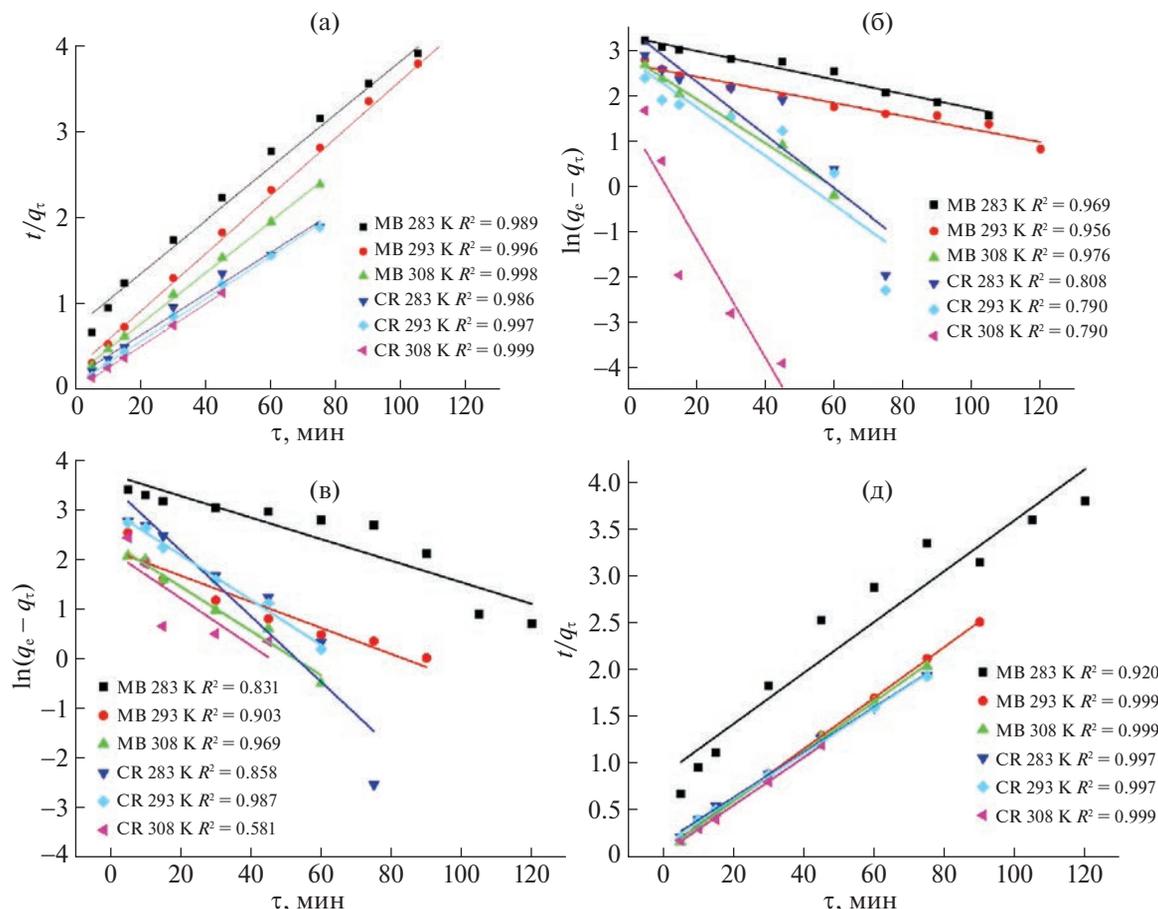


Рис. 8. Кинетические модели адсорбции псевдопервого (б, с) и псевдовторого порядка (а, д) в линейаризованной форме при 283 К, 291 К и 308 К для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (а, б) и $-\text{[Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (в, г).

Зависимость $\chi^{-1}(T)$ линейна при высоких температурах, а при низких температурах заметно отклоняется от линейности. При экстраполяции сплошной прямой (на рис. 9 показана красным) до значения $\chi^{-1} = 0$ получается ненулевое пересечение с осью температур. Такое поведение может быть интерпретировано в рамках закона Кюри–Вейсса [63]:

$$\frac{T - \theta}{C} = \chi^{-1}, \quad (16)$$

где C – константа Кюри, θ – константа Вейсса. На рис. 9а красной линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости $\chi^{-1}(T)$ законом Кюри–Вейсса. Из аппроксимации было определено значение $\theta = -205 \pm 1$ К для А и $\theta = -262 \pm 1$ К для Б. Ненулевое значение θ может быть обусловлено обменным взаимодействием между ионами Fe^{3+} . Отрицательный знак θ указывает на то, что имеет место антиферромагнитный обмен.

Значение эффективного магнитного момента трехъядерного спинового кластера, состоящего

из ионов Fe^{3+} , при комнатной температуре $\mu_{\text{eff}} = 6.6 \mu_B$ (рис. 9 в). Это значение заметно ниже величины $\mu_{\text{eff}} = 10.2 \mu_B$ для случая тройки невзаимодействующих ионов Fe^{3+} с $S = 5/2$, вычисляемой по формуле $\mu_{\text{eff}} = g(3S(S + 1))^{1/2}$ (здесь g – g-фактор), что указывает на антиферромагнитные обменные взаимодействия внутри кластера.

Спиновый гамильтониан изотропного обмена для трехъядерного спинового кластера, представляющего собой равнобедренный треугольник, в углах которого находятся идентичные ионы равен [64]:

$$H = -2J [(S_1S_2) + (S_1S_3) + (S_2S_3)], \quad (17)$$

где J – обменный интеграл, S_i – спиновый оператор.

Нахождение собственных значений гамильтониана (17) стандартными методами позволяет найти энергетические уровни. Подставив эти уровни в известное уравнение Ван Флека, можно получить выражение для магнитной восприим-

Таблица 4. Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции красителей на полученных МОКП

Адсорбент	Модель	T, К	MB			CR		
			K_L , л мг ⁻¹	q_m , мг г ⁻¹	R^2	K_L , л мг ⁻¹	q_m , мг г ⁻¹	R^2
А	Ленгмюр	283	0.19	7.83	0.93	1.22	22.31	0.95
		293	0.27	12.16	0.96	2.91	29.01	0.98
		308	0.35	13.94	0.97	17.09	33.64	0.99
Б	Ленгмюр	283	0.41	13.02	0.92	1.27	22.20	0.99
		293	1.02	22.25	0.99	1.77	24.31	0.98
		308	1.63	26.56	0.99	1.90	25.41	0.99
Адсорбент	Модель	T, К	K_F , мг г ⁻¹ (л мг ⁻¹) ^{1/n}	n_F	R^2	K_F , мг г ⁻¹ (л мг ⁻¹) ^{1/n}	n_F	R^2
А	Фрейндлих	283	209	0.94	0.93	57	2.406	0.94
		293	118	1.26	0.94	42	4.85	0.90
		308	76	1.706	0.94	39	8.39	0.93
Б	Фрейндлих	283	73	1.62	0.86	42	4.27	0.91
		293	45	3.58	0.94	42	4.25	0.89
		308	41	4.90	0.97	40	4.27	0.85

Таблица 5. Термодинамические параметры процесса адсорбции

Адсорбент	Краситель	$-\Delta G_{273}^0$, кДж/моль	$-\Delta H_{273}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{273}^0$, Дж/(моль К)
А	MB	28.57	12.72	58.08
	CR	167.97	83.05	311.05
Б	CR	47.93	21.39	97.22
	MB	38.15	16.37	79.79

чивости χ_{tri} трехъядерного спинового кластера с $S_i = 5/2$ [44]:

$$\chi_{\text{tri}} = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{4k_B T} [(680 \exp(-150j/4) + 910 \exp(-90j/4) + 858 \exp(-38j/4) + 660 \exp(6j/4) + 420 \exp(42j/4) + 210 \exp(70j/4) + 2 \exp(90j/4) + 2 \exp(102j/4))/(8 \exp(-150j/4) + 14 \exp(-90j/4) + 18 \exp(-38j/4) + 20 \exp(6j/4) + 20 \exp(42j/4) + 18 \exp(70j/4) + 8 \exp(90j/4) + 2 \exp(102j/4))], \quad (18)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $j = -J/k_B T$.

Зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ была аппроксимирована уравнением с учетом того, что вклад в суммарную магнитную восприимчивость χ могут давать как трехъядерные спиновые кластеры, так и мономерная примесь ионов Fe^{3+} с $S = 5/2$ $\chi_{\text{mono}} = 4.376/T$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T}, \quad (19)$$

$$\chi = \alpha_{\text{mono}} + (1 - \alpha)_{\text{tri}},$$

где α – доля мономерной примеси. Из аппроксимации были определены значения следующих параметров для А: $\alpha = 0.27 \pm 0.01$, $g = 1.96 \pm 0.01$, $J = -20.9 \pm 0.5$ К ($R^2 = 0.93$) и для Б: $\alpha = 0.28 \pm 0.01$, $g = 1.96 \pm 0.01$, $J = -22.5 \pm 0.5$ К ($R^2 = 0.97$).

На рис. 10 показаны зависимости магнитного момента образцов от напряженности маг-

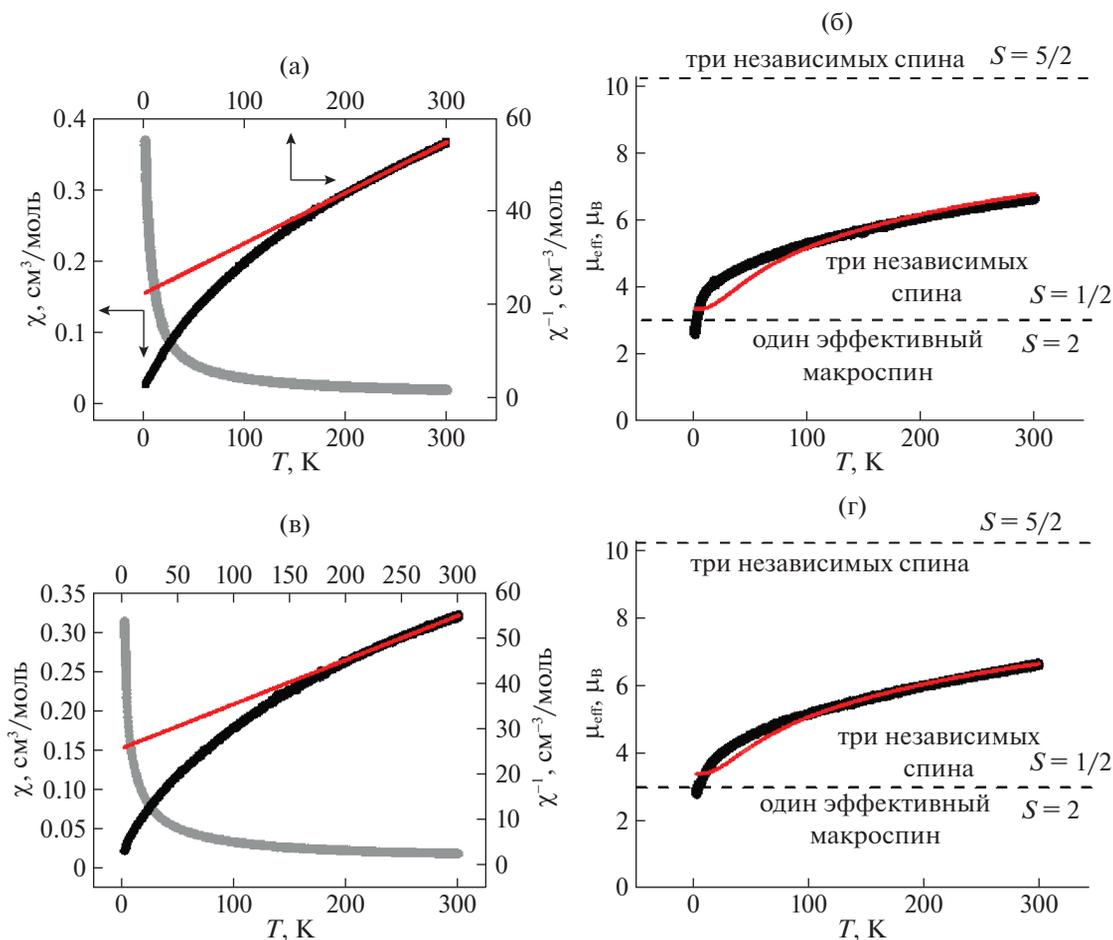


Рис. 9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (а, б) (серым) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (черным); эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ и его аппроксимация выражением (19) (в, г). Пунктирными горизонтальными линиями показаны расчетные значения для тройки не взаимодействующих ионов Fe^{3+} с $S = 5/2$ и $S = 1/2$, а также суммарного эффективного спина $S = 2$, отвечающему всему кластеру для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (а, в) и $-\text{[Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (б, г). Красной линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости χ^{-1} законом Кюри–Вейсса.

нитного поля и ее аппроксимация функцией Бриллюэна [42]:

$$M = gSB_S(h),$$

$$B_S(h) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth} \left[\frac{2S+1}{2S} h \right] - \frac{1}{2S} \text{cth} \left[\frac{1}{2S} h \right], \quad (20)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $h = gS\mu_B H/k_B T$. Из аппроксимации были определены значения следующих параметров для А: $g = 2.01 \pm 0.25$, $S = 0.53 \pm 0.07$ ($R^2 = 0.92$) и для Б: $g = 2.11 \pm 0.03$, $S = 0.52 \pm 0.01$ ($R^2 = 0.96$).

Таким образом, в рамках проведенных исследований предложен низкотемпературный подход получения мезопористых металл-органических координационных полимеров с использованием нетоксичных растворителей и предсинтезированных полиядерных комплексов железа в качестве источников вторичных строительных блоков.

Осуществлено комплексное изучение состава и физико-химических свойств полученных металл-органических координационных полимеров. Образцы имеют постоянную пористость и мезопористую структуру с большой площадью поверхности ($S_{\text{уд}} = 191$ и $303 \text{ м}^2/\text{г}$), соответствующей четвертому типу изотермы адсорбции по классификации ИЮПАК. Полученные мезопористые адсорбенты показали эффективную способность удаления органических красителей из водных сред, таких как метиленовый синий и конго красный. Было показано, что модель кинетики адсорбции псевдвторого порядка является наиболее подходящей для интерпретации взаимодействия между красителями и синтезированными адсорбентами. Для полученных систем были рассчитаны константы скорости адсорбции псевдвторого порядка и равновесные значения

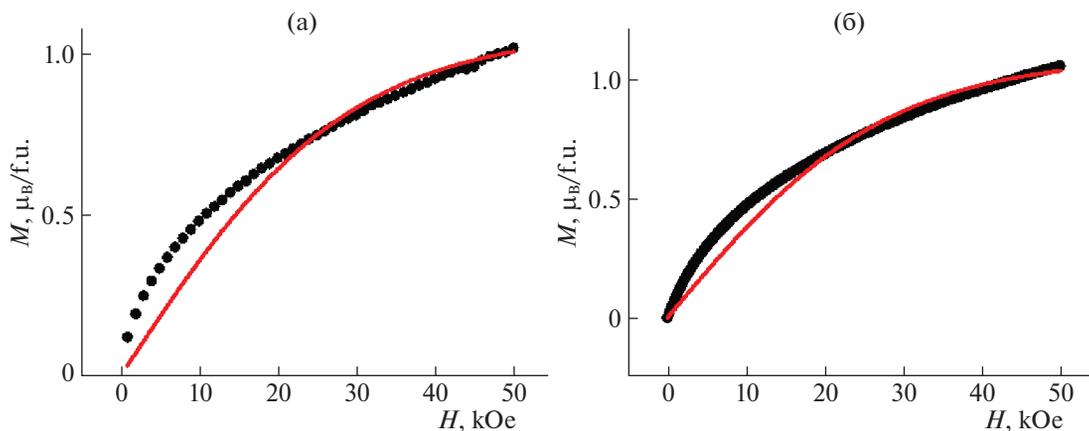


Рис. 10. Зависимости магнитного момента для $\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (а) и $-\text{[Fe}_3\text{O}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}$ (б), от напряженности магнитного поля при температуре $T = 2$ К и их аппроксимации функцией Бриллюэна.

адсорбции, значения параметров Ленгмюра K_L , максимальные величины адсорбции моно слоя (q_{max}) и постоянные Фрейндлиха. Расчет значений энергии Гиббса адсорбции ΔG показал, что процесс адсорбции носит спонтанный характер. Снижение величины эффективных магнитных моментов указывает на антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} в трехъядерном спиновом кластере координационных полимеров. Зависимости обратной магнитной восприимчивости линейны при высоких температурах, а при низких температурах заметно отклоняются от линейности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90182 и в соответствии с государственными заданиями, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119092390079-8 и АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования Аналитического Центра коллективного пользования ИПХФ РАН. Авторы выражают благодарность к.х.н. Иванову А.В. и к.ф.м.н. Шилову Г.В. за помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1715. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
2. *Lin R.-B., Xiang S., Xing H. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 378. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.027>
3. *Pariichuk M.Y., Kopytin K.A., Onuchak L.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 806. <https://doi.org/10.1134/S0036024421040208>
4. *Lázaro I.A., Forgan R.S.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 230. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.009>
5. *Lee S., Kapustin E.A., Yaghi O.M.* // Science. 2017. V. 353. № 630. P. 808. <https://doi.org/10.1126/science.aaf9135>
6. *Kustov L.M., Isaeva V.I., Přeč J., Bishk K.K.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 4. P. 361. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.001>
7. *Isaeva V.I., Nefedov O.M., Kustov L.M.* // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.3390/catal8090368>
8. *Golovashova E.S., Kulev V.A., Kudrik E.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 3. P. 638. <https://doi.org/10.1134/S0036024420030115>
9. *Hu H., He Y.P., Zhang Y.L. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. S44. <https://doi.org/10.1134/S0036024422140138>
10. *Jabarian S., Ghaffarinejad A.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2019. V. 29. P. 1565. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01120-4>
11. *Chen D., Zhao J., Zhang P., Dai S.* // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024>
12. *Khan N.A., Jhung S.H.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 285. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008>
13. *Sargazi G., Afzali D., Mostafavi A.* // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 41. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2017.09.046>
14. *Burgaz E., Erciyas A., Andac M., Andac O.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 485. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.014>
15. *Chen Y., Li S., Pei X. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 10. P. 3419. <https://doi.org/10.1002/anie.201511063>
16. *Zhang R., Ji S., Wang N. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 37. P. 9775. <https://doi.org/10.1002/anie.201403978>

17. *Kalmutzki M.J., Hanikel N., Yaghi O.M.* // *Sci. Adv.* 2018. V. 4. № 10. P. eaat9180. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9180>
18. *Feng L., Wang K.-Y., Powell J., Zhou H.-C.* // *Matter.* 2019. V. 1. P. 801. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.08.022>
19. *Xue Y., Zheng S., Xue H., Pang H.* // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 7301. <https://doi.org/10.1039/c8ta12178h>
20. *Baumann A.E., Burns D.A., Liu B., Thoi V.S.* // *Commun. Chem.* V. 2. № 1. P. 86. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>
21. *Wu H., Chua Y.S., Krungleviciute V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 28. P. 10525. <https://doi.org/10.1021/ja404514r>
22. *Dzhardimalieva G.I., Baimuratova R.K., Knerelman E.I. et al.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1024. <https://doi.org/10.3390/polym12051024>
23. *Chen Y., Ma S.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 9744. <https://doi.org/10.1039/C6DT00325G>
24. *Cheetham A.K., Rao C.N.R., Feller R.K.* // *Chem. Commun.* 2006. V. 46. P. 4780–4795. <https://doi.org/10.1039/B610264F>
25. *Baimuratova R.K., Golubeva N.D., Dzhardimalieva G.I. et al.* // *KEM.* 2019. V. 816. P. 108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.108>
26. *Au V.K.-M.* // *Front. Chem.* 2020. V. 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00708>
27. *Khan N.A., Hasan Z., Jung S.H.* // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 244–245. P. 444. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011>
28. *Katheresan V., Kandedo J., Lau S.Y.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 4676. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
29. *Pakamorè I., Rousseau J., Rousseau C. et al.* // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 5292. <https://doi.org/10.1039/C8GC02312C>
30. *Huo S.-H., Yan X.-P.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 15. P. 7449. <https://doi.org/10.1039/C2JM16513A>
31. *Robson R., Abrahams B.F., Batten S.R. et al.* // *ACS Symp. Ser.* 1992. V. 499. № 19. P. 256. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0499.ch019>
32. *Rosi N.L., Eddaoudi M., Kim J. et al.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2002. V. 4. № 68. P. 401. <https://doi.org/10.1039/B203193K>
33. *Schoedel A., Zaworotko M.J.* // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 4. P. 1269. <https://doi.org/10.1039/C4SC00171K>
34. *Zou M., Dong M., Zhao T.* // *IJMS.* 2022. V. 23. № 16. P. 9396 <https://doi.org/10.3390/ijms23169396>
35. *Kuznicki A., Lorzing G.R., Bloch E.D.* // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry,* 2021. V. 57. № 67. P. 8312. <https://doi.org/10.1039/D1CC02104D>
36. *Chen X.Y., Hoang V.-T., Rodrigue D., Kaliaguine, S.* *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry,* 2013. V. 5. № 46. P. 24266. <https://doi.org/10.1039/C3RA43486A>
37. *Zorainy M.Y., Gar Alalm M., Kaliaguine S., Boffito D.C.* // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. № 39. P. 22159. <https://doi.org/10.1039/D1TA06238G>
38. *Carson F., Su J., Platero-Prats A.E. et al.* // *Crystal Growth & Design.* 2013. V. 13. № 11. P. 5036. <https://doi.org/10.1021/cg4012058>
39. *Millange F., Guillou N., Walton R.I. et al.* // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry.* 2008. № 39. P. 4732. <https://doi.org/10.1039/B809419E>
40. *Shin J., Kim M., Cirera J. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 8. P. 4738. <https://doi.org/10.1039/C4TA06694D>
41. *Pham H., Ramos K., Sua A. et al.* // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 7. P. 3418. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03696>
42. *Ma M., Bétard A., Weber I. et al.* // *Crystal Growth & Design. American Chemical Society.* 2013. V. 13. № 6. P. 2286. <https://doi.org/10.1021/cg301738p>
43. *Xuan Huynh N.T., Chihaiia V., Son D.N.* // *J Mater Sci.* 2019. V. 54. № 5. P. 3994. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3140-4>
44. *McKinlay A.C., Morris R.E., Horcajada P. et al.* // *Angewandte Chemie International Edition.* 2010. V. 49. № 36. P. 6260. <https://doi.org/10.1002/anie.201000048>
45. *Zheng Y.-Z., Tong M.-L., Xue W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 32. P. 6076. <https://doi.org/10.1002/anie.200701954>
46. *Laurikėnas A., Barkauskas J., Reklaitis J. et al.* // *Lith. J. Phys.* 2016. V. 56. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.3952/physics.v56i1.3274>
47. *Simonin J.-P.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 300. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
48. *Yuh-Shan H.* // *Scientometrics.* 2004. V. 59. P. 171. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
49. *Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G.* // *Separation and Purification Methods.* 2000. V. 29. P. 189. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
50. *Osmari T.A., Gallon R., Schwaab M. et al.* // *Adsorp. Sci. Technol.* 2013. V. 31. № 5. P. 433 <https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.5.433>
51. *Zhang H., Gong X., Song Z. et al.* // *Optical Materials.* 2021. V. 113. P. 110865. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110865>
52. *Horcajada P., Salles F., Wuttke S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 44. P. 17839. <https://doi.org/10.1021/ja206936e>
53. *Aguilar L.W., Otto G.P., Kupfer V.L. et al.* // *Materials Letters.* 2020. V. 276. P. 128127. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128127>
54. *Zorainy M.Y., Kaliaguine S., Gobara M. et al.* // *J. Inorg Organomet Polym.* 2022. V. 32. № 7. P. 2538. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02353-6.1>
55. *Guo M., Li H.* // *Front. Energy Res.* 2021. V. 9. P. 781008. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.781008>

56. *Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 6th ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2009. 419 p.
57. *Deacon G.B., Huber F., Phillips R.J.* // *Inorganica Chimica Acta*. 1985. V. 104. № 1. P. 41.
[https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)83783-4](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)83783-4)
58. *Khamizov R.K.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. № 1. P. 171.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420010148>
59. *McKinlay A.C., Eubank J.F., Wuttke S. et al.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 1592.
<https://doi.org/10.1021/cm304037x>
60. *Zango Z.U., Abu Bakar N.H.H., Sambudi N.S. et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 103544.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103544>
61. *Zhao X., Liu S., Tang Z. et al.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 11849.
<https://doi.org/10.1038/srep11849>
62. *Bain G.A., Berry J.F.* // *J. Chem. Educ.* 2008. V. 85. № 4. P. 532.
<https://doi.org/10.1021/ed085p532>
63. *Boča R.* A Handbook of Magnetochemical Formulae / R. Boča, 1st ed. 2012-е изд., London; Waltham, MA: Elsevier, 2012. 991 с.
64. *Dzjobkowski C., Wroblewski J.T., Brown D.B.* // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. № 3. P. 671.
<https://doi.org/10.1021/ic50217a007>

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ В ВОДНОМ ОКРУЖЕНИИ НА ОСНОВЕ МНОГОКОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2023 г. А. Н. Бойченко^а, А. В. Боченкова^{а,*}

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

*e-mail: abochenkova@qpd.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 01.11.2022 г.

В работе предложена методика расчета энергии вертикального срыва электрона (VDE) и энергии вертикальной ионизации (VIE) анионных и нейтральных хромофоров в водном окружении на основе расширенной многоконfigurационной квазивыврожденной теории возмущений в сочетании с явным учетом влияния растворителя в рамках метода потенциалов эффективных фрагментов. Показана важность учета поляризационного вклада растворителя для получения количественных оценок VDE и VIE. Полученные значения VDE для фенолята (7.3 эВ) и VIE для фенола (7.9 эВ) в водном окружении находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеновской и многофотонной УФ-фотоэлектронной спектроскопии, что позволяет использовать предложенный подход для изучения процессов фотоиндуцированного переноса электрона как с анионных, так и нейтральных биологических хромофоров в водном растворе.

Ключевые слова: фотоиндуцированная ионизация, фотоиндуцированный срыв электрона, потенциал ионизации, сольватация, фотоэлектронная спектроскопия, многоконfigurационные методы квантовой химии, метод потенциалов эффективных фрагментов

DOI: 10.31857/S0044453723040088, **EDN:** TEEDBJ

Фотоиндуцированный перенос электрона играет ключевую роль в различных радиационных процессах химии и биологии, например, в радиационном повреждении ДНК. Наиболее прямой способ изучения процессов ионизации – это фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) в газовой фазе и растворе. Исследования хромофоров в газовой фазе позволяют получить ценную информацию об их свойствах и динамике [1, 2]. Рентгеновская [3] и многофотонная УФ [4, 5] фотоэлектронная спектроскопия позволяют изучать процессы фотоиндуцированной ионизации хромофоров в растворах и определять энергию вертикального срыва электрона (VDE) в случае анионных хромофоров и энергию вертикальной ионизации (VIE) в случае нейтральных хромофоров. Однако интерпретация фотоэлектронных спектров сопряжена с рядом трудностей, таких как неупругое рассеяние электронов и частичная потеря энергии электронами при взаимодействии с растворителем. Современные методы квантовой химии могут быть использованы для оценки энергий VDE и VIE, а также для интерпретации экспериментальных данных. Однако необходимость учета большого количества молекул

воды, взаимодействующих с заряженным хромофором, и корректный учет поляризационного вклада растворителя (особенно при использовании методов квантовой химии высокого уровня точности) представляют из себя серьезную вычислительную проблему.

Одним из наиболее распространенных способов явного учета окружения является неэмпирический метод потенциалов эффективных фрагментов (EFP). Преимуществом метода EFP является то, что это довольно точный и одновременно недорогой в вычислительном отношении способ описания взаимодействия растворенного вещества с растворителем в рамках гибридного квантово-механического подхода [6, 7]. Согласно этому методу, молекула растворенного вещества описывается на квантово-механическом уровне, а молекулы растворителя представляются в виде фрагментов с фиксированной геометрией и набором параметров, определяющих взаимодействие молекул растворителя с растворенным веществом. Влияние окружения на квантово-механическую подсистему описывается наиболее важными вкладами одночастичных операторов межмолекулярного взаимодействия, а именно

электростатического, поляризационного и обменного отталкивания. Оператор кулоновского взаимодействия между двумя подсистемами представлен в виде многоцентрового мультипольного разложения электростатического потенциала каждого фрагмента вплоть до октупольного момента. Поляризация фрагментов в электрическом поле квантовой подсистемы описывается в рамках самосогласованной модели. При этом отклик на внешнее поле каждой локализованной молекулярной орбитали фрагмента описывается своим тензором поляризуемости, который рассчитывается предварительно. Отталкивательный потенциал представляется в виде линейной комбинации гауссовых функций, центрированных на каждом атоме фрагмента. Все параметры потенциалов эффективных фрагментов рассчитываются предварительно с помощью неэмпирических методов квантовой химии.

Подход EFP в сочетании с методом связанных кластеров в варианте EOM-IP-CCSD был использован для анализа влияния гидратации на энергию вертикальной ионизации тимина [8] и фенола [9], а также на энергию вертикального срыва электрона с фенолят-аниона [9] в водном окружении. Показано, что полученная оценка первого потенциала ионизации фенола, окруженного сольватной оболочкой из молекул воды с радиусом 35 Å, хорошо согласуется с соответствующим экспериментальным значением; однако рассчитанная энергия вертикального срыва электрона с фенолят-аниона в воде отличается от экспериментальной на 0.6 эВ. Разницу между рассчитанным и экспериментальным значением авторы связывают с неполным учетом поляризационного вклада растворителя, который оценивался в рамках теории возмущений. Гибридный подход на основе теории функционала электронной плотности DFT и метода EFP также использовался для расчета первого потенциала ионизации фенола в сочетании с методом молекулярной динамики [10]. Энергия вертикальной ионизации, рассчитанная как разница полных энергий между гидратированным фенолом и его катион-радикалом, также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Оба подхода (EOM-IP-CCSD/EFP и DFT/EFP) применимы для количественных оценок потенциалов ионизации нейтральных молекул; однако демонстрируют значительное расхождение с экспериментом для сольватированных анионов.

В данной работе предложен новый теоретический подход для расчета энергий вертикальной ионизации и срыва электрона с биологически значимых хромофоров в водном окружении. Разработанный подход позволяет учесть эффекты специфической сольватации ближайших молекул воды, связанных сильными водородными связями с анионами хромофоров, эффекты микро-

сольватации и макросольватации. Построение модельной системы происходит в несколько этапов и с использованием различных методов для описания внутренней и внешней сольватной оболочки. Расчет энергий VDE и VIE проводится с помощью расширенного варианта многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений XMCQDPT2 [11]. В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны гидратированные молекулы фенола и фенолят-аниона – типичные модельные фрагменты важных биологических хромофоров, таких как хромофор зеленого флуоресцентного белка (GFP), который широко используется в качестве флуоресцентного зонда для мониторинга биохимических процессов в клетке [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе предложена методика получения равновесной геометрической конфигурации и расчета энергии вертикального срыва электрона или ионизации сольватированного хромофора, которая включает в себя следующие основные этапы:

1) Молекулярно-динамическое моделирование системы, состоящей из молекулы растворенного вещества, помещенной в центр куба из молекул воды с ребром 100 Å. После уравнивания системы в каноническом (NVT) ансамбле в течение 2 нс использовалась процедура “отжига”, при которой температура системы постепенно снижалась до 20 К с шагом 1 К в течение 560 пс. Расчеты с помощью метода молекулярной динамики проводились в программном пакете NAMD [13].

2) Оптимизация геометрической конфигурации внутренней сольватной оболочки на уровне DFT/EFP. Полученная на предыдущем шаге структура была уменьшена до системы с радиусом сольватной оболочки 17 Å (~1000 молекул). В квантово-механическую подсистему включался хромофор и две ближайшие к нему молекулы воды. Остальные молекулы воды учитывались в рамках метода потенциалов эффективных фрагментов. Геометрия полученных модельных систем была оптимизирована с использованием функционала PBE0 в базисе (aug)-cc-pVDZ в сочетании с методом EFP. Диффузные функции добавлялись на атомы кислорода для описания избыточной электронной плотности. Квантовохимические расчеты проводились с помощью программного пакета Firefly [14].

3) Оптимизация геометрической конфигурации внешней сольватной оболочки на уровне DFT/EFP/MD. Полностью оптимизированные в рамках метода DFT/EFP модельные системы были дополнительно сольватированы для молекулярно-динамического моделирования с периодическими граничными условиями. При

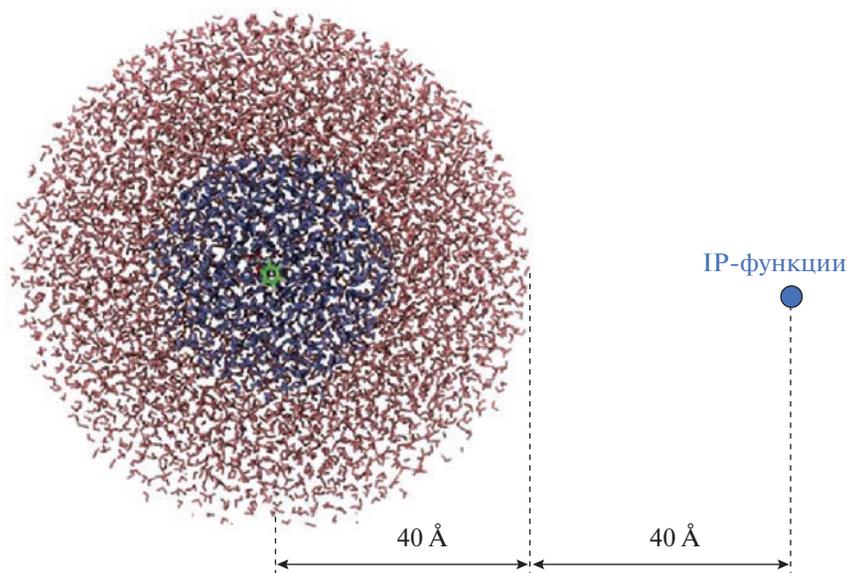


Рис. 1. Модельная система для расчета энергии вертикальной ионизации и срыва электрона на уровне теории ХМС-QDPT2/EFP с добавлением IP функций, центрированных за пределами водной сферы.

этом геометрия внутренней сольватной оболочки фиксировалась. Для молекулярно-динамического моделирования на данном этапе использовался такой же протокол, как и на первом этапе. После уравнивания системы она медленно охлаждалась, и окончательная геометрия молекул воды внешней сольватной оболочки оптимизировалась с использованием параметров силового поля TIP3P.

4) Расчет энергии вертикальной ионизации (или срыва электрона) на уровне DFT/EFP. Полученная гибридная структура DFT/EFP/MD делалась на серию систем меньшего размера с различными радиусами сольватной оболочки – от 10 до 40 Å (максимально 11 250 молекул воды). Энергия вертикального срыва электрона (или ионизации) рассчитывалась как разница между полной энергией сольватированного аниона (нейтральной молекулы) и соответствующего радикала в геометрии аниона (нейтральной молекулы). Расчеты проводились на уровне PBE0/(aug)-cc-pVDZ/EFP.

5) Гибридный метод ХМСQDPT2/EFP для расчета энергии вертикальной ионизации или срыва электрона. Для расчетов были выбраны структуры с радиусом сольватной оболочки 40 Å и с внутренней сольватной оболочкой, содержащей ~1000 молекул воды (рис. 1). Волновые функции нулевого приближения многоконфигурационной теории возмущений второго порядка строились с помощью многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF). Для моделирования процессов ионизации и срыва электрона использовался модифицированный базисный набор

(aug)-cc-pVDZ+, дополненный диффузными функциями *p*-типа с очень маленьким показателем экспоненты 10^{-10} (IP) с центром вне сольватной оболочки. В дополнение ко всем π -орбиталям фенола и фенолята орбитали IP-типа включались явным образом в активное пространство метода CASSCF. В активное пространство включались одна, две или три IP-орбитали (пространства CASSCF(8,8), CASSCF(8,9), CASSCF(8,10) соответственно). В данных расчетах с использованием процедуры усреднения электронной плотности по десяти состояниям SA(10)-CASSCF одновременно описывались как ионизационные, так и валентные состояния исследуемых систем. Все расчеты ХМСQDPT2/EFP выполнялись без учета поляризационного вклада фрагментов. Поляризационный вклад растворителя оценивался в рамках самосогласованной модели на уровне DFT/EFP и использовался в качестве поправки к рассчитанным энергиям VDE и VIE.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия вертикального срыва электрона с фенолят-аниона в водном растворе сначала рассчитывалась с использованием разностной схемы на уровне теории DFT/EFP. Обнаружено, что рассчитанные значения VDE сильно зависят от размера моделируемой системы, достигая предельного значения 7.3 эВ для системы с радиусом сольватной оболочки 36 Å (рис. 2). Это связано с тем, что результаты расчетов VDE зависят от точности оценки абсолютной энергии дальнедействующих взаимодействий между отрицательно

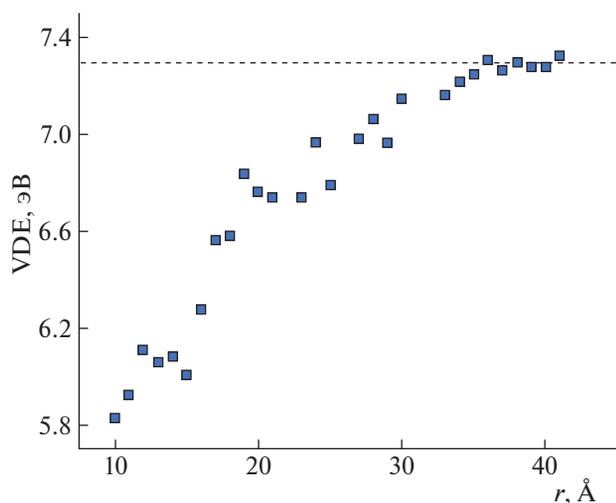


Рис. 2. Зависимость рассчитанных значений энергии вертикального срыва электрона с гидратированного фенолят-аниона от радиуса сольватной оболочки (r) модельной системы.

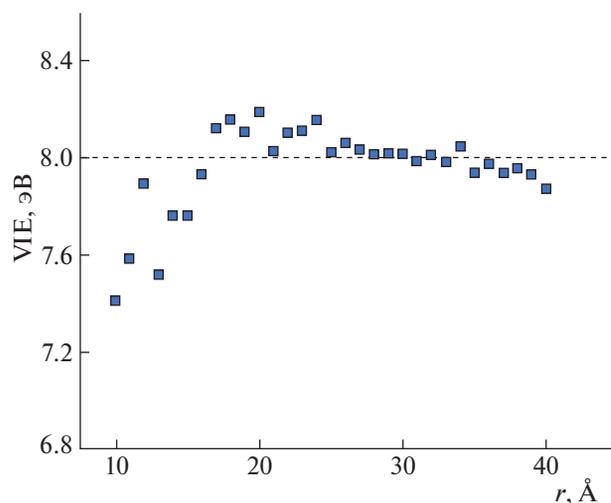


Рис. 3. Зависимость рассчитанных значений энергии вертикальной ионизации гидратированной молекулы фенола от радиуса сольватной оболочки модельной системы (r).

заряженным хромофором и полярными молекулами воды.

Зависимость рассчитанных энергий вертикальной ионизации от размера сольватной оболочки для молекулы фенола представлена на рис. 3. Предельное значение VIE составило ~ 8.0 эВ при радиусе сольватной оболочки 36 Å. При этом следует отметить, что рассчитанная энергия ионизации фенола слабее зависит от размера сольватной оболочки по сравнению с энергией срыва электрона с фенолята, что связано с тем, что энергия вертикального срыва электрона сильнее зависит от точности оценки абсолютной энергии дальнедействующих взаимодействий между отрицательно заряженным фенолят-ионом и полярными молекулами воды, чем энер-

гия вертикальной ионизации нейтральной молекулы.

Для расчета энергии вертикальной ионизации фенолята на уровне теории XMCQDPT2/EFP была выбрана структура, соответствующая сфере с радиусом 40 Å. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, расчеты VDE на уровне теории XMCQDPT2/EFP дают значение 6.8–7.0 эВ, что оказывается ниже значения, полученного на уровне теории DFT/EFP (7.3 эВ). Одной из возможных причин является пренебрежение поляризационным вкладом растворителя на уровне теории XMCQDPT2/EFP. С учетом этого вклада, рассчитанного в рамках самосогласованной модели на уровне DFT/EFP, скорректированное значение VDE становится равным 7.2–7.4 эВ, и оба подхода дают практически одинаковые значения энергии вертикального срыва электрона. Полученное значение (7.3 ± 0.1 эВ) согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (7.1 ± 0.1) [9] и с помощью многофотонной УФ-фотоэлектронной спектроскопии (7.02 ± 0.09) [15]. Следует отметить, что энергия срыва электрона с фенолят-аниона в газовой фазе на ~ 5 эВ ниже потенциала ионизации гидратированного аниона за счет электростатического взаимодействия сольватированного аниона с растворителем, при этом поляризационный вклад растворителя в энергию стабилизации молекулярного аниона в растворе является существенным и достигает 8% от общего сольватного сдвига.

Рассчитанные значения VDE гидратированного фенолята оказались нечувствительными к по-

Таблица 1. Рассчитанные значения энергии вертикального срыва электрона с гидратированного фенолят-аниона на уровне теории XMCQDPT2/EFP с использованием различных вариантов активного пространства метода SA(10)-CASSCF. Скорректированные значения включают в себя поляризационный вклад растворителя, равный 0.43 эВ

Активное пространство метода CASSCF	VDE (эВ)	Скорректированное значение VDE (эВ)
(8.8)	6.80	7.23
(8.9)	6.77	7.20
(8.10)	7.00	7.43
Эксперимент:		
[9]		7.1 ± 0.1
[15]		7.02 ± 0.09
EOM-IP-CCSD/EFP [9]		7.7

ложению IP-орбиталей за пределами водной сферы на расстояниях более 10 Å, а также к направлению, вдоль которого они расположены (вдоль или против направления дипольного момента нейтрального молекулярного остова). Три IP-орбитали *p*-типа, которые входят в активное пространство, дают трехкратно вырожденный энергетический уровень. Это свидетельствует о том, что полученные результаты не зависят от ориентации IP-орбитали *p*-типа относительно молекулярного остова, как это и ожидалось. Точное вырождение гарантирует, что IP-орбитали, оптимизированные с помощью процедуры SA-CASSCF, не смешиваются с другими типами орбиталей, что в противном случае означало бы, что образуются некоторые слабосвязанные состояния невалентного типа, которые неизбежно бы занизили расчетное значение энергии вертикального срыва электрона.

При изменении числа явно рассматриваемых состояний ионизационного типа в рамках различных активных пространств при фиксированном общем количестве состояний, включенных в усреднение электронной плотности, число рассматриваемых валентных состояний аниона также меняется. Характер состояний, включенных в процедуру усреднения в методе SA(10)-CASSCF и на которые натянута модельное пространство метода ХМCQDPT2, влияет на взаимодействие и замешивание волновых функций нулевого приближения после учета поправок по теории возмущений и диагонализации эффективного гамильтониана метода ХМCQDPT2. Это может приводить к изменению энергии перехода между основным состоянием аниона валентного типа и первым состоянием ионизационного типа. Действительно, полученные результаты выявляют тенденцию к снижению VDE на 0.2 эВ при увеличении числа состояний валентного типа, включенных в модельное пространство метода ХМCQDPT2 (табл. 1).

Для расчетов энергии вертикальной ионизации фенола на уровне теории ХМCQDPT2/EFP также, как и в случае фенолята, была выбрана структура, соответствующая сфере с радиусом 40 Å. При расчете использовалось активное пространство (8,10). Рассчитанное значение VIE с учетом поляризационной поправки (-0.39 эВ) составило 7.9 эВ, что хорошо согласуется со значением, полученным в рамках метода DFT/EFP (8.0 эВ), а также с экспериментальными данными, полученными с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (7.8 ± 0.1) [9] и с помощью многофотонной УФ-фотоэлектронной спектроскопии (7.76 ± 0.09) [15]. Энергия вертикальной ионизации фенола в растворе лежит на 0.6 эВ ниже по сравнению с газовой фазой. При этом поляризационный вклад растворителя в энергию стабилизации катиона в растворе составляет ~60% от сольватного сдвига. Таким об-

разом, поляризационный вклад растворителя является существенным и должен быть учтен для получения количественных оценок энергий вертикальной ионизации и срыва электрона с биологических хромофоров в водном растворе.

ВЫВОДЫ

В данной работе предложен общий теоретический подход к оценке энергий вертикального срыва электрона и ионизации хромофоров в водном окружении. Разработанный подход основан на высокоточном многоконфигурационном методе квантовой химии ХМCQDPT2 в сочетании с явным учетом влияния растворителя в рамках метода потенциалов эффективных фрагментов. Метод позволяет предсказывать энергию вертикального срыва электрона с точностью не хуже, чем 0.2 эВ. Методика была апробирована на гидратированной молекуле фенолят-аниона. Показано, что рассчитанная энергия вертикального срыва электрона сильно зависит от размера модельной системы. Необходимый радиус сольватной оболочки для количественных оценок VDE составляет 40 Å. Установлено, что поляризационный вклад растворителя в энергию вертикального срыва электрона достигает 0.4 эВ, что составляет 8% от общего сольватного сдвига энергии VDE в растворе по сравнению с газовой фазой. Рассчитанное значение энергии вертикального срыва электрона с фенолят-аниона в водном окружении с учетом поляризационной поправки составляет 7.3 ± 0.1 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными рентгеновской и многофотонной УФ-фотоэлектронной спектроскопии. Разработанный метод был также использован для оценки энергии вертикальной ионизации фенола в водном окружении. Показано, что поляризационный вклад растворителя в данном случае достигает 60% от общего сольватного сдвига. Рассчитанное значение VIE с учетом поляризационной поправки (-0.39 эВ) составило 7.9 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, разработанный подход применим для исследования фотоиндуцированных процессов ионизации и срыва электрона как в случае анионных, так и нейтральных молекулярных систем в водном окружении.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-33-90183) с использованием вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henley A., Fielding H.H. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2019. V. 38. P. 1.

2. *Bull J., Anstöter, C., Verlet J.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5820.
3. *Faubel M., Siefertmann K.R., Liu Y. et al.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. P. 120.
4. *Seidel R., Winter B., Bradforth S.E.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2016. V. 67. P. 283.
5. *Riley J.W., Wang B., Woodhouse J.L. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 678.
6. *Gordon M.S., Freitag M.A., Bandyopadhyay P. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 293.
7. *Gordon M.S., Fedorov D.G., Pruitt S.R. et al.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 632.
8. *Ghosh D., Isayev O., Slipchenko L.V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 6028.
9. *Ghosh D., Roy A., Seidel R. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 7269.
10. *Henley A., Riley J., Wang B. et al.* // Faraday Discuss. 2020. V. 221. P. 202.
11. *Granovsky A.A.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 214113.
12. *Acharya A., Bogdanov A.M., Grigorenko B.L. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 758.
13. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // J. Comp. Chem. 2005. V. 26. P. 1781.
14. *Granovsky A.A.* Firefly version 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly>.
15. *Scholz M.S., Fortune W.G., Tau O., Fielding H.H.* // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. P. 6889.

УДК: 537.622.4

О ВОЗМОЖНОМ ФЕРРОМАГНЕТИЗМЕ ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© 2023 г. В. П. Васильев^{a,*}, Е. Н. Кабачков^a, А. В. Куликов^a, Ю. Г. Морозов^b, Ю. М. Шульга^a

^aФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

^bИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка, 142432, Россия

*e-mail: vvp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Допированный азотом углеродный материал (ДАУМ) был синтезирован в результате размола смеси оксида графена и меламина в планетарной мельнице с шарами и корпусом из диоксида циркония. В спектре ЭПР ДАУМ помимо узкого сигнала при $g = 2.0034$ наблюдали широкий сигнал с $g = 2.08$. Исследование с помощью магнетометра показало, что предположительно ДАУМ является ферромагнетиком с намагниченностью насыщения при комнатной температуре приблизительно 0.02 эме/г и коэрцитивной силой 100 Э.

Ключевые слова: оксид графена, меламин, механохимия, ЭПР-спектроскопия, d^0 -ферромагнетизм

DOI: 10.31857/S0044453723040325, EDN: TJIVTW

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] был описан простой метод получения эффективного платинового катализатора реакции восстановления кислорода. Электрокатализатор был синтезирован твердофазным методом в планетарной шаровой мельнице в результате размола оксида графена и меламина без использования растворителей и высокотемпературной обработки. Из данных, полученных методами элементного анализа, РФЭС и ИК-спектроскопии сделан вывод о том, что высокая электрокаталитическая активность полученного материала определяется наличием на его поверхности достаточного количества атомов азота и хинонных групп [1, 2].

В настоящей работе описываются результаты изучения полученного материала методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и магнитометрии. Неожиданно оказалось, что, помимо характерного для материалов на основе оксида графена узкого ЭПР-сигнала с g -фактором 2.0034, в ЭПР-спектре присутствует достаточно интенсивный широкий сигнал с g -фактором 2.08. Изучение на вибрационном магнетометре показало, что исследуемый материал предположительно является ферромагнетиком с удельной намагниченностью насыщения 0.02 эме/г. Для аттестации образцов использовали метод

элементного анализа, ИК- и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графена (ОГ) был синтезирован с использованием модифицированного метода Хаммерса [3]. Химический состав: $C_8O_{4.6}H_{1.8}(H_2O)_{0.58}$, плотность ~ 1.2 г/см³. В качестве источника азота использовали меламин (ММ): $C_3N_6H_6$ (99.9%, BASFSE (Germany)).

Механохимическое воздействие на смесь ОГ/ММ проводили в планетарной мельнице “FRITSCH pulverisette 6”. Материал размольной емкости и шаров – ZrO_2 , внутренний диаметр размольной емкости 65 мм, объем 85 мл, диаметр шаров 10 мм. Соотношение загружаемых реагентов 4 : 1 (ОГ/ММ), скорость вращения 400 об/мин, время размола 6 мин. После измельчения полученный порошок выдерживали 1 ч в нашатырном спирте, обрабатывали в ультразвуковой ванне, после чего центрифугировали и промывали водой 4 раза для удаления остатков меламина.

Элементный анализ образцов, предварительно дегазированных в токе аргона при температуре 80°C в течение 30 мин, проводили на CHNS-анализаторе Vario Microcube (Elementar GmbH, Ханна, Германия).

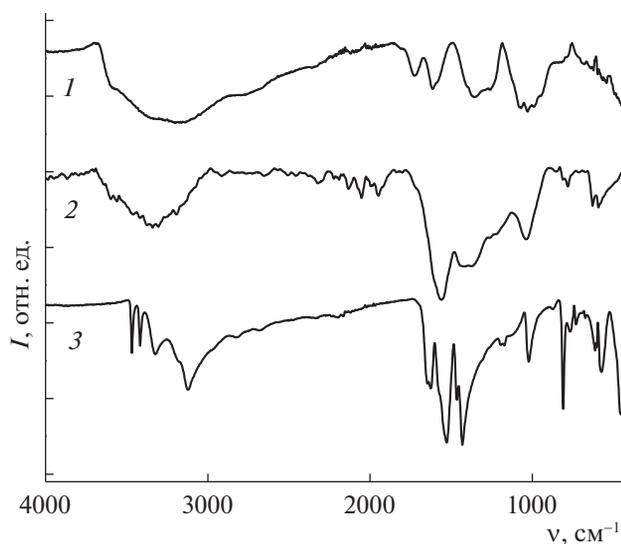


Рис. 1. ИК-спектры оксида графена (1), ДАУМ (2) и меламина (3).

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок в диапазоне от 450 до 4000 см^{-1} были получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum Two (Перкин-Эльмер, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения UATR на основе кристалла алмаза.

Спектры ЭПР порошков регистрировались при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре Bruker Elexsys II E 500 и радиоспектрометре SE/X 2544 (Radiopan, Poznan). Число спинов N и g -фактор определяли с помощью пакета программ Херг. Для проверки правильности этих процедур использовали навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и образец ДФПГ с g -фактором 2,0036. Точность определения концентрации $\pm 15\%$.

РФЭС-спектры получены с использованием электронного спектрометра для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD. При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 2×10^{-10} Торр, рентгеновская трубка с магнeвым анодом ($\text{MgK}\alpha$ -излучение 1253.6 эВ), мощность источника составляла 225 Вт. Обзорный спектр низкого разрешения записывали в диапазоне 0–1000 эВ. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий с шагом 0.05 эВ.

Магнитные характеристики исследовали на вибрационном магнитометре M4500 (EG&G PARC, США) в магнитных полях до 10 кЭ при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Диамагнитный сигнал от ампулы из нейло-

на вычитался из полученных данных по полной намагниченности материала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектры меламина, оксида графена и продукта механохимической обработки их смеси 4:1 (ДАУМ) показаны на рис. 1. Сравнивая спектры, мы видим, что ИК-спектр ДАУМ отличается от ИК-спектров исходных продуктов. В спектре ДАУМ отсутствуют полосы поглощения (ПП), обусловленные валентными колебаниями связей N–H, максимумы которых в спектре чистого меламина располагались при 3468, 3417, 3324 и 3121 см^{-1} . Исчезновение этих пиков можно трактовать как диссоциацию связей N–H, так и как полную потерю амино-групп при размоле. В то же время появление в спектре ДАУМ целого ряда ПП в области от 2350 до 1900 см^{-1} можно трактовать как свидетельство присутствия в этом образце циано-групп в разном окружении. Отметим, что ИК-спектры снимали в вакууме, поэтому проявление в этой области колебаний молекул CO_2 газовой фазы мы исключаем. Наконец, широкая ПП в диапазоне от 3670 до 3000 см^{-1} на спектре ДАУМ обусловлена, по-нашему мнению, в основном валентными колебаниями связей O–H, которые связаны между собой водородными связями, что и обуславливает такую ширину этой ПП. Однако, эта полуширина меньше таковой в случае спектра ОГ и сдвинута в сторону более высоких волновых чисел (3333 см^{-1} для ДАУМ и 3173 см^{-1} для ОГ). Это означает, что водородные связи в ДАУМ слабее водородных связей в оксиде графена.

Сравнивая спектр ДАУМ со спектром ОГ можно видеть, что ПП, обусловленная валентными колебаниями связей C=O, в случае спектра ДАУМ практически отсутствует. Далее, можно отметить существенное увеличение интенсивности ПП, связанной с запрещенными в ИК-спектре колебаниями двойных связей C=C.

Элементный состав исследуемых образцов рассчитывали с использованием аналитических линий обзорного РФЭС-спектра. Видно, что содержание кислорода в слое, анализируемого методом РФЭС, в случае ДАУМ заметно меньше таковой для образцов оксида графена (табл. 1). Концентрация углерода в образцах ДАУМ и рОГ увеличивается незначительно, всего на 2.4–2.5 ат. %, т.е. происходит частичное восстановление оксида графена в этих образцах (табл. 1). Как и следовало ожидать, в образце ДАУМ резко увеличилось содержание азота. Отметим здесь, что даже при длительном накоплении в спектрах РФЭС не были обнаружены пики, которые можно было бы идентифицировать как элементы группы железа (Fe, Co, Ni).

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) исследуемых образцов, определенный по спектрам РФЭС

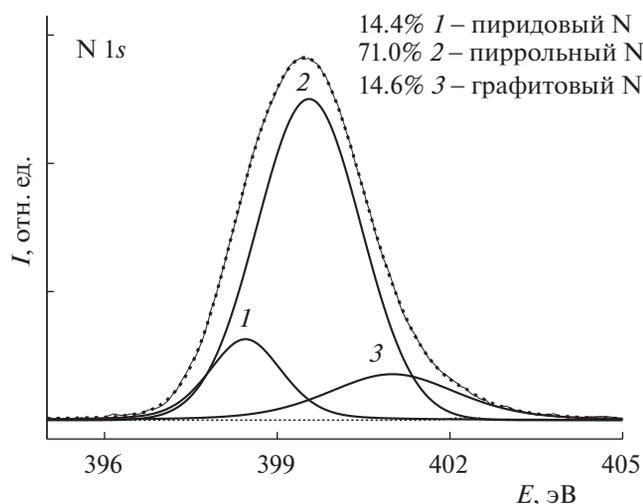
Образец	Элементы, ат. %			
	C	N	O	S
ОГ	74.3	0.3	23.5	1.9
рОГ (размол)	76.8	0.0	23.0	0.2
ДАУМ	76.7	5.5	17.4	0.4

Таблица 2. Данные ЭПР-исследования для образцов ОГ, рОГ и ДАУМ (исследование проведено при комнатной температуре)

Образец	<i>g</i> -фактор	ΔH , мТ	<i>N</i> , РС/г
ОГ	2.0048	0.17	5.4×10^{17}
рОГ	2.0027	0.25	5.5×10^{18}
ДАУМ	2.0034	0.39	6.2×10^{18}
ДАУМ*	2.08	74.0	2.0×10^{21}

Обозначения: ΔH – полуширина, *N* – число парамагнитных центров (РС), * – исследования в широком диапазоне магнитного поля.

Идентификация поверхностных азот-содержащих групп может быть проведена на основе анализа тонкой структуры линии спектра N1s. Согласно литературным данным (см. [4] и цитируемую там литературу) в РФЭС-спектрах углеродных материалов пиридиновый азот (N1) проявляется в диапазоне 398.0–399.3 эВ, пиррольный (N2) – в диапазоне 399.8–401.2 эВ. Отметим, что азот, входящий в состав amino- (399.1 [4]) и циано- (399.3 [4]) групп, также располагается в этой области, поэтому представляется затруднительным провести его четкую идентификацию.

**Рис. 2.** РФЭС-спектр N1s исследуемого образца ДАУМ и его декомпозиция на отдельные пики.

Пик центрального графитного азота (N4) располагается приблизительно при 401 эВ, а пик терминального графитного азота (N3) – при 402.3 эВ. Окисленный пиридиновый азот (N5) имеет пик при 402.8 эВ. Физически адсорбированному азоту N₂ соответствует пик при 404.7 эВ [4].

На спектре N1s ДАУМ (рис. 2) можно выделить три пика. Отнесение пиков, приводит к неожиданному заключению, что основной вклад в спектр N1s дают атомы азота пиррольных групп (N2).

В спектрах ЭПР сравниваемых образцов наблюдается один узкий сигнал (табл. 2). В то же время в спектре ДАУМ узкий пик с $g = 2.0034$ присутствует на фоне широкой линии с $g = 2.08$ (рис. 3). Природу узкого сигнала ЭПР для образцов оксида графена изучали во многих работах. В настоящее время можно считать установленным, что этот сигнал обусловлен как парамагнитными центрами, связанных с изолированными атомами углерода в сильно функционализированных областях оксида графена, так с делокализованными π -электронами ароматических доменов [5]. Сигнал от парамагнитных центров первого типа соответствует $g > 2.003$ и полуширине 0.25 мТ, сигнал от π -электронов более широкий (вплоть до 1.2 мТ) с $g = 2.002$. Полученные нами спектры ЭПР исходного и размолотого ОГ означают, что в исходном состоянии преобладают локализованные парамагнитные центры, а при размолке происходит сдвиг в сторону делокализованных состояний, о чем свидетельствует увеличение полуширины сигнала (табл. 2). В случае ДАУМ полуширина узкого сигнала также больше таковой в исходном ОГ. Происхождение широкого сигнала пока в литературе не описано.

Форм-фактор спектров близок к форм-фактору лоренцевой линии, что часто наблюдается для больших кластеров радикалов с близким расстоянием между ними (сильное обменное взаимодействие). Измеренная концентрация спинов (табл. 2) для образца ДАУМ составляет 6.2×10^{18} РС/г, что на порядок превышает концентрацию для образца ОГ (5.4×10^{17} РС/г) и примерно сопоставимо с концентрацией спинов для образца рОГ (5.5×10^{18} РС/г).

Кривые $\sigma(H)$ измерялись при двух температурах (80 и 300 К) при изменении магнитного поля от –10 до 10 кЭ с постоянной скоростью 1.2 кЭ/мин. В пределах погрешностей эксперимента при повышении температуры от 80 до 300 К намагнитченность при 10 кЭ уменьшилась приблизительно с 0.05 до 0.02 эме/г (рис. 4). Зависимость намагнитченности от поля для образца ДАУМ можно считать похожей на петлю гистерезиса ферромагнетика. Коэрцитивная сила составила около 100 Э.

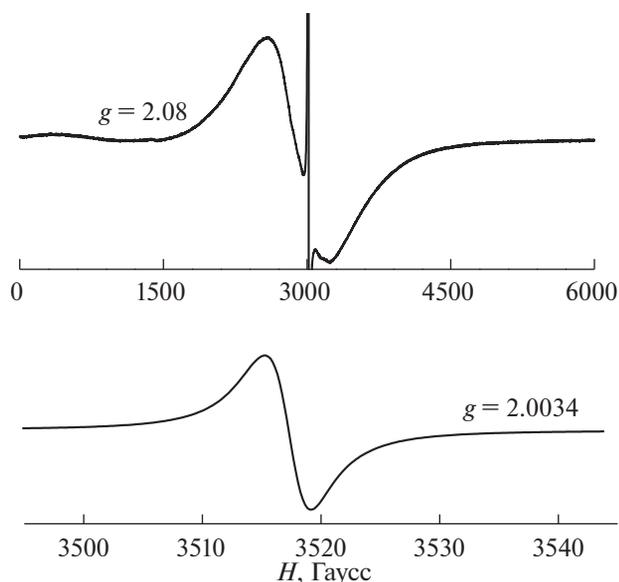


Рис. 3. Спектры ЭПР-порошка ДАУМ (вверху в широком диапазоне магнитного поля, внизу – в узком диапазоне, RT).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ферромагнетизм углеродных материалов часто можно объяснить примесью элементов группы железа, особенно если намагничённость насыщения невелика. Такой примесный ферромагнетизм в нашем случае мы исключаем, потому что все исходные образцы были немагнитными. Отметим, размол производили в мельнице, все детали которой, соприкасающиеся с исследуемы-

ми образцами, были изготовлены из немагнитного диоксида циркония. Более того, размол отдельно оксида графена и отдельно меламин не приводил к образованию веществ, которые даже предположительно можно было бы считать ферромагнитными. Предположительно ферромагнитные структуры возникали только в случае размолла смеси оксида графена – меламин. Один из таких образцов был тщательно проанализирован методом РФЭС, и в нем не были обнаружены примеси элементов группы железа.

О ферромагнетизме материалов, в которых отсутствуют d -электроны, ранее сообщалось неоднократно. Так, в работе Макаровой и др. [6] было описано возникновение ферромагнитного упорядочения при полимеризации C_{60} . В работе Антонова и др. [7] описан ферромагнетизм гидрофуллерита $C_{60}H_{24}$, который был получен при высоком давлении (0.6–3.0 ГПа). Ферромагнетизм при комнатной температуре в многослойном оксиде графена был экспериментально обнаружен Wang et al. [8]. Теоретическое обоснование ферромагнитного порядка в органических и углеродных материалах можно найти в работах Овчинникова [9–11]. В нашем случае появление особенностей предположительно ферромагнитного типа можно связать с допированием углеродного каркаса азотом по аналогии с [12].

Анализируя имеющиеся литературные данные по этой теме можно сделать вывод, что была проделана огромная экспериментальная работа по выявлению d^0 -ферромагнетизма в углеродных материалах разного происхождения. Были построены различные теоретические модели для

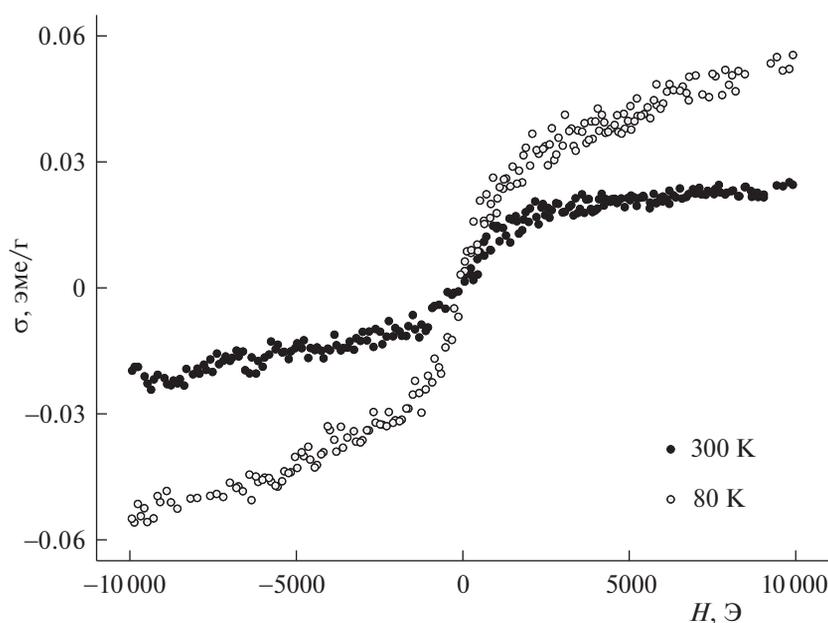


Рис. 4. Удельная намагничённость σ (эме/г) как функция магнитного поля H (Э).

объяснения данного феномена. Однако, несмотря на это, до сих пор появление ферромагнетизма в углеродных материалах можно считать неожиданным.

Исследование проведено в рамках государственного задания АААА-А19-119032690060-9. Работа выполнена с использованием аналитического оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ МС РАН и ИЦЧ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasiliev V.P., Manzhos R.A., Krivenko A.G. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 529.
2. *Vasiliev V.P., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al.* // *Materials.* 2022. V. 15. AID 821 (11p).
3. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339.
4. *Lazar P., Mach R., Otyepka M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 10695.
5. *Wang B., Fielding A.J., Robert A.W.* // *Ibid.* 2019. V. 123. P. 2556.
6. *Makarova T.L., Sundqvist B., Höhne R. et al.* // *Nature.* 2001. V. 413. P. 716.
7. *Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S. et al.* // *J. Alloy. Compd.* 2002. V. 330–332. P. 365.
8. *Wang Y., Huang Y., Song Y. et al.* // *Nano Letters.* 2009. V. 9. P. 220.
9. *Ovchinnikov A.A.* // *Dokl. (Proc.) Acad. Sci. USSR.* 1977. V. 236. P. 928.
10. *Ovchinnikov A.A.* // *Theor. Chim. Acta.* 1978. V. 47. P. 297.
11. *Ovchinnikov A.A., Shamovsky I.L.* // *J. Mol. Struct. (Theochem).* 1991. V. 83. P. 133.
12. *Wang Y., Guo Y., Wang Z. et al.* // *ACS Nano.* 2021. V. 15. P. 12069.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 620.193.462.21

ИНГИБИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФОРНЫХ
КОРРОЗИОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

© 2023 г. И. И. Реформатская^{a,*}, И. Р. Бегишев^a, И. И. Ащеулова^a,
А. Н. Подобаев^b, Д. А. Петрилин^a, А. В. Бабурин^a

^aАкадемия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

^bМосковский политехнический университет, Москва, Россия

*e-mail: reformir@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 08.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

В результате лабораторных исследований и натурных испытаний установлено, что основной причиной самовозгораний резервуаров с сернистой нефтью является присутствие в продуктах коррозии внутренних поверхностей их стенок дисульфида железа, являющегося пирофорным соединением. При ведении азота в парогазовую фазу резервуара существенно снижается скорость коррозии металла, прекращается образование пирофоров и снижается вероятность их самовозгорания.

Ключевые слова: сталь, сернистая нефть, коррозия, защита, азот

DOI: 10.31857/S0044453723040246, EDN: TGQVEU

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях по добыче, подготовке, хранению и транспортировке нефти в качестве сырьевых, технологических и товарных резервуаров используют тонкостенные резервуары, изготовленные из углеродистых или низколегированных сталей. Товарные резервуары предназначены для сбора и хранения подготовленной (товарной) нефти, сырьевые и технологические – для предварительного отстоя нефти и отделения от нее пластовой воды. Толщина стенки резервуаров объемом 2000 и 5000 м³ составляет соответственно 2.0–4.3 мм и 2.0–7.8 мм, толщина кровли 3.0–3.5 мм.

Согласно статистическим данным наземные вертикальные резервуары (резервуар вертикальный стальной – РВС) являются наиболее пожароопасными участками нефтеперерабатывающих предприятий [1]. В качестве основных причин возгорания авторы указывают коррозию, механический и физический износ. Поскольку вопросы механического износа не входят в круг проблем, рассматриваемых в настоящей статье, мы сфокусируемся на причинах возгорания, связанных с коррозией. Ранее было показано, что кровля резервуаров и верхние пояса, контактирующие с парогазовым пространством, подвергаются остро локализованной коррозии [2–7]. При хранении сернистой нефти скорость коррозии может достигать 1.5 мм/год [8].

С целью снижения скорости коррозии стальных конструкций применяют летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) [9, 10]. Имеется опыт применения ЛИК для защиты от коррозии нефтепроводов [11–13]. Известно, что возможно их использование для защиты от коррозии конструкций с нарушениями герметичности [14], наличием конденсата влаги на поверхности [15] и в сероводородсодержащей среде [16]. Именно такие условия создаются на внутренней поверхности нефтяных резервуаров, однако использование ЛИК как ингибиторов коррозии эффективно при защите стальных конструкций от равномерной коррозии, а коррозия внутренней поверхности нефтяных резервуаров развивается по механизму питтинговой или язвенной. Хорошо известно, что использование ингибиторов для предотвращения питтинговой коррозии имеет положительный эффект только при защите вновь вводимого в строй оборудования, когда коррозионный процесс еще не начал развиваться. Однако в настоящее время большая часть отечественных нефтяных резервуаров находится в эксплуатации уже длительное время и имеет ту или иную степень изношенности, что не позволяет рассматривать ингибиторную защиту как эффективный способ противокоррозионной защиты.

Традиционным способом противокоррозионной защиты внутренней поверхности РВС является нанесение защитных покрытий [8, 17–19]. Однако в резервуарах с сернистой нефтью прак-

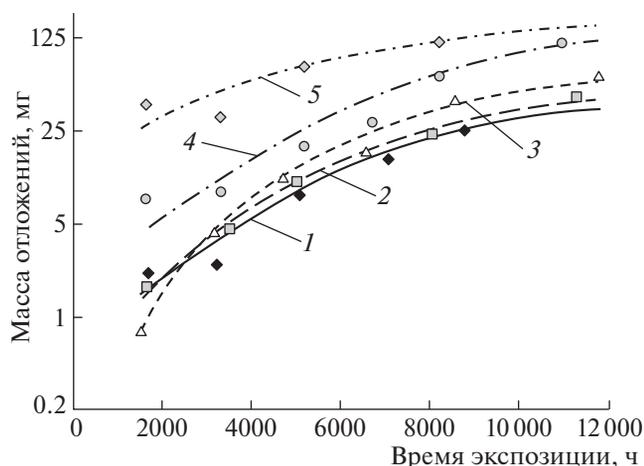


Рис. 1. Зависимости общей массы отложений, образовавшихся на поверхности образцов площадью 12 см^2 , от времени экспозиции в газовой фазе. Состав газовой фазы: 1 – $\sim 5.3\% \text{ O}_2 + \text{N}_2$; 2 – $\sim 6.8\% \text{ O}_2 + \text{N}_2$; 3 – $\sim 12.5\% \text{ O}_2 + \text{N}_2$; 4 – $\sim 21\% \text{ O}_2 + \text{N}_2$; 5 – естественная газозная среда, образующаяся в резервуарах с сернистой нефтью.

тически все выпускаемые в настоящее время лакокрасочные покрытия не обладают высокой защитной способностью [20]. Напротив, в местах их отслоения происходит интенсификация коррозионного процесса и, как следствие, интенсификация образования коррозионных отложений.

Все рассмотренные способы направлены на снижение скорости коррозии внутренней поверхности резервуаров и не могут оказать значительного влияния на химический состав коррозионных отложений. Опасность коррозии РВС связана не только с потерей конструктивных эксплуатационных свойств, но и с пиррофорными свойствами коррозионных отложений, образующихся на участках внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью, контактирующих с газовой фазой.

Целью работы является нахождение способов ингибирования образования пиррофорных коррозионных отложений и выяснение возможности их перевода в непиррофорную форму.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В лабораторных условиях определяли скорость образования коррозионных отложений. В качестве корродирующего металла использовали образцы стали 20 размером $20 \times 30 \times 0.5 \text{ мм}$, площадью 12 см^2 , массой не более $\sim 4.7 \text{ г}$. Вблизи одной из коротких сторон образцов для их крепления просверливали отверстие диаметром 2–3 мм. Длительность лабораторных испытаний составляла до $\sim 11\,000 \text{ ч}$ с интервалом извлечения об-

разцов 1500–2000 ч. Скорость роста коррозионных отложений (мм/год) рассчитывали исходя из их общей массы и плотности, а также площади поверхности металла, на которой они образовались. Данные лабораторных испытаний сравнивали с результатами, полученными за то же время в натуральных условиях (резервуары с сернистой нефтью).

Для имитации условий, реализующихся в резервуарах, были сконструированы и собраны специальные установки, позволяющие размещать образцы в газовой фазе над уровнем нефти, а также регулировать состав газовой фазы. Испытания проводили в естественной газовой фазе резервуаров с сернистой нефтью и газовых смесей на основе N_2 с содержанием кислорода (%): 0; ~ 5.3 ; ~ 6.8 ; ~ 12.5 ; ~ 21 .

По результатам испытаний на аналитических весах с точностью взвешивания $1 \times 10^{-6} \text{ г}$ определяли массу коррозионных отложений, образовавшихся на поверхности образцов за время испытаний. После определения массы коррозионных отложений их химический состав определяли методом энергодисперсионного анализа с использованием электронного микроскопа JEOL, оснащенного 25-канальной энергодисперсионной приставкой. Определяли общий химический состав отложений и химический состав отдельных кристаллитов, входящих в общий состав отложений. Для сравнения исследовали состав коррозионных отложений, образовавшихся на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью после их длительной эксплуатации.

Перед проведением анализа для повышения электропроводности отложений их помещали в специально сконструированные графитовые кюветы, на дно которых был предварительно нанесен проводящий клей. Затем на анализируемую поверхность отложений методом вакуумного напыления наносили тонкий слой золота.

Анализ проводили при ускоряющем напряжении на катоде 15 кВ, время сбора сигнала составляло 150–200 с, диаметр электронного пучка и глубина его проникновения в анализируемый объект – 1 мкм, максимальная чувствительность – 10^{-3} мас. \% . Использовали три режима анализа: в точке – площадь анализируемой поверхности равна диаметру пучка; определение состава отдельных кристаллитов; определение общего химического состава отложений – размеры анализируемого объекта $\sim 2000 \times 2000 \times 1 \text{ мкм}$ (средний анализ по поверхности). При обработке результатов количественного анализа значащими считали концентрации элементов, не превышающие среднеквадратичную ошибку их определения.

Первоначально анализировали содержание в отложениях элементов, присутствующих в стали и парогазовой фазе: Fe, Cr, Ni, Mn, Si, Al, Ca, K,

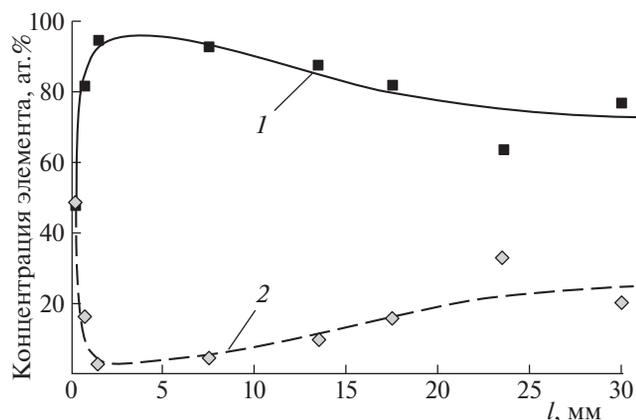


Рис. 2. Содержание серы (1) и железа (2) в отложениях, образовавшихся на поверхности образцов стали 3, размещенных в резервуарах с естественной парогазовой фазой; l — расстояние от стенки резервуара.

S, Cl, Na, Mg, Ti, P, Cu, Zn, Cl, V, Bi, Pb, O. В дальнейшем ограничились анализом элементов, присутствующих в надежно идентифицируемых количествах — Fe, Cr, Ni, Mn, S, O.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При всех использованных составах газовой фазы масса коррозионных отложений возрастает с течением времени (рис. 1), однако вне зависимости от времени испытаний наибольшая масса отложений образуется в естественной газовой фазе резервуаров с сернистой нефтью. Снижение концентрации кислорода в газовой фазе приводит к снижению массы коррозионных отложений, образовавшихся на поверхности образцов при одинаковом времени их экспозиции. Основными компонентами отложений, сформировавшихся на внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью при их многолетней эксплуатации с естественной газовой фазой, являются железо и сера (рис. 2). В среднем отношение количества атомов железа к атомам серы равно 1 : 4, что в 2 раза превышает ее количество, необходимое для образования пирита (FeS_2). Действительно, результаты анализа отдельных кристаллитов и внешний вид отложений свидетельствует об их гетерофазности, причем основная часть состава представлена двумя типами соединений — желтыми кристаллами серы и коричневыми кристаллами пирита.

Состав отложений, образовавшихся на поверхности стали 3 в лабораторных условиях, зависит от состава газовой фазы (рис. 3). В коррозионных отложениях, сформировавшихся в газовой фазе с содержанием 21.0–5.3 об. % кислорода, содержание серы в их составе составляет 60–

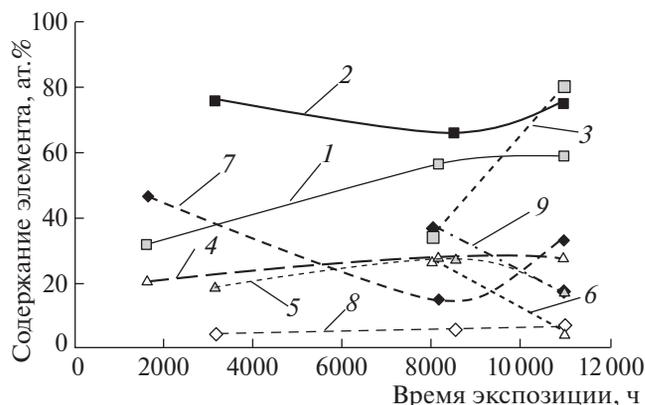


Рис. 3. Зависимости содержания серы (1, 2, 3), железа (4, 5, 6) и кислорода (3, 6, 9) в коррозионных отложениях от времени экспозиции образцов резервуарной стали в газовой фазе, содержащей кислород в количестве: 21 об. % (1, 4, 7); 12.5 об. % (2, 5, 8); 5.3 об. % (3, 6, 9).

80 ат. %, следовательно, в указанном диапазоне составов газовой фазы среды стабилизировавшиеся по составу коррозионные отложения можно идентифицировать как пирит — дисульфид железа FeS_2 с примесью кристаллической серы. На это указывает и внешний вид коррозионных отложений, где наряду с коричневым пиритом наблюдаются желтые кристаллы серы.

Однако при низком содержании кислорода в газовой фазе (5.3–6.8 об. %) первоначально образуется непирофорный моносульфид железа FeS , который с течением времени доокисляется до пирофорного FeS_2 . При содержании кислорода менее 5 об. % единственным серосодержащим соединением в составе коррозионных отложений оказывается FeS .

Скорость накопления массы коррозионных отложений с течением времени в значительной степени зависит от состава парогазовой фазы (рис. 4).

Вне зависимости от состава газовой фазы скорость роста коррозионных отложений увеличивается с течением времени.

В условиях естественной аэрации (21 об. % кислорода) скорость роста коррозионных отложений существенно выше, чем при содержании кислорода 12–5.3 об. % (рис. 4, кривые 1–4). Наиболее высокая скорость роста коррозионных отложений соответствует естественной газовой фазе резервуаров с сернистой нефтью (рис. 4, кривая 5).

Экспериментальные результаты нашли однозначное подтверждение при замене естественной парогазовой фазы резервуаров с сернистой нефтью на атмосферу азота (содержание кислорода < 5 об. %). Как видно (рис. 5), перевод резервуаров на эксплуатацию с азотной подушкой

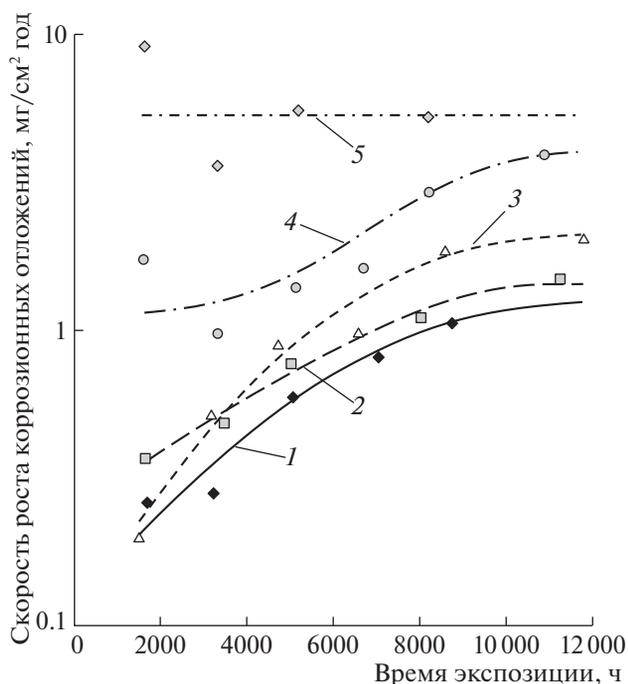


Рис. 4. Зависимости скорости роста коррозионных отложений от времени экспозиции образцов резервуарной стали в атмосфере состава: 1 – $N_2 + 5.3$ об. % O_2 ; 2 – $N_2 + 6.8$ об. % O_2 ; 3 – $N_2 + 12.5$ об. % O_2 ; 4 – $N_2 + 21$ об. % O_2 ; 5 – естественная газофазная среда резервуаров с сернистой нефтью.

(азотсодержащей газофазной средой) приводит не только к изменению доли свободной серы в отложениях (она существенно снижается), но и замене пирофорного дисульфида железа на пожаровзрывобезопасный моносουλфид (отложения представляют собой смесь троилита с оксидами и гидроксидами железа). Некоторая доля свободной серы в отложениях все же присутствует, но это не оказывает решающего влияния на пирофорные свойства отложений.

Таким образом, замена естественной парогазовой фазы резервуаров с сернистой нефтью на атмосферу азота приводит к ингибированию образования пирофорных коррозионных отложений и их переводу в непирофорную форму FeS.

ВЫВОДЫ

1. Основной причиной возгорания резервуаров с сернистой нефтью является коррозия их внутренних поверхностей в парогазовой фазе.

2. При естественном содержании кислорода в среде (~21%), коррозия внутренних поверхностей резервуаров имеет локальный характер и протекает наиболее интенсивно. В этих условиях в продуктах коррозии присутствует пирофорный дисульфид железа.

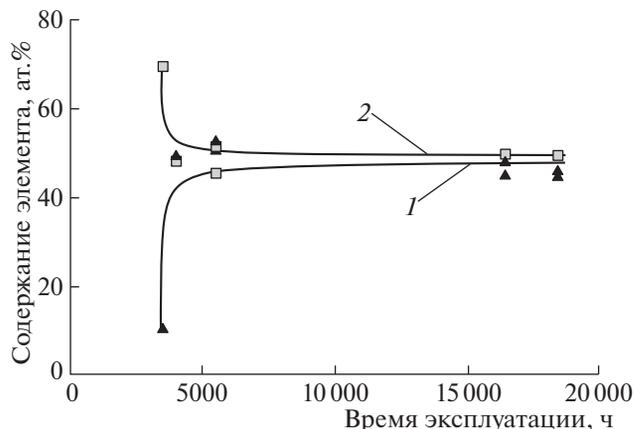


Рис. 5. Зависимости содержания серы (1, серые точки) и железа (2, черные точки) в составе пирофорных отложений, образующихся в резервуарах, переведенных на азотную подушку, от времени эксплуатации резервуара. Точки разной конфигурации относятся к данным, полученным при изучении состава отложений, извлеченных из различных резервуаров.

3. Введение азота в резервуар прекращает образование пирофорного дисульфида железа, при этом снижается скорость коррозии металла резервуара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальцев А.В., Кочегаров А.В., Зубков Д.В. // Вестн. Воронежского института ГПС МЧС России (Современные проблемы гражданской защиты). 2017. № 4 (25) С. 128.
2. Заседателева Н.А., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Бегиев И.Р. // Материалы 14-й научно-технической конференции "Системы безопасности" – СБ-2005 Международного форума информатизации. 2005. С. 194.
3. Шишканов Б.А., Бегиев И.Р., Реформатская И.И. // Материалы 15-й научно-технической конференции "Системы безопасности" – СБ-2006 Международного форума информатизации. 2006. С. 178–180.
4. Заседателева Н.А., Шишканов Б.А., Ащеулова И.И. и др. // Материалы 15-й научно-технической конференции "Системы безопасности" – СБ-2006 Международного форума информатизации. 2006. С. 151.
5. Нисельсон Л.Н., Бегиев И.Р., Шишканов Б.А. и др. // Практика противокоррозионной защиты. 2008. № 4 (50). С. 8.
6. Крикунов А.А., Ленский А.Б., Бегиев И.Р. и др. // Технические газы. 2012. № 1. С. 62.
7. Пашкевич К.Л., Шишканов Б.А., Крикунов А.А. и др. // Инженерная практика. 2019. № 10. С. 66.
8. Бегиев И.Р., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И. // Практика противокоррозионной защиты. 2020. Т. 25. № 1. С. 44.

9. *Гоник А.А., Калимуллин А.А., Сафонов Е.Н.* Защита нефтяных резервуаров от коррозии. Уфа: РИЦАНК “Башнефть”, 1996. 264 с.
10. *Андреев Н.Н., Гончарова О.А.* // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 7. С. 26.
11. *Андреев Н.Н., Гончарова О.А.* // Там же. 2012. № 8. С. 23.
12. *Andreev N.N., Anufriev N.G., Sivokon I.S.* // Intern. J. of Corrosion and Scale Inhibition. 2013. V. 2. № 1. P. 17.
13. *Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I.* // Ibid. 2013. V. 2. № 1. P. 39.
14. *Gedvillo I.A., Oleinik S.V., Sivokon I.S., Andreev N.N.* // Ibid. 2013. V. 2. № 4. P. 287.
15. *Андреев Н.Н., Лавринова Н.В., Лебедева Н.А.* // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 3. С. 276.
16. *Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Агафонкин А.В.* // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 10. С. 29.
17. *Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф., Жигалова К.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 2001. 224 с.
18. *Гоник А.А.* Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1976. 192 с.
19. *Фахрисламов Р.З.* // Строительство: наука и образование. 2014. № 1. С. 4.
20. *Головин В.А., Ильин А.Б., Шелков В.А. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 1. С. 14.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 662.71+544.723

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО
КОМПЛЕКСА И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА
И УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

© 2023 г. Е. М. Красникова^{а,*}, Н. В. Моисеенко^а, В. В. Гончаров^а

^аЛипецкий государственный технический университет, Липецк, Россия

*e-mail: k.elena-73120@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 08.10.2022 г.

Рассмотрены способы получения высокоэнергетического топлива из древесины сосны с применением кислотных добавок и оценена возможность использования химически обработанной скорлупы косточки вишни в качестве углеродного сорбента. С использованием низкотемпературного пиролиза получен ряд углеродсодержащих материалов. Показано, что содержание углерода в данных материалах зависит от реагента, которым обработано исходное сырье, температуры и времени пиролиза. При последующей активации карбонизата из скорлупы косточки вишни окислителями выявлено, что азотная кислота существенно увеличивает катионообменную емкость материала, позволяя его использовать в качестве адсорбента.

Ключевые слова: биотопливо, пиролиз, сорбенты, древесина сосны, источники энергии, кислотные добавки, биомасса

DOI: 10.31857/S0044453723040180, EDN: TGCLPH

ВВЕДЕНИЕ

Различные источники энергии играют важную роль в постоянно изменяющемся мире. Энергетические источники подразделяют на три категории: ископаемое топливо, ядерная энергетика и возобновляемые источники энергии. Под ископаемым топливом понимают уголь, нефть, природный газ, но, к сожалению, их запасы небесконечны. Единственный известный природный ресурс, который содержит в своем составе большое количество углерода и который можно использовать вместо ископаемого топлива, — биомасса. Биомасса — это все неископаемые органические материалы, обладающие высокой внутренней энергией. Она включает в себя водную и наземную растительность, в том числе отходы агропромышленного комплекса и деревообрабатывающей промышленности [1].

Глобальная популяемость отходов биомассы оценивается в 1011 тонн в год [2, 3]. Прямое использование биомассы затруднено из-за высокого содержания кислорода в ее составе, низкой растворимости целлюлозы и гемицеллюлозы, что особенно характерно для древесных отходов.

Одно из перспективных решений в области переработки биомассы в энергоценные топлива —

пиролиз. Пиролиз — это процесс термического разложения органического сырья с ограниченным доступом кислорода. При этом исходные материалы изменяются за счет удаления связанного кислорода, и, как следствие этого, увеличивается содержание углерода, уменьшается объем получаемых продуктов сгорания. В результате повышается температура сгорания вещества [4]. Экспериментальные данные показывают, что температурный режим пиролиза биомассы зависит от ее происхождения. Так, при пиролизе древесины сосны [5] выход твердого остатка максимален при низких температурах и скоростях нагрева. Однако, деструкции твердой фракции благоприятствует быстрое нагревание древесины.

Другое направление переработки отходов агропромышленного комплекса и деревообрабатывающей промышленности — производство различных сорбционных материалов. В последнее время данное направление исследований весьма актуально. Это объясняется, с одной стороны, возможностью переработки огромного количества отходов, а, с другой стороны, заинтересованностью в получении дешевых сорбционных материалов с заданными свойствами, которые по своим характеристикам, зачастую, не уступают

традиционным адсорбентам [6–8]. В качестве сырья для получения сорбционных материалов могут быть использованы опилки, косточки различных плодовых культур, лузга семян подсолнечника, стебли различных растений и т.д. [9–13].

Синтез углеродсодержащих адсорбентов из растительного сырья включает карбонизацию и активацию. От способа активации зависят химические свойства поверхности получаемого сорбента. Так, например, при модифицировании углеродного материала окислителями на его поверхности образуются различные функциональные группы (карбокисильные, гидроксильные, лактонные). Углеродные сорбционные материалы, полученные таким способом, в литературе называют окисленными углями. Отличие окисленных углей от обычных – их способность к катионному обмену за счет наличия на поверхности различных функциональных групп кислотного характера. Как следствие, окисленные угли имеют высокую адсорбционную активность по отношению к ионам металлов.

В исследовании авторов [14] для получения адсорбентов карбонизацию скорлупы любых орехов и косточек их плодов проводили при температуре 600–750°C с предварительной пропиткой исходного сырья раствором мочевины или тиомочевины. Полученный таким образом продукт подвергали парогазовой активации при повышенной температуре. В результате полученный адсорбент имел адсорбционную емкость по метиленовому голубому 290 мг/г, йодное число 1150 ед.

В работе [15] установлено, что основная стадия разложения скорлупы абрикосовой косточки происходит в интервале температур 200–360°C, а потеря массы – в интервале 300–600°C. Оптимальная температура карбонизации скорлупы косточки абрикоса составляла 350°C; время карбонизации 15 мин. Исходное сырье предварительно пропитывали насыщенным раствором NaCl.

Для получения углеродного адсорбента из скорлупы косточек вишни [16] исходное сырье предварительно обрабатывали 3.0 н. раствором гидроксида щелочного металла при 95–100°C. Далее материал промывали до нейтральной реакции среды и обрабатывали 4.0 н. раствором соляной кислоты с последующим доведением реакции среды до нейтральной. Карбонизацию и активацию проводили при 900°C. Полученный углеродный адсорбент имел удельную поверхность по БЭТ ~ 1000 м²/г.

В ходе исследований [17–19] получали окисленные углеродные адсорбенты, в качестве сырья для которых использовали различные углеродсодержащие материалы. Полученные материалы отличались высокой адсорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов. В ходе

настоящего исследования в качестве сырья использовали скорлупу косточек вишни, карбонизацию которой проводили в интервале температур 300–400°C, поскольку было установлено, что дальнейшее увеличение температуры снижает выход углеродного материала. Также при повышении температуры карбонизации свыше 400°C возможно упорядочивание структуры углеродного материала, что неблагоприятно повлияет на его способности к окислению в ходе дальнейшего применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сосновые опилки, скорлупа косточек вишни (СКВ), фосфорная кислота, азотная кислота, серная кислота, пероксид водорода (“ч.д.а.”, “х.ч.”, Россия).

Исходное древесное сырье измельчали до диаметра 1–5 мм, доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 ± 2°C в течение 2–3 ч. Далее проводили обработку сырья фосфорной кислотой в течение 24 ч, концентрация раствора H₃PO₄ составила 1 моль/л. На данном этапе протекали процессы кислотного гидролиза, а в случае ортофосфорной кислоты, также процессы фосфорилирования. После выдерживания в течение суток образцы отделяли от жидкой фазы, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Кислотность среды определяли универсальной индикаторной бумагой. Далее образцы снова сушили до постоянной массы. В результате получили материал, готовый к проведению низкотемпературного пиролиза.

При проведении пиролиза подготовленные образцы помещали в муфельную печь в тиглях с закрытыми крышками для обеспечения ограниченного доступа воздуха в систему. В качестве “стандартных” пиролизу подвергали образцы, необработанные фосфорной кислотой. Исследования проводили, изменяя температуру от 300 до 400°C (с шагом в 25 К) и время (30, 60, 90 мин).

В качестве сырья для получения сорбентов использовали скорлупу косточки вишни (СКВ). Скорлупа косточек плодовых культур имеет более прочную структуру по сравнению с опилками, поэтому более предпочтительна для производства углеродных адсорбентов. СКВ заливали ортофосфорной кислотой (концентрация 1 моль/л), выдерживали 24 ч при комнатной температуре, фильтровали и сушили при температуре 105 ± 2°C. После чего помещали в термостойкие тигли, накрывали крышками и проводили карбонизацию в муфельной печи при температуре 375°C в течение 20 мин.

Далее проводили модифицирование (окисление) полученного углеродного материала. В каче-

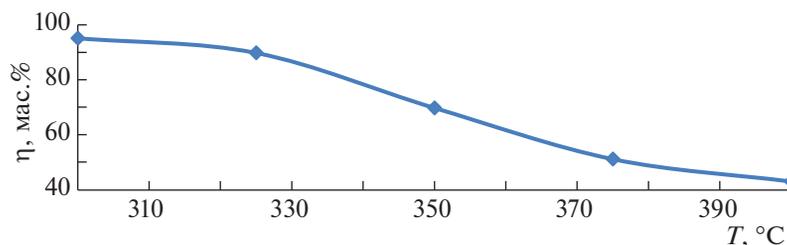


Рис. 1. Выход (η) углеродного материала (карбонизата) в зависимости от температуры карбонизации.

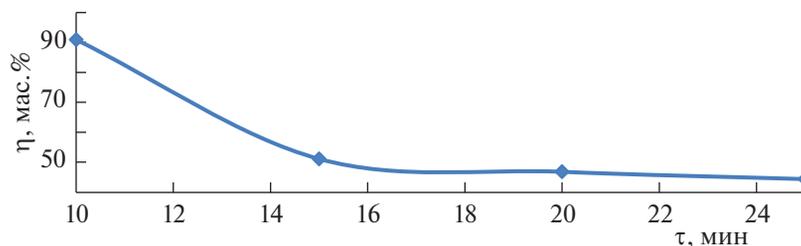


Рис. 2. Выход карбонизата (η) в зависимости от времени карбонизации (τ).

стве окислителей использовали HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 . На данном этапе работы исследовали оптимальную концентрацию окислителя. Для этого по 1 г карбонизата СКВ помещали в конические колбы и заливали 10 мл окислителя разной концентрации. Выдерживали сутки при комнатной температуре, а затем отмывали от раствора окислителя дистиллированной водой до нейтральной среды (рН 7). Значение рН контролировали с помощью стеклянного электрода на приборе “Эксперт-01” (Россия). После чего углеродный материал сушили при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После проведения экспериментов с пиролизом сосновых опилок полученный остывший продукт взвешивали и рассчитывали его выход. Пиролиз проводили в муфельной электропечи SNOOL 8.2/1100 LSM 01 (страна производитель Литва). Образцы взвешивали на электронных аналитических весах “ГОСМЕТР” (страна производитель Россия).

Анализ выхода твердого углеродсодержащего продукта в зависимости от температуры пиролиза проводили для “стандарта” и материала, обработанного ортофосфорной кислотой.

На рис. 1 и 2 представлен выход углеродных материалов в зависимости от температуры и времени карбонизации. Исследование показало, что резкое снижение выхода твердого продукта наблюдается в интервале температур $300\text{--}320^\circ\text{C}$.

Это, вероятно, связано с тем, что на данном промежутке находится точка окончания выхода основных летучих компонентов исходного сырья. Выход углеродсодержащего продукта, полученного из “стандартного” образца при 360°C , составил 37.12%, а для образца, обработанного фосфорной кислотой, 44.87%. Максимальный выход карбонизата наблюдали при температуре пиролиза 300°C , время проведения процесса 10 мин.

В полученном биотопливе определяли содержание углерода. Анализ проводили на приборе SC 832 DR (страна производитель США) – анализаторе серы и углерода по стандартной методике.

В табл. 1 представлены полученные результаты. Биотопливо, полученное из образцов, обработанных ортофосфорной кислотой в интервале температур от 280 до 360°C , показало более высокое содержание углерода, что обеспечивает большую теплоту сгорания материалов. В связи с этим далее получали и исследовали карбонизат с предварительной обработкой исходного сырья раствором ортофосфорной кислоты с концентрацией 1 моль/л.

Для углеродсодержащего материала, полученного из СКВ, устанавливали оптимальную концентрацию окислителей. Для этого исследовали катионообменную емкость (КОЕ) полученных адсорбентов, как основную характеристику окисленных углей. Анализ проводили по методике, описанной в [20]. Результаты представлены в табл. 2.

Полученные результаты показали, что при окислении СКВ оптимальная концентрация

Таблица 1. Содержание углерода (%) в полученных биотопливах

№	Образец	280°C	300°C	360°C	Исходный образец
1	Стандарт	44.5	51.2	66.9	36.4
2	H ₃ PO ₄	45.4	61.7	69.0	

Таблица 2. Значения катионообменной емкости (КОЕ) при различных концентрациях окислителя (с)

№	Окислитель	с, моль/л	КОЕ, мг-экв/г
1	HNO ₃	1.673	4.0
		3.539	5.6
		5.618	7.2
		7.911	8.8
		10.390	9.1
2	H ₂ SO ₄	5.313	2.8
		7.113	3.5
		9.166	4.0
		11.490	4.1
		3	H ₂ O ₂
3.043	4.4		
4.973	5.2		
6.305	6.0		
8.376	6.3		
4	Неокисленный уголь	—	3.2

(моль/л) составляет для HNO₃ – 7.911, H₂SO₄ – 9.166, H₂O₂ – 6.305. При окислении карбонизатов КОЕ значительно увеличилось. Наиболее эффективным окислителем оказалась азотная кислота: по сравнению с неокисленным образцом КОЕ выросла в 3 раза. Такой результат свидетельствует о возможности использования данной методики для получения сорбентов из скорлупы косточек вишни.

Для подтверждения протекания окислительных процессов на поверхности карбонизата, полученного из СКВ, при обработке его растворами азотной, серной кислот и пероксида водорода регистрировали ИК-спектры полученных материалов, представленные на рис. 3. В спектрах присутствуют максимумы поглощения при 2840 и 2920 см⁻¹, согласно [21], их можно объяснить колебаниями С–Н-связей в алифатических группах СН₃ и СН₂, а также колебаниями С=О-связей карбонильных и карбоксильных групп. Окисление углеродного

материала способствует росту интенсивности полос при 2840 и 2920 см⁻¹, за исключением образца, окисленного H₂SO₄. Наличие полосы поглощения в области 1720 см⁻¹, которая наблюдается у окисленных образцов, можно объяснить валентными колебаниями С=О в кетонах, альдегидах, ненасыщенных *п*-лактонах, а также и в карбоксильных группах. Максимум поглощения при 1470 см⁻¹ обусловлен деформационными колебаниями СООН-групп. Также наблюдается плоскостное деформационное колебание О–Н с максимумом при 1378 см⁻¹, которое также относят к симметричным колебаниям карбоксильной группы СОО⁻. Наличие максимума поглощения в области 1300 см⁻¹ свидетельствует о присутствии кето-эфирных соединений, а в области 1100 см⁻¹ (более четко прослеживается у образца, окисленного азотной кислотой), можно отнести к валентным колебаниям связи С–ОН. Также на всех спектрах прослеживается максимум в области 727 см⁻¹, который относится к С–Н-колебаниям в ароматических углеводородах.

Таким образом, ИК-спектры подтверждают наличие различных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных и лактонных) на поверхности окисленных углеродных адсорбентов, полученных из СКВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали:

1) методика низкотемпературного пиролиза может быть использована для получения карбонизата из необработанных и обработанных образцов древесины сосны;

2) оптимальные температурные условия пиролиза отходов древесины находятся в интервале 280–360°C;

3) предварительная обработка сырья из древесины сосны ортофосфорной кислотой (концентрация 1 моль/л) увеличивает выход углеродного материала на 10%;

4) оптимальные концентрации (моль/л) окислителей для получения из карбонизата адсорбционных материалов составляют: HNO₃ – 7.911, H₂SO₄ – 9.166, H₂O₂ – 6.305; наиболее эффективным окислителем является азотная кислота (обработка ею увеличивает катионообменную емкость материала в 3 раза);

5) ИК-спектры подтверждают наличие на поверхности окисленного углеродного материала (углеродных сорбентов) карбоксильных, гидроксильных, лактонных групп, отвечающих за ионный обмен, а, следовательно, адсорбенты, полу-

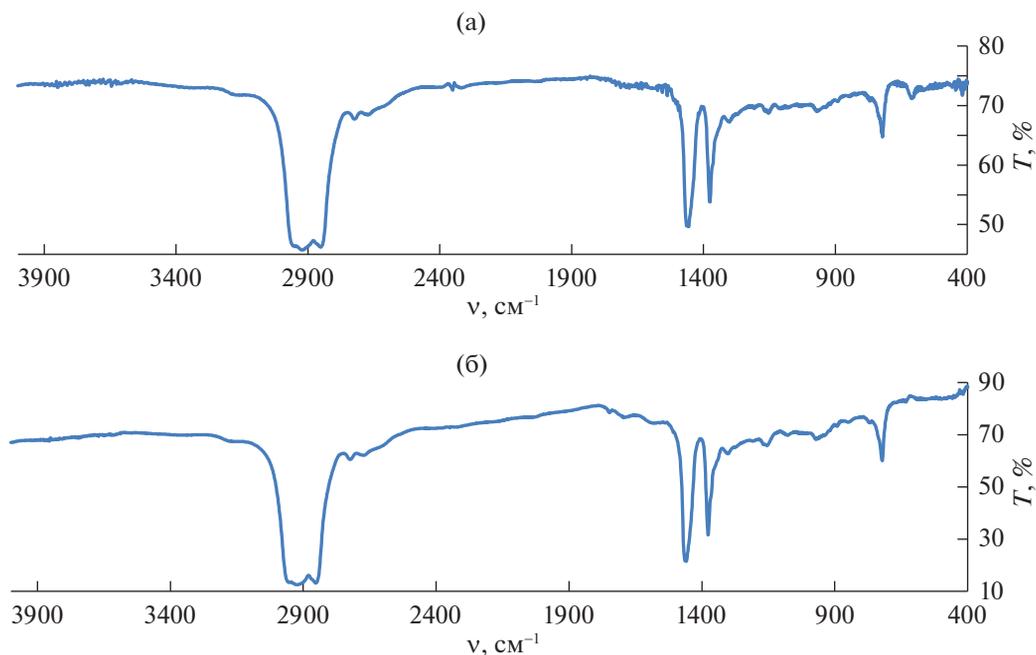


Рис. 3. ИК-спектры карбонизата из СКВ (а) и карбонизата из СКВ, предварительно обработанной H_3PO_4 (б).

ченные на основе скорлупы косточки вишни, можно использовать в природоохранных технологиях, в частности, при очистке сточных вод от тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balat M., & Ayar G.* // *Energy Sources*. 2005. V. 27(10). P. 931.
<https://doi.org/10.1080/00908310490449045>
2. *Caes B.R., Teixeira R.E., Knapp K.G., Raines R.T.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 2591.
3. *Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P.* // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. P. 357.
4. *Tabakaev R., Kanipa I., Astafev A. et al.* // *Fuel*, 2019. V. 245. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.049>
5. *Sevgi Şensöz & Mukaddes Can.* // *Energy Sources*. 2002. V. 24 (4). P. 347.
6. *Броварова О.В., Кочева Л.С., Карманов А.П. и др.* // *Изв. вузов. Лесной журн.* 2004. № 4.
7. *Косолапова Н.И., Плаксина И.Н., Мирошниченко О.В.* // *Auditorium*. 2017. № 3 (15).
8. *Осокин В.М.* // *Ползуновский вестник* № 1 – Алтай, 2013. С. 280.
9. *Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П. и др.* // *Журн. СФУ. Химия*. 2015. № 2.
10. *Андриянцева С.А., Красникова Е.М., Корнеева А.О. и др.* // *Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Сборник тез. докл. Всероссийск. конф. с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина, М., 18–22 октября 2021 г. М.: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2021. С. 91.*
11. *Веприкова Е.В.* // *Химия растительного сырья*. 2020. № 4. С. 289.
<https://doi.org/10.14258/jcprgm.2020047378>
12. *Моисеенко Н.В.* // *Тенденции развития науки и образования*. 2021. № 70–2. С. 15.
<https://doi.org/10.18411/lj-02-2021-41>
13. *Красникова Е.М.* // *Заметки ученого*. 2021. № 6–1. С. 330.
14. *Сергеев В.В., Панурин Н.М., Грушанин А.И. и др.* Патент № 2622660 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/08. Способ получения активированного модифицированного угля: № 2016105328: заявл. 18.02.2016; опубл. 19.06.2017.
15. *Долбня И.В.* // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015. № 4 (88). С. 32. – EDN TQIXML.
16. Пат. № 2104925 РФ. Способ получения активного угля. 1993. // *Б. И.* 1998. № 5.
17. *Пузий А.М., Поддубная О.И., Ставицкая С.С.* // *Журн. прикл. химии*. 2004. Т. 77. № 8. С. 1279.
18. *Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 5. С. 899.
19. *Тарковская И.А.* *Окисленный уголь / Учебн. пособие для вузов*. Киев: Наукова думка, 1981. 200 с.
20. *Комиссаренков А.А., Федорова О.В.* *Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы*. СПб.: СПбГТУРП, 2015. 44 с.
21. *Zawadzki J.* // *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y.: Marcel Dekker, 1989. V. 21. P. 147–369.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 543.422:628.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОЗОНИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

© 2023 г. Н. А. Мамлеева^{а,*}, А. Н. Харланов^а, М. В. Кузнецова^б, Д. С. Косяков^б

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

^бСеверный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

Методами УФ-спектроскопии диффузного отражения (УФДО), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и флуоресцентной спектроскопии исследованы лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ), полученные после обработки озоном древесины сосны. По данным спектров КР установлено, что при озонировании происходит деструкция лигнина и гемицеллюлоз, уменьшается содержание аморфной целлюлозы. Впервые проведена деконволюция спектров КР озонированных ЛЦМ на индивидуальные компоненты. На основании результатов анализа спектров КР и УФДО сделан вывод о преимущественном разрушении ароматических структур биомассы с сопряженными связями $-C=C-$ и $>C=O$; делигнификация озоном сопровождается многократным возрастанием интенсивности флуоресценции ЛЦМ. Показано, что спектрально-люминесцентные свойства ЛЦМ контролируются процессом поглощения озона; это позволило выделить области расходов озона, соответствующих преимущественной деструкции лигнина и полисахаридов биоматериала.

Ключевые слова: древесина, лигнин, озон, КР-спектроскопия, УФ-спектроскопия, флуоресцентная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723040222, EDN: TGEQDM

В настоящее время особое внимание уделяется разработке инновационных технологий, удовлетворяющих требованиям со стороны экологии. Озон рассматривают как экологически чистый реагент, так как единственным продуктом разложения озона является кислород; реакции с его участием идут при температуре окружающей среды и атмосферном давлении. Прогресс в области синтеза озона, достигнутый в последние годы, привел к существенному снижению стоимости озона и закономерно к возрастанию интереса к озону и расширению области его применения [1]. Озон – сильный окислитель, который активно взаимодействует с ароматическими и непредельными соединениями, что используется для очистки сточных вод ЦБП от фенольных соединений (производных лигнина), а также в ряде других производств [1, 2].

К настоящему времени в мире накоплен значительный экспериментальный материал по взаимодействию растительной биомассы с озоном. Показана перспективность применения озона для удаления лигнина из растительного сырья, отмечена экономическая целесообразность озонирования для последующего получения целлю-

лозы, моносахаридов и биоэтанола [3, 4]. Среди достоинств озона как делигнифицирующего агента по отношению к биомассе отмечают селективность озона по отношению к лигнину (ЛГ), тогда как целлюлоза (ЦЛ) и гемицеллюлозы (ГЦ) относительно устойчивы к воздействию озона [4–11].

Изучение эффективности делигнификации биомассы при различных условиях проведения озонирования позволило установить оптимальные условия для ее проведения [5–8]. Показано, что для древесины сосны озонирование наиболее эффективно при содержании воды в образце 60–65%, когда, согласно результатам определения содержания ЛГ в озонированных образцах, степень делигнификации древесины может достигать 40% [7, 9]. Методом ВЭЖХ показано, что продуктами озонирования являются алифатические кислоты (муравьиная, щавелевая, глиоксальная и др.), которые окисляются далее при длительной обработке озоном [7, 9].

ЛЦМ из озонированной древесины сосны исследовали рядом физико-химических методов (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинаци-

онного рассеяния (КР), УФ-спектроскопия диффузного отражения (УФДО), рентгеновская диффракция, термический анализ) [6–11]. Показано [7], что процесс делигнификации озоном сопровождается разрушением гемицеллюлоз и аморфной части целлюлозы. Отмечено уменьшение степени полимеризации целлюлозы ЛЦМ при увеличении продолжительности озонирования.

В [11–13] для изучения физико-химических свойств целлюлозосодержащих материалов использовали метод флуоресцентной спектроскопии. В работе [11] впервые показано, что делигнификация лиственной древесины озоном позволяет получить материал, который характеризуется высокой интенсивностью флуоресценции в видимой области. Отмечено, что флуоресцентная спектроскопия может рассматриваться как один из наиболее чувствительных методов контроля озонолитической делигнификации древесины.

Данная работа продолжает цикл исследований физико-химических свойств ЛЦМ из озонированной биомассы. Она посвящена изучению превращений древесины сосны, относящейся к самому распространенному на планете виду древесины. Древесина хвойных пород отличается от лиственной древесины клеточным строением, структурой гемицеллюлоз, а также высокой степенью полимеризации целлюлозы и ее более высоким содержанием. Строение хвойного лигнина также существенно отличается от ЛГ лиственных пород древесины [14, 15]. С практической точки зрения, интерес к изучению превращений хвойной древесины обусловлен и огромным количеством производственных отходов, которые могут служить сырьем для дальнейшей химической переработки [15].

Цель работы – с помощью методов спектроскопии КР, УФДО и флуоресцентной спектроскопии изучить превращения древесины сосны на различных этапах озонирования и оценить возможности этих неdestructивных методов с точки зрения их информативности для анализа динамики деструкции лигнина и других компонентов биомассы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины сосны (*Pinus sylvestris*) с размером частиц 0.315–0.63 мм. Содержание воды в образце (moisture content –МС) составило 60–65% относительно массы абсолютно-сухой древесины (а.с.д.), $МС = (m_{H_2O}/m_{a.c.d.}) \times 100\%$. Для приготовления образцов к навеске 0.30–0.35 г воздушно-сухой древесины (МС = 8%/г а.с.д., определена по методике [16]), добавляли 0.15–0.20 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 5–7 суток при $t = 20^\circ\text{C}$ в закрытой ем-

кости для достижения набухания древесины. Конечное содержание воды контролировали гравиметрически.

Проведена серия опытов с различной продолжительностью обработки озоном образцов древесины сосны массой 0.45–0.50 г. Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном (25°C) реакторе с неподвижным слоем. Установка состояла из озонатора (Медозон 03/05), фотометра определения концентрации озона (Медозон 254/3) и каталитического патрона для разложения непрореагировавшего озона, описанного в [1]. Озон-кислородную смесь с концентрацией озона 60 ± 2 мг/л пропускали через реактор при скорости потока 1×10^{-3} л/с. Линейная скорость потока 1 см/с. Постоянство объема образцов позволяло проводить эксперимент при постоянном времени контакта реагента (0.8 ± 0.05 с) в реакционной зоне.

Количество поглощенного озона $Q_r(t)$ в момент времени t рассчитывали из кинетических кривых зависимости концентрации озона, согласно уравнению:

$$Q_r(t) = \frac{U}{m} \int_0^t (C_t^* - C_t) dt, \quad (1)$$

где U – скорость потока газовой смеси (л/с), C_t^* и C_t – текущие значения концентрации озона (моль/л) на входе и выходе из реактора с исследуемым образцом, соответственно, m – масса а.с.д.; $Q_r(t)$ (ммоль/г) рассчитывали на г а.с.д. древесины. Ошибка определения $Q_r(t)$ – 10%.

Озонированные образцы ЛЦМ промывали дистиллированной водой для удаления водорастворимых продуктов. Воздушно-сухой исходный образец (№ 1) и озонированные ЛЦМ с различной продолжительностью озонирования (О1–О6) исследовали методами спектроскопии КР, УФ-спектроскопии диффузного отражения и флуоресцентной спектроскопии.

Спектры КР регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S, с приставкой FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность лазера 850 мВт, размер пятна 0.1 мм. Регистрацию спектра проводили с накоплением по 1024 сканам при разрешении 4 см^{-1} в интервале $100\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Спектры записывали для пяти случайно выбранных точек образца. Экспериментальные спектры КР нормировали к полосе 1096 см^{-1} , согласно [17], затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР. Ошибка определения интенсивности в максимуме 5%.

Деконволюцию спектра исходного образца индивидуальными компонентами осуществляли методом Левенберга–Марквардта с помощью

программного обеспечения OPUS 6.0 (Bruker, Германия). Проводили деконволюцию спектров на пять индивидуальных компонент. Выбор количества модельных полос и положение их максимумов осуществляли на основании литературных данных по спектрам КР лигноцеллюлозных материалов [17–20]. Варьирование формы линии компоненты показало, что оптимальной формой линии являются: для компонент ##1–4 – форма 90%Гаусс + 10%Лорентц и для компоненты #5–75%Гаусс + 25%Лорентц. Для озонированных образцов в качестве первичного приближения использовали модельный спектр исходного образца. На первом этапе оптимизировали интенсивности модельных полос, ширину линии и положение максимума фиксировали. На втором этапе оптимизировали ширину линий, значения интенсивности фиксировали. На третьем этапе уточняли положения максимумов и ширину отдельных полос. Среднеквадратичная ошибка отклонения модельного спектра от экспериментального 10%.

УФ-спектры диффузного отражения (УФДО) образцов древесины (100 мг) регистрировали на приборе Spesord M-40 (Carl Zeiss Jena, Германия) с интегрирующей сферой в диапазоне 220–820 нм. При регистрации спектров УФДО в качестве эталона использовали образец BaSO_4 (его отражение принимается за 100%). Обработку спектров проводили с помощью функции Кубелки–Мунка ($F(R)$), которая представляет собой отношение коэффициента поглощения к коэффициенту рассеяния среды $F(R) = k/s = (1 - R)^2/2R$, что позволяет оценить поглощение бесконечно толстого слоя образца при данной длине волны. Ошибка определения $F(R)$ составляет 10%.

Спектры возбуждения и эмиссии регистрировали при температуре $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, на флуоресцентном спектрометре Fluorolog-3 (Horiba, Франция), оснащенный двойными монохроматорами в каналах возбуждения и эмиссии и ксеноновой лампой высокого давления мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения. Для регистрации сигнала использовали детектор FL-1073 на основе фотоумножителя R928P, работающий в режиме счета единичных фотонов при комнатной температуре. Перед регистрацией спектров воздушно-сухие образцы прессовали в таблетку массой 150 мг. Образец размещали в держателе под углом 35° по отношению к возбуждающему лучу, чтобы избежать влияния отраженного света. Спектральная ширина щелей монохроматоров возбуждения и эмиссии составляла 2 нм. Спектры флуоресценции образцов древесины получены для $\lambda_{\text{возб}} = 360$ и 400 нм. Интегрирование спектров проводили с помощью программного обеспечения Opus 6.0 (Bruker, Германия).

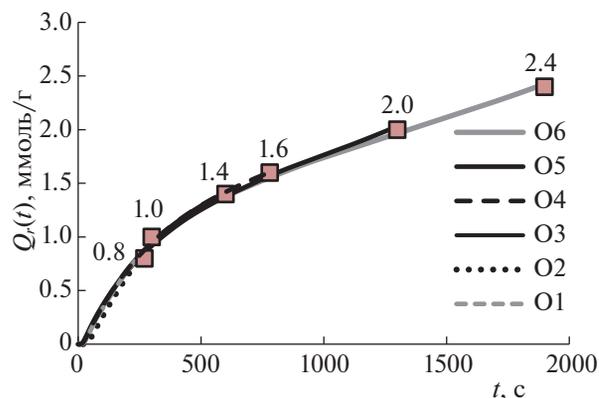


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона древесиной сосны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения озона, соответствующие различной продолжительности обработки. Кривые ложатся на одну кинетическую зависимость, характерную для поглощения озона при данных условиях обработки, которые приняты в работах [7, 8] как оптимальные для делигнификации древесины сосны. На рисунке указаны значения удельного поглощения озона (Q_r , ммоль/г), которые для маркированных образцов соответствуют окончанию озонирования. Из рис. 1 видно, что скорость поглощения падает при увеличении продолжительности озонирования. Из компонентов древесины наиболее активно с озоном взаимодействует лигнин, поэтому для начального участка кинетической кривой и образцов O1 ($Q_r = 0.8$ ммоль/г) и O2 ($Q_r = 1.0$ ммоль/г), которые получены в условиях наибольшей скорости поглощения озона (определяемой по наклону кривой), можно ожидать и наиболее эффективной делигнификации. При более высоких значениях Q_r скорость поглощения озона уменьшается. Как показано в [7, 9], на этом этапе озонирования в реакциях с озоном участвуют продукты реакции, присутствующие на поверхности.

Спектры КР

На рис. 2 представлены спектры КР исследованных образцов в области $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (рис. 2а) и в области валентных колебаний С–Н-связей (рис. 2б). Спектры соответствуют известным из литературы спектрам КР хвойной древесины [17–20]. Полоса 1374 см^{-1} ($\delta\text{C–H}$ в R_3CH в ЦЛ и глюкоманнине [18]), 1330 см^{-1} (деформационные $\text{C}_{\text{ар}}\text{–OH}$ или $\text{C}_{\text{ар}}\text{–O–CH}_3$), 1267 см^{-1} ($\text{C}_{\text{ар}}\text{–O–CH}_3$ и $\text{C}_{\text{ар}}\text{–O}$ гваяцильного кольца с C=O -группами

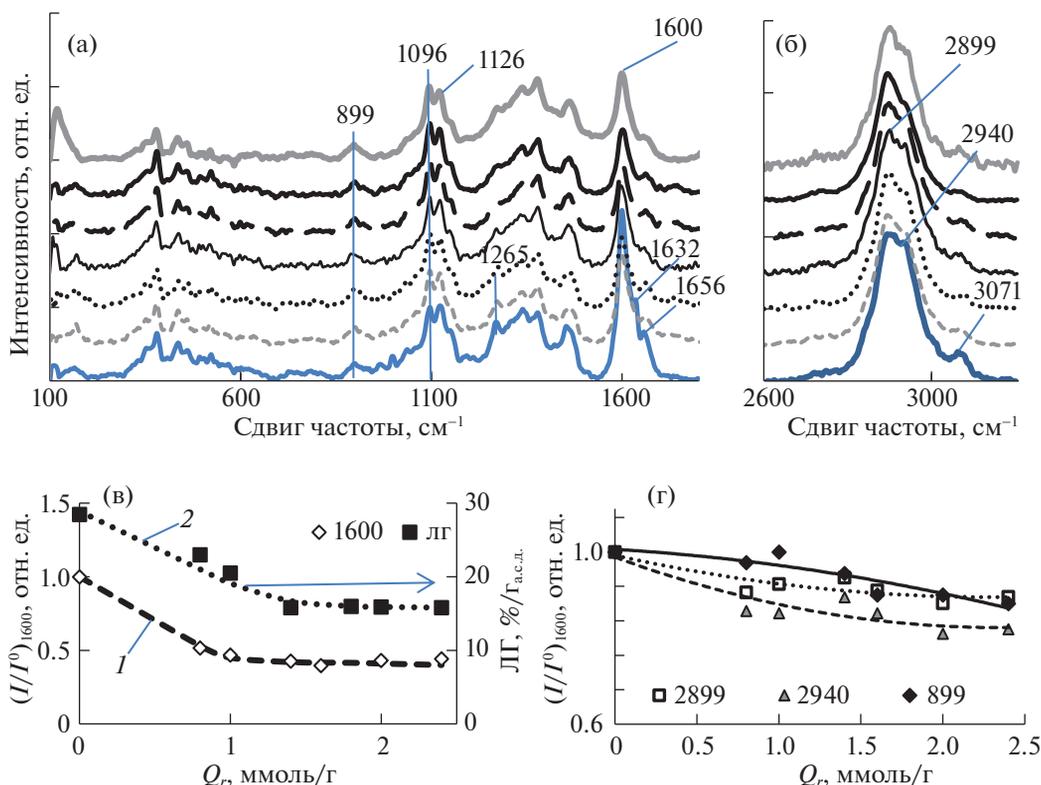


Рис. 2. Спектры КР ЛЦМ из озонированной древесины сосны в интервале 100–1800 см⁻¹ (а) и 2600–3200 см⁻¹ (б); — 1, ---- О1, О2, — О3, - - О4, — О5, — О6; параметры (I/I⁰) при 1600 (в), 2899, 2940 и 899 см⁻¹ (г), а также содержание ЛГ Класона (з) [9] в ЛЦМ в зависимости от удельного поглощения озона.

[18], 1126 (валентные колебания С–С, С–О в ЦЛ, глюкоманнана), 1096 см⁻¹ (νC–С, νC–О в ГЦ и ЦЛ) [19, 20], 899 см⁻¹ (валентные колебания С–О–С атома С1 и четырех окружающих его атомов в β-гликозидных структурах [21]). В спектре исходного образца (№ 1) присутствуют интенсивные полосы скелетных С–С-колебаний ароматических колец (1600 см⁻¹), а также полосы 1632 см⁻¹ (C=C-колебания в кониферилловом альдегиде), 1656 см⁻¹, (C=C-колебания в кониферилловом спирте) [20].

На рис. 2б представлены спектры КР в области валентных С–Н-колебаний: полоса 3071 см⁻¹ относится к νC–H ароматического кольца, полоса 2899 см⁻¹ соответствует валентным С–Н-колебаниям целлюлозы, 2940 см⁻¹ – валентные С–Н-колебания в СН₃- и ОСН₃-группах ЛГ и ГЦ [18, 20]. По сравнению со спектром КР исходного образца (№ 1), в спектрах всех озонированных образцов по мере увеличения Q_o уменьшается интенсивность полос 1600, 1632, 1660, 3071, 1267 см⁻¹, относящихся к ЛГ; уменьшается интенсивность полосы 1126 см⁻¹, относящейся к глюкоманнана. Уменьшается интенсивность полосы 2940 см⁻¹

валентных С–Н-колебаний в метоксигруппах ЛГ и ГЦ (рис. 2).

На рис. 2в приведены значения (I/I⁰)₁₆₀₀ (интенсивность I в максимуме 1600 см⁻¹ озонированного ЛЦМ, приведенная к значению интенсивности I⁰ в спектре исходного образца), в зависимости от удельного расхода озона (кривая 1). На рисунке также приведена аналогичная зависимость содержания лигнина Класона (кривая 2), полученная в [7]. Из рис. 2в видно, что (I/I⁰)₁₆₀₀ падает по мере увеличения Q_o, что указывает на деструкцию ароматики. Наиболее заметно уменьшение при Q_o ≤ 1.0 ммоль/г. При более высоких значениях Q_o величина (I/I⁰)₁₆₀₀ практически постоянна и составляет 40–42% от исходного значения. Из кривой 2 также следует вывод о деструкции лигнина в озонированных ЛЦМ, содержание ЛГ в исходном образце – 28.5%, а при Q_o = 1.0 ммоль/г содержание ЛГ составляет 14.8%. Из сопоставления с данными спектров КР видно, что эффект разрушения ароматики более заметен из спектров КР. Это неудивительно, так как метод спектроскопии КР дает информацию непосредственно с той части поверхности образцов, которая делигнифицирована при обработке озо-

ном, в отличие от содержания ЛГ на 1 г_{а.с.д.}, представляющее собой среднее значение ЛГ в объеме образца.

На рис. 2г приведены значения $(I/I^0)_{2899}$ и $(I/I^0)_{2940}$ в зависимости от Q_r . Видно, что по мере увеличения Q_r интенсивность полос 2899 и 2940 см^{-1} изменяется симбатно, так как они накладываются друг на друга; контур спектра на рис. 1б у озонированных образцов сохраняется.

Полосу 1096 см^{-1} (валентные С–С-, С–О-колебания ЦЛ) относят к кристаллической целлюлозе [17, 22]. Интенсивность полосы 899 см^{-1} асимметричных колебаний глюкопиранозного кольца целлюлозы характеризует относительное содержание аморфной и кристаллической целлюлозы [21, 22]. Как видно из рис. 2г, значение $(I/I^0)_{899}$ уменьшается при расходах озона 1.4–2.4 ммоль/г, т.е. в интервале расходов озона, где деструкция ароматики озонном наименее эффективна (рис. 2в). Уменьшение $(I/I^0)_{899}$ свидетельствует о разрушении аморфной части ЦЛ при озонировании. Следует отметить, что такой же вывод был сделан ранее в работе [7] на основании данных рентгеновской дифракции при изучении ЛЦМ из озонированной древесины сосны.

Деконволюция спектров КР

Для области $1500\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ проведена деконволюция спектров КР на пять индивидуальных компонент с максимумами при 1580 и 1599 см^{-1} (скелетные колебания ароматического кольца) – компоненты #1 и #2, 1620 см^{-1} (валентные колебания С=О, конъюгированных с ароматическим кольцом) – компонента #3, $1632\text{--}1636 \text{ см}^{-1}$ и 1656 см^{-1} (компоненты #4 и #5, относящиеся к валентным С=C-колебаниям в кониферилловом альдегиде и спирте, соответственно). Выбор полос обусловлен присутствием соответствующих им структур в лигнине хвойной древесины [17, 20]. Положение максимумов компонент разложения #1, #2, #3 и #5 для разных образцов постоянно, а для компоненты #4 варьируется от 1632 до 1636 см^{-1} .

На рис. 3а в качестве примера приведены спектры КР образцов № 1, О1, О3, О6 в области $1500\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ и разложение их на компоненты. Видно, что проведенное моделирование позволяет достигнуть удовлетворительного соответствия экспериментального (голубой) и модельного (красный) спектров.

На рис. 3б представлена зависимость интегральной интенсивности спектра (A), (определяемой как площадь под контуром спектра), нормированной к интегральной интенсивности (A^0) спектра исходного образца (кривая 1). По мере

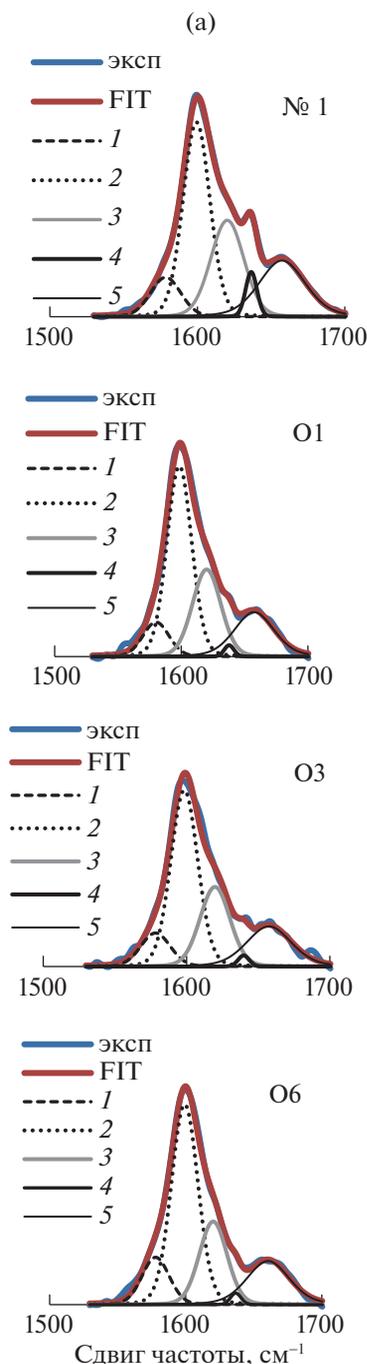


Рис. 3. (а) Деконволюция спектров КР на компоненты (образцы № 1, О1, О3, О6); (б) интегральная интенсивность спектра КР (A/A^0) при $1500\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ и относительные интенсивности (A_c/A_c^0) компонент разложения с максимумами 1580 (1), 1599 (2), 1620 (3), $1632\text{--}1636$ (4), 1656 см^{-1} (5) в зависимости от удельного поглощения озона; (в) вклад компонент разложения (A_{c1}/A , A_{c2}/A , A_{c3}/A , A_{c4}/A , A_{c5}/A и $A_{c3,4,5}/A$) в интегральную интенсивность спектра при различных значениях удельного поглощения озона. Зависимости A_{c2}/A (1) и $A_{c3,4,5}/A$ (2) от удельного поглощения озона (Q_r).

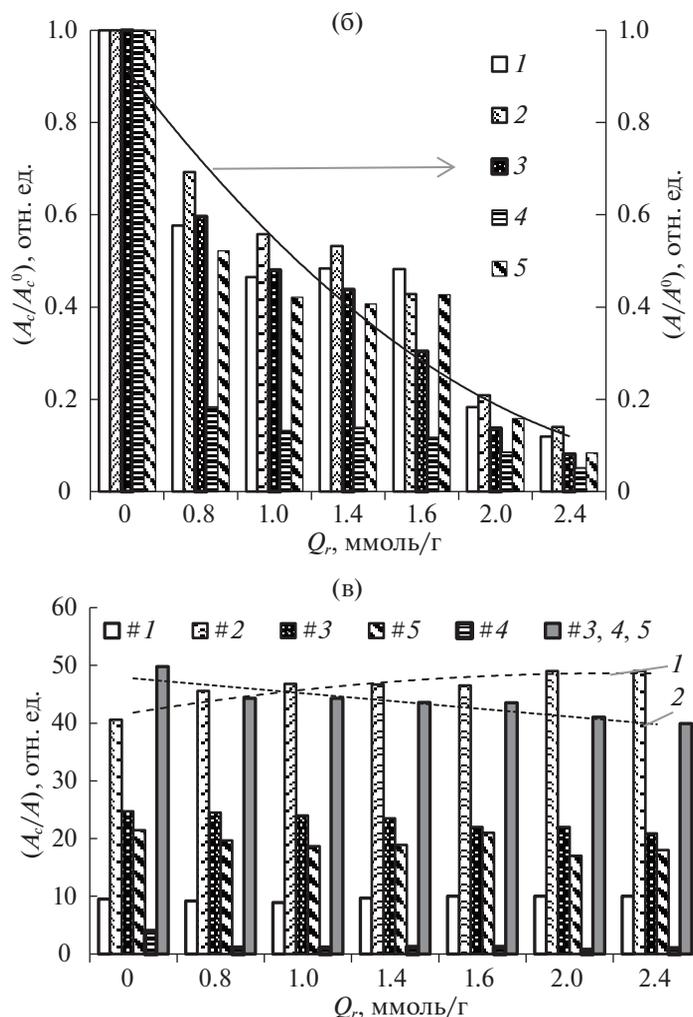


Рис. 3. Окончание

увеличения удельного расхода озона значение A/A^0 падает в ~ 10 раз вследствие деструкции ароматических систем. На рис. 3б также приведены значения относительной интенсивности компонент разложения (A_c/A_c^0) для компонент разложения 1–5 в зависимости от удельного поглощения озона. Из рис. 3б видно уменьшение интенсивности каждой из компонент разложения с увеличением Q_r , причем это наиболее заметно для компоненты 4 с максимумом при 1632–1636 см^{-1} . Следует отметить, что наиболее заметное уменьшение интенсивности всех компонент разложения соответствует области расходов озона ≤ 1 ммоль/г, что согласуется с данными рис. 1 и 2в.

На рис. 3в приведены значения вклада компонент разложения в интегральный спектр для всех исследованных образцов. Для исходного образца вклад компоненты #1 (A_{c1}/A^0) (1580 см^{-1}) составил 10%, а вклад A_{c2}/A составляет 40%; $\sim 50\%$ при-

ходится на значение $A_{c3,4,5}/A$ – характеристику спектра, представляющую собой суммарный вклад компонент с максимумами 1620, 1632–1636 и 1656 см^{-1} ароматических структур, сопряженных с двойными ($-\text{C}=\text{C}-$, $>\text{C}=\text{O}$) связями. Зависимости A_{c2}/A^0 и $A_{c3,4,5}/A$ от удельного поглощения озона (Q_r) представлены кривыми 1 и 2.

По мере увеличения расхода озона вклад компонент меняется. Так, вклад компоненты с максимумом 1599 см^{-1} (A_{c2}/A) в интегральный спектр по мере увеличения Q_r постепенно возрастает, и для образца Об – увеличивается на 9%. Эта тенденция проиллюстрирована с помощью кривой 1. Доля компоненты #1 практически постоянна (9–10%). Суммарный вклад компонент #3, #4, #5 в интегральную интенсивность немного уменьшается; так, значение $A_{c3,4,5}/A$ компонент с максимумами 1620, 1632–1636, 1656 см^{-1} при $Q_r = 2.4$ ммоль/г (образец Об) уменьшается на 9%

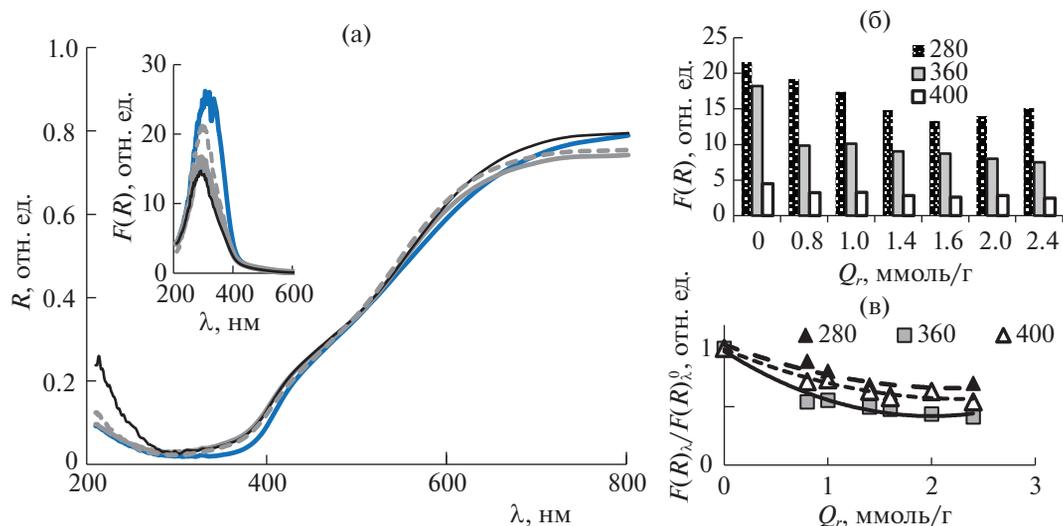


Рис. 4. (а) Спектры УФДО образцов: № 1, O1, O3, O6); на вставке – УФДО-спектры в единицах Кубелки–Мунка; зависимости $F(R)$ (б) и $F(R)/F(R)^0$ (в) при $\lambda = 280, 360$ и 400 нм от Q_r , — 1, - - - O1, O2, — O3, - - O4, — O5, — O6.

по сравнению с исходным образцом (кривая 2 рис. 3в).

Отмеченные тенденции свидетельствуют о том, что при делигнификации озоном преобладает деструкция ароматики, включенной в сопряжение с С=C-связями, а также разрушение α -карбонильных ароматических структур. Этот вывод следует из того, что доля этих структур в спектре КР озонированных ЛЦМ с ростом удельного расхода озона уменьшается. Согласно результатам деконволюции, образования новых ароматических структур при обработке ЛЦМ озоном не происходит.

Данные спектров КР показывают, что, наряду с ароматическими структурами ЛГ, в озонированных образцах частично разрушены гемицеллюлозы; отмечено уменьшение доли аморфной целлюлозы.

УФ-спектры диффузного отражения

На рис. 4а представлены УФ-спектры диффузного отражения (ДО) для исходного образца и некоторых озонированных образцов. На вставке они приведены в единицах Кубелки–Мунка ($F(R)$). Исследованные ЛЦМ поглощают в широкой области спектра и характеризуются максимумом при 280 нм, характерным для ароматических соединений с кислородсодержащими заместителями (прежде всего, фенолов). Спектр представляет совокупность многочисленных перекрывающихся полос поглощения, относящихся к разным структурам [23–25]. Несопряженные фенольные (сирингильные, гваяцильные) струк-

туры поглощают при 250, 295–300 нм. Поглощение в области 300–400 нм связывают с наличием в структуре более обширных сопряженных систем, прежде всего включающих гваяцильное ядро, карбонильный кислород и двойную связь в пропановой цепи [24, 25]. Типичные примеры таких структур – феруловая кислота ($\lambda_{\max} = 321$ нм) и кониферилловый альдегид ($\lambda_{\max} = 342$ нм) [26]. Еще более длинноволновое поглощение характерно для присутствующих в лигнине в незначительных количествах *o*-хинонных структур и стабильных феноксильных радикалов, а поглощение хинонметидов, образованных стильбеновыми структурами, может простирается до 500 нм и далее в длинноволновую область спектра [24, 26, 27].

Обработка древесины озоном приводит к снижению поглощения во всей области спектра (рис. 4а), что особенно видно на вставке рис. 4а. С увеличением Q_r значения $F(R)$ для длин волн 280, 360 и 400 нм уменьшаются, выходя на плато (рис. 4б), причем это наиболее заметно для $F(R)_{360}$.

Сравнение значений $F(R)$, нормированных к значению $F(R)^0$ для исходного образца, позволяют сопоставить эффективность озонной обработки по отношению к ароматическим структурам, поглощающим в разной области спектра. Из рис. 4в видно, что, например, при $Q_r = 2.0$ ммоль/г значения $F(R)_{360}/F(R)_{360}^0$ составляет $\sim 45\%$ от исходного. Для полос поглощения 280 и 400 нм кривые зависимости $F(R)/F(R)^0$ от Q_r близки, при $Q_r = 2.0$ – 2.4 ммоль/г значения $F(R)_{280}/F(R)_{280}^0$ и $F(R)_{400}/F(R)_{400}^0$, составляют 65–70 и 50–55% от-

носителем исходной величины. Это значит, что хромофоры, поглощающие в указанных областях УФ-спектра, менее эффективно разрушаются озоном. Таким образом, с помощью УФДО-спектров показано преимущественное разрушение озоном хромофоров с поглощением вблизи 360 нм (структуры с двойной α - β -связью и сопряженной карбонильной группой, стильбеновые структуры). Этот вывод соответствует широко известной селективности действия озона на двойные связи и полностью согласуется с данными по деконволюции спектров КР, которые показали, что при озонировании происходит преимущественная деструкция ароматических структур, включенных в сопряжение с $C=C$ - и $C=O$ -связями.

При изучении УФДО-спектров озонированной древесины осины в работе [11] также наблюдали преимущественное разрушение хромофоров с поглощением при $\lambda_{\text{полгл}} = 360$ нм, а структуры с поглощением при 280 и 400 нм составили 30–35 и 40% от исходного значения, соответственно. Если, условно, составить ряд уменьшения эффекта обработки озоном, то для древесины осины получим: 360 \rightarrow 280 \rightarrow 400 нм, а для древесины сосны: 360 \rightarrow 400 \rightarrow 280 нм. Таким образом, видно, что несопряженные фенольные структуры с $\lambda_{\text{полгл}} = 280$ нм в древесине сосны более устойчивы к озону по сравнению с несопряженными фенольными структурами в древесине осины. Это различие объясняется различным строением хвойного (гваяцильного) и лиственного (сирингил – гваяцильного) лигнина.

Спектры флуоресценции

Спектры возбуждения флуоресценции (ФЛ) серии образцов древесины сосны (рис. 5а) характеризуются максимумом при 400 нм и идентичны для всех образцов, отличаясь лишь интенсивностью. Для всех образцов наблюдаются плечи при 430, 460 и 520 нм, указывающие на присутствие различных типов фуорофоров. Очевидное отличие спектров рис. 5а от спектров поглощения рис. 4а, с максимумом вблизи 280 нм обусловлено неоднородностью химической структуры лигнина и относительно низким квантовым выходом флуоресценции несопряженных фенольных структур, поглощающих в указанной области спектра. В качестве другой причины несовпадения положения максимумов в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции можно рассматривать так называемый “эффект внутреннего фильтра”, связанный с подавлением флуоресценции за счет высокой оптической плотности образца, которая максимальна в диапазоне 260–300 нм. Наиболее интенсивная флуоресценция характерна для бифенильных групп, некоторых фенилкумарановых и стильбеновых структур [28], а также хинонметидных группировок. Последние поглощают

вблизи 500 нм и, по-видимому, отвечают за наличие у спектров возбуждения рис. 4 небольших плеч в области 500–550 нм [27].

Спектры флуоресценции образцов ЛЦМ, приведенные на рис. 5б, характеризуются максимумом эмиссии при 452–453 ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) и 470–475 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм). Зависимость положения полосы флуоресценции древесины от энергии квантов падающего на ее поверхность излучения характерна для растительных субстратов. Этот эффект был отмечен в работе [29] при изучении структуры хвойной и лиственной древесины, а также при изучении спектров флуоресценции ЛЦМ из озонированной древесины осины [11].

В этом отношении флуоресцентные свойства ЛЦМ отличаются от препаратов лигнина, которые ведут себя как единый флуорофор, в котором энергия электронного возбуждения переносится по механизму Ферстера к структурам – акцепторам энергии с более низко расположенными синглетными уровнями; излучательный переход с этих уровней конкурирует с интеркомбинационной конверсией в триплетные уровни энергии [25–31]. Такой механизм переноса энергии между флуорофорами частично присущ и исследуемому ЛЦМ, что подтверждается весьма значительной разницей в энергиях возбуждения и эмиссии флуоресценции. При этом можно предположить, что максимум ФЛ при ~ 450 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) относится к структурам, которые активируются за счет вторичного поглощения излучения, испускаемого флуорофорами с $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм.

Как видно из рис. 5б, спектры ФЛ озонированных образцов характеризуются более высокой интенсивностью, причем увеличение интенсивности не сопровождается изменением положения максимума или контура спектра. Это согласуется с результатами спектров КР, которые показали, что новые ароматические структуры при озонировании ЛЦМ не возникают.

Интенсивность ФЛ зависит от интенсивности поглощения возбуждающего излучения, поэтому далее рассматриваются приведенные значения ($I_{\text{пр}}$) в зависимости от удельного поглощения озона ($I_{\text{пр}} -$ интенсивность ФЛ, отнесенная к величине $(F(R))$ при $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм ($I_{\text{пр}} = I/(F(R))_{360}$) и $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм ($I_{\text{пр}} = I/(F(R))_{400}$). Зависимости $I_{\text{пр}}$ от Q_r представлены на рис. 5в. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что значения $I_{\text{пр}}$ для $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм выше для всей области Q_r , что согласуется со спектрами возбуждения, которые показали максимум при $\lambda_{\text{полгл}} = 400$ нм.

Значения $I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ ($I_{\text{пр}}^0 -$ интенсивность ФЛ исходного образца) позволяют оценить влияние обработки озоном на интенсивность ФЛ ЛЦМ. Как показывает рис. 5г, с увеличением Q_r значение

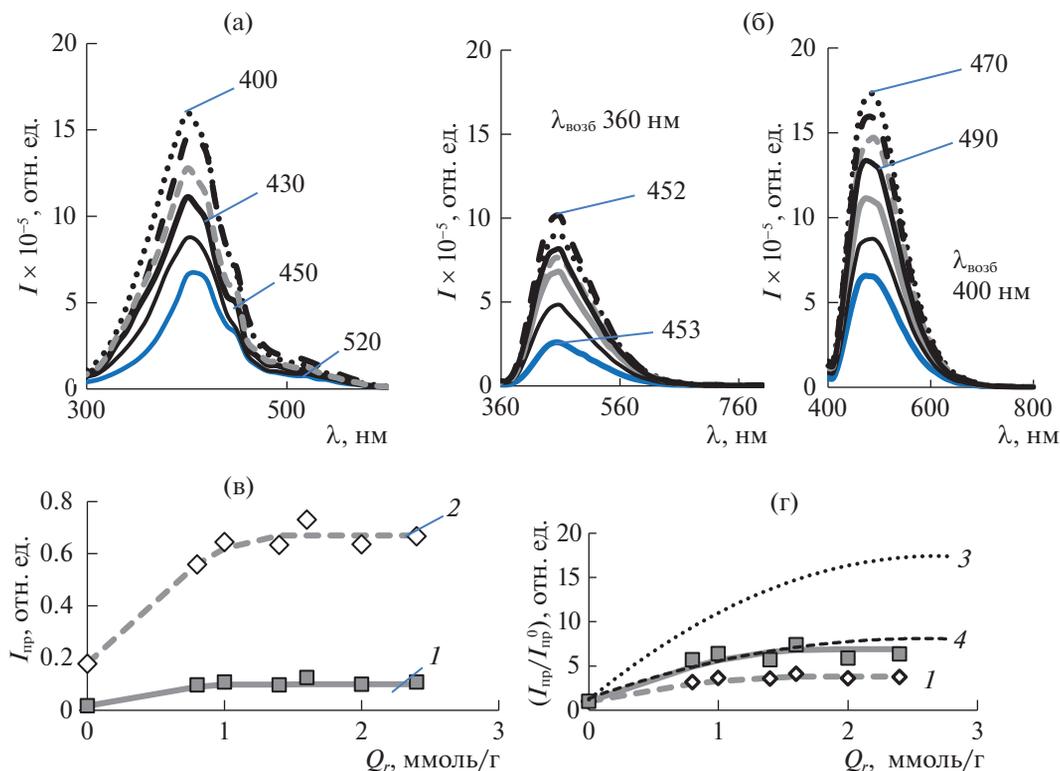


Рис. 5. Спектры возбуждения флуоресценции образцов ЛЦМ (а), спектры флуоресценции образцов ЛЦМ ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ и 400 нм) из древесины сосны (б) и зависимости интенсивности флуоресценции $I_{\text{пр}}$ (в) и относительной интенсивности флуоресценции ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$) (г) от Q_r ; $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (1) и 400 нм (2); данные [11]: $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (3) и 400 нм (4), — 1, ---- O1, O2, — O3, - - O4, — O5, — O6.

$I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$ по сравнению с исходным образцом возрастает в 3–4 раза для $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, и в 6–7 раз для $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм, постепенно выходя на насыщение. Более заметное возрастание ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$)₃₆₀ закономерно, объясняются данными УФ-спектров, которые показали, что структуры ЛЦМ с поглощением при 360 нм в наибольшей степени подверглись деструкции озоном.

Из рис. 5в и 5г видно, что для расходов озона ≤ 1 ммоль/г интенсивность флуоресценции заметно возрастает. Эта область расходов озона соответствует линейному участку кривой поглощения озона на рис. 1. Скорость поглощения озона на этом участке кривой максимальна, так как озон реагирует преимущественно с лигнином, и этой области Q_r соответствует наиболее эффективное уменьшение содержания ЛГ в ЛЦМ (рис. 2в). В области $Q_r = 1.4$ – 2.4 ммоль/г, где содержание ароматических структур практически не меняется (рис. 2в), а идет частичная деструкция полисахаридов (рис. 2г) интенсивность ФЛ практически постоянна (рис. 5в, 5г). На этом участке кривой рис. 1 скорость поглощения озона также уменьшается. Отмеченные корреляции между зависи-

мостью интенсивности ФЛ и кинетической кривой поглощения озона свидетельствуют о возможности регулировать люминесцентные свойства ЛЦМ, варьируя условия обработки ЛЦМ озоном.

Многочисленное увеличение интенсивности ФЛ образца ЛЦМ после обработки озоном было отмечено нами в работе [11] при изучении озонированной древесины осины, представленное на рис. 5г (кривые 3 и 4). Учитывая, что флуоресценция обусловлена присутствием лигнина – компонента, наиболее эффективно разрушающегося озоном, а образования новых ароматических структур, устойчивых к действию O_3 , не отмечено, то в качестве объяснения усиления флуоресценции было предложено изменение свойств лигнинсодержащего материала, образовавшегося после обработки озоном.

Рассматривая в этом ракурсе данные по озонированию древесины сосны, следует отметить, что происходящее при озонировании разрушение лигнина и лигнин-углеводных ковалентных связей, а также внутри- и межмолекулярных водородных связей, отмеченное в [7, 9, 10], препятствует безызлучательным механизмам потери

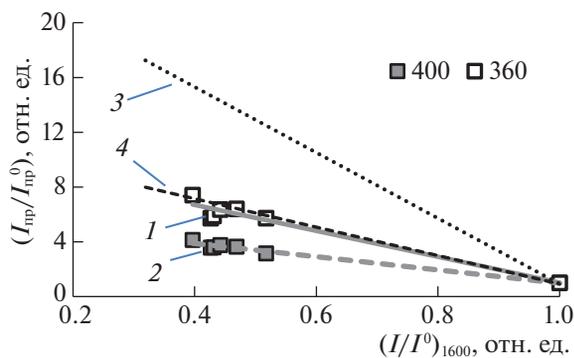


Рис. 6. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$) ЛЦМ от $(I/I^0)_{1600}$ полосы 1600 см^{-1} в спектрах КР; $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (1) и 400 нм (2); кривые 3 и 4 – данные [11], $\lambda_{\text{возб}} = 360$ (3) и 400 нм (4).

энергии в форме колебаний и способствует усилению эмиссии электромагнитного излучения. Интенсивность флуоресценции конкретного флуорофора определяется соотношением вероятностей излучательной и безызлучательной диссипации энергии электронного возбуждения [29, 30], поэтому важным фактором является окружение флуорофора. Методом ИКС показано [7, 9], что делигнификация древесины озонем сопровождается образованием многочисленных алифатических карбоксильных соединений. Связанное с этим понижение pH среды может играть важную роль в изменении интенсивности эмиссии, вследствие смещения протолитических равновесий в направлении образования неионизированных форм фенольных структур лигнина.

Кроме того, рост интенсивности ФЛ у озонированных ЛЦМ может быть связан со снижением уже упомянутого эффекта внутреннего фильтра по мере удаления лигнина, способного активно поглощать испускаемое излучение и тушить флуоресценцию по аналогии с концентрированными растворами флуорофоров. В пользу этой версии свидетельствуют данные работ [12, 13], где отмечено возрастание интенсивности ФЛ при уменьшении содержания лигнина в ЛЦМ.

Возможно, имеет значение и уменьшение концентрации структур с низким выходом флуоресценции вследствие их деструкции озонем, что может способствовать возрастанию интенсивности ФЛ. На роль последних могут претендовать $\text{C}=\text{O}$ -группы, сопряженные с ароматическим кольцом, так как в работах [13, 30] отмечено, что уменьшение содержания арил-карбонильных групп в препаратах лигнина, приводит к усилению флуоресценции. Это соображение подкрепляется и данными деконволюции КР-спектров, которые указали на их деструкцию озонем. Очевидно, что надежное установление роли отмечен-

ных механизмов изменения интенсивности ФЛ в наблюдаемом эффекте при обработке озонем требует более глубокого изучения с применением современных физических и физико-химических методов исследования структуры лигнинов в ЛЦМ и находится за рамками настоящей работы.

На рис. 6 представлена зависимость интенсивности ФЛ ($I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0$) от интенсивности $(I/I^0)_{1600}$ полосы 1600 см^{-1} в спектре КР ЛЦМ. Так как значение $(I/I^0)_{1600}$ характеризует содержание ЛГ, то данные рис. 6 характеризуют зависимость интенсивности ФЛ от содержания ЛГ в ЛЦМ. Для исходного образца $(I/I^0)_{1600} = 1$ и $(I_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^0) = 1$, для озонированных ЛЦМ по мере уменьшения $(I/I^0)_{1600}$ интенсивность ФЛ возрастает в несколько раз, причем для $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм это возрастание вдвое больше, чем для $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм (кривые 1 и 2).

Из рис. 6 также следует, что в сравнении с ЛЦМ из озонированной древесины осины (кривые 3, 4 из работы [11]) для одной и той же области значений $(I/I^0)_{1600}$ возрастание флуоресценции ЛЦМ из озонированной сосны вдвое меньше. С формальной точки зрения, эти различия достаточно просто объяснить рассмотренными выше изменениями УФ-спектров ЛЦМ из озонированной древесины осины и сосны.

Согласно данным [9], содержание ЛГ в древесине сосны на $\sim 5\%$ выше, чем в древесине осины. Приблизительно такое же различие в содержании ЛГ сохраняется и у озонированных образцов. Более высокое содержание ЛГ у озонированных образцов древесины сосны способствует проявлению отмеченного выше “эффекта внутреннего фильтра” и может служить объяснением более низкой ФЛ ЛЦМ из древесины сосны на рис. 6.

Озонолитическая делигнификация древесины

Изучение закономерностей поглощения озона различными видами биомассы показало [6–10], что реакции озона осуществляются на поверхности пористой структуры биоматериала, доступной молекулам озона. В данной работе обработка озонем проводится в условиях, оптимальных для делигнификации биомассы, когда с лигнином преимущественно взаимодействует молекулярный озон, растворенный в воде, присутствующей в пористой структуре биомассы [5, 6, 8]. Молекулярный озон вступает в реакции электрофильного циклоприсоединения с последующим раскрытием ароматического кольца и образованием продуктов – алифатических кислот [9–11]. С молекулярным озонем взаимодействуют преимущественно функциональные группы с высокой электронной плотностью [32]. Сопоставление активности органических соединений в реакциях с озонем показало, что наиболее активны непре-

дельные структуры и стильбены; в ряду активности далее идут сиригильные, – гваяцильные структуры, – карбонилсодержащие и полиароматические соединения [33, 34]. Относительно медленно окисляются озоном алифатические связи в углеводородах и углеводах [32, 33].

Исследованная серия озонированных образцов различается значениями Q_r , достигнутыми при различной продолжительности озонирования, что позволило рассмотреть последовательно деструкцию биоматериала. Взаимодействие озона с древесиной протекает в аморфных областях лигноуглеводного комплекса, в основном, состоящего из полисахаридов и лигнина [7]. Доступные реагенту ароматические структуры – наиболее реакционноспособная часть структурной организации, поэтому разрушаются в первую очередь, что подтверждено данными спектров КР, УФ и флуоресценции. Показана преимущественная деструкция сопряженных ароматических структур, что свидетельствует об избирательном действии озона на функциональные группы лигнина в древесине.

Сопоставление этих результатов с данными работы [11] по изучению спектрально-люминесцентных свойств ЛЦМ из озонированной древесины осины также указывает на избирательное действие озона по отношению к разным ароматическим структурам ЛГ. Лигнин лиственной древесины содержит гваяцильные и сиригильные структурные субъединицы (соотношение (1 : 1)), лигнин хвойной древесины на ~90% состоит из гваяцильных структур [35]. Известно, что для гваякола и 2,6-диметоксифенола, моделирующих, соответственно, гваяцильные и сиригильные остатки, константы скорости реакции с озоном различаются на несколько порядков (10^5 и $>10^7$ л/(моль с) – для гваякола и сиригола соответственно) [34]. Таким образом, более эффективное воздействие озона на лиственную древесину и модифицирование физико-химических свойств ЛЦМ предопределено структурой нативного ЛГ.

Преобладание гваяцильных структурных единиц и, как следствие, более низкое содержание метоксильных групп, а также большая склонность к конденсации за счет свободного положения 5 в ароматическом кольце гваяцилпропанового звена играют существенную роль при радикальных процессах с участием феноксильных радикалов [24, 25]. Феноксильные радикалы возникают и в реакциях озона с фенольными соединениями [32]. В рассматриваемом случае озонирования хвойной древесины, проведенного в условиях, благоприятных для делигнификации с участием молекулярного озона, роль радикальных процессов минимизирована [7–9].

В работе использованы методы УФ-, КР- и флуоресцентной спектроскопии, с помощью которых получена информация о свойствах поверхности ЛЦМ, часть которой модифицирована озоном. Это позволило наблюдать деструкцию ароматических структур лигнина и отметить избирательный характер этого процесса под воздействием сильного окислителя – озона. Делигнификация сопровождается значительным возрастанием интенсивности флуоресценции материала. Разрушение ЛГ озоном приводит и к удалению из ЛЦМ глюкоманнана – одной из структур гемицеллюлоз хвойной древесины, ковалентно связанных с ЛГ.

При более высоких значениях Q_r озон расходуется не только на деструкцию доступной ароматики, но и на реакции с продуктами делигнификации и деструкцию полисахаридов. Наблюдается окисление аморфной ЦЛ. Отмеченные закономерности изменения физико-химических свойств ЛЦМ соответствуют активности озона в ряду органических соединений.

Таким образом, с помощью неdestructивных методов исследования в работе рассмотрены закономерности декомпозиции структуры биомассы при озонолитической делигнификации. Показано, что спектрально-люминесцентные свойства ЛЦМ контролируются процессом поглощения озона, который определяет области расходов озона, соответствующих преимущественной деструкции ЛГ и полисахаридов биоматериала. Отмечено, что особенности модифицирования физико-химических свойств ЛЦМ при озонировании предопределяются, главным образом, структурой нативного лигнина.

Можно предположить, что использованная в работе комбинация методов изучения превращений древесины под воздействием озона перспективна и для исследования делигнификации растительной биомассы другими способами.

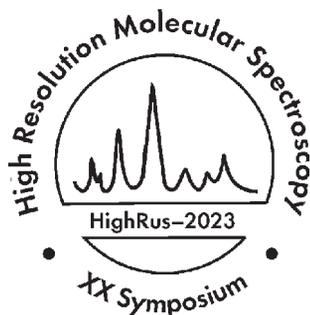
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” ААА-А21-121011990019-4 (Озонолитическая делигнификация ЛЦМ, УФ, спектроскопия КР) и Центра коллективного пользования научным оборудованием “Арктика” Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова в рамках проекта государственного задания № FSRU-2021-0009 (Изучение люминесцентных характеристик компонентов древесины).

Авторы благодарят профессора Алтайского государственного университета Н.Г. Базарнову за предоставленные образцы древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В.* / Теория и практика получения и применения озона. Ред. В.В. Лунин. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2016. 432 с.
2. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Лунин В.В.* / Методы обезвреживания сточных вод, газовых выбросов и отходов производства и потребления. Ред. В.В. Лунин. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2019. 359 с.
3. *Perrone O.M., Colombari F., Rossi J. et al.* // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 218. P. 69.
4. *García-Cubero M.T., Palacín L.G., González-Benito G. et al.* // *Ibid.* 2012. V. 107. P. 229.
5. *Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 183. P. 240.
6. *Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // *Holzfor-schung*, 2020. V. 74. № 12. P. 1157.
7. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др.* // *Химия растительного сырья*. 2019. № 1. С. 85.
8. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Купреенко С.Ю., Чухчин Д.Г.* // *Журн. физ. химии*, 2021. Т. 95. № 11. С. 1658.
9. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Шумянец А.В. и др.* // *Там же*. 2021. Т. 95. № 3. С. 577.
10. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // *Там же*. 2019. Т. 93. № 12. С. 1901
11. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Кузнецова М.В., Ко-сяков Д.С.* <https://istina.msu.ru/workers/418035/> // *Там же*. 2022. Т. 96. № 9. С. 2043.
12. *Billa E., Koutsoula E., Koukios E.G.* // *Biores. Technol.* 67 (1999). С. 25.
13. *Заказов А.Н., Чунка Э.И.* // *Химия древесины*. 1983. № 2. С. 52.
14. *Paradopoulos A.N., Hill C.A.S., Gkaraveli A.* // *Holz als Roh- und Werlag*. 2003. V. 61. P. 453.
15. *Азаров В.И.* / *Химия древесины и синтетических полимеров*. СПб., 1999. 629 с.
16. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* / *Лабораторные работы по химии древесины и цел-люлозы*. М.: Экология, 1991. 320 с.
17. *Agarwal U.P.* // *Frontiers in Plant Science*. 2014. V. 5. Article 490. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00490>
18. *Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu* // *Microsc. Micro-anal.* 2014. V. 20. P. 566.
19. *Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H.* // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2002. V. 58. P. 2211.
20. *Lupoi J.S., Singh S., Parthasarathi R. et al.* // *Renew-able and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 49. P. 871.
21. *Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.* // *Cellulose Chem. Technol.* 2011. V. 45. № 1–2. P. 13.
22. *Molina-Guerrero C.E., de la Rosa G., Castillo-Michel H. et al.* // *Chem. Eng. Technol.* 2018. V. 41. Is. 7. P. 1350.
23. *Физическая химия лигнина* / Под ред. К.Г. Бого-лищына, В.В. Лунина. Архангельск: Арханг. гос. технич. ун-т, 2009. 489 с.
24. *Sadeghifar H., Ragauskas A.* // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 1134. <https://doi.org/10.3390/polym12051134>
25. *Paulsson M., Parkås J.* // *BioResources*. 2012. V. 7 (4). P. 5995.
26. *Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголищын К.Г., Гусаков Л.В.* // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 7. С. 1227.
27. *Чунка Э.И., Бурлаков В.М.* // *Химия древесины*. 1984. № 2. С. 31.
28. *Albinsson B., Li S., Lundquist K., Stomberg R.* // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 508. P. 19.
29. *Donaldson L.* / *International Association of Wood Anatomists (IAWA)*, 2013. Published by Koninklijke Brill NV, Leiden <https://doi.org/10.1163/2294193200000002>
30. *Panfilova M.V., Kosyakov D.S., Bogoltsin K.G.* / *Europe Workshop on Lignocelulosics and Pulp. EWLP*. P. 627, 2014. June 24–27. 2014. Seville. Spain.
31. *Кузнецова М.В., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголи-щын К.Г.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 8. С. 1185.
32. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* / *Озон и его реакции с органическими соединениями*. М.: Наука, 1974. С. 219.
33. *Olkkonen C., Tylli Y., Forsskåhl I. et al.* // *Holzfor-schung*. 2000. V. 54. P. 397.
34. *Kaneko H., Hosoya S., Iiyama K., Nakano J.* // *J. Wood Chem. Technol.* 1983. V. 3. P. 399.
35. *Holladay J.E., Bozell J.J., White J.F., Johnson D* / *Top Value-Added Chemicals from Biomass*. V. II. 2007. USA. <http://www.ntis.gov/ordering.htm>

DOI: 10.31857/S0044453723040143, EDN: TFVSPF



ИНФОРМАЦИЯ О СИМПОЗИУМЕ HighRus-2023

С 3 по 7 июля 2023 года на базе отдыха, расположенной на берегу озера Байкал недалеко от Иркутска, будет проведен симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (HighRus). Очередной, юбилейный XX симпозиум организуется Институтом оптики атмосферы СО РАН совместно с Институтом квантовой физики Иркутского национального исследовательского технического университета.

Симпозиумы серии HighRus проводятся Институтом оптики атмосферы СО РАН с 1972 года. Первоначально они проводились как Всесоюзные симпозиумы по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения с участием иностранных специалистов. Начиная с XI симпозиума (28 июня – 9 июля 1993 года, река Волга, Москва–Нижний Новгород–Москва), симпозиум получает статус международного. Краткая история первых двенадцати симпозиумов в фотографиях представлена на одном из сайтов Института оптики атмосферы <http://symp.iao.ru/gu/history/hrms>. Материалы о симпозиумах, начиная с 13-го, доступны на сайте <http://symp.iao.ru/gu/hrms>.

В настоящее время HighRus – единственное научно-организационное мероприятие России по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. По опыту последних лет в работе симпозиума принимает участие 60–80 российских учё-

ных из 12–15 городов и 25–30 иностранных специалистов из 10–12 стран.

На очередном симпозиуме будут представлены доклады по следующим направлениям:

1. Спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения молекул, радикалов, ионов и комплексов в газах, матрицах и наноструктурах.
2. Спектроскопия и динамика межмолекулярных взаимодействий.
3. Спектроскопия биомолекул и их комплексов.
4. Теоретическая молекулярная спектроскопия, применение квантово-химических и других вычислительных методов.
6. Применение спектроскопии в физике атмосферы, астрофизике и физике экстремальных состояний газов.
7. Спектроскопия в медицине и газоанализе.
8. Экспериментальные методы и техника спектроскопии.

Ожидается от 150 до 200 докладов (устных и стендовых).

Ученый секретарь HighRus-2023

Старикова Е.Н. (Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск)

e-mail: highrus@iao.ru