

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 8

Август 2023



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 8, 2023

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О выборе отсчетных состояний при термодинамическом описании  
необменной сорбции

*О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, С. А. Лисицына* 1079

Расчет энергии гиббса сольватации пиридина в неводных растворителях

*И. А. Кузьмина, М. А. Кованова, С. О. Перова* 1084

Термодинамические и высокотемпературные свойства  $KFe_{0.33}W_{1.67}O_6$

*А. Г. Шварева, В. М. Кяшкин, Н. Н. Смирнова,  
А. В. Маркин, Д. Г. Фукина, А. В. Князев* 1087

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Электрокаталитическое восстановление  $CO_2$   
в присутствии N-замещенных солей 2,4,6-трифенилпиридина

*А. В. Долганов, Л. А. Климаева, С. Г. Кострюков, А. Ш. Козлов,  
А. Д. Юдина, О. В. Тарасова, А. В. Князев* 1097

Изучение механизма электрокаталитической реакции получения  
молекулярного водорода в присутствии N-метил-2,4,6-трифенилпиридилильного  
катиона с использованием метода DFT

*А. В. Долганов, Л. А. Климаева, Е. Е. Мурюмин, А. Д. Юдина,  
А. С. Загороднова, А. В. Танкова, Т. В. Бойкова, Ю. Н. Ковалева, А. В. Князев* 1106

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость в трехкомпонентной системе  $NdCl_3-PgCl_3-H_2O$  при 25°C

*А. В. Румянцев, А. А. Гурьева, В. П. Герман, В. А. Кескинов, Н. А. Чарыков,  
А. А. Блохин, Н. А. Куленова, Б. К. Шаймарданова, М. А. Саденова, Л. В. Шушкевич* 1111

Протолитические равновесия L-аланил-L-гистидина в водном растворе

*С. Н. Гридчин, В. М. Никольский* 1119

Смешанная сетка водородных связей в водных растворах 3-амино-1-пропанола.  
Результаты молекулярно-динамического моделирования

*Н. К. Балабаев, Г. М. Агаян, М. Н. Родникова, И. А. Солонина, А. Б. Разумова* 1128

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Структурные причины неньютоновского поведения текучих систем

*В. Н. Матвеевко, Е. А. Кирсанов* 1137

О конформационном переходе “кресло”–“ванна” циклогексанона  
в процессе окисления циклогексана

*С. В. Пучков, Ю. В. Непомнящих* 1155

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Определение характеристик модели молекулярной сорбции  
на примере разделения компонентов экстракционной фосфорной кислоты  
методом “удерживания” на ионите

*М. А. Казначеев, Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов* 1161

Нанотермодинамика на примере металлических наночастиц

*В. М. Самсонов, С. А. Васильев, И. В. Талызин, К. К. Небывалова, В. В. Пуйтов* 1167

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Формирование симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции  
*А. В. Ларин, И. А. Полунина* 1178
- DFT-исследование потенциальных барьеров и траектории адсорбции/десорбции CO<sub>2</sub>  
и диссоциации CO<sub>2</sub> на кластеры, моделирующие поверхности Fe (100), (110) и (111)  
*Н. Н. Толкачев, Я. А. Покусаева, В. И. Богдан* 1181
- 

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Особенности удерживания диэфиров лютеина на C16-стационарных фазах  
с различными диаметрами пор  
*В. И. Дейнека, С. М. Староверов, Г. Г. Васяров, Т. Г. Буржинская, И. П. Блинова* 1192
- 

## **ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ**

- Химическая поляризация ядер при фотовосстановлении антрахинонов  
*В. И. Порхун, Н. А. Кузнецова, И. В. Поляков, А. С. Юдина* 1196
- 

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА**

- Температурная зависимость реакции окисления водорода сернистым ангидридом  
*П. С. Гукасян, Э. М. Макарян, А. А. Арутюнян, А. Г. Даветян* 1200
- Влияние состояния поверхности реакционного сосуда на характеристики  
горения газовых смесей, содержащих галогензамещенный углеводород  
*С. Н. Копылов, П. С. Копылов, И. П. Елтышев, И. Р. Бегишев* 1207
- Изучение природы вспышек светоизлучения процесса взрывного окисления  
водорода в присутствии SO<sub>2</sub>  
*Э. М. Макарян, П. С. Гукасян, А. А. Арутюнян* 1213
- 

## **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**

- Сравнительный анализ влияния нативного и полимерного β-циклодекстринов  
на растворимость и мембранную проницаемость барицитиниба  
*Е. С. Делягина, А. А. Гарибян, И. В. Терехова* 1218
- 
-

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 544.7

О ВЫБОРЕ ОТСЧЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ  
ОПИСАНИИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ

© 2023 г. О. Н. Хохлова<sup>a,\*</sup>, В. Ю. Хохлов<sup>a</sup>, С. А. Лисицына<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

\*e-mail: okxox@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 26.02.2023 г.

Рассмотрен выбор стандартных и отсчетных состояний для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками, рассматриваемой как стехиометрический процесс. Показано, что целесообразно выбирать различные отсчетные состояния для свободных и связанных с поглощаемым веществом сорбционных центров, что позволяет рассчитать термодинамические константы и энергетические характеристики сорбции. Приведены результаты расчетов термодинамических характеристик сорбции и их обсуждение для систем с участием аминокислот (глицина и фенилаланина).

*Ключевые слова:* термодинамическое описание, стандартное состояние, отсчетное состояние, термодинамические характеристики, необменная сорбция, ионообменник

DOI: 10.31857/S0044453723080101, EDN: QUZFBX

Центральным вопросом при термодинамическом описании сорбционных систем является выбор состояния сравнения, относительно которого рассчитывается изменение термодинамических величин при сорбции веществ различными фазами. Это представляет определенную сложность, поскольку такое состояние необходимо выбрать для обеих фаз и всех компонентов системы. Для эквивалентного ионного обмена различные варианты выбора стандартных и отсчетных состояний неоднократно описывались как в периодических научных изданиях, так и монографиях, ставших учебниками для обучающихся и специалистов в области ионного обмена [1–5]. Термодинамическое описание сорбции веществ неионогенными сорбентами также освещено в литературе, причем наиболее полно в рамках стехиометрической теории адсорбции [6–8].

Необменная сорбция веществ ионообменниками отличается от предыдущих случаев тем, что фаза сорбента имеет фиксированный электролит “функциональная группа-противоион”, который служит сорбционным центром для поглощаемых веществ различной природы, но при сорбции не происходит обмена противоионами с внешним раствором, т.е. ионная форма сорбента остается неизменной. Термодинамическое описание подобных систем имеет ряд особенностей, рассмотрение которых является целью данной работы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Необходимо помнить, что стандартное состояние характеризуется определенными условиями для всех компонентов системы:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ,  $a_i = 1$ , при этом можно оперировать как непосредственно активностью ( $a_i$ ) так и произведением концентрации ( $C_i$ ) и коэффициента активности ( $\gamma_i$ ) компонентов:  $a_i = C_i \gamma_i$ . Тогда для растворов стандартное состояние  $C_i = 1 \text{ моль/дм}^3$  и  $\gamma_i = 1$  является гипотетическим, когда одномолярный раствор ведет себя как идеальный [9]. Часто в качестве стандартного пользуются понятием бесконечно разбавленного раствора, в котором частицы растворенного вещества не взаимодействуют между собой  $C_i \rightarrow 0$ ,  $\gamma_i = 1$  [9]. Применение в расчетах стандартного состояния сравнения для всех компонентов системы позволяет получить изменение стандартных термодинамических характеристик процесса ( $\Delta G^0$  и др.). Стандартные термодинамические функции для необменной сорбции характеризуют переход вещества А из раствора в ионообменник, когда вещество А и в ионообменнике, и в растворе находится в стандартном состоянии.

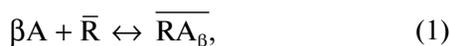
Однако, часто требуется расчет термодинамических характеристик перехода системы до данного состояния от некоего реального исходного состояния, в котором  $a_i \neq 1$ , т.е. используется отсчетное состояние, в котором  $\gamma_i = 1$  при  $C_i \neq 1$ . Ис-

пользование отсчетного состояния при термодинамическом описании не позволяет получить изменений стандартных термодинамических функций, а приводит к получению термодинамических характеристик процесса перехода от реального исходного до данного состояния системы ( $\Delta G$ ).

Отметим, что при описании сорбционных процессов необходимо указывать используемое состояние сравнения для компонентов обеих контактирующих фаз и растворителя, для электролитов указывать, используются ли среднеионные величины или характеристики конкретного иона, а также указывать используемую шкалу выражения концентраций.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками разработан подход, в рамках которого необменную сорбцию представляют как стехиометрический процесс [10]:



где  $R$  – свободные сорбционные центры “функциональная группа-противоион”;  $\overline{RA}_\beta$  – сорбционные центры, связанные с поглощенным веществом;  $\beta$  – коэффициент стехиометрии, который находится как отношение количества поглощенного вещества к числу сорбционных центров в фазе ионообменника.

Равновесие (1) характеризуется константой

$$K_A = \frac{\bar{C}_{RA\beta} \bar{\gamma}_{RA\beta}}{(C_A \gamma_A)^\beta \bar{C}_R \bar{\gamma}_R} = \frac{\bar{C}_{RA\beta} \bar{\gamma}_{RA\beta}}{a_A^\beta \bar{C}_R \bar{\gamma}_R} = \tilde{K}_A \frac{\bar{\gamma}_{RA\beta}}{\bar{\gamma}_R}, \quad (2)$$

где  $C_A$  и  $\gamma_A$  – концентрация и коэффициент активности поглощаемого вещества в растворе,  $\bar{C}_R$ ,  $\bar{C}_{RA}$  и  $\bar{\gamma}_R$ ,  $\bar{\gamma}_{RA}$  – концентрации и коэффициенты активности свободных сорбционных центров и поглощенного вещества, связанного с сорбционными центрами, в фазе сорбента;  $K_A$ ,  $\tilde{K}_A$  – термодинамическая константа и исправленный коэффициент равновесия сорбции (далее индекс  $\beta$  в записи типа  $\bar{\gamma}_{RA\beta}$  опускается для простоты изложения и восприятия).

Для нахождения термодинамических констант и энергий Гиббса необходимо нахождение коэффициентов активности компонентов в фазе сорбента. Кроме того, эти величины используются как мера отклонения системы от состояния сравнения и как мера межчастичных взаимодействий в системе, что позволяет оценить изменение состояния и взаимного влияния компонентов системы в фазе сорбента в процессе сорбции.

Для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента (поглощенного вещества, связанного с сорбционными центрами  $\bar{\gamma}_{RA}$  и свободных сорбционных центров  $\bar{\gamma}_R$ ) получены выражения:

$$\ln \bar{\gamma}_{RA} - \ln \bar{\gamma}_{RA}^0 = -\bar{N}_R \ln \tilde{K}_A + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R - \int_{\bar{c}_0(\bar{N}_R=1)}^{\bar{c}_0} \frac{d\bar{c}_0}{Q}, \quad (3)$$

$$\ln \bar{\gamma}_R - \ln \bar{\gamma}_R^0 = \bar{N}_{RA} \ln \tilde{K}_A + \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} - \int_{\bar{c}_0(\bar{N}_{RA}=0)}^{\bar{c}_0} \frac{d\bar{c}_0}{Q}, \quad (4)$$

где  $\bar{\gamma}_{RA}^0$  и  $\bar{\gamma}_R^0$  – коэффициенты активности компонентов фазы сорбента – связанных и свободных сорбционных центров в состоянии сравнения;  $\bar{N}_{RA}$ ,  $\bar{N}_R$  – доля связанных и свободных сорбционных центров,  $Q = \bar{C}_{RA} + \bar{C}_R$  – состав сорбента.

Для получения термодинамической константы равновесия, полученные значения коэффициентов активности подставляют в уравнение (2) или используют уравнение

$$\ln K_A = - \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R + \ln \frac{\bar{\gamma}_{RA\beta}^0}{\bar{\gamma}_R^0}. \quad (5)$$

Зная термодинамические константы равновесия, рассчитывают интегральные величины энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) необменной сорбции.

Для необменной сорбции веществ ионообменниками стандартные термодинамические функции характеризуют переход системы от состояния равновесия с бесконечно разбавленным раствором вещества А гипотетического ионообменника в моноионной форме с полной обменной емкостью (ПОЕ), равной 1 моль/г, ведущего себя как идеальный ( $\bar{C}_R = \text{ПОЕ} = 1$ ,  $\bar{\gamma}_R = 1$ ,  $\bar{C}_{RA} = 0$ ,  $C_A \rightarrow 0$ ,  $\gamma_A = 1$ ), до состояния насыщения ионообменника веществом А с формированием сорбционного слоя, кратного ПОЕ, в равновесии с одномолярным раствором вещества А, ведущего себя как идеальный ( $\bar{C}_{RA} = \bar{C}_{\text{max}}/\beta = \text{ПОЕ} = 1$ ,  $\bar{\gamma}_{RA} = 1$ ,  $C_A = 1$ ,  $\gamma_A = 1$ ).

Однако работа с гипотетическими состояниями сравнения представляется нецелесообразной, поэтому для получения энергетических характеристик сорбции, т.е. перехода системы от состояния “до сорбции” до состояния “после сорбции”, необходимо пользоваться отсчетными состояниями в качестве состояния сравнения.

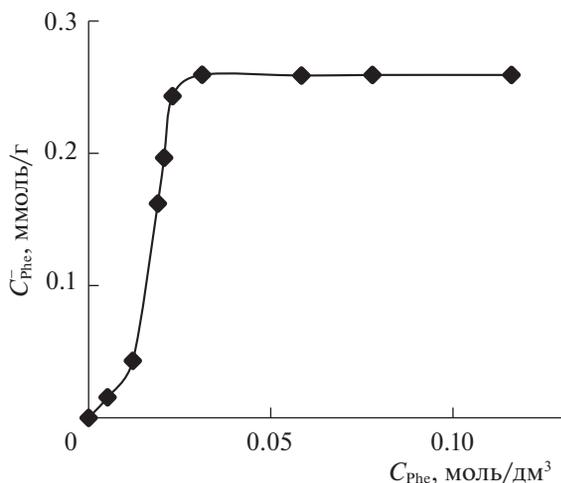


Рис. 1. Изотерма необменной сорбции фенилаланина из водных растворов анионообменником АВ-17-2П(С1).

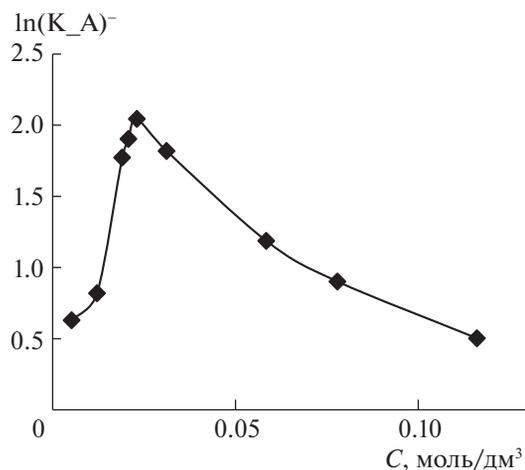


Рис. 2. Зависимость исправленных коэффициентов равновесия необменной сорбции фенилаланина анионообменником АВ-17-2П(С1).

Рассмотрим два варианта выбора отсчетных состояний.

Способ I – выбор отсчетного состояния одинаков для обоих компонентов фазы ионообменника (свободных и связанных сорбционных центров) – равновесие ионообменника в моноионной форме с бесконечно разбавленным раствором вещества А ( $\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$ ,  $\bar{\gamma}_R = 1$ ,  $\bar{C}_{RA} \rightarrow 0$ ,  $\bar{\gamma}_{RA} = 1$ ,  $C_A \rightarrow 0$ ,  $\gamma_A = 1$ ).

Выбор одинакового отсчетного состояния для обоих компонентов системы приводит к получению константы равновесия, равной единице ( $K_A = 1$ ) [4], что является малоинформативным с точки зрения нахождения энергетических характеристик сорбции.

Способ II заключается в выборе различных отсчетных состояний для компонентов фазы сорбента. Для свободных сорбционных центров тот же, что в варианте I: равновесие ионообменника, в моноионной форме с бесконечно разбавленным раствором вещества А ( $\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$ ,  $\bar{\gamma}_R = 1$ ,  $\bar{C}_{RA} \rightarrow 0$ ,  $C_A = 0$ ,  $\gamma_A = 1$ ). Для связанных сорбционных центров: ионообменник, насыщенный сорбатом А, сформировавшим сорбционный слой, кратный ПОЕ, в равновесии с раствором вещества А ( $\bar{C}_{RA} = \frac{\bar{C}_{\max}}{\beta} = \text{ПОЕ}$ ,  $\bar{\gamma}_{RA} = 1$ ,  $C_A = C_{A \max}$ ,  $\gamma_A = 1$ ).

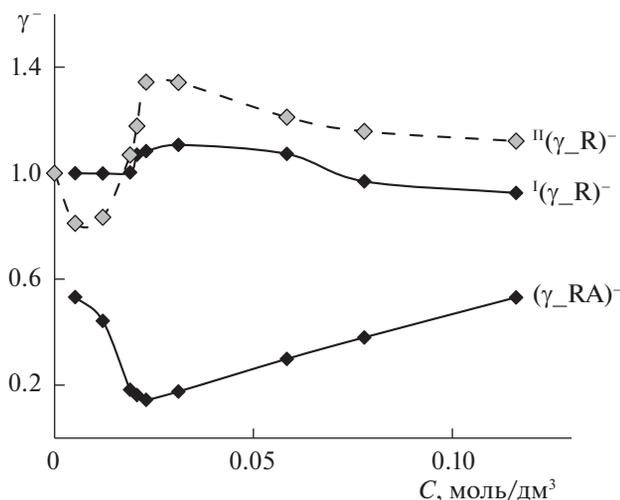
Использование разных отсчетных состояний для компонентов фазы сорбента позволяет получить константу равновесия отличную от единицы ( $K_A \neq 1$ ) и вычислить энергетические характеристики процесса сорбции.

При использовании обоих вариантов отсчетных состояний при расчетах по уравнениям (3)–(5) отличие состоит в пределах интегрирования, а  $\ln \bar{\gamma}_R^0 = \ln \bar{\gamma}_{RA}^0 = 0$ .

Для демонстрации применения и результатов расчета при использовании различных состояний сравнения используем систему АВ-17-2П+ Phe<sup>±</sup>, которая неоднократно описывалась в литературе [11, 12], т.е. рассмотрим процесс необменной сорбции ароматической аминокислоты фенилаланина из водного раствора высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в хлоридной ионной форме.

На рис. 1 представлена изотерма сорбции в исследуемой системе, а рис. 2 показывает изменение логарифма исправленного коэффициента равновесия. Они содержат необходимые данные для дальнейших термодинамических расчетов. В этой системе коэффициент стехиометрии  $\beta = 1$ , а наличие плато на изотерме, согласно соотношению количества поглощенного вещества и полной обменной емкости, не соответствует формированию завершеного монослоя на сорбционных центрах, а, скорее связано с мицеллообразованием в растворе, конкурирующим с сорбцией [11, 12].

По уравнениям (3) и (4) рассчитаны коэффициенты активности компонентов фазы сорбента для обоих способов выбора состояния сравнения. Результаты расчета представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, коэффициенты активности сорбционных центров, связанных с поглощенным веществом,  $\bar{\gamma}_{RA}$  при использовании обоих вариантов отсчетных состояний одинаковы, отличаются от единицы, что соответствует отклонению от исходного состояния сравнения, а экстре-



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов фазы анионообменника АВ-17-2П при необменной сорбции фенилаланина из водных растворов при различном выборе отсчетного состояния: I способ, II способ.

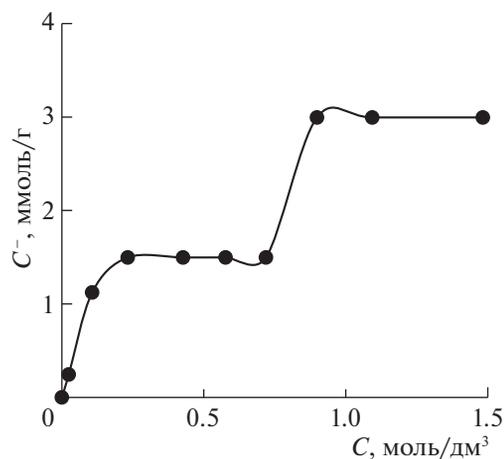
мум на концентрационной зависимости соответствует выходу изотермы на плато. При этом  $\bar{\gamma}_{RA}$  стремятся к единице, но не достигают ее, так как сорбционный монослой полностью не сформирован.

Коэффициенты активности сорбционных центров, не связанных с поглощенным веществом  $\bar{\gamma}_R$ , рассчитанные разными способами, отклоняются от единицы, т.е. от исходного состояния сравнения, но имеют различные величины. В случае использования способа I, изменение этих величин мало, что свидетельствует о малом влиянии поглощенного вещества на состояние функциональных групп ионообменника. При расчетах с использованием способа II ситуация обратна и наблюдается значительный эффект влияния поглощаемого вещества на состояние свободных сорбционных центров в процессе сорбции, что представляется более соответствующим физической картине процесса.

**Таблица 1.** Термодинамические константы равновесия необменной сорбции аминокислот анионообменником АВ-17-2П(Cl)

Аминокислота	Способ I	Способ II
Глицин	$1.001 \pm 0.002$	$15.25 \pm 0.14$
Фенилаланин	$1.009 \pm 0.003$	$1.25 \pm 0.02$

Примечание. Способ I – одинаковые отсчетные состояния для компонентов фазы сорбента, способ II – различные отсчетные состояния для компонентов фазы сорбента.



**Рис. 4.** Изотерма необменной сорбции глицина из водных растворов анионообменником АВ-17-2П(Cl).

Представляет интерес рассмотреть систему, содержащую хорошо растворимую аминокислоту, что позволит создать большие концентрации в растворе и достигнуть полного формирования сорбционного слоя в сорбенте или нескольких слоев, что соответствует коэффициенту стехиометрии  $\beta$ , превышающему единицу. Такой аминокислотой является глицин, изотерма необменной сорбции которого на анионообменнике АВ-17-2П (Cl) представлена на рис. 4. Для этой системы характерно ступенчатое заполнение фазы сорбента со сменой стехиометрии от  $\beta = 1$  до  $\beta = 2$ . Экстремумы на зависимости логарифма исправленного коэффициента равновесия (рис. 5) и коэффициентов активности компонентов фазы сорбента (рассчитанные с использованием второго способа выбора отсчетного состояния) (рис. 6) соответствуют точкам смены стехиометрии и выходу изотермы на плато. Необходимо отметить, что влияние сорбированного вещества на состояние сорбционных центров (рис. 6) выражено значительно больше, чем в случае необменной сорбции фенилаланина, но формирование второго сорбционного слоя влияет несколько меньше, чем первого. Однако экстремум на зависимости  $\bar{\gamma}_{RA} = (C)$  один в области выхода изотермы на первое плато, дальнейший монотонный характер зависимости свидетельствует об идентичности состояния сорбционных центров, связанных с одной и двумя частицами поглощенного вещества.

Термодинамические константы равновесия для обеих рассматриваемых систем рассчитаны двумя способами – по уравнению (2) с учетом коэффициентов активности компонентов фазы сорбента и по уравнению (5). Они совпадают между собой и не зависят от стадии процесса сорбции для каждого из способов выбора состоя-

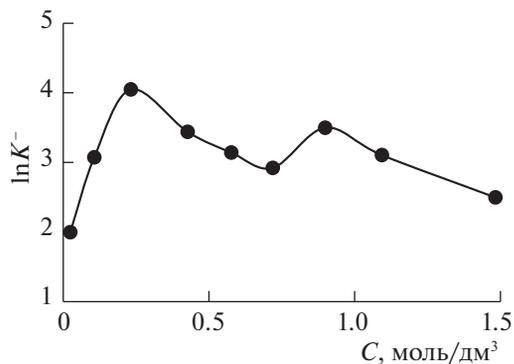


Рис. 5. Зависимость логарифмов исправленных коэффициентов равновесия необменной сорбции глицина анионообменником АВ-17-2П(СI).

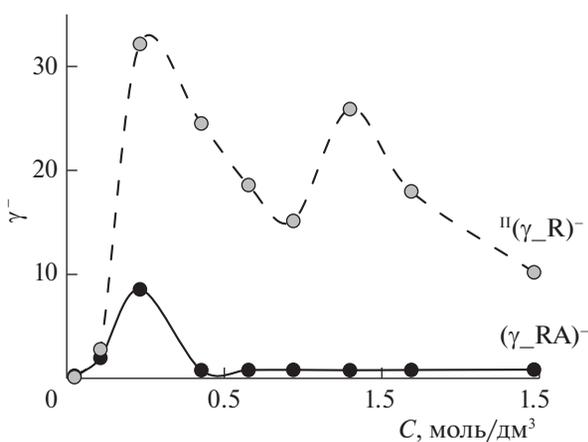


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов фазы анионообменника АВ-17-2П при необменной сорбции глицина из водных растворов при использовании II способа выбора отсчетных состояний.

ния сравнения. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таким образом, для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками целесообразно представлять как стехиометрический процесс, в котором сорбционными центрами являются функциональные группы с противоионами, отсчетные состояния выбирать различными для свободных и связанных с поглощаемым веществом сорбционных центров, что позволит рассчитать термодинамические константы равновесия и энергетические характеристики сорбции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hogfeldt E., Sillen L.G., Ekedal E.* // Acta Chimica Scand. 1950. V. 4. P. 828.
2. *Gaines G.L., Thomas H.C.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 714–718.
3. *Толмачев А.М., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 8. С. 1924.
4. *Soldatov V.S.* Theory of Ion Exchange. Thermodynamics // Ion Exchangers. Berlin, New York: De Gruyter. 1992. P. 1243.
5. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
6. *Толмачев А.М.* Адсорбция газов паров и растворов. М.: ООО “Издательская группа “Граница”, 2012. 239 с.
7. *Толмачев А.М.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2764.
8. *Tolmachev A.M.* // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
9. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 248 с.
10. *Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1920.
11. *Хохлова О.Н.* // Там же. 2010. Т. 84. № 5. С. 956.
12. *Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.* // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56. № 6. С. 1111.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.313.2:544.353.2

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА СОЛЬВАТАЦИИ ПИРИДИНА  
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2023 г. И. А. Кузьмина<sup>а</sup>, М. А. Кованова<sup>а,\*</sup>, С. О. Перова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*E-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации пиридина (Py) в метаноле, ацетонитриле и *N,N*-диметилформамиде. Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между молекулами Py и молекулами растворителей в изменение энергий Гиббса сольватации ароматического гетероцикла при замене спирта на апротонные растворители.

**Ключевые слова:** квантово-химические расчеты, энергия Гиббса, сольватация, пиридин, неводные растворители

**DOI:** 10.31857/S0044453723080125, **EDN:** QVEWGX

Растворитель является не только средой, но и непосредственным участником химической реакции, протекающей в жидкой фазе [1]. Непосредственной мерой энергии сольватации частицы (молекулы или иона) является стандартная молярная энергия Гиббса сольватации ( $\Delta_{\text{solv}}G^0$ ), характеризующая перенос этой частицы из газовой фазы в раствор. Для оценки изменения сольватного состояния частицы (X) при ее переносе из одного растворителя ( $S_1$ ) в другой ( $S_2$ ) применяют стандартную молярную энергию Гиббса переноса частицы ( $\Delta_{\text{tr}}G^0(X)_{S_1 \rightarrow S_2}$ ) [1].

В настоящей работе методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации ( $\Delta_{\text{solv}}G^0_{\text{расч}}$ ) ароматического гетероцикла пиридина (Py) в метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN) и *N,N*-диметилформамиде (DMF). Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между компонентами раствора в изменение энергий Гиббса сольватации Py при замене MeOH на AN и DMF.

Азотсодержащие гетероароматические соединения можно отнести к признанным фармакофорам [2, 3]. Выбор Py в качестве объекта исследования обусловлен его широким научным применением как лиганда, способного образовывать прочные комплексы с ионами металлов [1, 4–7], а также как растворителя для проведения химических реакций [8]. Данная работа является продолжением цикла проводимых научных исследова-

ний, посвященных изучению влияния физико-химических свойств растворителя на сольватацию *N*-донорных лигандов [1].

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [9] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [10–12]. Применение метода DFT позволяет корректно учесть энергию электронной корреляции: в данной работе использовались корреляционно-согласованные трехэкспонентные базисные наборы сс-pVTZ [13]. Визуализация равновесных оптимизированных структур молекулы Py выполнена с помощью программы ChemCraft [14].

Энергии Гиббса сольватации молекулы Py рассчитывались в рамках самосогласованной модели реактивного поля растворителя (SCRF). В настоящей работе была использована модель поляризованного континуума (PCM – Polarized Continuum Model [15]), в которой форма диэлектрической полости, образуемой молекулами растворителя, определяется пересечением нескольких сфер с радиусами, соответствующими эффективным радиусам атомов.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

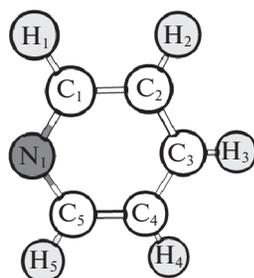
Расчеты конфигураций молекулы Py в свободном состоянии и в среде растворителей MeOH,

**Таблица 1.** Абсолютные свободные энергии Гиббса пиридина (в ед. Хартри, ккал/моль и кДж/моль) в газовой фазе и среде индивидуальных растворителей

Растворитель (S)	$-G^0$ , Хартри	$-G^0$ , ккал/моль	$-G^0$ , кДж/моль
MeOH	248.320269	155823.3278	651964.804
AN	248.321659	155824.2001	651968.453
DMF	248.320799	155823.6607	651966.196
Газовая фаза	248.311963	155818.1157	651942.996

Примечание. Для перевода из единиц Хартри в ккал/моль число (в единицах Хартри) умножали на 627.5095; для перевода из ккал/моль в кДж/моль число (в ккал/моль) умножали на 4.184.

AN и DMF показали, что во всех случаях наиболее устойчивой является конфигурация  $C_{2v}$ . Структура молекулы Py представлена ниже:



Можно выделить два вклада в сольватацию Py: сольватацию гетероатома азота и сольватацию СН-групп ароматического кольца, причем сольватация реакционного центра молекулами растворителя должна осуществляться, преимущественно, по донорно-акцепторному механизму (специфический тип взаимодействия), а сольватация углеводородного радикала – за счет сил Ван-дер-Ваальса (универсальный тип взаимодействия).

Чтобы оценить вклады от универсального и специфического типов взаимодействия между

компонентами раствора в изменение энергии Гиббса сольватации Py при замене MeOH на AN и DMF, проведено сопоставление значений  $\Delta_{tr}G^0(Py)_{эксп}$  и  $\Delta_{tr}G^0(Py)_{расч}$  (табл. 1, 2). Величины  $\Delta_{tr}G^0(Py)_{эксп}$  были получены в работах [16, 17] методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Они учитывают как универсальные, так и специфические типы взаимодействия “растворенное вещество–растворитель”. Значения  $\Delta_{tr}G^0(Py)_{расч;унив}$  рассчитаны по формуле (1) с привлечением значений  $\Delta_{solv}G^0(Py)_{расч}$  (табл. 1), полученных из квантово-химических расчетов с использованием модели самосогласованного реактивного поля [15], и учитывают только универсальную составляющую сольватации молекулы:

$$\Delta_{tr}G^0(Py)_{расч;унив;S1 \rightarrow S2} = \Delta_{solv}G^0(Py)_{расч;S2} - \Delta_{solv}G^0(Py)_{расч;S1}, \quad (1)$$

где  $S_1$  – MeOH;  $S_2$  – AN, DMF.

Расчеты изменений энергии Гиббса сольватации Py при замене MeOH на AN и DMF, учитывающих только специфический тип взаимодействия “растворенное вещество–растворитель”, проводились в соответствии с уравнением:

$$\Delta_{tr}G^0(Py)_{эксп} = \Delta_{tr}G^0(Py)_{расч;спец} + \Delta_{solv}G^0(Py)_{расч;унив}. \quad (2)$$

Анализ экспериментальных значений  $\Delta_{tr}G^0(Py)$  показывает, что замена MeOH на AN и DMF приводит к ослаблению взаимодействия молекул Py с молекулами растворителя. Сравнение  $\Delta_{tr}G^0(Py)_{эксп}$  с  $\Delta_{tr}G^0(Py)_{расч}$  (табл. 2) позволяет заключить, что при переносе Py из спирта в апротонные растворители доля вклада от специфического типа взаимодействия “Py–растворитель” в значительной степени превышает долю вклада от универсального типа взаимодействия. В случае переноса Py из MeOH в AN данное превышение оценивается (по модулю) в 2.4 раза, в случае замены MeOH на DMF – в 4.5 раза, что хорошо кор-

**Таблица 2.** Энергии Гиббса сольватации и переноса пиридина, кДж/моль

Растворитель (S)	$\Delta_{solv}G^0_{расч}$ <sup>а</sup>	$\Delta_{tr}G^0_{эксп}$ <sup>б</sup>	$\Delta_{tr}G^0_{расч;унив}$ <sup>в</sup>	$\Delta_{tr}G^0_{расч;спец}$ <sup>г</sup>
MeOH	$-21.8 \pm 0.5$	0	0	0
AN	$-25.5 \pm 0.5$	$5.1 \pm 0.8$ [9]	-3.7	8.8
DMF	$-23.2 \pm 0.5$	$4.9 \pm 0.3$ [10]	-1.4	6.3

<sup>а</sup> Рассчитаны в соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом [1]:  $\Delta_{solv}G^0(Py) = G^0(Py)_S - G^0(Py)_{газ.фаза}$ .

<sup>б</sup> Определены методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами.

<sup>в</sup> Рассчитаны по уравнению (1).

<sup>г</sup> Рассчитаны по уравнению (2).

релирует с различиями в основных свойствах данных растворителей ( $DN_{AN} = 14.1$  кДж/моль,  $DN_{DMF} = 26.6$  кДж/моль [18]).

Таким образом, методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации пиридина в метаноле, ацетонитриле и *N,N*-диметилформамиде. На основании полученных значений  $\Delta_{solv}G^0(Py)$  рассчитаны энергии Гиббса переноса Py из MeOH в AN и DMF. Проведено сравнение расчетных и экспериментально полученных величин  $\Delta_{tr}G^0(Py)$ . Установлено, что замена MeOH на AN и DMF приводит к снижению устойчивости сольватов “растворенное вещество–растворитель”, что в основном обусловлено десольватацией реакционного центра Py за счет повышения основности растворителя.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А. и др. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.
2. Pathania S., Rawal R.K. // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 157. P. 503. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.08.023>
3. Матис М.Е., Шмырова А.А., Малых У.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 10. С. 132. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216410.6489>
4. Pal S. Pyridine: A useful ligand in transition metal complexes // Pyridine. 2018. P. 57–74. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76986>
5. Nikolaev A., Legault C.Y., Minhao Z., Orellana A. // Org. Lett. 2018. V. 20. № 3. P. 796. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03938>
6. Wong V.C.-H., Po C., Leung S.Y.-L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 2. P. 657. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09770>
7. Liske A., Wallbaum L., Hölzel T. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 9. P. 5433. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00337>
8. Gould N.S., Li S., Cho H.J. et al. // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 1060. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14860-6>
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
10. Becke A.D. // J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
11. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 98. № 45. P. 11623.
12. Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. № 5. P. 345.
13. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
14. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
15. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. № 40. P. 16098.
16. Kuz'mina I.A., Kovanova M.A. // J. Mol. Liq. 2022. V. 349. P. 118112. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118112>
17. Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 618.
18. Филалков Ю.А. Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.

---

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**


---

УДК 544.31.031

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ  
СВОЙСТВА  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$** 

© 2023 г. А. Г. Шварева<sup>а</sup>, В. М. Кяшкин<sup>б</sup>, Н. Н. Смирнова<sup>а</sup>, А. В. Маркин<sup>а</sup>,  
Д. Г. Фукина<sup>а</sup>, А. В. Князев<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет,  
430005, Саранск, Республика Мордовия, Россия

\*e-mail: knyazevav@gmail.com

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Представлены результаты исследования соединения  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ . Соединение получено методом твердофазного синтеза при температуре 1073 К. Структурно-морфологические свойства  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Соединение кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  (227). Параметр решетки  $a = 10.3697(3)$  Å. Фазовые переходы  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  определены методами низкотемпературной и высокотемпературной рентгенографии. Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые измерена температурная зависимость теплоемкости  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  в диапазоне от 5 до 638 К. По экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость  $C_p^\circ(T)$ , энтальпия  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропия  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и функция Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  в диапазоне от  $T \rightarrow 0$  до 630 К.

**Ключевые слова:** пироклор,  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ , адиабатическая вакуумная калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453723080265, EDN: RAAJQP

### ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные материалы со специфическими свойствами или их сочетанием привлекают внимание материаловедов. Среди тройных оксидов материалы со структурой минерала пироклора составляют важный класс керамических материалов. Область применения таких материалов охватывает широкий спектр направлений: полупроводники [1], ионные проводники [2, 3], ферромагнетики [4], люминесцентные материалы [5, 6]. Они находят потенциальное применение в качестве исходного материала для иммобилизации отходов, богатых актинидами [7–9], в качестве твердых электролитов в высокотемпературных топливных элементах [10–13], в качестве катализаторов [14] и обладают превосходными микроволновыми характеристиками и диэлектрическими свойствами [15].

Структура пироклора кристаллизуется в кубической сингонии (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) с общей формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (или  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ ), где А – крупный низковалентный катион (ионный радиус 1.0 Å), а В – небольшой высоковалентный

катион (ионный радиус 0.6 Å). Широкий спектр катионов может быть заменен на сайтах А и В, что приводит к большому количеству различных композиций с желаемыми свойствами. Кроме того, структура пироклора обладает высокой устойчивостью к вакансиям в решетке, например: (1) положение А может быть частично занято с образованием  $\text{A}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_7$ ; (2) положение  $\text{O}'$  может быть полностью вакантным с образованием  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ ; (3) и  $\text{O}'$ , и А могут быть вакантными с образованием  $\text{AB}_2\text{O}_6$ . Такие композиции, как  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$  и  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , известны как “дефектные пироклоры”. Структура дефектного пироклора построена из октаэдров  $\text{BO}_6$  ( $\text{B}'\text{O}_6$ ), образующих сеть гексагональных туннелей  $\text{VB}'\text{O}_6$ . В этих туннелях находятся ионы “А”. В  $\text{ABV}'\text{O}_6$  катионы В ( $\text{B}'$ ) и ионы кислорода находятся в положениях Вайкоффа  $16d$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) и  $48f(x, 1/8, 1/8)$  соответственно. Ион “А” занимает  $8b$  ( $3/8, 3/8, 3/8$ ) или  $16d$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) или  $32e(x, x, x)$  в зависимости от порядка/беспорядка в подрешетке “А”.

В последнее время внимание исследователей привлекают дефектные пироклоры состава

**Таблица 1.** Характеристики реагентов и образца  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 

Химическое название	Источник	Чистота	Метод анализа
Нитрат калия	Sigma-Aldrich	0.999	ЭДС
Оксид железа (III)	Sigma-Aldrich	0.999	
Оксид вольфрама (VI)	Sigma-Aldrich	0.999	
Гексаоксид вольфрама-железа калия	—	0.995	

**Таблица 2.** Данные спектроскопического анализа для  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 

Соединение	K, мас. %	Fe, мас. %	W, мас. %	O, мас. %
$\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$	7.9	3.6	69.8	18.8

Примечание. Стандартные отклонения  $u(\text{мас.}) = 0.02\%$ .

$\text{A}^{+1}\text{B}^{+3}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  ( $\text{A}^+ - \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{B}^{3+} - \text{Fe, Cr, Al, Mn}$ ). Эти соединения являются перспективными фотокатализаторами, обладают высокой ионной проводимостью и сегнетоэлектрическими свойствами [16–18].

Цель настоящего исследования заключалась в расширении наших представлений о свойствах системы  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  в условиях высоких температур.

Ранее мы исследовали высокотемпературные и термодинамические свойства систем  $\text{KSbWO}_6$ ,  $\text{RbNbWO}_6$ ,  $\text{CsTaWO}_6$ ,  $\text{KNbTeO}_6$  [19–22]. В задачи данной работы входит калориметрическое определение температурной зависимости теплоемкости  $C_p = f(T)$   $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  от 5 до 638 К, обнаружение возможных фазовых переходов и расчет

стандартных термодинамических функций  $C_p(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  в диапазоне от  $T \rightarrow 0$  до 630 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Образец.** Соединение  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  было получено твердофазной реакцией между нитратом калия, оксидом железа и оксидом вольфрама (табл. 1). Синтез проводили в платиновом тигле, в который загружали реакционную смесь с атомным соотношением  $\text{K} : \text{Fe} : \text{W}$ . Смесь прокаливали при 1073 К в течение 50 ч с повторным измельчением каждые 10 ч.

Изображения  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ , полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измеренные при различных увеличениях, представлены на рис. 1.

Морфология соединения представляет собой неправильные октаэдры со значительной агрегацией. Элементный состав образцов был получен из энергодисперсионных спектров (ЭДС). Атомное соотношение  $\text{K}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{W}$ , полученное из данных ЭДС для  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ , оказалось близким к  $1 : 0.33 : 1.67$ , что подтверждает молекулярную формулу  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  (табл. 2). Данные рентгеноструктурного анализа позволили сделать вывод, что исследуемый образец  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  представляет собой индивидуальное кристаллическое соединение.

**Оборудование.** Фазовое исследование  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ( $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, геометрия  $\theta - 2\theta$ ) в диапазоне  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ . Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программы Topas [23].

Микрофотографии поликристаллических образцов были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-

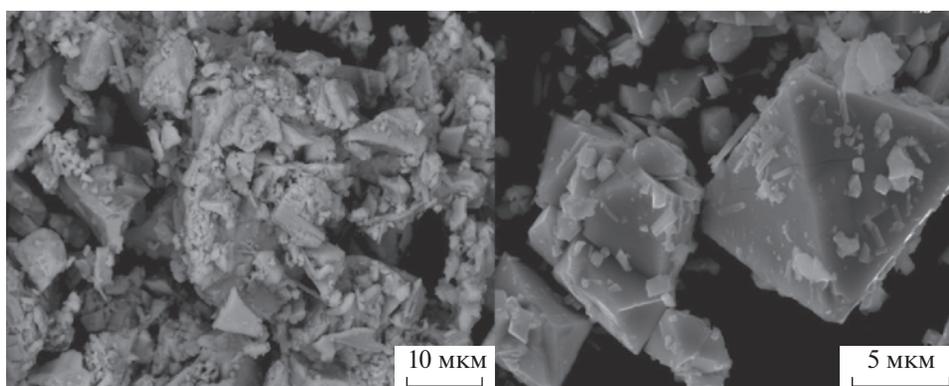


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ .

IT300LV (JEOL) с диаметром электронного зонда около 5 нм и током зонда менее 0.5 нА (рабочее напряжение 20 кВ). Исследование топографии поверхности образцов проводили с помощью низкоэнергетических вторичных электронов и обратнорассеянных электронов в условиях высокого вакуума. Исследование химического состава образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с детектором X-MaxN 20 (Oxford Instruments).

Для измерения теплоемкости исследуемого вещества в диапазоне от 5 до 347 К использовали автоматический прецизионный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3.0 с дискретным нагревом. Конструкция калориметра и порядок работы описаны ранее [24]. Калориметр был испытан путем измерения теплоемкости особо чистой меди и эталонных образцов корунда и бензойной кислоты К-2. Анализ результатов показал, что относительная стандартная погрешность измерения теплоемкости вещества при гелиевых температурах находилась в пределах  $\pm 2\%$ , затем при повышении температуры до 40 К уменьшалась до  $\pm 0.5\%$  и равнялась  $\pm 0.2\%$  при  $T > 40$  К.

Для исследования теплового поведения и измерения теплоемкости исследуемого образца в диапазоне температур от 300 до 638 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр (модель: DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch Gerätebau, Германия). Калориметр был откалиброван и испытан на плавление *n*-гептана, ртути, олова, свинца, висмута и цинка.

Низкотемпературные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, геометрия  $\theta$ - $2\theta$ ) в диапазоне  $2\theta$  от 10 до  $50^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  с использованием приставки ТТК-450 (Anton Paar) в интервале температур от 198 до 398 К.

Высокотемпературные рентгеновские исследования в диапазоне 298–773 К проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical BV) с шагом  $0.0131^\circ$  в диапазоне  $2\theta = 10^\circ$ – $80^\circ$ , с использованием двухкоординатного детектора Pixel в режиме линейного сканирования и высокотемпературной приставки Anton Paar НТК 1200.

Во всех случаях дифрактометрические измерения осуществлялись в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении и в геометрии съемки на отражение.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Кристаллическая структура.** Структура  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  уточнена в предположении пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ . Исходная модель включала координаты атомов в структуре  $\text{CsNbWO}_6$  [25]. Детали рентгеноструктурного эксперимента и

**Таблица 3.** Детали рентгеноструктурного эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$

$T, p$	298 К, 0.101 МПа
Пространственная группа	$Fd\bar{3}m$
$Z$	8
Интервал $2\theta$	10–120
$a$ , нм	1.3697
$V$ , $\text{nm}^3$	$1.11507 \times 10^{-3}$
Количество рефлексов	51
Функция описания формы пика:	$\text{PVI: FWHM}^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$
$W(\text{FWHM})$	0.0159(12)
$V(\text{FWHM})$	−0.0435(47)
$U(\text{FWHM})$	0.0660(11)
Количество уточняемых параметров:	4
Окончательные значения (%):	20
$R_{\text{wp}}$	7.07
GOF	3.83

**Таблица 4.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	Заселенность	$10^2$ $V/\text{nm}^2$
K	8b	0.125	0.125	0.125	1	2.40(8)
Fe	16c	0	0	0	0.167	0.50(4)
W	16c	0	0	0	0.833	0.45(4)
O	48f	0.3515	0.125	0.125	1	1.08(9)

данные уточнения структуры приведены в табл. 3. На рис. 2 представлены измеренная, модельная и разностная рентгенограммы  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ , а также картина линий, соответствующих к максимумам отражения. Существует хорошее соответствие между измеренными и смоделированными моделями.

В табл. 4 приведены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры.

Уточненная модель дала положительные изотропные тепловые параметры  $B$  для всех атомов. Длины связей Fe/W–O составляют  $(1.9059 \pm 0.003) \times 10^{-1}$  нм, а длины связей K–O составляют  $(2.609 \pm 0.007) \times 10^{-1}$  нм. Октаэдры  $(\text{Fe/W})\text{O}_6$

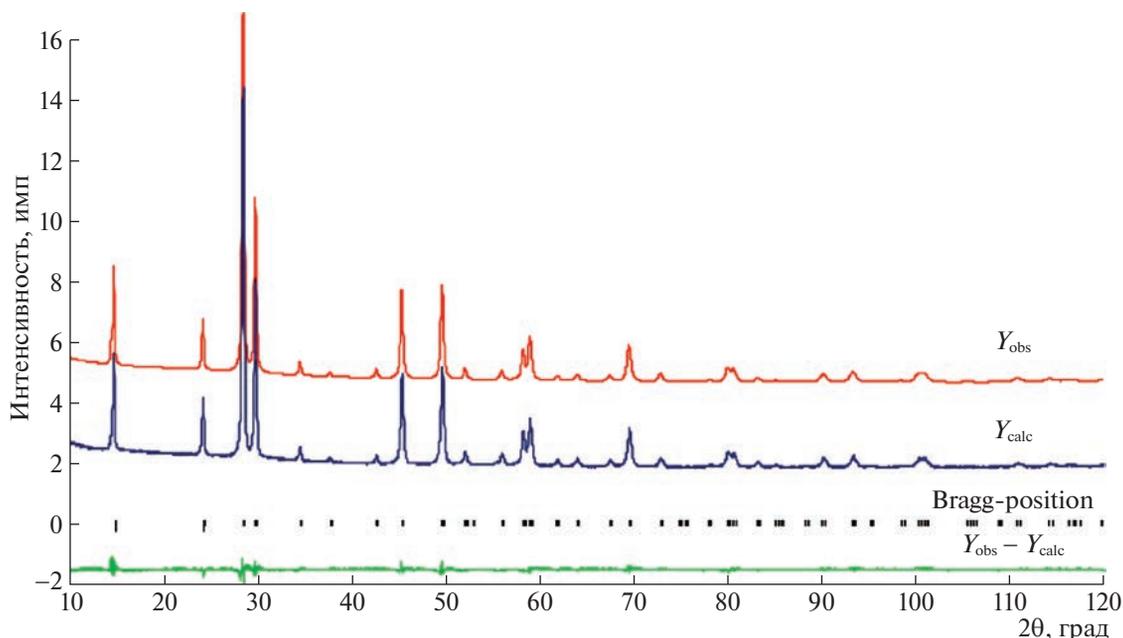


Рис. 2. Фрагменты наблюдаемой ( $Y_{\text{obs}}$ ), рассчитанной ( $Y_{\text{calc}}$ ) и разностной ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ ) рентгенограммы соединения  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  и брэгговских рефлексов (Bragg-position).

имеют общие углы, образуя трехмерный каркас, имеющий туннели, идущие вниз по оси  $c$ , в которых расположены катионы К. Катионы Fe/W расположены в позициях Вайкоффа  $16c$  (0, 0, 0), а атомы кислорода – в позициях  $48f$  ( $x$ ,  $1/8$ ,  $1/8$ ). Расположение катионов калия находится в позициях  $8b$  ( $3/8$ ,  $3/8$ ,  $3/8$ ).

**Теплоемкость.** Измерение теплоемкости проводили в диапазоне температур от 5 до 638 К. Масса образца, загруженного в калориметрические ампулы установки БКТ-3.0, составила 1.1274 г. Масса образца, загруженного в тигель прибора ДСК, составила 0.025 г. В трех сериях экспериментов АК (серии 1, 2) и ДСК (серия 3) было получено 183 экспериментальных значений. Теплоемкость образца варьировалась от 20 до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы + + вещество в диапазоне от 5 до 332 К и 25–40% в диапазоне  $T = 307$ –638 К. Экспериментальные точки в температурном интервале между  $T = 30$  и 332 К были подобраны с помощью метода наименьших квадратов и полиномиальных уравнений зависимости от температуры:

$$C_p^{\circ} = A + B(T/30) + C(T/30)^2 + D(T/30)^3 + E(T/30)^4 + F(T/30)^5 + G(T/30)^6 + H(T/30)^7 + I(T/30)^8, \quad (1)$$

$$C_p^{\circ} = A + B \ln(T/30) + C \ln^2(T/30) + D \ln^3(T/30) + E \ln^4(T/30) + F \ln^5(T/30) + G \ln^6(T/30) + H \ln^7(T/30) + I \ln^8(T/30) + J \ln^9(T/30) + K \ln^{10}(T/30) + L \ln^{11}(T/30) + M \ln^{12}(T/30), \quad (2)$$

$$\ln C_p^{\circ} = A + B \ln(T/30) + C \ln^2(T/30) + D \ln^3(T/30) + E \ln^4(T/30) + F \ln^5(T/30) + G \ln^6(T/30) + H \ln^7(T/30) + I \ln^8(T/30) + J \ln^9(T/30) + K \ln^{10}(T/30) + L \ln^{11}(T/30). \quad (3)$$

Соответствующие коэффициенты ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  и др.) приведены в табл. 5.

Стандартные погрешности температуры  $u(T) = 0.01$  К для АК и  $u(T) = 0.5$  К для ДСК. Среднеквадратичное отклонение от кривой усреднения  $C_p^{\circ} = f(T)$  составило  $\pm 0.15\%$  в диапазоне  $T = (5-40)$  К  $\pm 0.075\%$  в диапазоне  $T = (40-80)$  К и  $\pm 0.050\%$  в диапазоне  $T = (80 \text{ и } 332)$  К.

Экспериментальные значения молярной теплоемкости  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  в интервале от 5 до 638 К и график усреднения  $C_p^{\circ} = f(T)$  представлены на рис. 3. Теплоемкость  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  в интервалах от 5 до 310 К и от 500 К до 638 К постепенно увеличивается с повышением температуры и не име-

**Таблица 5.** Коэффициенты полиномиальных уравнений для  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 

$T, \text{K}$	5.1–12.39	11.9–20.07	19.77–52	49.35–102.6	98.84–204.95	202.32–301.94	505.84–634.8
Тип полинома	1	2	2	2	1	2	1
A	-2.2892302	-11.1917545	16.5529590	439.333599	2403.98617	152134.253	168412.106
B	75.9554205	-270.460947	29.3640719	-3096.93248	-3378.96002	-367129.784	-38062.4203
C	-566.169660	-1278.89012	16.1950217	9418.46210	2005.76410	327779.970	3137.27846
D	2163.47575	-2894.81775	-0.5799886	-14713.9355	-634.461988	-107764.635	-97.0205603
E	-4317.07672	-3527.61103	49.7677222	12695.1758	115.905463	-18804.3903	-0.69465616
F	4070.01430	-2225.71440	26.0962183	-5727.96340	-12.1490701	24548.6897	0.10264431
G	-1052.93514	-571.143876	-144.172194	1057.33991	0.66923244	-6780.92409	-0.00160870
H	—	—	32.3426016	—	-0.01466241	645.242912	—

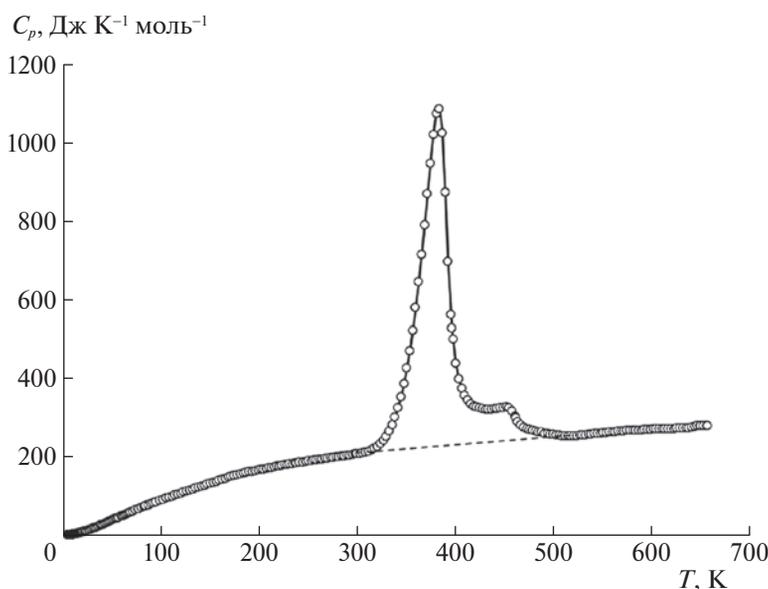
ет особенностей, в диапазоне температур от 310 до 500 К наблюдается аномальная теплоемкость.

Температурный интервал перехода определяли графически по кривой  $C_p^\circ = f(T)$ . Стандартные энтальпия и энтропия фазового перехода равны  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = (35.5 \pm 1.5)$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $\Delta_{\text{tr}}S^\circ = (92.7 \pm 1)$  Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup> соответственно. Энтальпия и энтропия фазового перехода определялись графическим интегрированием.

Отклонение от подгоночной кривой при низких температурах представлено на рис. 4.

**Стандартные термодинамические функции.** Для расчета стандартных термодинамических функ-

ций (табл. 6)  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  экспериментальные значения молярной теплоемкости были экстраполированы графическим методом от температуры начала измерения, примерно, 5 К до 0 К. Расчеты и проводились путем численного интегрирования кривых  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно, а функция Гиббса оценивалась по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах [21]. Предполагается, что погрешность значений функции составляет  $\pm 1\%$  при  $T < 40$  К  $\pm 0.5\%$  в диапазоне от 40 до 80 К и  $\pm 0.2\%$  в диапазоне от 80 до 332 К.


**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости соединения  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ .

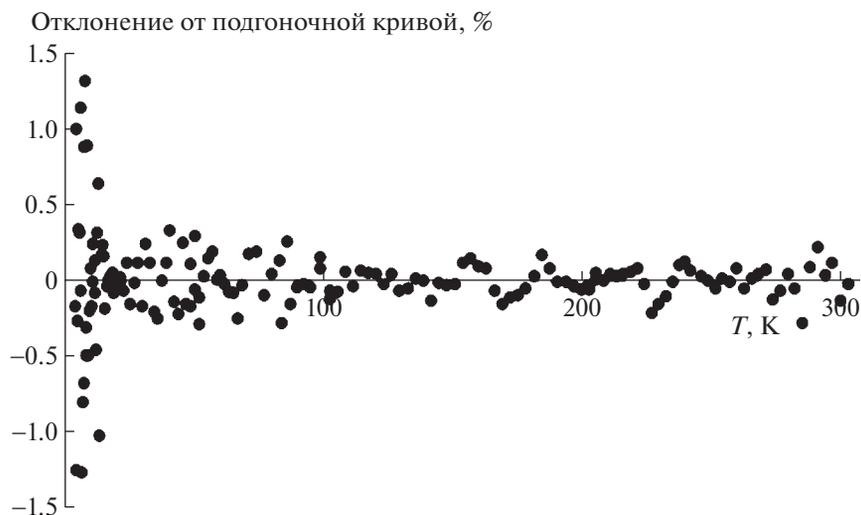


Рис. 4. Температурная зависимость отклонения теплоемкости от кривой соединения  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ .

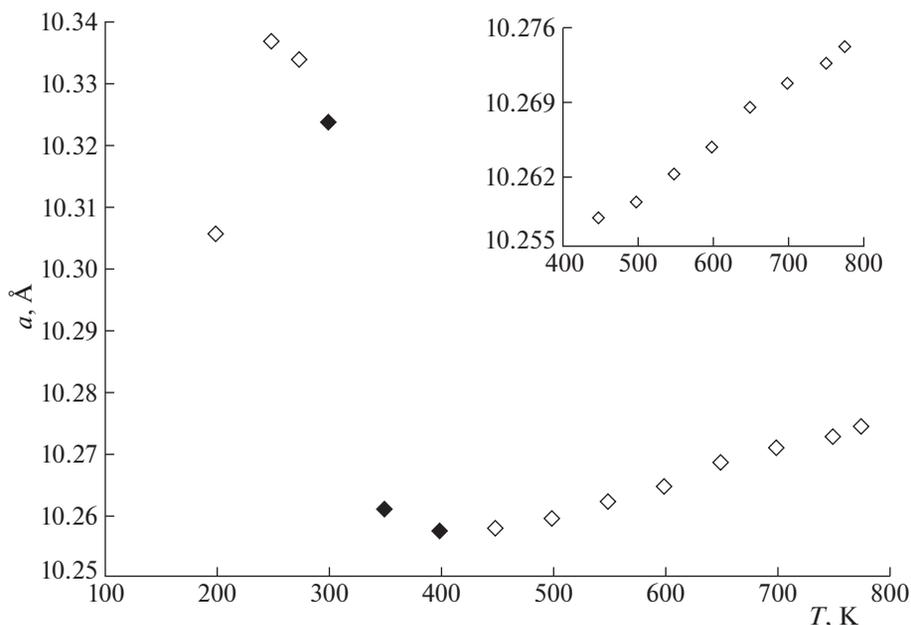


Рис. 5. График зависимости параметра элементарной ячейки ( $a$ ) от температуры для  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ .

Стандартная энтропия  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  (табл. 4) и соответствующие стандартные энтропии простых веществ  $\text{K}$ (кр.),  $\text{Fe}$ (кр.),  $\text{W}$ (кр.) и  $\text{O}_2$ (г) [26, 27] были использованы для расчета стандартной энтропии образования  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  при 298.15 К. Стандартная энтропия образования исследуемого соединения при 298.15 К,  $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6, \text{кр.}) = -(481.9 \pm 0.9) \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ .

**Высокотемпературная и низкотемпературная рентгенография.** При изучении соединения  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  методом высокотемпературной и

низкотемпературной рентгенографии в интервале температур 198–773 К удалось установить ряд аномальных явлений. В диапазоне температур 198–773 К происходят резкие изменения параметров элементарной ячейки соединения  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ . В диапазоне 248–448 К наблюдается резкое уменьшение параметров элементарной ячейки с повышением температуры, что совсем не характерно для кристаллов кубической сингонии [28, 29]. В интервале температур 298–1273 К параметр элементарной ячейки ( $a$ ) увеличивается равномерно (табл. 7). Температурная зависи-

**Таблица 6.** Термодинамические функции  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ ;  $M = 460.5898$  г·моль $^{-1}$ ,  $p^\circ = 0.1$  МПа

$T$ (К)	$C_p^\circ(T)$ , Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж моль $^{-1}$	$S^\circ(T)$ , Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ , кДж моль $^{-1}$
0	0	0	0	0
5.1	1.837	0	0	0
10	2.258	0.00980	1.33	0.00353
15	4.358	0.0257	2.58	0.0130
20	7.694	0.05503	4.253	0.03002
25	11.79	0.1040	6.408	0.05624
30	16.55	0.1742	8.964	0.09471
35	21.49	0.2693	11.88	0.1467
40	26.64	0.3895	15.09	0.2140
45	32.13	0.5363	18.54	0.2980
50	37.73	0.7110	22.22	0.3998
60	49.00	1.144	30.08	0.6607
70	59.60	1.687	38.43	1.003
80	69.90	2.335	47.07	1.430
90	79.89	3.084	55.88	1.945
100	89.19	3.930	64.78	2.548
110	98.23	4.867	73.71	3.241
120	106.9	5.893	82.63	4.022
130	115.2	7.004	91.52	4.893
140	123.5	8.198	100.4	5.853
150	131.9	9.474	109.2	6.900
160	140.3	10.83	117.9	8.036
170	148.3	12.28	126.7	9.259
180	155.4	13.80	135.4	10.57
190	161.4	15.38	143.9	11.97
200	166.6	17.02	152.4	13.45
210	171.7	18.72	160.6	15.01
220	176.5	20.46	168.7	16.66
230	180.9	22.24	176.7	18.39
240	185.1	24.07	184.4	20.19
250	189.1	25.95	192.1	22.07
260	193.0	27.86	199.6	24.03
270	196.8	29.81	206.9	26.07
280	200.5	31.79	214.2	28.17
290	204.1	33.82	221.3	30.35
298.15	206.9	35.49	226.9	32.17

Таблица 6. Окончание

$T$ (К)	$C_p^\circ(T)$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$S^\circ(T)$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ , кДж моль <sup>-1</sup>
300	207.5	35.87	228.2	32.60
310	212.6	37.97	235.1	34.91
320	225.1	40.16	242.0	37.29
330	252.7	42.52	249.3	39.75
340	311.0	45.33	257.7	42.28
350	415.5	48.94	268.1	44.91
360	583.9	53.83	281.9	47.66
370	820.9	60.89	301.2	50.56
380	1060	70.34	326.4	53.69
390	866.0	80.62	353.1	57.10
400	456.4	86.75	368.7	60.72
410	356.1	90.76	378.6	64.46
420	328.8	94.15	386.8	68.28
430	322.7	97.41	394.4	72.19
440	323.3	100.6	401.8	76.17
450	326.1	103.9	409.1	80.23
460	307.7	107.1	416.2	84.36
470	275.6	110.0	422.4	88.55
480	266.5	112.7	428.1	92.80
490	261.4	115.3	433.5	97.11
500	257.1	117.9	438.8	101.5
510	254.1	120.5	443.8	105.9
520	254.2	123.0	448.8	110.4
530	255.9	125.6	453.6	114.9
540	258.4	128.1	458.4	119.4
550	261.1	130.7	463.2	124.0
560	263.7	133.4	467.9	128.7
570	265.9	136.0	472.6	133.4
580	267.7	138.7	477.3	138.1
590	269.1	141.4	481.9	142.9
600	270.3	144.1	486.4	147.8
610	271.4	146.8	490.9	152.7
620	272.5	149.5	495.3	157.6
630	273.6	152.2	499.7	162.6

Примечание.  $ur(C_p^\circ(T)) = \pm 2\%$  ( $5 < T$ , К < 20);  $\pm 0.5\%$  ( $20 < T$ , К < 40);  $\pm 0.2\%$  ( $T > 40$  К),  $ur = \pm 2\%$  ( $T < 40$  К);  $\pm 0.5\%$  ( $40 < T$ , К < 80);  $\pm 0.2\%$  ( $80 < T$ , К < 346),  $ur(p) = \pm 1\%$ , (уровень достоверности = 0.68).

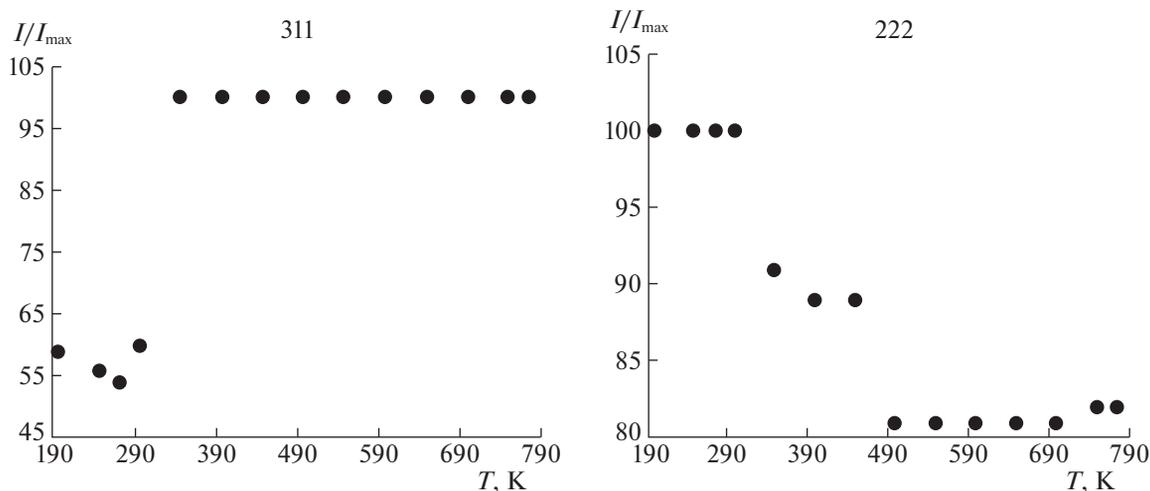


Рис. 6. Температурная зависимость рефлексов рентгенограммы  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  с индексами Миллера 311 и 222.

мость параметров элементарной ячейки представлена на рис. 5.

Структура  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  была определена как кубическая с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ . Анализ рентгенограмм в интервале температур 198–773 К в рамках кубической сингонии с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  не показывает

Таблица 7. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$

$T$ , К	$a$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$\rho$ , г см <sup>-3</sup>
198	1.03056	1.0945	5.589
248	1.03367	1.1044	5.538
273	1.03338	1.1035	5.543
298	1.03237	1.1003	5.559
348	1.02610	1.0804	5.661
398	1.02574	1.0792	5.668
448	1.02577	1.0793	5.667
498	1.02593	1.0798	5.664
548	1.02620	1.0807	5.660
598	1.02646	1.0815	5.656
648	1.02684	1.0827	5.649
698	1.02708	1.0835	5.645
748	1.02727	1.0841	5.642
773	1.02743	1.0846	5.640

Стандартные отклонения  $u$ :  $u(T) = 1$  К,  $u(\rho) = 0.001$  МПа,  $u(a) = 3 \times 10^{-5}$  нм,  $u(V) = 8 \times 10^{-4}$  нм<sup>3</sup>,  $u(\rho) = 0.002$  г см<sup>-3</sup>.

лишних рефлексов, полученные параметры элементарных ячеек свидетельствуют о полной структурной аналогии  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  и его принадлежности к структурному типу пирохлора с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ . Однако при детальном анализе рентгенограмм видна особенность – изменение интенсивности рефлексов с индексами Миллера 311 и 222, что может свидетельствовать о структурных аномалиях, возникающих в системе  $\text{KFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  при температурном воздействии (рис. 6). Это приводит нас к выводу, что мы можем наблюдать фазовый переход со сменой пространственной группы внутри кубической сингонии, который сопровождается незначительными структурными перестройками.

На основании полученных данных можно с уверенностью сказать, что мы наблюдаем фазовый переход первого рода из-за резкого характера наблюдаемых явлений.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Новые материалы и энергосберегающие технологии” (Нижегородский государственный университет им. Лобачевского).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deepa M., Prabhakar Rao P., Radhakrishnan A.N. et al. // Mater.Res.Bull. 2009. V. 44. P. 1481.
2. Sibi K.S., Radhakrishnan A.N., Deepa M. et al. // Solid State Ion. 2009. V. 180. P. 1164.
3. Díaz-Guillén J.A., Fuentes A.F., Díaz-Guillén M.R. et al. // J. Power Sources. 2009. V. 186. P. 349.
4. Knoke G.T., Niazi A., Hil J.M. et al. // Matter Mater. Phys. 2007. V. 76. P. 054439–1.

5. *Hirayama M., Sonoyama N., Yamada A. et al.* // J. Lumin. 2008. V. 128. P. 1819.
6. *Zhang A., Lu M., Yang Z. et al.* // Solid State Sci. 2008. V. 10. P. 74.
7. *Ewing R.C.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999. V. 96. P. 3432.
8. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949.
9. *Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G. et al.* // Nature. 1979. V. 278. P. 219.
10. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Levchenko A.V. et al.* // Solid State Ion. 2006. V. 177. P. 1149.
11. *Abrantes J.C.C., Levchenko A., Shlyakhtina A.V. et al.* // Solid State Ion. 2006. V. 177. P. 1785.
12. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Levchenko A.V. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 515. P. 422.
13. *Shlyakhtina A.V., Knotko A.V., Boguslavskii M.V. et al.* // Solid State Ion. 2006. V. 176. P. 2297.
14. *Sohn J.M., Kim M.R., Woo S.I.* // Catal. Today. 2003. V. 83. P. 289.
15. *Ting-ting T., Li-xi W., Qi-tu Z.* // J. Alloy. Compd. 2009. V. 486. P. 606.
16. *Guje R., Ravi G., Palla S. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2015. V. 198. P. 1.
17. *Ravi G., Sravan Kumar K., Guje R. et al.* // J Solid State Chem. 2016. V. 233. P. 342.
18. *Ravi R., Palla S., Kumar Veldurthi N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. V. 39. P. 15352e.
19. *Knyazev A.V., Tananaev I.G., Kuznetsova N.Yu. et al.* // Thermochim Acta. 2010. V. 499. P. 155.
20. *Knyazev A.V., Mączka M., Kuznetsova N.Yu. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 98. P. 843.
21. *Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Smirnova N.N. et al.* // Thermochim Acta. 2008. V. 470. P. 47.
22. *Knyazev A.V., Paraguassu W., Blokhina A.G. et al.* // Thermodynamic and spectroscopic properties of KNbTeO<sub>6</sub>. J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 107. P. 26.
23. *Coelho A.A.* // J. Appl. Crystallogr. 2018. V. 51. P. 210.
24. *Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al.* // Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 46.
25. *Babel D., Pausewang D., Viebahn W. et al.* // Z NATURFORSCH B. 1967. V. 22. P. 1219.
26. *Chase M.W.* NIST-JANAF thermochemical tables (Monograph 9) // J. Phys. Chem. Ref. Data 1998. P. 59.
27. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* Codata Key Values for Thermodynamics. New York, 1984. 60 p.
28. *Mączka M., Knyazev A.V., Kuznetsova N.Yu. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. P. 529.
29. *Knyazev A.V., Mączka M., Kuznetsova N.Yu.* // Thermochim Acta. 2010. V. 506. P. 20.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO<sub>2</sub>  
В ПРИСУТСТВИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ  
2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНА

© 2023 г. А. В. Долганов<sup>а,\*</sup>, Л. А. Климаева<sup>а</sup>, С. Г. Кострюков<sup>а</sup>, А. Ш. Козлов<sup>а</sup>, А. Д. Юдина<sup>а</sup>,  
О. В. Тарасова<sup>а</sup>, А. В. Князев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева”,  
Саранск, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Н.-Новгород, Россия

\*e-mail: dolganov\_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Была изучена электрокаталитическая активность замещенных солей пиридина, в частности перхлоратов N-гидро-, N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния в реакции электровосстановления диоксида углерода до монооксида углерода. Определено влияние природы заместителя на эффективность протекающего процесса, а так же природа используемого источника H<sup>+</sup>. Выявлены основные мотивы для протекания электрокаталитического процесса, а также рассчитаны значения *TOF* (частота оборотов катализатора) и *TON* (число оборотов катализатора). Показано, что с увеличением значения *pK* используемой кислоты, значения *TOF* и *TON* уменьшаются.

*Ключевые слова:* электрокатализатор, пиридин, восстановление, углекислый газ

**DOI:** 10.31857/S0044453723080058, **EDN:** QTUEON

Давняя проблема выбросов парниковых газов в атмосферу на протяжении продолжительного времени беспокоит научное сообщество, и, в частности, наибольшее внимание уделяется углекислому газу, поскольку его вклад в глобальный парниковый эффект уступает лишь вкладу водяного пара. Не имеет значения, идет ли речь об антропогенных выбросах, то есть тех, что вызваны деятельностью человека, или о природных источниках эмиссии CO<sub>2</sub> – увеличение его содержания в атмосфере в любом случае неуклонно способствует глобальному потеплению [1–3].

Около трети всех общемировых выбросов углекислого газа из источников энергии, получаемых из ископаемых видов топлива, приходится на электростанции. Поскольку именно они имеют самую высокую плотность выбросов CO<sub>2</sub> в пересчете на единицу массы, за такими выбросами требуется надлежащий контроль [4, 5].

Устранение выбросов CO<sub>2</sub> путем физического улавливания и утилизации было впервые предложено еще в 70-х годах [6–16]. Многообещающим подходом можно считать варианты улавливания CO<sub>2</sub> с электростанций и его последующей утилизацией – это позволит ближе подойти к решению

проблемы переработки углекислого газа, что приведет к уменьшению экологической нагрузки за счет “переработки” парниковых газов и получению экологически чистых ценных продуктов, таких как метанол, эфиры и синтетические масла [17, 18].

Среди многочисленных подходов к использованию диоксида углерода в качестве C1-строительного блока, его электрокаталитическое восстановление представляет собой наиболее перспективный подход, поскольку позволяет получать такие продукты как CO (2e<sup>-</sup>), HCHO (4e<sup>-</sup>), CH<sub>3</sub>OH (6e<sup>-</sup>) и CH<sub>4</sub> (8e<sup>-</sup>). Однако, высокое значение потенциала восстановления CO<sub>2</sub> ( $E^0 = -1.97$  В, Ag/AgCl/KCl), а также низкая скорость его восстановления с неконтролируемой и низкой селективностью делает методы прямого электрохимического восстановления непригодными. Разработка эффективных каталитических систем способных к работе при низких значениях потенциала с высокой селективностью и скоростью является ключевой задачей для будущих электрохимических конверсионных технологий переработки CO<sub>2</sub>. Проблемы, связанные с получением электрокатализаторов, включают сложность про-

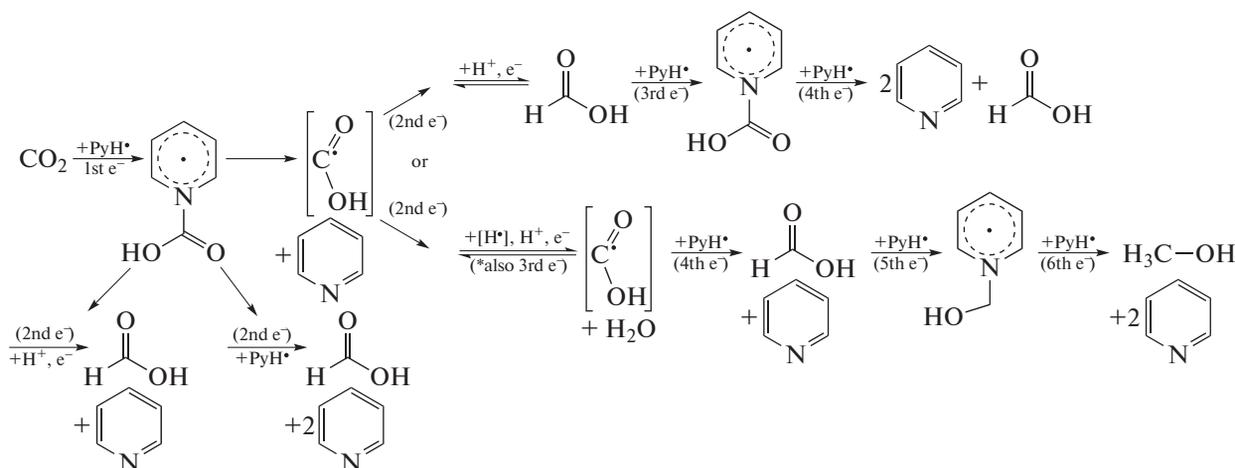


Рис. 1. Общая схема для катализируемого пиридином восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ , муравьиной кислоты, формальдегида и метанола.

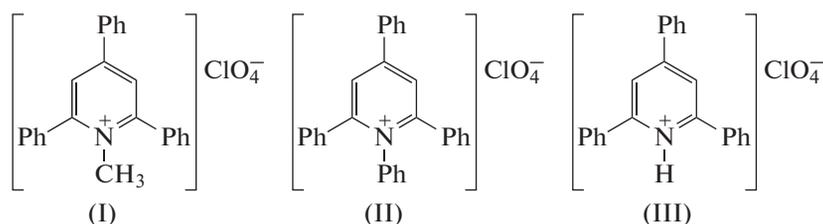


Рис. 2. Перхлораты N-метил- (I) и N-фенил- (II) и N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиния (III).

ведения многоэлектронного восстановления для получения конечного продукта, относительную инертность молекулы углекислого газа, а также пока недостаточное понимание принципов молекулярного дизайна таких катализаторов. Как показано ранее, электрокаталитические системы на основе пиридина (Py) способны катализировать электрохимическое восстановление диоксида углерода до различных продуктов (рис. 1) [19].

Ключевой стадией всех процессов является образование пиридинового радикала, получаемого при электрохимическом восстановлении пиридинового катиона, который в последствии передает электрон молекуле  $\text{CO}_2$  через стадию образования карбаматного фрагмента (N-COO), который в зависимости от условий восстанавливается до различных продуктов.

Как показано ранее, “молекулярные платформы” на основе акридина и пиридина одинаково эффективно катализировали процесс электрохимического получения водорода [20–27]. Знание механизма протекающей реакции, в совокупности с общим пониманием дизайна катализаторов для данного процесса, позволит создать условия при которых возможно реализовывать электрокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  в зависимости

от варьирования его параметров. Одними из таких параметров являются значения потенциала и  $pK$  используемых кислот. Как показано ранее, потенциал электрокаталитического процесса можно регулировать заместителем у атома азота. В представленной статье впервые оценено влияние природы заместителя у атома азота и  $pK$  используемых кислот на эффективность протекания электрокаталитического процесса восстановления  $\text{CO}_2$ . В качестве катализаторов нами исследовались “молекулярные платформы” на основе N-замещенных солей 2,4,6-трифенилпиридина – перхлораты N-гидро-, N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния (рис. 2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение электрокаталитического восстановления углекислого газа в присутствии солей пиридина проводили с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимические измерения проводились в специальной трехэлектродной ячейке (20 мл) с помощью цифрового потенциостата-гальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограм-

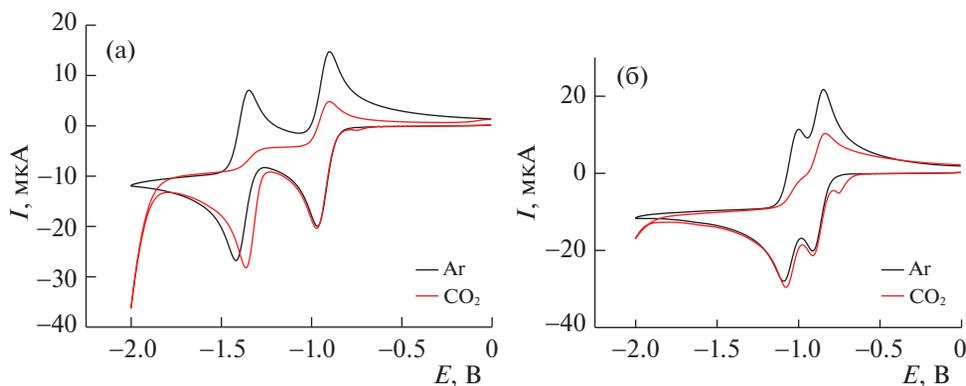


Рис. 3. Вольтамперограммы соединений I (а) и II (б) в атмосфере аргона и CO<sub>2</sub> (СУ, 100 мВ/с, CH<sub>3</sub>CN, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/AgCl/KCl<sub>aq</sub>).

мы регистрировали в растворе ацетонитрила (0.1 М раствор (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N)BF<sub>4</sub> использовался как фоновый электролит) при 25°C. Концентрация катализаторов - перхлоратов N-гидро-, N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния – во всех случаях составляла  $1 \times 10^{-3}$  М. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод (СУ) ( $S = 0.0314$  см<sup>2</sup>); вспомогательный электрод – платиновый электрод; электрод сравнения – стандартный хлоридсеребряный электрод ( $E_0 = 0.33$  В (CH<sub>3</sub>CN), Fc/Fc<sup>+</sup>). Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродная ячейка также промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном. Вольтамперные кривые регистрировались при пропускании через раствор углекислого газа.

Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М. Была использована колонка из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120°C для детектора и при 80°C для печи. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 40 мл/мин.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C растворов соединений в DMSO-d<sub>6</sub> записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) (400 и 100 МГц соответственно), внутренний стандарт – остаточные сигналы DMSO-d<sub>6</sub> (2.50 м.д. для ядер <sup>1</sup>H, 39.50 м.д. для ядер <sup>13</sup>C).

Перхлораты N-метил- (I) и N-фенил- (II) и N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиния (III) получали по известным методикам [28], температуры плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства были изучены методом циклической вольтамперометрии. Все наблюдаемые на вольтамперограммах волны соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока.

В катодной области перхлоратов N-метил- и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиния наблюдаются одноэлектронные, обратимые волны при потенциалах  $E_1 = -0.93/0.87$  В (первое значение соответствует потенциалу “прямой” волны, второе значение – потенциалу обратной волны, волны на “обратном” скане)) В,  $E_2 = -(1.4/1.33)$  В для соединения I и  $E_1 = -(0.89/0.83)$  В,  $E_2 = -(1.1/0.97)$  В для соединения II, соответствующие последовательному восстановлению катион–радикал–анион (рис. 3).

Интересно отметить, что насыщение углекислым газом ацетонитрильных растворов как соединения I, так и соединения II приводит к изменению вольтамперограмм. Основные изменения связаны только со второй волной восстановления при потенциалах  $E_2 = -1.4$  В и  $E_2 = -1.1$  В: слабо изменяется значение тока, происходит незначительный анодный сдвиг и пропадает обратимость. Описанные изменения однозначно указывают на взаимодействие углекислого газа с анионами, образующихся при восстановлении радикалов. Однако, на основе данных ЦВА невозможно определить продукт, который образуется при взаимодействии сгенерированных анионов и CO<sub>2</sub>, так как, взаимодействие углекислого газа с анионами может протекать как по *орто*-, так и по *пара*-положению. Для определения природы образующегося аниона был проведен препаративный электролиз насыщенных углекислым газом ацетонитрильных растворов соединений I и II.

Исследование реакционных смесей после часового препаративного электролиза насыщенных углекислым газом ацетонитрильных растворов соединений I и II ( $10^{-6}$  моль) при  $E = -0.9$  В, с ис-

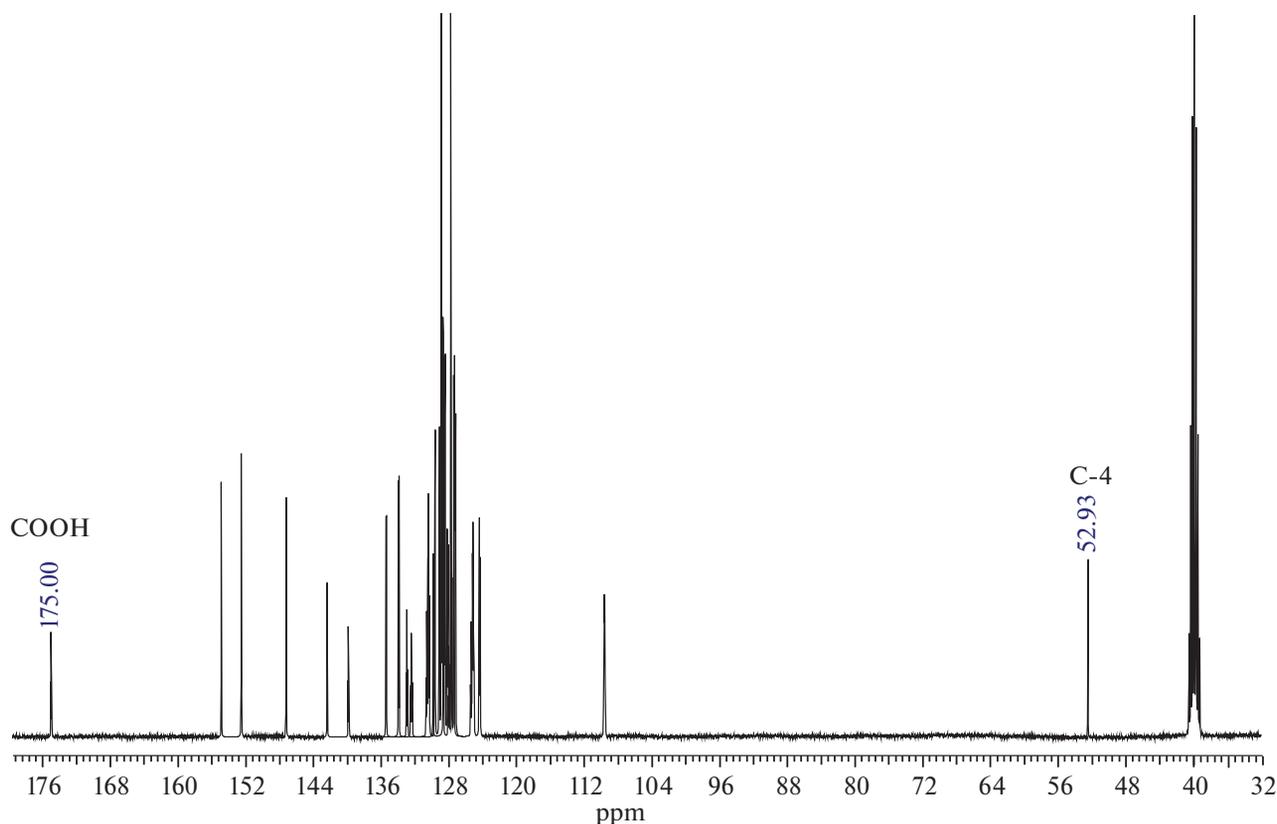
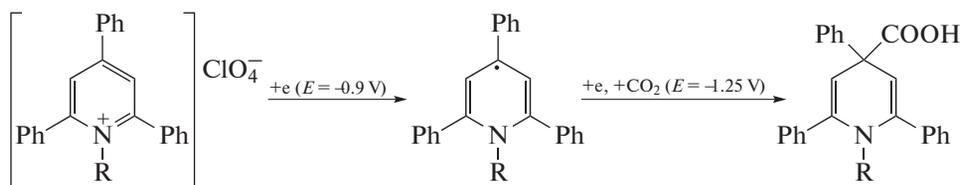


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  реакционной смеси I после часового preparative электролиза.

пользованием ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, показали наличие в спектрах кроме сигналов ароматических атомов углерода также сигналы в области  $\sim 175$  м.д. и  $\sim 53$  м.д. (рис. 4), которые можно отнести углероду карбоксильной группы и атому C-4 1,4-дигидропиридинового фрагмента.

Таким образом, можно предположить, что в процессе электрохимического восстановления и карбоксилирования из соединений I и II образуются соответственно 1,2,4,6-тетрафенил-1,4-дигидропиридин-4- и 1-метил-2,4,6-тетрафенил-1,4-дигидропиридин-4-карбоновые кислоты:



Как показано выше, основным “тонким” параметром, который влияет на эффективность процесса восстановления  $\text{CO}_2$ , является кислотность среды, а для апротонных растворителей –  $\text{pK}$  используемых кислот. Для выявления влияния природы кислоты на эффективность процесса восстановления углекислого газа, были изучены следующие кислоты: хлорная ( $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{HClO}_4 = 2.1$ ), метансульфоновая ( $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 8.7$ ), трифторуксусная ( $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CF}_3\text{COOH} = 10.6$  и уксусная ( $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{CH}_3\text{COOH} = 22.3$ ).

Добавление эквивалентного количества хлорной кислоты к  $1 \times 10^{-3}$  М раствору соединения I приводит к увеличению тока в первом пике восстановления и к незначительному смещению потенциалов в катодную область, однако для потенциалов вторых волн смещение в анодную область более значительное. Насыщение раствора  $\text{CO}_2$  не приводит к видимым изменениям картины ЦВА. Увеличение концентрации кислоты в насыщенном  $\text{CO}_2$  растворе приводит лишь к увеличению тока электрокаталитического процесса связанного с образованием молекулярного водорода (рис. 5).

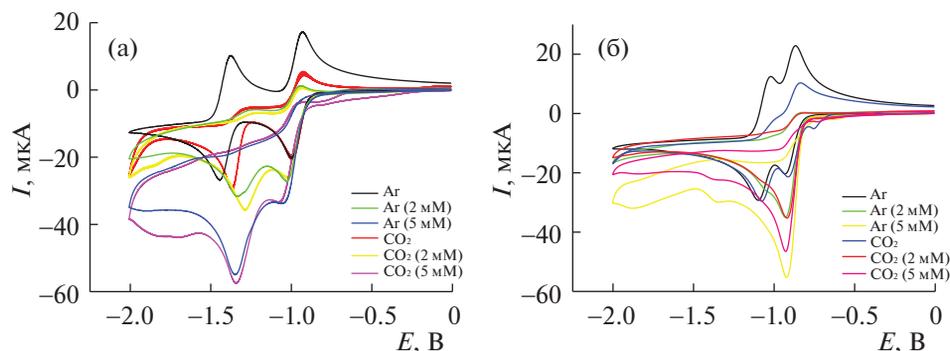


Рис. 5. Вольтамперограммы соединений I (а) и II (б) в присутствии хлорной кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH<sub>3</sub>CN, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/AgCl/KCl<sub>aq</sub>).

Проведение препаративного электролиза ацетонитрильного раствора соединения I в присутствии 0.1 М хлорной кислоты, при потенциале равном  $E = -1.35$  В с газовой-хроматографическим детектированием, показало присутствие в смеси лишь молекулярного водорода. При этом фарадеевский выход составил 80%, а количество электричества составило 15°С.

Аналогичная ситуация наблюдается для всех используемых в ходе эксперимента кислот. Таким образом, можно заключить, что заместители у атома азота в 2,4,6-трифенилпиридине (метил и фенил) не позволяют реализовать процесс электрокаталитического восстановления CO<sub>2</sub>, вероятнее всего, вследствие невозможности координации CO<sub>2</sub> по атому азота. Как показано ранее, гидроридопиридиниевый радикал является ключевым интермедиатом процесса электровосстановления CO<sub>2</sub>, поэтому нами был синтезирован N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиний перхлорат, и были изучены его электрокаталитические свойства.

Исходя из вольтамперограммы (рис. 6) можно отметить, что данный катализатор редокс-активен, на вольтамперограмме наблюдается три катодных пика при потенциалах:  $E = -0.98$ ,  $-1.79$ ,  $-1.93$  В соответственно. Интересно отметить, что значение потенциала третьей волны восстановления соответствует потенциалу восстановления незамещенного 2,4,6-трифенилпиридина. Вероятнее всего образующийся на первой волне восстановления радикал претерпевает диспропорционирование с образованием молекулярного водорода и 2,4,6-трифенилпиридина, что подтверждается данными газохроматографического анализа. Пропускание CO<sub>2</sub> никак не влияет на каталитическую активность.

После добавления хлорной кислоты видно, что происходит увеличение значения тока при первом потенциале  $E = -0.98$  В (рис. 7). Интересно отметить тот факт, что при насыщении раствора CO<sub>2</sub> каталитический ток значительно, по срав-

нению со значением тока в среде аргона, увеличивается — примерно на 50%. Кроме того, отмечается анодный сдвиг потенциала, что может однозначно указывать на протекание электрокаталитического процесса восстановления CO<sub>2</sub>. Проведение препаративного электролиза при потенциале  $E = -0.9$  В с одновременным детектированием образующихся продуктов газохроматографическим анализом, показало образование монооксида углерода.

Затем, были использованы кислоты с большими значениями  $pK_a$  — метансульфоновая ( $pK_a$  (CH<sub>3</sub>CN) = 8.7), трифторуксусная ( $pK_a$  (CH<sub>3</sub>CN) = 10.6) и уксусная ( $pK_a$  (CH<sub>3</sub>CN) = 22.3).

При добавлении метансульфоновой кислоты в насыщенный CO<sub>2</sub> раствор наблюдается увеличение значения тока первого пика, причем максимальное значение тока равно таковому при использовании хлорной кислоты (рис. 8). Следует отметить, что добавление более слабой кислоты оказывает влияние на отношение каталитического тока в среде аргона и в среде углекислого газа — видно, что насыщение CO<sub>2</sub> раствора с максимальной концентрацией кислоты (5 мМ) способствует увеличению тока лишь на 15%.

После добавления трифторуксусной кислоты, следует отметить, что значение потенциала пика остается таким же как у исходной соли —  $E_p^c = -0.98$  В, причем с ростом концентрации кислоты ток соответственно увеличивается (рис. 9). В таком случае, насыщение раствора углекислым газом приводит к уменьшению значений тока.

Прибавление самой слабой уксусной кислоты, показывает, что значение потенциала пика остается таким же, как у исходного соединения —  $E_p^c = -0.98$  В, причем с ростом концентрации кислоты в системе ток увеличивается незначительно (рис. 10).

После, для каждой отдельной системы был проведен одночасовой препаративный электро-

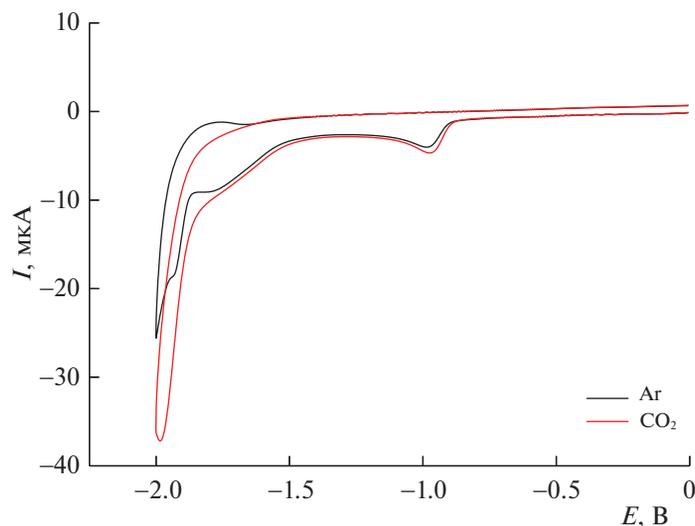


Рис. 6. Вольтамперограмма соединения III в среде аргона и  $\text{CO}_2$  (СУ, 100 мВ/с,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$ ).

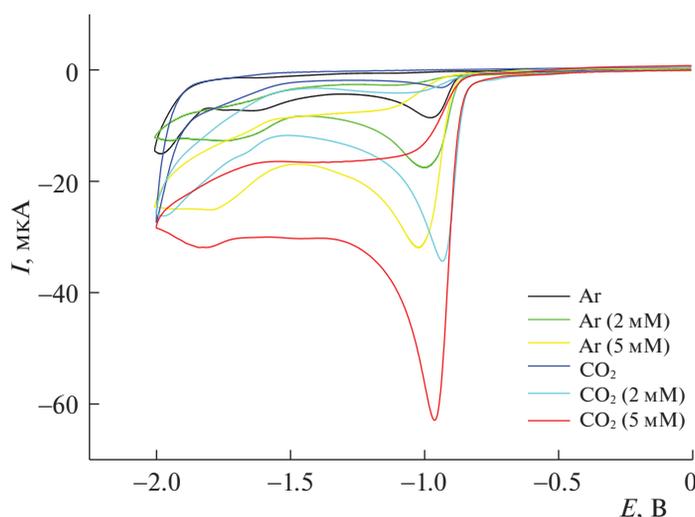


Рис. 7. Вольтамперограмма соединения III в присутствии хлорной кислоты (СУ, 100 мВ/с,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$ ).

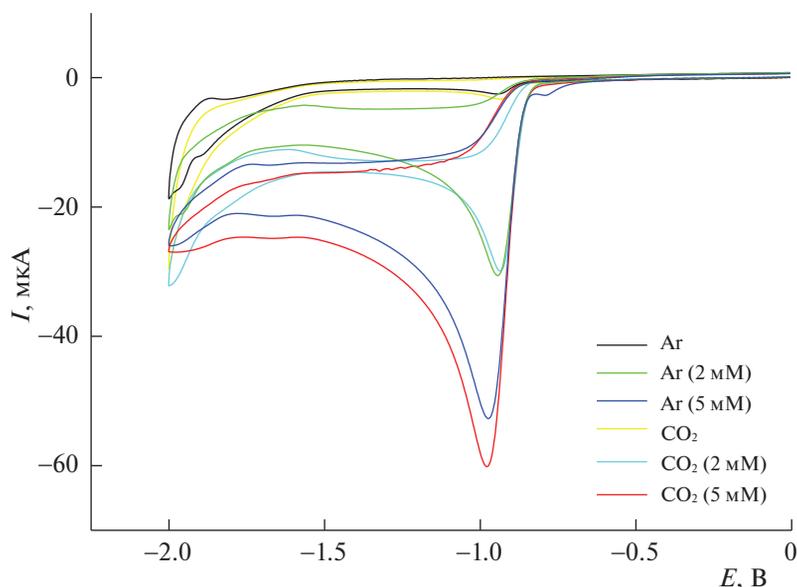
лиз с последующим газохроматографическим анализом газовой смеси. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

По результатам газохроматографического анализа газовой смеси видно, что в случаях всех кислот (таблица 1) обнаруживается смесь моле-

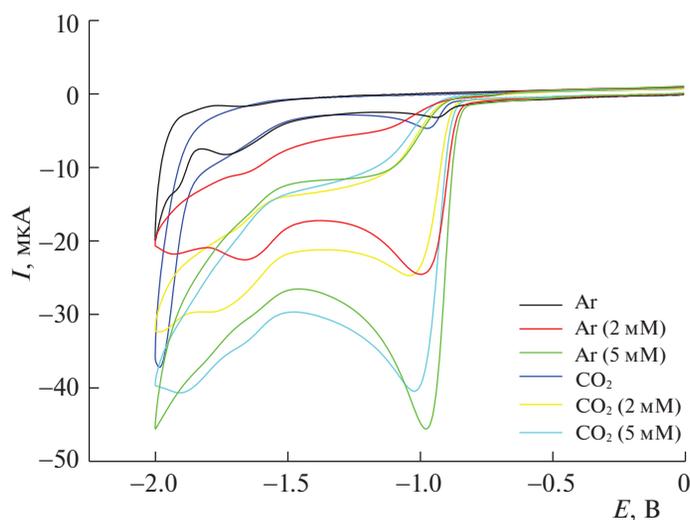
кулярного водорода и монооксида углерода; количество электричества составило 11.744, 0.598 и 0.132 Кл соответственно. Отметим, что наибольший выход продукта восстановления  $\text{CO}_2$  отмечается в случае использования хлорной кислоты.

**Таблица 1.** Значения  $TON$ ,  $TOF$  количества водорода и монооксида углерода, образующихся в ходе каталитической реакции в присутствии N-гидро-2,4,6-трифенилпиридиния перхлората и различных кислот, по результатам одночасового препаративного электролиза

Кислота	$E_{1/2}$ , В	$[\text{H}_2]$ , моль	$TON$	$TOF$ , $\text{с}^{-1}$	$[\text{CO}]$ , моль	$TON$	$TOF$ , $\text{с}^{-1}$
$\text{HClO}_4$	0.98	$9.36 \times 10^{-5}$	93.6	0.026	$2.81 \times 10^{-5}$	28.1	$7.81 \times 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	0.98	$4.91 \times 10^{-6}$	4.91	0.0014	$1.28 \times 10^{-6}$	1.28	$3.56 \times 10^{-4}$
$\text{CF}_3\text{COOH}$	0.98	$1.13 \times 10^{-6}$	1.13	$3.14 \times 10^{-5}$	$2.37 \times 10^{-7}$	0.24	$6.59 \times 10^{-5}$



**Рис. 8.** Вольтамперограмма соединения III в присутствии метансульфоновой кислоты (CV, 100 мВ/с, CH<sub>3</sub>CN, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/AgCl/KCl<sub>aq</sub>).

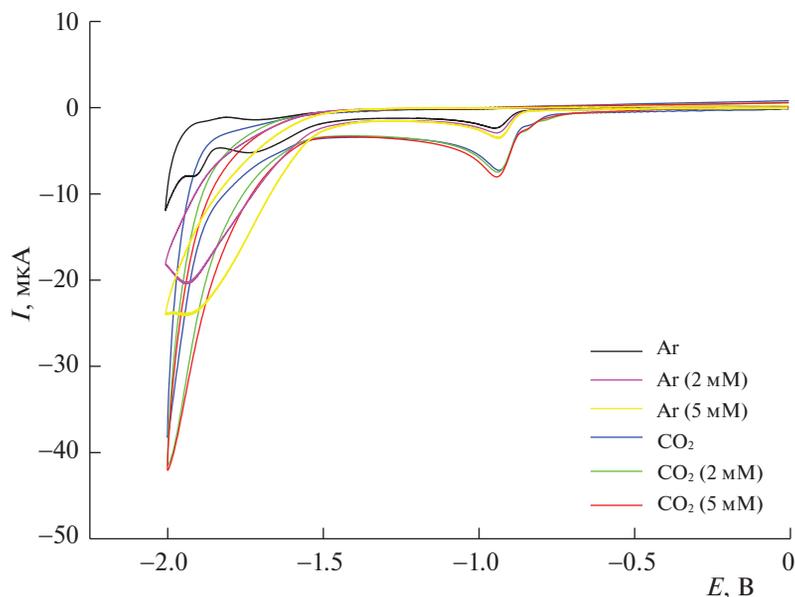


**Рис. 9.** Вольтамперограмма соединения III в присутствии трифторуксусной кислоты (CV, 100 мВ/с, CH<sub>3</sub>CN, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/AgCl/KCl<sub>aq</sub>).

Как следует из данных таблицы 1, рК используемой кислоты оказывает очень серьезное влияние на эффективность протекающего процесса. Причем с уменьшением значений рК количество образовавшегося СО увеличивается. На наш взгляд, причина этого следующая: чем сильнее кислота, тем значительно смещается равновесие реакции протонирования молекулы CO<sub>2</sub>. Образующийся при этом катион может легко восстанавливаться катализатором (если в системе находится только кислота и CO<sub>2</sub> без катализатора, то при данном потенциале продуктов электрохими-

ческого восстановления не обнаруживается) по межмолекулярному механизму с образованием радикала, который под действием кислоты отщепляет воду и вновь восстанавливается до молекулы СО.

Таким образом, был изучен процесс электровосстановления CO<sub>2</sub> в присутствии N-замещенных солей пиридина, в результате чего было выявлено, что электронные эффекты заместителей оказывают влияние на ход реакции – введение метильного и фенильного заместителя приводит к невозможности реализации данной реакции.



**Рис. 10.** Вольтамперограмма соединения III в присутствии уксусной кислоты (СУ, 100 мВ/с, CH<sub>3</sub>CN, 0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/AgCl/KCl<sub>aq</sub>).

Тем не менее, введение водорода в качестве заместителя способствует восстановлению CO<sub>2</sub> до СО за счет диспропорционирования образующегося интермедиата. Количественный анализ газовой смеси, полученной после проведения одночасового препаративного электролиза, показал присутствие смеси H<sub>2</sub> и СО, причем количество образующегося монооксида углерода зависит от силы используемой кислоты – чем выше значение показателя кислотности, тем большее количество продукта образуется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu J.-L., Wang X., Li X.-S. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. № 25. P. 253001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab7c04>
- Jenkinson D.S., Adams D.E., Wild A. // *Nature*. 1991. V. 351. № 6324. P. 304. <https://doi.org/10.1038/351304a0>.
- Weimer T., Schaber K., Specht M. et al. // *Energy Conversion and Management*/ 1996. V. 370020 № 6–8. P. 1351. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00345-2](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00345-2)
- Ren S., Joulié D., Salvatore D. // *Science*. 2019. V. 365. № 6451. P. 367. <https://doi.org/10.1126/science.aax4608>
- Jin S., Hao Z., Zhang K. // *Angewandte Chemie*. 2021. V. 133. № 38. P. 20795. <https://doi.org/10.1002/ange.202101818>
- Nielsen D.U., Hu X.-M. // *Nat. Catal.* 2018. V. 1. № 4. P. 244. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0051-3>
- Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T. et al. // *Electrochimica Acta*. 1994. № 39. № 11–12. P. 1833. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7)
- Gao X., Liang J., Wu L. et al. // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.3390/catal12010066>
- Frontera P., Macario A., Ferraro M. et al. // *Catalysts*. 2017. V. 7. № 12. P. 59. <https://doi.org/10.3390/catal7020059>
- Mikhail M., Wang B., Jalain R. et al. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2019. V. 126. № 2. P. 629–643. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1508-8>
- Zhu D.D., Liu J.L., Qiao S.Z. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 18. P. 3423. <https://doi.org/10.1002/adma.201504766>
- Alberico E., Nielsen M. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 31. P. 6714. <https://doi.org/10.1039/C4CC09471A>
- Dong K., Razaq R., Hu Y. // *Top Curr. Chem. (Z)*. 2017. V. 375. № 2. P. 23. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0107-x>
- Boutin E., Robert M. // *Trends in Chemistry*. 2021. V. 3. № 5. P. 359. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.02.003>

15. *Qiao J., Liu Y., Hong F.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 2. P. 631.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS60323G>
16. *Zheng Y., Vasileff A., Zhou X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 19. P. 7646.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b02124>
17. *Lim R.J., Xie M., Sk M.A. et al.* // Catalysis Today. 2014. V. 233. P. 169.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.037>
18. *Specht M.* // International Journal of Hydrogen Energy. 1998. V. 23. № 5. P. 387.  
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00077-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00077-3)
19. *Barton Cole E., Lakkaraju P.S., Rampulla D.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 33. P. 11539.  
<https://doi.org/10.1021/ja1023496>
20. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K., et al.* // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 5. e3930.  
<https://doi.org/10.1002/poc.3930>
21. *Dolganov A.V., Muryumina E.E., Chernyaeva O.Y. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 224. P. 148.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.006>
22. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tsebulaeva Y.V. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 9559.  
<https://doi.org/10.20964/2016.11.24>
23. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Yu. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2019. V. 44. № 39. P. 21495.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
24. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N. et al.* // Electrochem. Commun., 2016. V. 68. P. 59.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>
25. *Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostyukov S.G. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2020. V. 45. № 1. P. 501.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.175>
26. *Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96 № 5. P. 954.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050120>
27. *Klimaeva L.A., Ganz O.Yu., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 958.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050156>
28. *Urban J., Volke J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1994. V. 59. № 11. P. 2545.  
<https://doi.org/10.1135/cccc19942545>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 547.828.1

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ  
N-МЕТИЛ-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЛЬНОГО КАТИОНА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА DFT

© 2023 г. А. В. Долганов<sup>а,\*</sup>, Л. А. Климаева<sup>а</sup>, Е. Е. Мурюмин<sup>а</sup>, А. Д. Юдина<sup>а</sup>, А. С. Загороднова<sup>а</sup>,  
А. В. Танкова<sup>а</sup>, Т. В. Бойкова<sup>а</sup>, Ю. Н. Ковалева<sup>а</sup>, А. В. Князев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева”,  
Саранск, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
430005 Саранск, Россия

\*e-mail: dolganov\_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 02.01.2023 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

С использованием метода DFT изучены термодинамические аспекты механизма электрокатали-  
тического процесса образования молекулярного водорода в присутствии N-метил-2,4,6-трифенилпи-  
ридинильного катиона. Проведен структурный и энергетический анализ соответствующих промежу-  
точных продуктов, показано, что электрокаталитический процесс протекает через стадию образо-  
вания C2-протонированного катион-радикала с последующим его восстановлением.

*Ключевые слова:* триарилпиридиниевые соли, окислительно-восстановительные свойства, электро-  
химическое восстановление, безметалльные электрокатализаторы

DOI: 10.31857/S004445372308006X, EDN: QTUJEX

Учитывая значительное загрязнение окружаю-  
щей среды и парниковый эффект, вызванные  
чрезмерным использованием ископаемых видов  
топлива, переход на повсеместное использование  
возобновляемых и чистых источников энергии  
является неизбежным и обязательным для обе-  
спечения устойчивого развития промышленности  
и экономики [1, 2]. Водород, который рассматри-  
вается как экологичный вид топлива, считается  
многообещающей альтернативой традиционным  
ископаемым видам топлива вкупе с другими воз-  
обновляемыми источниками электроэнергии,  
например, энергии ветра и солнца, которые не  
отличаются постоянством из-за их зависимости  
от погодных условий и времени суток [3, 4].

На сегодняшний день основные способы по-  
лучения водорода включают газификацию угля и  
биомассы, конверсию углеводородов (например,  
метана и смолы) и электролитическое расщепле-  
ние воды [2]. Первые два метода требуют высокой  
температуры реакции (т.е. интенсивных затрат  
энергии) и характеризуются низкой чистотой во-  
дорода с дополнительными выбросами углекис-  
лого газа [5]. Для сравнения, производство водо-  
рода с помощью электролиза воды отличается ну-

левыми выбросами парниковых газов и высоким  
выходом чистого водорода [6]. Особые свойства,  
которыми должен обладать идеальный электро-  
катализатор для этого процесса, заключаются в  
низком перенапряжении, экономической до-  
ступности, а так же структурной и химической  
устойчивости [7]. До сих пор материалы на основе  
платины демонстрировали самую высокую эф-  
фективность производства водорода, однако  
ограниченность запасов и высокая цена суще-  
ственно сдерживают их использование на про-  
мышленном уровне.

В недавнее время переходные металлы, такие  
как Mo, Co, Ni и др. [8–13] могут считаться до-  
стойной заменой используемой платины в ка-  
честве более экономически выгодных катализа-  
торов. Кроме того, большой интерес представ-  
ляют каталитические системы, которые не содержат  
металлов в своем составе, поскольку, как показы-  
вают результаты исследований, такие катализато-  
ры способны обеспечить большую химическую  
стабильность, невысокие производственные за-  
траты и достаточную синтетическую гибкость. Од-  
нако, безметалльные электрокатализаторы встре-  
чаются редко.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние годы в области водородной энергетики, практическое использование разработанных технологий все еще весьма ограничено, что связано с низкой эффективностью синтетических катализаторов [14, 15]. Для решения этой проблемы в настоящее время рассматривается возможность использования комплексов переходных металлов с помощью биоорганического (биомиметического) подхода, основанного на имитации функциональной структуры каталитических фрагментов железо- и/или никельсодержащих гидрогеназ [16–20]. Несмотря на высокую каталитическую активность гидрогеназ при отсутствии перенапряжения, их использование в промышленных масштабах невозможно из-за сложности их получения в больших количествах и чрезвычайно высокой чувствительности к условиям окружающей среды (температура, pH, доступность кислорода) [19]. На сегодняшний день синтезировано много комплексов переходных металлов, обладающих высокой активностью в реакции электрокаталитической генерации водорода, в том числе превосходящих гидрогеназы по каталитической активности и величине перенапряжения [21–25]. Несмотря на это, ни один из большого разнообразия молекулярных комплексов не сочетает в себе низкие значения перенапряжения с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является необходимым условием для экономически выгодного катализатора [13]. Таким образом, разработка катализаторов нового поколения для электрохимического процесса получения молекулярного водорода является важной и актуальной задачей.

Как показано ранее, безметалльные катализаторы на основе пиридина, проявляют высокую электрокаталитическую активность в реакции получения молекулярного водорода [26–29]. Их ключевой особенностью, является возможность, варьируя потенциал электрокаталитического процесса, например, в присутствии N-метил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората и N-фенил-2,4,6-трифенилпиридиний перхлората, можно управлять механизмом (переключать с  $E_{\text{dim}}$  на смешанный  $E_{\text{dim}}$  и ESEC (где E – электрохимическая стадия, C – химическая стадия), и наоборот) и эффективностью процесса [28, 29]. Уникальность данного факта состоит в том, что в отличие от описанных в литературе металлосодержащих электрокаталитических систем, в которых в роли редокс- и основного центра выступает, как правило, атом металла, в гетероциклических каталитических системах на основе пиридина эти центры разнесены по молекуле: редокс-центр децентрализован по ароматическому кольцу, тогда, как основной – на атоме азота. Такое строение катализатора открывает широкие возможности для создания катализатора с заданными парамет-

рами каталитического процесса (минимальное значение перенапряжения, высокие скорости лимитирующих стадий каталитического процесса), которое достигается, путем отдельной “настройки” – потенциала восстановления через заместители находящихся в 2, 4 и 6 положениях, а основность – через заместитель находящийся у атома азота. Однако для более глубокого понимания и влияния на эффективность каталитического процесса необходимо знать его механизм, основные структурные и энергетические параметры основных интермедиатов этого процесса. Квантово-химические расчеты позволяют успешно моделировать химические процессы и определять их энергетические параметры [30–32]. Таким образом, выявление основных мотивов, влияющих на механизм электрокаталитической реакции образования молекулярного водорода позволит определить основные пути для “настройки” катализаторов и придания ему улучшенных характеристик.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводилось методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [33] и стандартного базисного набора 6-31G [34] из пакета прикладных программ Firefly [35]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного континуума PCM [33], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. Внутри полости диэлектрическая проницаемость такая же, как в вакууме, снаружи она принимает значение растворителя [36]. Данные для учета растворителя: диэлектрическая проницаемость, радиус молекулы взяты с сайта <https://www.scm.com/doc/ADF/Input/COSMO.html>. Для подтверждения достижения истинного минимума в ходе оптимизации геометрии рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии. Свободная энергия Гиббса рассчитывалась при стандартной температуре 298.15 K с учетом термодинамической поправки к полной энергии молекулы, полученной из колебательного анализа структуры. Термодинамическая поправка вычислялась в приближении идеального газа с учетом нулевых колебаний.

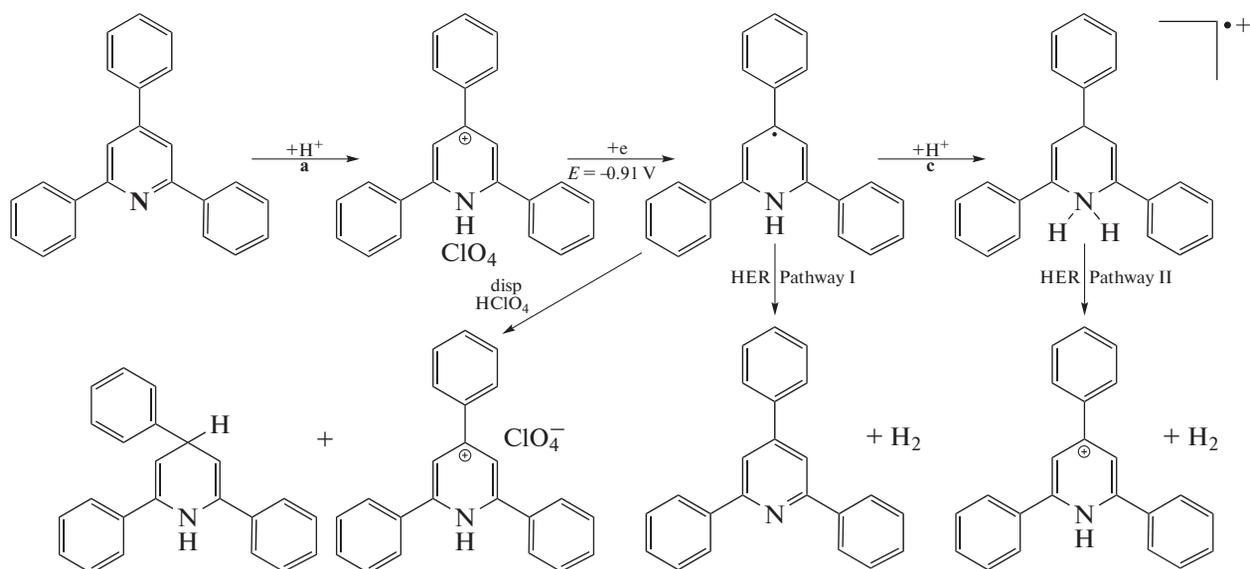


Схема 1. Пути реакции образования молекулярного водорода в присутствии 2,4,6-трифенилпиридина.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано ранее, образование молекулярного водорода в присутствии 2,4,6-трифенилпиридина включает стадию восстановительного элиминирования молекулярного водорода во время бимолекулярной реакции двух пиридинильных радикалов ( $\text{PyH}^\bullet$ ), полученных при электрохимическом восстановлении гидропиридина ( $\text{PyH}^+$ ) (путь 1, схема 1) [29].

Однако реализация данного механизма в присутствии соединений N-замещенных катализаторов невозможна вследствие невозможности образования гидропроизводного на стадии восстановления катиона до радикала.

С целью нахождения оптимального пути реакции и для нахождения энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты (рис. 1).

Как следует из данных, представленных на рис. 1, первый шаг – восстановление исходного катиона до радикала с последующим его протонированием. Что интересно отметить, оно может протекать по трем центрам: по 2- и 4-му атому углерода пиридинового кольца и по атому азота, с образованием катион-радикального продукта (рис. 2).

Как видно из рис. 1, данный шаг протекает с затратой энергии равной для образования аддукта по четвертому атому углерода – 82.74 ккал/моль, по атому азота – 83.49 ккал/моль, а вот по второму атому углерода – 71.77 ккал/моль. Совершенно неожиданно было обнаружить, что в случае обоих соединений протонирование по атому азота –

центру, с максимальной основностью, энергетически менее выгодно, чем по атомам углерода (второму и четвертому). Наблюдаемый феномен, вероятно, связан с наблюдаемым термодинамическим контролем изучаемой реакции. Далее, полученный интермедиат подвергается одноэлектронному восстановлению до образования N-метил, 2-дигидро, 2,4,6-трифенилпиридина. Следующий шаг в изучаемом механизме – протонирование атома азота с образованием соответствующего катиона. Поскольку, возможно присоединение с двух сторон, то были рассчитаны энергии обоих конформеров, и оказалось, что катион *транс*-конформер более устойчив (на 6.14 ккал/моль), чем *цис*-конформер.

Если рассмотреть получаемые ротаметры в проекциях Ньюмена, то становится понятна большая устойчивость *транс*-формы. Ниже приведены проекции Ньюмена для 4\_H\_cis и 4\_H\_trans. Видно, что конформация *транс*- более выигрышна, чем конформация *цис*-, так как между метильным и фенильным заместителем меньше отталкивание (рис. 3).

Следующей стадией является стадия образования молекулярного водорода и генерирования исходного катиона. Как следует из представленных рисунков, элиминирование водорода возможно из обеих структур, однако из *транс*-конформера предпочтительнее.

Таким образом, показано, что природа заместителя у атома азота в N-метил-2,4,6-трифенилпиридинильного катиона оказывает драматическое влияние на механизм электрокаталитического процесса образования  $\text{H}_2$ . Полученные результаты в дальнейшем будут полезны при кон-

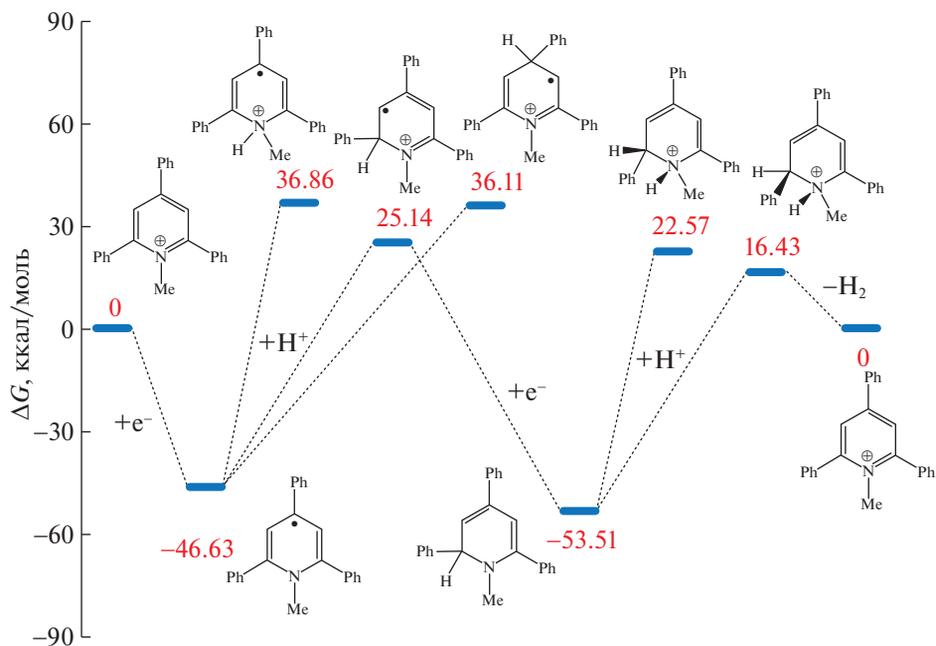


Рис. 1. Энергетический профиль реакции выделения водорода в присутствии катализатора  $\text{CH}_3\text{-3PhPy}^+$ . Изменения свободной энергии указаны в ккал/моль.

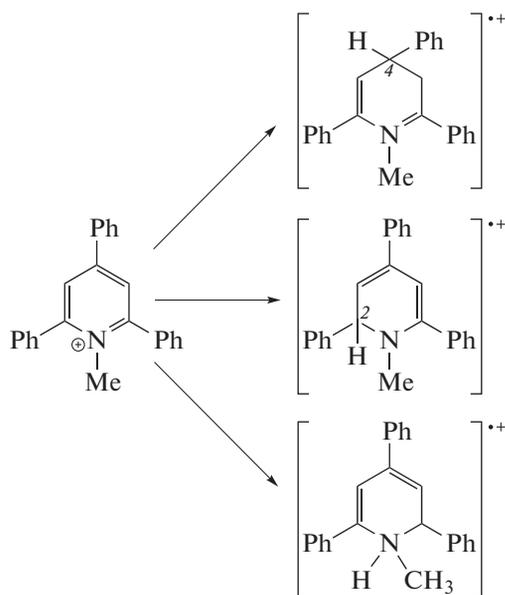


Рис. 2. Вероятные пути протонирования исходного катиона.

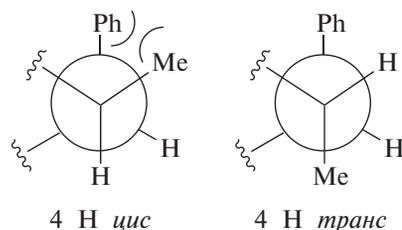


Рис. 3. Проекция Ньюмена для продукта второго протонирования.

струировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода на основе пиридина, т.к. варьируя природу заместителя у атома азота возможно “управлять” механизмом и эффективностью процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hua W., Sun H.-H., Xu F. et al. // Rare Met. 2020. V. 39. № 4. P. 335. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01384-7>
2. Weng C., Ren J., Yuan Z. // ChemSusChem. 2020. V. 13. № 13. P. 3357. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000416>
3. Niu S., Cai J., Wang G. // Nano Res. 2021. V. 14 № 6. P. 1985. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3249-z>
4. Liu Y., Huo J., Guo J. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 426. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00426>
5. Zhang X., Jia F., Song S. // Chem. Engineering Journal. 2021. V. 405. P. 127013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127013>

6. *Xiong B., Chen L., Shi J.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 4. P. 3688.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04286>
7. *McKone J.R., Marinescu S.C., Brunschwigg B.S. et al.* // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 3. P. 865.  
<https://doi.org/10.1039/C3SC51711J>
8. *Hosseini S.R., Ghasemi S., Ghasemi. S.A.* // Chemistry Select. 2019. V. 4. № 23. P. 6854.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201901419>
9. *Belhadj H., Messaoudi Y., Khelladi M.R. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 46. P. 20129.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.151>
10. *Gao X., Deng H., Dai Q. et al.* // Catalysts. 2021. V. 12. № 1. P. 2.  
<https://doi.org/10.3390/catal12010002>
11. *Das M., Khan Z.B., Biswas A. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 45. P. 18253.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03074>
12. *Zhao Y., Zhang J., Zhang W. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35550.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.085>
13. *Sun H., Xu X., Song Y. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 16. P. 2009779.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202009779>
14. *Turner J.A.* // Science. 2004. V. 305. № 5686. P. 972.  
<https://doi.org/10.1126/science.1103197>
15. *Lewis N.S., Nocera D.G.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. № 43. P. 15729.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>
16. *Afgan N.H., Veziroglu A., Carvalho M.G.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 15. P. 3183.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.045>
17. *Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M. et al.* // Coordination Chemistry Reviews. 2014. V. 270. P. 127.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.12.018>
18. *Frey M.* // ChemBioChem. 2002. V. 3. P. 153.  
[https://doi.org/10.1002/1439-7633\(20020301\)3:2/3<153::AID-CBIC153>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1439-7633(20020301)3:2/3<153::AID-CBIC153>3.0.CO;2-B)
19. *Cracknell J.A., Vincent K.A., Armstrong F.A.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2439.  
<https://doi.org/10.1021/cr0680639>
20. *Gloaguen F., Rauchfuss T.B.* // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 1. P. 100.  
<https://doi.org/10.1039/B801796B>
21. *Rakowski D., Dubois D.L.* // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. № 12. P. 1974.  
<https://doi.org/10.1021/ar900110c>
22. *Wang M., Chen L., Sun L.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 5. P. 6763.  
<https://doi.org/10.1039/c2ee03309g>
23. *Thoi V.S., Sun Y., Long J.R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 6. P. 2388.  
<https://doi.org/10.1039/C2CS35272A>
24. *Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 22. P. 9312.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.131>
25. *Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. № 32. P. 7238.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201007987>
26. *Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 954.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050120>
27. *Klimaeva L.A., Ganz O.Yu., Chugunov D.B. et al.* // Ibid. 2022. V. 96. № 5. P. 958.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050156>
28. *Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostyukov S.G. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2020. V. 45. № 1. P. 501.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.175>
29. *Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Yu. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy 2019. V. 44. № 39. P. 21495.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
30. *Zyubin A.S., Zyubina T.S., Sanginov E.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. № 5. P. 901.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024420050325>
31. *Kuz'mina I.A., Vkova M.A., Kuz'mina K.I. et al.* // Ibid. 2019. V. 93 № 6. P. 1206.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024419060165>
32. *Khatuntseva E.A., Krest'yaninov M.A., Fedorova, I.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 12. P. 248.  
<https://doi.org/10.1134/S003602441512016X>
33. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98 № 45. P. 11623.  
<https://doi.org/10.1021/j100096a001>
34. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // The J. of Chem. Phys. 1971. V. 54. № 2. P. 724.  
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
35. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
36. *Baik M.-H., Friesner R.A.* // J. Phys. Chem. A 2002. V. 106. № 32. P. 7407.  
<https://doi.org/10.1021/jp025853n>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.01

РАСТВОРИМОСТЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ  
СИСТЕМЕ  $\text{NdCl}_3\text{—PrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ 25°C

© 2023 г. А. В. Румянцев<sup>а</sup>, А. А. Гурьева<sup>а</sup>, В. П. Герман<sup>а</sup>, В. А. Кескинов<sup>б,\*</sup>, Н. А. Чарыков<sup>а,б,с</sup>,  
А. А. Блохин<sup>а,б</sup>, Н. А. Куленова<sup>б</sup>, Б. К. Шаймарданова<sup>б</sup>, М. А. Саденова<sup>б</sup>, Л. В. Шушкевич<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>б</sup>Центр “Veritas”, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,  
Усть-Каменногорск, Казахстан

<sup>с</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 29.09.2022 г.

Принята к публикации 27.01.2023 г.

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена диаграмма растворимости трехкомпонентной системы  $\text{NdCl}_3\text{—PrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°C. В системе кристаллизуются твердые растворы изовалентного замещения с разрывом сплошности  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , имеется одна невариантная точка эвтонического типа, отвечающая насыщению раствора двумя твердыми фазами. Проведен расчет диаграммы фазовых равновесий в трехкомпонентной системе  $\text{NdCl}_3\text{—PrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°C по классическому методу Питцера.

*Ключевые слова:* хлорид празеодима, хлорид неодима, диаграмма растворимости, метод К. Питцера

**DOI:** 10.31857/S0044453723080228, **EDN:** QZYVUN

Диаграмма растворимости системы  $\text{NdCl}_3\text{—PrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$  интересна исследователям, прежде всего, как теоретическая основа для разделения солевых компонентов системы – солей Nd и Pr методом многостадийной рекристаллизации при изотермическом испарении растворителя или изменении температуры. Такой метод является несомненно более производительным и менее трудозатратным, чем традиционно используемый метод экстракционных каскадов. Диаграмма растворимости системы  $\text{NdCl}_3\text{—PrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°C изучалась неоднократно. Укажем на две основные работы, в которых наиболее подробно и последовательно проведено изучение растворимости – [1, 2]. При этом экспериментальные данные даже в этих наиболее корректных и полных работах, в особенности [2], достаточно внутренне противоречивы, с точки зрения положения невариантной эвтонической точки и координат области несмешивания солевых компонентов твердых растворов –  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [3, 4]. Основной причиной является вероятно исключительная устойчивость метастабильных фазовых равновесий, а именно: равновесий насыщенных метастабиль-

ных растворов  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при увеличении концентрации Nd без перехода в стабильную фазу  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или равновесий насыщенных метастабильных растворов  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при увеличении концентрации Pr без перехода в стабильную фазу  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , о чем, кстати, подробно упоминают авторы [1]. Частным результатом таких несоответствий является пересечение различных нод насыщенный раствор–твердый раствор (пересечение нод раствор–твердый раствор недопустимо согласно критериям термодинамической устойчивости относительно конечных изменений состояний), наблюдаемый в работах [1, 2], что несомненно противоречит критериям бинальной и спинодальной устойчивости гетерогенных систем [4, 5]. Таким образом, основной задачей настоящей работы явилось уточнение и определение стабильной диаграммы растворимости системы  $\text{NdCl}_3\text{—PrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°C. Вторая задача – это проведение полуэмпирических термодинамических расчетов диаграммы растворимости системы  $\text{NdCl}_3\text{—PrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°C, адекватно описывающую экспериментальные

**Таблица 1.** Экспериментальные данные по изучению фазовых равновесий в системе  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав жидкого раствора (моль/кг $\text{H}_2\text{O}$ )		Состав твердого раствора ( $x = \text{ат. \% Pr}$ )
$\text{NdCl}_3$	$\text{PrCl}_3$	
Твердый раствор $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
0.00	3.87	1.00
0.44	3.49	0.93
0.59	3.25	—
1.19	2.74	0.81
1.71	2.25	—
2.02	1.92	0.62
2.58	1.56	—
2.70	1.27	0.48
2.76	1.25	—
2.87	1.02	—
3.01	1.00	0.37
Твердый раствор $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
3.01	1.00	0.10
3.08	0.93	—
3.28	0.75	0.05
3.94	0.00	0.00

данные, например с помощью классического метода К. Питцера [6, 7]. Казалось бы эта задача весьма тривиальная (см., например [5, 7, 8]), однако, она осложняется одним обстоятельством. Дело в том, что уже бинарные системы  $\text{RemCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  ( $\text{Rem}$ -лантаноид) описываются с удовлетворительной точностью классической трехпараметрической моделью К. Питцера [6, 7] ( $\beta^{(0)}, \beta^{(1)} (\alpha_1 = 2), C^{(\varphi)}$ ) лишь в области сравнительно разбавленных растворов  $m \leq 1.0\text{--}1.5$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ), в то время как концентрация насыщенных водных растворов в несколько раз выше. Использование же членов, отвечающих за специфические неэлектростатические взаимодействия высокого порядка, либо зависимость тройных параметров К. Питцера от ионной силы [8], на наш взгляд, малопродуктивно из-за сравнительно низкой устойчивости получаемых параметров по отношению к массиву исходных данных.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$

В работе использованы оксиды редкоземельных элементов —  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  чистотой не менее 99.9%

(ТУ 48-4-496-88 и ТУ 48-4-523-89); прочие реактивы для синтеза и комплексонометрического определения  $\text{NdCl}_3$  и  $\text{PrCl}_3$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ЭДТА),  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$  (ксиленовый оранжевый), Синтез  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получен прямой реакцией с  $\text{HCl}$  с последующей мягкой сушкой продукта.

Насыщенные растворы в тройной системе  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  готовились методом изотермического насыщения в ампулах в условиях шейкер-термостата ( $\nu = 2$  Гц,  $\Delta T = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , время насыщения  $t = 8$  ч). Далее насыщенные растворы отфильтровывались от твердой фазы и подвергались изотермическому испарению воды в эксикаторе при температуре  $T = 25 \pm 0.03^\circ\text{C}$  над безводным  $\text{CaCl}_2$  до появления первых кристаллов твердых растворов. Затем отбирались насыщенные жидкие растворы и кристаллы твердых растворов, смоченные насыщенным раствором (“мокрые остатки Скрейнемакерса”). Этим, достаточно сложным приемом мы добивались отсечения метастабильных гетерогенных равновесий.

Для определения концентраций редкоземельных металлов —  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  авторами использован метод комплексонометрического титрования (титрант — Трилон-Б, условия кислотности ацетатный буферный раствор, индикатор ксиленовый оранжевый, переход фиолетовый → желтый).

Дополнительно концентрация редкоземельных элементов в растворе определялась методом атомно-эмиссионного элементного анализа (Опτικο-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500 SVDV).

Для анализа состава твердых растворов  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{PrCl}_3)_x(\text{NdCl}_3)_{1-x} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в системе  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  нами использован метод рентгенофлуоресцентного анализа (энергодисперсионный рентгеновский спектрометр Bruker QUANTAX).

#### *Экспериментальные данные по растворимости в системе $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$*

Экспериментальные данные по растворимости представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из рис. 1, диаграмма растворимости в тройной системе  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации твердых растворов, на основе  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (а именно,  $(\text{Pr})_x(\text{Nd})_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и твердых растворов, на основе  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а именно,  $(\text{Pr})_x(\text{Nd})_{1-x} \text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Диаграмма содержит одну неинвариантную точку эвтонического типа, отвечающую равновесию насыщенного раствора с двумя твердыми растворами предельного состава. Область со-

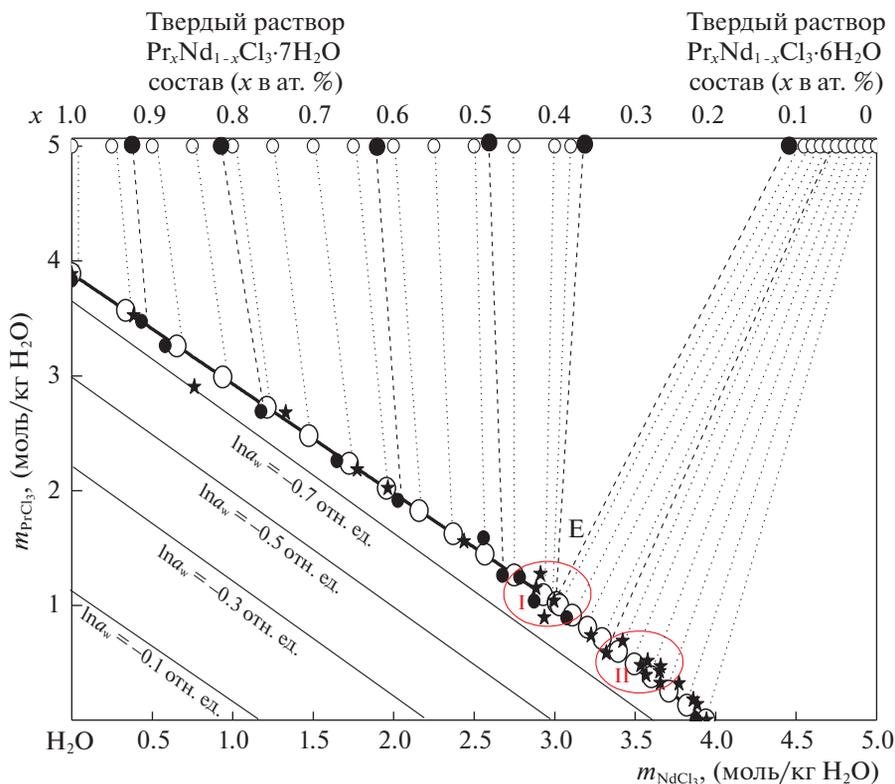


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе  $\text{PrCl}_3\text{--NdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ ; полые кружки и сплошная линия – расчет, черные кружки – эксперимент авторов; звездочки – литературные данные работы [2]; пунктирные линии – расчет нод жидкий раствор–твердый раствор; штрихованные линии – экспериментальные данные по направлению нод; отрезки прямых – изоактиваты воды в ненасыщенных растворах; E – эвтоническая инвариантная точка; I – область локализации эвтоники авторами, II – область локализации эвтоники авторами работы [2].

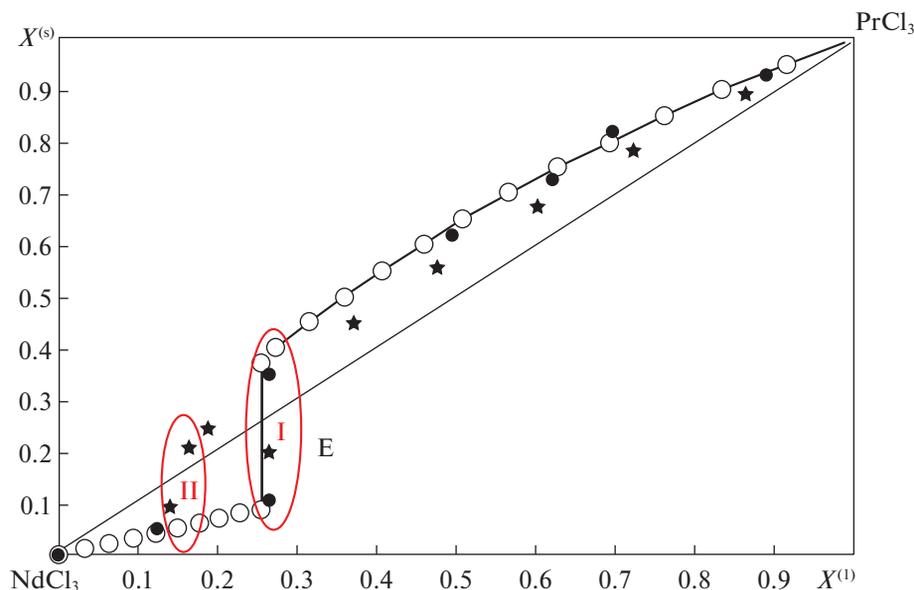
существования твердых растворов соответствует молярным соотношениям  $0.37 < x < 0.10$  (рис. 2).

#### Расчетные данные по растворимости по методу К. Питцера в системе $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$

Для нахождения бинарных параметров в подсистемах  $\text{NdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  нами использованы наиболее надежные экспериментальные данные о зависимости рационального осмотического коэффициента воды от моляльности растворов хлоридов редкоземельных элементов  $\varphi(m_{\text{RemCl}_3})$  [8]. Классическая трехпараметрическая модель К. Питцера ( $\beta^{(0)}, \beta^{(1)} (\alpha_1 = 2), C^{(\varphi)}$ ) описывает рассматриваемые системы во всей области концентраций вплоть до насыщения ( $m^{(s)} \approx 4$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) с неприемлемо низкой точностью  $\sigma_\varphi \approx 0.020\text{--}0.025 \approx$  отн. ед.,  $\sigma_\varphi$  – среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений  $\varphi(m_{\text{RemCl}_3})$  от экспериментальных по всему массиву [8] при традиционно приемлемых значениях  $\sigma_\varphi < 0.005$  отн. ед. [4]. Добиться приемлемой точности удастся только при использовании

четырепараметрической модели ( $\beta^{(0)}, \beta^{(1)} (\alpha_1 = 1.0), \beta^{(2)} (\alpha_2 = 0.5), C^{(\varphi)}$ ), вариант которой ранее использовался самим К. Питцером только для описания многозарядных электролитов типа (2–2, 3–2, 2–3 зарядных типов) при ( $\alpha_1 = 1.4; \alpha_2 = 12.00$ ) [6, 2]. Бинарные параметры представлены в табл. 2.

Тройные параметры  $\theta_{\text{Nd,Pr}}$  и  $\Psi_{\text{Nd,Pr,Cl}}$  рассчитаны в предположении выполнения в указанной системе так называемого правила Здановского, т.е. предположении что изоактиваты воды в поле ненасыщенных водных растворов  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  представляют собой отрезки прямых. Для подтверждения авторами изопиестическим методом (вариант конструкции Резника) была получена пробная изоактивата воды в системе  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  в области, близкой к насыщению, соответствующая активности воды составила  $a_w = 0.4966$  отн. ед. В результате максимальные отклонения экспериментально полученных изопиестических моляльностей  $\text{NdCl}_3$  при закрепленных моляльностях  $\text{PrCl}_3$  вдоль всей полученной изоактиваты нигде не превосходили



**Рис. 2.** Диаграмма распределения солевых компонентов в системе  $\text{PrCl}_3\text{--NdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ ; полые кружки и сплошная линия – расчет, черные кружки – эксперимент авторов; звездочки – литературные данные работы [2]; E – эвтоническая неинвариантная точка; I – область локализации эвтоники авторами, II – область локализации эвтоники авторами работы [2];  $X^{(l)}$  – состав жидкого раствора в ат.долях ( $X^{(l)} = m_{\text{PrCl}_3} / (m_{\text{PrCl}_3} + m_{\text{NdCl}_3})$ );  $X^{(s)}$  – состав твердого раствора  $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ат.долях.

значений  $\Delta m_{\text{NdCl}_3} \leq 0.003$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ , т.е. соответствовали точности приготовления растворов. Точность определения активности воды изопиестическим методом (водный шейкер-термостат) в варианте конструкции Резника соответствует  $\pm 0.005$  мм рт.ст. или  $\pm 0.0002\text{--}0.003$  отн. ед. активности воды при  $25^\circ\text{C}$ .

Из искусственного массива изоактиват воды, четыре из которых представлены на рис. 1, были вычислены значения тройных параметров К. Питцера, значения которых оказались практически незначимыми:  $|\theta_{\text{Nd,Pr}}| \leq 0.0001$  отн. ед.;  $|\Psi_{\text{Nd,Pr,Cl}}| \leq 0.00001$  отн. ед., так что практически без ущерба точности мы положили их равными 0,  $\theta_{\text{Nd,Pr}} = \Psi_{\text{Nd,Pr,Cl}} = 0$ . Следует отметить, что указанный результат не является общим. Например, в широком изученном классе систем типа  $\text{MeCl}_2\text{--MeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ , которые несомненно подчиняются правилу Здановского ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cd} \dots$ ) [4], тройные параметры отнюдь

не являются нулевыми, например:  $\theta_{\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} = -0.04500$  отн. ед.;  $\Psi_{\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}} = 0.00701$  отн. ед.

В табл. 2 представлены также приведенные параметры неидеальности твердых растворов  $\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6$ ) –  $\alpha^{(s)}/(RT)$  в рамках модели регулярных твердых растворов изовалентного замещения-LDM – см., например, [9]. В этих работах показано, что регулярный параметр неидеальности в твердых растворах изовалентного замещения  $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$  коррелирует с квадратом разницы в периодах кристаллических решеток компонентов твердого раствора А–В и А–С:

$$\frac{\alpha^{(s)}}{RT} = Z \left[ H_{\text{A-B}}^{(0)} + H_{\text{A-C}}^{(0)} \right] \left[ \frac{\Delta a}{\sum a} \right]^2, \quad (1)$$

где  $\Delta a$  – разница в периодах решеток А–В и А–С;  $\sum a$  – их сумма;  $H_{\text{A-B}}^{(0)}$  и  $H_{\text{A-C}}^{(0)}$  – стандартные теплоты образования компонентов твердого раство-

**Таблица 2.** Параметры К. Питцера в системе  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Система	Бинарные параметры (отн. ед.)						
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{(\varphi)}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\sigma_\varphi$
$\text{NdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	0.99273	4.85770	–2.48017	–0.052478	1.0	0.5	0.0020
$\text{PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	1.00135	4.88601	–2.51078	–0.05498	1.0	0.5	0.0012

ра;  $Z$  – размерный параметр, зависящий от единиц измерения параметров в уравнении (1) и типа симметрии кристаллической решетки АВ, А–С и твердого раствора. Авторы [1], в частности, отмечают что разница  $\Delta a$  в ионных радиусах  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллической решетке, а, значит, и  $\Delta a$  в соединениях  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 6, 7$ ) составляет  $\Delta a \approx 0.001$  нм. Значит, само значение частного составляет  $[\Delta a / \sum a]^2 \approx \approx 0.0003$  отн. ед., что отвечает значению  $\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \leq 0.01$  отн. ед., т.е. оба твердых раствора можно без какого-либо ущерба точности считать идеальными  $\frac{\alpha^{(s)}}{RT} \approx 0.0$  отн. ед.:

$$\alpha_{(\text{Pr-Nd})\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^{(s)} / (RT) = \alpha_{(\text{Pr-Nd})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{(s)} / (RT) = 0.$$

Следует отдельно отметить, что экспериментальные данные, полученные авторами, не использовались для расчета параметров модели Питцера, их использовали в качестве независимых данных при валидации модели, т.е. проверки соответствия расчетных данных (по растворимости, расслаиванию и равновесиям жидкость–пар на пробной изоактивате).

В табл. 3. представлены стабильные растворимости кристаллогидратов  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и соответствующие им логарифмы термодинамических потенциалов этих твердых фаз –  $\ln SP$ , рассчитанные по уравнениям К. Питцера по бинарной растворимости. Там же представлены метастабильные данные по равновесию кристаллогидратов  $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и соответствующие значения  $\ln SP$ , рассчитанные по уравнениям К. Питцера по экстраполяции растворимости твердых растворов на метастабильные значения бинарной растворимости в соответствующих бинарных подсистемах. Расчетная диаграмма растворимости системы  $\text{NdCl}_3\text{–PrCl}_3\text{–H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  представлена в табл. 4 и на рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, 2 наши экспериментальные данные и данные расчета по методу К. Питцера в целом прекрасно согласуются друг с другом. Впрочем, и экспериментальные данные основной работы [2] также близки к расчету за исключением локализации позиции невариантной точки – Е и соответственно области существования твердых растворов – сравните области I и II на рис. 1, 2.

Еще один важный момент. Наличие моделей, описывающих термодинамическое поведение твердых растворов  $\text{Pr}_{x_2}\text{Nd}_{1-x_2}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Pr}_{x_1}\text{Nd}_{1-x_1}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в рамках модели регулярных твердых растворов, позволяет рассчитать субсо-

**Таблица 3.** Растворимость и логарифмы произведения растворимости кристаллогидратов в системе  $\text{NdCl}_3\text{–PrCl}_3\text{–H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Твердый кристаллогидрат	$m^{(s)}$ , моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	$\ln SP$ , отн. ед.	Фаза	$a_w$ , отн. ед.
$\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.89	9.745	st	0.4607
$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.60	11.999	met	0.3743
$\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.94	10.906	met	0.4456
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.10	10.441	st	0.4237

Обозначения:  $m^{(s)}$  – растворимость;  $\ln SP$  – логарифм произведения растворимости; Фаза (st – стабильная, met – метастабильная);  $a_w$  – активность воды в насыщенном растворе.

лидусную диаграмму, отвечающую равновесию твердых растворов друг с другом как функцию активности воды над ними:  $a_w(X_1, X_2)$ . А именно, легко показать, что в нашем случае указанное уравнение имеет вид:

$$a_w = 0.636 \left[ \frac{1 - X_1}{1 - X_2} \right]. \quad (2)$$

*Топологический изоморфизм диаграммы растворимости в системе  $\text{NdCl}_3\text{–PrCl}_3\text{–H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар и диаграмм плавкости бинарных систем с твердыми растворами*

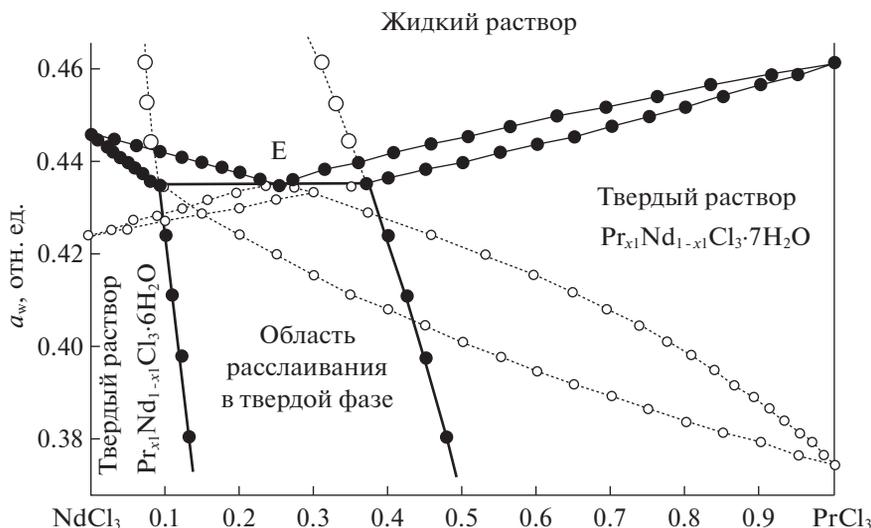
Понятно, что в нашем случае под метастабильными равновесиями принимаются равновесия насыщенных жидких растворов с одним твердым раствором, например семиводным без образования шестиводного твердого раствора или, наоборот, равновесия насыщенных жидких растворов с одним шестиводным твердым без образования семиводного твердого раствора. Иными словами, в случае метастабильных равновесий в первом случае предполагается, что в системе кристаллизуются  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и твердые растворы на их основе, а во втором случае  $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и твердые растворы на их основе. На рис. 3 метастабильные равновесия представлены полыми кружками, а стабильные – черными.

На рис. 3 представлена диаграмма растворимости в системе  $\text{PrCl}_3\text{–NdCl}_3\text{–H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  в переменных активности воды в насыщенных растворах – индексы Йенеке солевых компонентов в насыщенном жидком растворе  $a_w(Y_{\text{Pr}^{3+}})$  активность воды – мольная доля в твердом растворе  $\text{Pr}_{x_2}\text{Nd}_{1-x_2}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Pr}_{x_1}\text{Nd}_{1-x_1}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  –

Таблица 4. Расчетная диаграмма растворимости в тройной системе  $\text{NdCl}_3\text{--PrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при 25°C

$N$ $m_{\text{PrCl}_3}$ , моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	$m_{\text{NdCl}_3}$ , моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	$a_w$ , отн. ед.	$X$ , отн. ед.	$N$ $m_{\text{PrCl}_3}$ , моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	$m_{\text{NdCl}_3}$ , моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	$a_w$ , отн. ед.	$X$ , отн. ед.
Твердый раствор $\text{Pr}_X\text{Nd}_{1-X}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				Твердый раствор $\text{Pr}_X\text{Nd}_{1-X}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
3.890	0.000	0.4607	1.00	0.709	3.296	0.4382	0.06
3.569	0.335	0.4582	0.95	0.597	3.396	0.4394	0.05
3.260	0.654	0.4561	0.90	0.488	3.495	0.4406	0.04
2.989	0.939	0.4535	0.85	0.376	3.601	0.4418	0.03
2.726	1.214	0.4513	0.80	0.253	3.709	0.4431	0.02
2.477	1.473	0.4494	0.75	0.129	3.822	0.4443	0.01
2.238	1.725	0.4472	0.70	0.000	3.940	0.4456	0.00
2.019	1.957	0.4449	0.65	1.107	2.934	0.4340	0.10 (met)
1.825	2.159	0.4434	0.60	1.523	2.568	0.4286	0.15 (met)
1.624	2.370	0.4415	0.55	1.889	2.243	0.4237	0.20 (met)
1.444	2.566	0.4394	0.50	2.210	1.959	0.4195	0.25 (met)
1.265	2.749	0.4379	0.45	2.503	1.706	0.4151	0.30 (met)
1.094	2.931	0.4361	0.40	2.578	1.489	0.4109	0.45 (met)
1.025	3.012	0.4348	0.371	2.967	1.309	0.4077	0.40 (met)
0.945	3.092	0.4342	0.35 (met)	3.176	1.133	0.4042	0.45 (met)
0.791	3.253	0.4329	0.30 (met)	3.362	0.980	0.4006	0.50 (met)
0.640	3.413	0.4313	0.25 (met)	3.530	0.840	0.3977	0.55 (met)
0.501	3.565	0.4294	0.20 (met)	3.689	0.710	0.3945	0.60 (met)
0.367	3.707	0.4279	0.15 (met)	3.826	0.601	0.3915	0.65 (met)
0.242	3.838	0.4268	0.10 (met)	3.959	0.494	0.3890	0.70 (met)
0.118	3.974	0.4250	0.05 (met)	4.087	0.392	0.3864	0.75 (met)
0.000	4.100	0.4237	0.00 (met)	4.206	0.301	0.3835	0.80 (met)
Твердый раствор $\text{Pr}_X\text{Nd}_{1-X}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				4.314	0.218	0.3810	0.85 (met)
1.025	3.012	0.4348	0.087	4.410	0.142	0.3791	0.90 (met)
0.913	3.111	0.4358	0.08	4.511	0.0677	0.3764	0.95 (met)
0.809	3.205	0.4370	0.07	4.602	0.000	0.3743	1.00 (met)
$X_1$	$X_2$	$a_w$ , отн. ед.		$X_1$	$X_2$	$a_w$ , отн. ед.	
Твердый раствор $\text{Pr}_{X_1}\text{Nd}_{1-X_1}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – твердый раствор $\text{Pr}_{X_2}\text{Nd}_{1-X_2}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (субсолидусная диаграмма)							
0.070	0.310	0.4610 (met)		0.110	0.425		0.4016
0.075	0.327	0.4526 (met)		0.115	0.437		0.3952
0.080	0.342	0.4446 (met)		0.120	0.449		0.3891
0.087	0.371	0.4338		0.125	0.461		0.3831
0.090	0.372	0.4293		0.130	0.472		0.3773
0.095	0.386	0.4220		0.135	0.483		0.3717
0.100	0.399	0.4149		0.145	0.493		0.3662
0.105	0.412	0.4085					

Обозначения:  $m$  – моляльность;  $a_w$  – активность воды в насыщенном растворе;  $X$  – атомная доля Pr в твердом растворе; met – метастабильная фаза.



**Рис. 3.** Диаграмма растворимости в системе  $\text{PrCl}_3\text{--NdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  в переменных активности воды в насыщенных растворах – индексы Йенке солевых компонентов (Индекс Йенке  $\text{Pr}$  в жидком растворе  $Y_{\text{Pr}} = m_{\text{Pr}}/(m_{\text{Pr}} + m_{\text{Nd}})$  и твердом растворе –  $X_1$  или  $X_2$  в отн. ед.). Черные кружки и сплошные линии – расчет авторов; полые кружки и пунктирные линии – расчет метастабильных равновесий;  $E$  – эвтоническая неинвариантная точка.

$a_w(X_1)$   $a_w(X_2)$  соответственно. Как видно из рис. 3 и ранее было показано в [5, 10]:

а) Стабильная диаграмма растворимости, равновесие насыщенного раствора с твердыми растворами  $\text{Pr}_{X_2}\text{Nd}_{1-X_2}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Pr}_{X_1}\text{Nd}_{1-X_1}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (черные кружки), изоморфна диаграмме жидкость–пар бинарных систем в переменных  $T_p(X)$  или  $P_T(X)$  с расслаиванием в жидкой фазе – гетероазетропу, и обе они и изоморфны диаграмме плавкости бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердых растворах в переменных  $T_p(X)$ ;

б) Метастабильная диаграмма растворимости, равновесие насыщенного раствора с твердым раствором  $\text{Pr}_{X_2}\text{Nd}_{1-X_2}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (черные кружки слева до точки  $E$  и полые кружки после точки  $E$ ), изоморфна диаграмме жидкость–пар бинарных систем в переменных  $T_p(X)$  или  $P_T(X)$  без экстремумов температур или давлений кипения, и обе они и изоморфны диаграмме плавкости бинарной системы без экстремумов температур плавления твердых растворов в переменных  $T_p(X)$ ;

в) Метастабильная диаграмма растворимости, равновесие насыщенного раствора с твердым раствором  $\text{Pr}_{X_2}\text{Nd}_{1-X_2}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (черные кружки справа до точки  $E$  и полые кружки после точки  $E$ ) и т.д. аналогично б).

Диаграммы на рис. 3. управляются законами типа трех законов Гиббса–Коновалова для фазовых равновесий жидкость–пар [5, 6] и трех пра-

вил Гиббса–Розебома для диаграмм плавкости бинарных систем [5, 6]:

I. Активность воды над насыщенными растворами тройной диаграммы растворимости возрастает (убывает) при увеличении концентрации того компонента, содержанием которого больше (меньше) в твердом растворе, чем в жидком.

II. Активность воды над насыщенными растворами тройной диаграммы растворимости проходит через экстремум, когда солевые (без учета содержания воды) составы жидкого и твердого растворов совпадают.

III. При изменении активности воды над насыщенными растворами тройной диаграммы растворимости солевые составы жидкого и твердого растворов изменяются симбатно.

Таким образом, в работе проведено экспериментальное изучение и термодинамический расчет по методу К. Питцера диаграммы растворимости тройной системы  $\text{PrCl}_3\text{--NdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Диаграмма – простая эвтоническая состоит из ветвей кристаллизации твердых растворов  $\text{Pr}_{X_2}\text{Nd}_{1-X_2}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Pr}_{X_1}\text{Nd}_{1-X_1}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Результаты термодинамического расчета убедительно соответствуют полученным экспериментальным данным.

Исследования были поддержаны Программно-целевым финансированием республики Казахстан по теме BR10965186 “Разработка и внедрение геоинформационной поддержки “умного” сельского хозяйства для улучшения управления агропромышленным комплексом” и грантом

Российского научного фонда № 23-23-00064,  
<https://rscf.ru/project/23-23-00064/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunisholz G., Nozari M.* // *Helvetica Chimica Acta*, 1969. V. 52. № 8. P. 2303.
2. *Соколова Н.П., Багрянцева Л.И., Потапова О.Г.* // *Изв. СО АН СССР. Серия 4*. 1979. № 9. С. 79.
3. *Charykov N.A., Rumyantsev A.V., Charykova M.V.* // *Rus. J. of Physical Chemistry A*. 1998. V. 72. № 10. P. 1577.
4. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации СПб.: Наука, 2003. С. 271.
5. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. 1967. Л.: ЛГУ, Кн. 1. Ч. 1. С. 367.
6. *Pitzer K.S.* // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. P. 268.
7. *Pitzer K.S., Kim J.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 5701.
8. *Spedding F.H., Weber H.O., Saeger V.W. et al.* // *J. of Chem. And Eng. Data*. 1976. V. 21. № 3. P. 341.
9. *Stringfellow G.B.* // *J. of Physics and Chemistry of Solid*. 1973. V. 34. № 10. P. 1749.
10. *Филлипов В.К., Соколов В.А.* // *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и химии поверхностных явлений*. Л.: ЛГУ. 1988. Вып. 8. С. 3.

## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ L-АЛАНИЛ-L-ГИСТИДИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. С. Н. Гридчин<sup>a,\*</sup>, В. М. Никольский<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>b</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия

\*e-mail: sergei\_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоциации L-аланил-L-гистидина (HL) при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 (KNO<sub>3</sub>). Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты реакций диссоциации дипептида. При совместном использовании результатов термохимических и потенциометрических исследований, выполненных при идентичных экспериментальных условиях, рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $pK^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}$ ) протолитических равновесий HL. Результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям.

**Ключевые слова:** дипептиды, водные растворы, ионная сила, протолитические равновесия, термодинамические характеристики

**DOI:** 10.31857/S0044453723080071, **EDN:** QURSQD

Ранее [1–3] в нашей лаборатории были исследованы равновесия кислотно-основного взаимодействия в водных растворах некоторых дипептидов аланилового ряда (D,L-аланил-D,L-аспарагина, D,L-аланил-глицина, D,L-аланил-D,L-серина, D,L-аланил-D,L-аланина, D,L-аланил-D,L-валина, D,L-аланил-D,L-лейцина, L-аланил-L-изолейцина), проанализировано влияние ионной силы раствора на реализацию исследованных процессов, и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций. В настоящей работе объектом исследования является L-аланил-L-гистидин (HL).

В литературе отсутствуют сведения о тепловых эффектах реакций ступенчатой диссоциации указанного дипептида. Константы диссоциации опубликованы рядом авторов [4–12]. При этом результаты работ [8–12] удовлетворительно согласуются между собой (рис. 1). Исследования были выполнены при низких значениях ионной силы. Влияние ионной силы на протолитические равновесия L-аланил-L-гистидина не рассматривалось. В то же время информация о концентрационной зависимости термодинамических параметров ( $pK$ ,  $\Delta_{\text{dis}}G$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H$ ,  $\Delta_{\text{dis}}S$ ) соответствующих реакций имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах соединений с пространственным разделением зарядовых центров (амино- и карбоксилатных групп), поскольку

большинство существующих схем теоретической оценки влияния концентрационных условий на изменение термодинамических характеристик реакций основано на моделях электростатических взаимодействий в предположении геометрически правильной сферической или эллипсоидальной формы заряженных частиц, и приемлемые по точности результаты могут быть получены лишь после определения индивидуальных для каждой конкретной системы эмпирических параметров экстраполяционных уравнений, определение которых, в свою очередь, требует предварительного экспериментального исследования соответствующих равновесий в широком интервале значений ионной силы раствора. Поэтому целью настоящей работы является исследование процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах L-аланил-L-гистидина при нескольких значениях ионной силы и определение значений стандартных термодинамических характеристик соответствующих реакций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протолитические равновесия в растворах L-аланил-L-гистидина исследованы методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 и 1.5 моль/л. В качестве “фонового” электролита использован

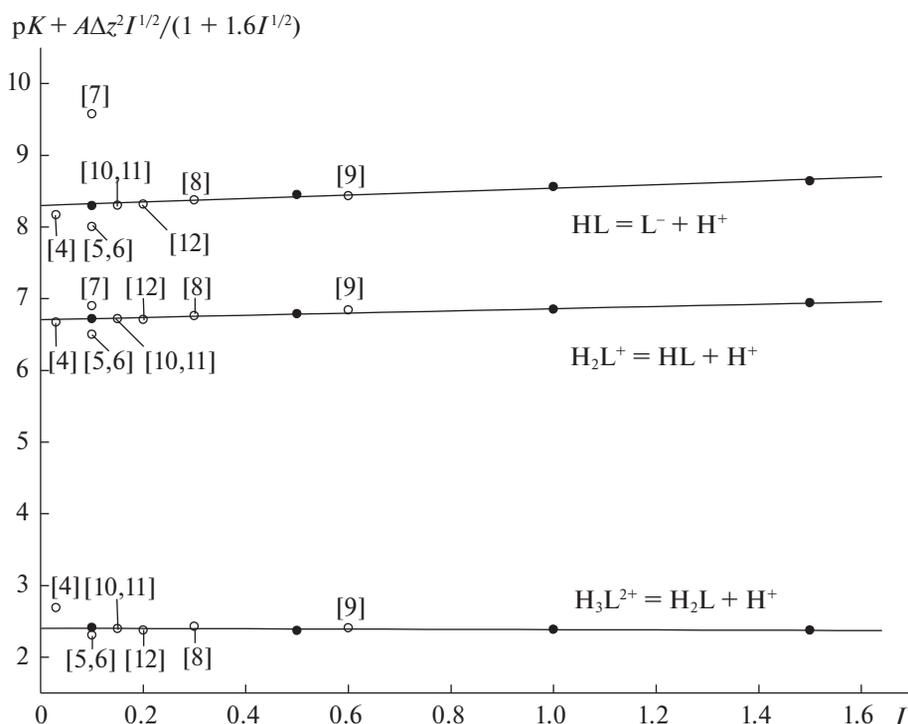


Рис. 1. Влияние ионной силы на константы ступенчатой диссоциации L-аланил-L-гистидина при 298.15 К (белые символы – данные литературы, черные символы – результаты, полученные в настоящей работе).

нитрат калия. Точный объем раствора дипептида помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация дипептида варьировалась в интервале  $4 \times 10^{-3}$ – $8 \times 10^{-3}$  моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты, содержащими “фоновый” электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла  $\pm 0.1$  мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью  $\pm 0.05$  К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам  $\text{HNO}_3$  и  $\text{KOH}$ , содержащими “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени. Работу калориметра

проверяли по теплоте растворения хлорида калия в воде. Полученное значение  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \text{p-p}, \infty \text{H}_2\text{O}) = 17.24 \pm 0.12$  кДж/моль хорошо согласуется с наиболее надежными литературными данными [13, 14], что свидетельствует об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра. При 298.15 К были измерены теплоты взаимодействия растворов  $\text{HNO}_3$  (0.9484 моль/л) с 0.008–0.0159 М растворами дипептида. Теплоты протонирования измеряли при 298.15 К и  $I = 0.1$ ; 0.5, 1.0, 1.5 ( $\text{KNO}_3$ ) в областях рН 3.6  $\rightarrow$  2.7, 7.2  $\rightarrow$  6.4, 9.1  $\rightarrow$  8.6. Для внесения необходимых поправок определены также теплоты разведения растворов азотной кислоты в растворе “фоновый” электролита при соответствующих значениях температуры и ионной силы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработку потенциометрических данных осуществляли по программе РНМЕТР, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [15, 16]. В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции  $F$  путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений констант с использо-

**Таблица 1.** Величины  $pK$  ступенчатой диссоциации L-аланил-L-гистидина при 298.15 К

Процесс	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$	$I = 1.5$
$H_3L^{2+} = H^+ + H_2L^+$	$2.63 \pm 0.04$	$2.71 \pm 0.04$	$2.78 \pm 0.04$	$2.80 \pm 0.04$
$H_2L^+ = H^+ + HL$	$6.72 \pm 0.04$	$6.79 \pm 0.04$	$6.85 \pm 0.04$	$6.94 \pm 0.04$
$HL = H^+ + L^-$	$8.08 \pm 0.03$	$8.11 \pm 0.03$	$8.17 \pm 0.04$	$8.22 \pm 0.04$

ванием модифицированного алгоритма Хука–Дживса [17]. Критериальная функция имеет вид:

$$F = S(\lg[H^+]_{j, \text{эксп}} - \lg[H^+]_{j, \text{расч}})^2, \quad (1)$$

где  $[H^+]_{j, \text{эксп}}$ ,  $[H^+]_{j, \text{расч}}$  – равновесные концентрации ионов  $H^+$ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях констант равновесий. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [18]. Величины констант диссоциации исследуемых дипептидов, найденные при 298.15 К и  $I = 0.1, 0.5, 1.0$  и  $1.5$  ( $KNO_3$ ), представлены в табл. 1.

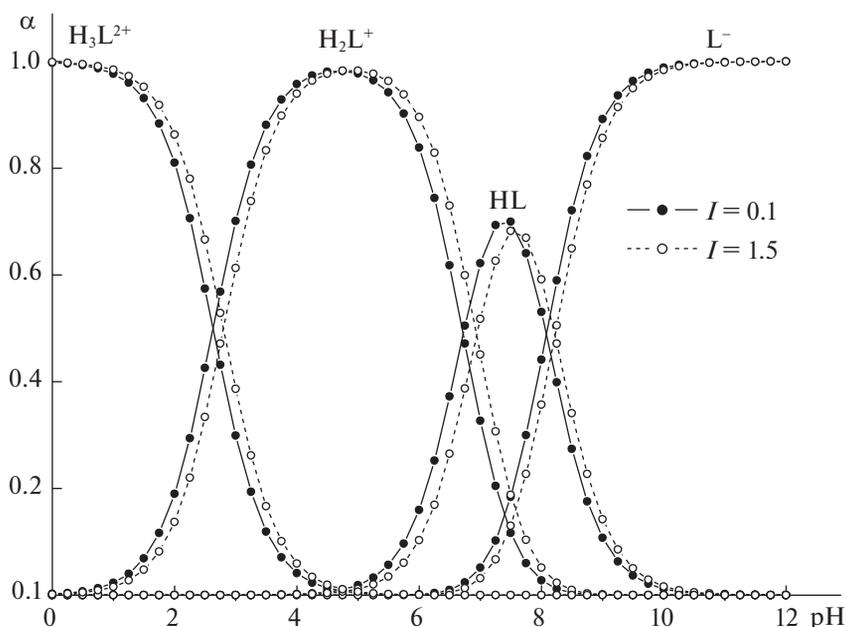
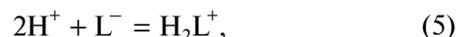
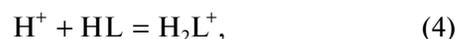
Из диаграммы протолитических равновесий в растворах L-аланил-L-гистидина (рис. 2) видно, что тепловые эффекты реакций диссоциации ( $\Delta_{\text{dis}}H$ ) дипептидов по первой и последней ступеням могут быть найдены как разности теплот смешения ( $\Delta_{\text{mix}}H$ ) и разведения ( $\Delta_{\text{dil}}H$ ) соответствующих реакций протонирования ( $\Delta_{\text{prot}}H$ ):



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{dis}}H(H_XL^{X-1}) &= -\Delta_{\text{prot}}H(H_{X-1}L^{X-2}) = \\ &= -(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)C/\Delta[H_XL^{X-1}], \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловой эффект смешения раствора  $HNO_3$  с раствором дипептида в присутствии “фонового” электролита в соответствующей области pH;  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепловой эффект разведения раствора  $HNO_3$  в “фоновом” электролите при том же значении ионной силы;  $C$  – аналитическая концентрация азотной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости;  $\Delta[H_XL^{X-1}]$  – изменение равновесных концентраций соответствующих частиц  $H_3L^{2+}$  и  $HL$  в ходе калориметрического опыта.

При взаимодействии растворов азотной кислоты и L-аланил-L-гистидина в области pH 7.2 → 6.4 имеют место следующие равновесия:



**Рис. 2.** Диаграммы протолитических равновесий в растворах L-аланил-L-гистидина при 298.15 К,  $I = 0.1$  и  $1.5$  ( $KNO_3$ ).

**Таблица 2.** Тепловые эффекты реакций ступенчатой диссоциации L-аланил-L-гистидина при 298.15 K

Процесс	$\Delta_{\text{dis}}H$ , Дж/моль			
	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$	$I = 1.5$
$\text{H}_3\text{L}^{2+} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^+$	$652 \pm 139$	$917 \pm 114$	$1532 \pm 133$	$2072 \pm 142$
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$32934 \pm 201$	$33605 \pm 202$	$34240 \pm 187$	$34719 \pm 199$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$44738 \pm 169$	$45742 \pm 178$	$46530 \pm 171$	$47485 \pm 130$

Тепловой эффект реакции (4) протонирования  $\text{H}_2\text{L}$  может быть рассчитан на основании уравнения:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = (\Delta[\text{H}_2\text{L}^+] \Delta_{\text{prot}}H(\text{HL}) - \Delta[\text{L}^-] \Delta_{\text{prot}}H(\text{L}^-))/C, \quad (7)$$

где  $\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]$ ,  $\Delta[\text{L}^-]$  – изменение равновесных концентраций соответствующих частиц в ходе калориметрического опыта;  $C$  – аналитическая концентрация азотной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости. Полученные значения тепловых эффектов реакций диссоциации L-аланил-L-гистидина приведены в табл. 2.

Величины  $\Delta H$  и  $\lg K$ , найденные при фиксированных значениях ионной силы, позволяют рассчитать термодинамические характеристики соответствующих реакций в стандартном растворе. Для экстраполяции концентрационных тепловых эффектов и констант исследуемых протолитических равновесий на нулевое значение ионной силы использованы уравнения с одним индивидуальным параметром [19]:

$$\Delta_{\text{dis}}H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_{\text{dis}}H^\circ + bI, \quad (8)$$

$$pK + A \Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^\circ + bI, \quad (9)$$

где  $\Delta_{\text{dis}}H$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ ,  $pK$ ,  $pK^\circ$  – тепловые эффекты реакции и отрицательные десятичные логарифмы констант диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах;  $A$  – постоянная теории Дебая–Хюккеля;  $b$ ,  $\delta$  – эмпирические коэффициенты;  $\Delta z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц;  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, вычисленная теоретически [19]. Величины стандартных термодинамических характеристик ( $pK^\circ$ ,  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ ) протолитических равновесий L-аланил-L-гистидина приведены в табл. 3 вместе с соответствующими данными для ряда родственных соединений, исследованных в нашей лаборатории [1, 2, 20–26] с использованием аналогичных экспериментальных методик. В таблице также приведены значения температурозависимых ( $\Delta_r H_3^\circ$ ) и температурнезависимых ( $\Delta_r H_{\text{H}_3}^\circ$ ) составляющих энтальпии реакции, рассчитанные в соответствии со схемой Герни–Андеррега [27, 28]:

$$\Delta_r H_3^\circ = A(T/v - 1) \exp(T/v) = (\Delta_r S^\circ + 33.4)(T - v), \quad (10)$$

$$\Delta_r H_{\text{H}_3}^\circ = -RT \ln K^\circ + A \exp(T/v) - RT \ln 55.506, \quad (11)$$

где  $A$  – эмпирический коэффициент;  $v$  – характеристическая температура воды; при этом полагают, что величина  $\Delta_r H_3^\circ$  пропорциональна электростатическому вкладу, а величина  $\Delta_r H_{\text{H}_3}^\circ$  – неэлектростатическому (или т.н. “ковалентному”) вкладу в изменение энтальпии реакции.

Полученные результаты свидетельствуют, что присутствие метильной группы в N-терминальных фрагментах дипептидов не оказывает принципиального влияния на величины термодинамических характеристик реакций диссоциации соответствующих функциональных групп. Некоторое увеличение  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$  реакции диссоциации “бетаиновой” группы при замене N-терминального остатка глицина на остаток  $\alpha$ -аланина может быть результатом положительного индуктивного эффекта  $\text{CH}_3$ -группы. Однако, электронодонорное действие этой группы, по-видимому, не является единственным фактором, и величина  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$  определяется более сложным внутримолекулярным распределением электронной плотности в результате взаимодействия между неподеленной парой электронов атома азота и  $\pi$ -электронной системой двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  в пептидной группе  $-\text{CO}-\text{NH}-$  и взаимного влияния “бетаинового”, имидазольного и карбоксилатного фрагментов дипептидов. Особенности изменения термодинамических параметров протолитических равновесий в растворах дипептидов при введении различных боковых заместителей в C-терминальные остатки глицина подробно рассмотрены в работах [20, 29, 30]. В протонированной форме гистамина  $\text{HL}^+$  взаимодействие  $^+\text{NH}_3$ -группы с электронной системой гетероцикла “ослаблено наличием  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ связей” [22], и тепловой эффект диссоциации “бетаиновой” группы близок по величине к теплотам диссоциации первичных аминов. Присутствие карбоксильной группы в L-гистидине и соответствующих дипептидах существенно уменьшает эндотермичность ионизации  $^+\text{NH}_3$ -группы. При этом

**Таблица 3.** Стандартные термодинамические характеристики реакций ступенчатой диссоциации некоторых дипептидов, аминов и аминокислот

Процесс	$pK^{\circ}$	$\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta_r H_{\text{H}_3}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_r H_{\text{H}_3}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}$ , Дж/(моль К)
L-аланил-L-гистидин, $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)-\text{COO}^-$						
$\text{H}_3\text{L}^{2+} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^+$	$2.40 \pm 0.04$	$13.70 \pm 0.23$	$0.93 \pm 0.14$	6.89	5.96	$42.8 \pm 0.9$
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$6.71 \pm 0.04$	$38.30 \pm 0.23$	$32.89 \pm 0.20$	36.91	4.02	$18.1 \pm 1.0$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$8.30 \pm 0.03$	$47.38 \pm 0.17$	$44.20 \pm 0.18$	47.65	3.45	$10.7 \pm 0.8$
глицил-L-гистидин [20], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)-\text{COO}^-$						
$\text{H}_3\text{L}^{2+} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^+$	$2.31 \pm 0.04$	$13.18 \pm 0.23$	$0.96 \pm 0.16$	6.77	5.81	$41.0 \pm 0.9$
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$6.74 \pm 0.04$	$38.47 \pm 0.23$	$32.09 \pm 0.21$	36.37	4.28	$21.4 \pm 1.0$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$8.33 \pm 0.04$	$47.55 \pm 0.23$	$43.91 \pm 0.21$	47.47	3.56	$12.2 \pm 1.0$
L-гистидин [21], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)-\text{COO}^-$						
$\text{H}_3\text{L}^{2+} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^+$	$1.64 \pm 0.10$	$9.36 \pm 0.57$	$4.10 \pm 0.21$	8.09	3.99	$17.6 \pm 2.0$
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$5.97 \pm 0.02$	$34.08 \pm 0.11$	$29.92 \pm 0.21$	33.62	3.70	$14.0 \pm 0.8$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$9.30 \pm 0.02$	$53.08 \pm 0.11$	$44.02 \pm 0.21$	48.97	4.95	$30.4 \pm 0.8$
гистамин [22], $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$						
$\text{H}_2\text{L}^{2+} = \text{H}^+ + \text{HL}^+$	$5.84 \pm 0.04$	$33.33 \pm 0.23$	$31.42 \pm 0.23$	34.57	3.15	$6.4 \pm 1.2$
$\text{HL}^+ = \text{H}^+ + \text{L}$	$9.75 \pm 0.03$	$55.65 \pm 0.17$	$54.33 \pm 0.14$	57.29	2.96	$4.4 \pm 0.8$
имидазол [23], $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$						
$\text{HL}^+ = \text{H}^+ + \text{L}$	$7.00 \pm 0.02$	$39.96 \pm 0.11$	$37.05 \pm 0.16$	40.43	3.38	$9.7 \pm 0.7$
L-аланин [24], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$						
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$2.43 \pm 0.04$	$13.87 \pm 0.23$	$3.39 \pm 0.13$	8.75	5.36	$35.2 \pm 0.9$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$10.09 \pm 0.04$	$57.59 \pm 0.23$	$45.54 \pm 0.27$	51.31	5.78	$40.4 \pm 1.2$
глицин [25], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$						
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$2.35 \pm 0.02$	$13.41 \pm 0.11$	$4.43 \pm 0.05$	9.39	4.96	$30.1 \pm 0.4$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$9.78 \pm 0.02$	$55.82 \pm 0.11$	$44.19 \pm 0.32$	49.85	5.66	$39.0 \pm 1.1$
глицил-L-аланин [20], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$						
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$3.14 \pm 0.03$	$17.92 \pm 0.17$	$-2.12 \pm 0.13$	5.74	7.86	$67.2 \pm 0.7$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$8.37 \pm 0.04$	$47.78 \pm 0.23$	$44.57 \pm 0.17$	48.02	3.45	$10.7 \pm 1.0$
D,L-аланил-D,L-аланин [1], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$						
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$3.12 \pm 0.01$	$17.81 \pm 0.06$	$-1.72 \pm 0.11$	6.01	7.73	$65.5 \pm 0.5$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$8.54 \pm 0.01$	$48.75 \pm 0.06$	$45.89 \pm 0.56$	49.25	3.36	$9.6 \pm 1.9$
D,L-аланил-глицин [2], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$						
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$3.18 \pm 0.03$	$18.15 \pm 0.17$	$0.74 \pm 0.11$	7.91	7.17	$58.4 \pm 0.7$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$8.35 \pm 0.03$	$47.66 \pm 0.17$	$45.14 \pm 0.22$	48.41	3.27	$8.5 \pm 0.9$
глицил-глицин [26], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$						
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	$3.16 \pm 0.01$	$18.04 \pm 0.06$	$0.61 \pm 0.14$	7.79	7.18	$58.5 \pm 0.5$
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	$8.31 \pm 0.01$	$47.43 \pm 0.06$	$44.19 \pm 0.33$	47.65	3.46	$10.9 \pm 1.1$

**Таблица 4.** Величины  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$  (Дж/(моль К)) суммарных реакций диссоциации некоторых дипептидов и функциональных групп соответствующих аминокислот

Дипептид	$-\Delta_{\text{dis}}S^\circ_\Sigma$	$-\Sigma\Delta_{\text{dis}}S^\circ$	$-\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{карб}}$	$-\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{им}}$	$-\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{бет}}$
$\Sigma\Delta_{\text{dis}}S^\circ = \Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{карб}} + \Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{им}} + \Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{бет}}$					
L-аланил-L-гистидин	$71.6 \pm 1.6$	$72.0 \pm 2.5$	$17.6 \pm 2.0$	$14.0 \pm 0.8$	$40.4 \pm 1.2$
глицил-L-гистидин	$74.6 \pm 1.7$	$70.6 \pm 2.4$	$17.6 \pm 2.0$	$14.0 \pm 0.8$	$39.0 \pm 1.1$
$\Sigma\Delta_{\text{dis}}S^\circ = \Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{карб}} + \Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{бет}}$					
L-аланил-L-гистидин	$(53.5 \pm 1.2)$	$58.0 \pm 2.3$	$17.6 \pm 2.0$	—	$40.4 \pm 1.2$
глицил-L-гистидин	$(53.2 \pm 1.3)$	$56.6 \pm 2.3$	$17.6 \pm 2.0$	—	$39.0 \pm 1.1$
D,L-аланил-D,L-аланин	$75.1 \pm 2.0$	$75.6 \pm 1.5$	$35.2 \pm 0.9$	—	$40.4 \pm 1.2$
глицил-L-аланин	$77.9 \pm 1.2$	$74.2 \pm 1.4$	$35.2 \pm 0.9$	—	$39.0 \pm 1.1$
D,L-аланил-глицин	$66.9 \pm 1.1$	$70.5 \pm 1.3$	$30.1 \pm 0.4$	—	$40.4 \pm 1.2$
глицил-глицин	$69.4 \pm 1.2$	$69.1 \pm 1.2$	$30.1 \pm 0.4$	—	$39.0 \pm 1.1$

Примечание.  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_\Sigma$  — изменение энтропии суммарной реакции диссоциации дипептида (в скобках приведены суммы  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$  ступенчатых реакций диссоциации карбоксильных и “бетаиновых” групп L-аланил-L-гистидина и глицил-L-гистидина);  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{карб}}$ ,  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{им}}$  и  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{бет}}$  — изменения энтропии ступенчатых реакций диссоциации карбоксильной, имидазольной и “бетаиновой” групп соответствующих аминокислот.

процессы отрыва протона, связанного с атомом азота гетероциклов гистамина, L-гистидина, глицил-L-гистидина и L-аланил-L-гистидина характеризуются близкими значениями  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$  и  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ . Изменение энтропии в процессе диссоциации “бетаиновой” группы L-гистидина более отрицательно, чем в процессе ионизации карбоксильной группы [21]. В то же время для глицил-L-гистидина и L-аланил-L-гистидина наблюдается обратное соотношение соответствующих параметров (табл. 3), что, по-видимому, определяется увеличением расстояния между группами  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$  при переходе от аминокислот к дипептидам. Увеличение расстояния между носителями положительных и отрицательных зарядов способствует увеличению степени гидратации дипептидов по сравнению с соответствующими аминокислотами, и это увеличение отражается на значениях  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$  соответствующих реакций. Похожий характер изменения энтропии — уменьшение  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{карб}}$  диссоциации карбоксильной группы и увеличение  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{бет}}$  диссоциации “бетаиновой” группы — наблюдается, например, при переходе от глицина к  $\beta$ -аланину ( $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{карб}} = -50.7$  и  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{бет}} = -39.4$  Дж/(моль К) [24],  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ) и далее к  $\gamma$ -аминоасляной кислоте ( $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{карб}} = -71.5$  и  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_{\text{бет}} = -32.6$  Дж/(моль К) [31–33],  $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ). Изменением степени гидратации цвиттер-ионов в результате изменения расстояния между аммоний-катионом и

карбоксилат-анионом, по-видимому, объясняется и существенное различие в величинах  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$  реакций диссоциации одинаковых функциональных групп дипептидов и аминокислот при сохранении близких значений  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_\Sigma$  суммарных реакций диссоциации дипептидов и суммы  $\Sigma\Delta_{\text{dis}}S^\circ$  ступенчатых реакций диссоциации карбоксильных и “бетаиновых” групп соответствующих аминокислот (табл. 4). При этом просматриваются некоторые закономерности в изменении термодинамических характеристик, связанные, прежде всего, с изменением строения карбоксилатных фрагментов дипептидов. В частности, экзотермичность процесса диссоциации карбоксильной группы D,L-аланил-D,L-аланина авторы [1] объясняют возможностью образования двумя гидрофобными метильными группами указанного дипептида среды с низкой диэлектрической проницаемостью и, как следствие, усилением взаимодействия аммоний-катиона и карбоксилат-аниона. В то же время для достижения этого эффекта достаточно присутствия одного гидрофобного заместителя в C-терминальном фрагменте дипептида [20], а введение дополнительной  $\text{CH}_3$ -группы в N-терминальный фрагмент практически не влияет на термодинамические характеристики реакции диссоциации карбоксильной группы соответствующих дипептидов (табл. 3). Усиление взаимодействия противоположно заряженных ионов также может быть причиной изменения распределения сольватированных молекул растворителя вокруг молекул дипептидов и, как следствие, причиной

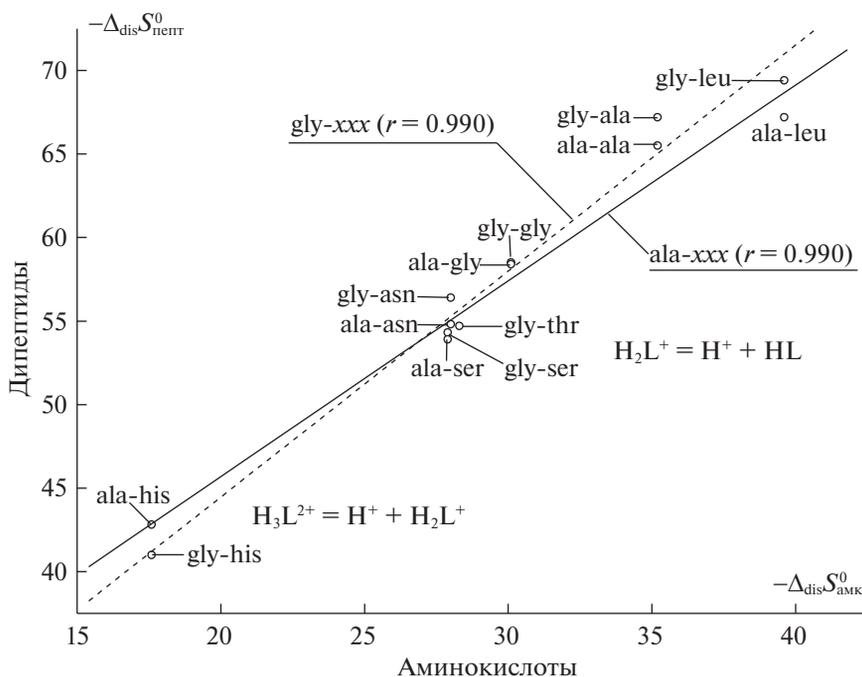


Рис. 3. Корреляции между изменением энтропии (Дж/(моль К)) реакций диссоциации карбоксильных групп дипептидов и аминокислот.

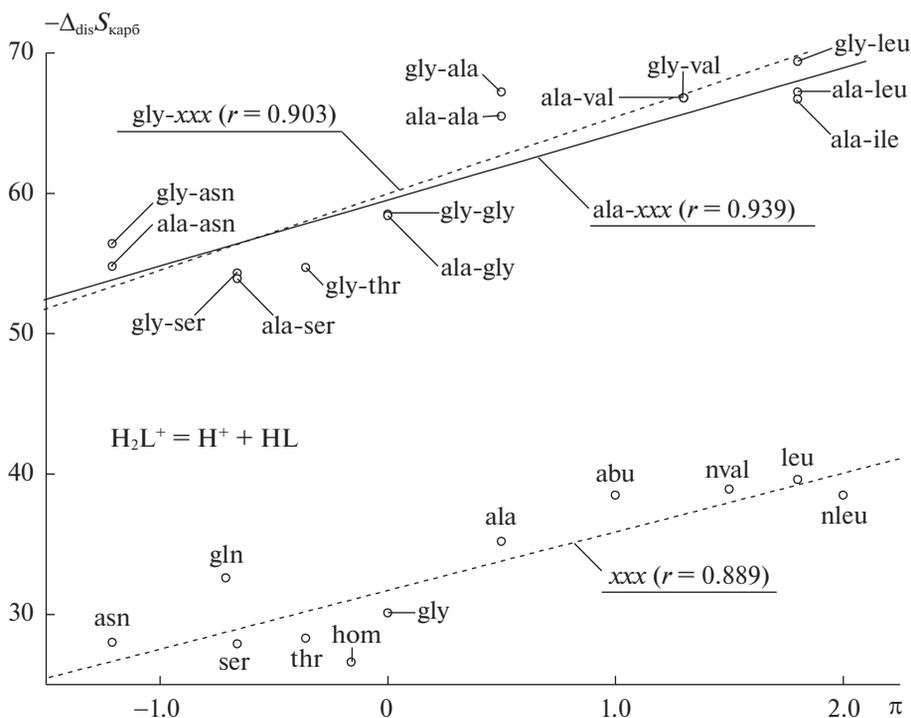


Рис. 4. Влияние гидрофобности бокового заместителя ( $\pi$ -индексы Ганша [40]) на величины  $\Delta_{\text{dis}}S_{\text{карб}}^{\circ}$  (Дж/(моль К)) реакции диссоциации карбоксильных групп алифатических дипептидов и аминокислот.

уменьшения  $\Delta_{\text{dis}}S_{\text{карб}}^{\circ}$  диссоциации карбоксильной группы, вызванного “связыванием” большего количества молекул воды соответствующими цвиттер-ионами. Аналогичное уменьшение энтропии

наблюдается при переходе от  $\alpha$ -аминокислот [33–39] и дипептидов [1, 3, 29, 30], содержащих гидрофильные полярные группы (аспарагин, глицил-аспарагин, аланил-аспарагин, глутамин,

серин, глицил-серин, аланил-серин, треонин, глицил-треонин, гомосерин), к соединениям с гидрофобными фрагментами ( $\alpha$ -аминомасляная кислота, глицил-валин, аланил-валин, норвалин, лейцин, глицил-лейцин, аланил-лейцин, аланил-изолейцин, норлейцин). Изменение величины  $\Delta_{\text{dis}}S_{\text{карб}}^{\circ}$  для аминокислот и дипептидов имеет симбатный характер (рис. 3) и в целом соответствует увеличению гидрофобности бокового заместителя (рис. 4) в ряду  $-\text{CH}_2\text{CONH}_2 < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 < -\text{CH}_2\text{OH} < -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} < -\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \approx -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Рост величины  $\Delta_{\text{dis}}S_{\text{карб}}^{\circ}$  диссоциации карбоксильной группы при переходе от алифатических дипептидов и аминокислот к L-аланил-L-гистидину, глицил-L-гистидину и L-гистидину (табл. 3), в принципе, не противоречит указанной тенденции, поскольку присутствие в данных соединениях дополнительной имидазольной группы приводит к образованию принципиально другой структуры цвиттер-ионов, и увеличение значения  $\Delta_{\text{dis}}S_{\text{карб}}^{\circ}$  соответствующей реакции, по-видимому, объясняется изменением характера гидратации катионов  $\text{H}_3\text{L}^{2+}$  L-аланил-L-гистидина, глицил-L-гистидина и гистидина по сравнению с катионами  $\text{H}_2\text{L}^+$  других дипептидов и аминокислот в результате взаимного влияния двух функциональных групп – носителей положительного заряда.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2023-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gorboletova G.G., Kochergina L.A.* // J. Term. Anal. Cal. 2007. V. 87. № 2. P. 561.
2. *Гридчин С.Н., Горболетова Г.Г., Пырзу Д.Ф.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2165.
3. *Гридчин С.Н., Никольский В.М.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 53.
4. *Tanokura M., Tasumi M., Miyazawa T.* // Biopolymers. 1976. V. 15. № 2. P. 393.
5. *Rainer M.J.A., Rode B.M.* // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 93. № 3. P. 109.
6. *Rainer M.J.A., Rode B.M.* // Ibid. 1985. V. 107. № 2. P. 127.
7. *Lu A., Pettit L.* // Chem. J. Chin. Univ. 1992. V. 13. P. 322.
8. *Rabenstein D.L., Daignault S.A., Isab A.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 23. P. 6435.
9. *Elvingsson K., Fritsche M., Rehder D., Pettersson L.* // Acta Chem. Scand. 1994. V. 48. P. 878.
10. *Schmidt H., Andersson I., Rehder D., Pettersson L.* // J. Inorg. Biochem. 2000. V. 80. № 1–2. P. 149.
11. *Schmidt H., Andersson I., Rehder D., Pettersson L.* // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. № 1. P. 251.
12. *Ensuque A., Demaret A., Abello L., Lapluye G.* // J. Chim. Phys. 1982. V. 79. P. 185.
13. *Parcker W.B.* Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
14. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1.
15. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
16. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
17. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
18. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
19. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
20. *Гридчин С.Н.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 518.
21. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 189.
22. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю., Егашина А.Ю.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3213.
23. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 7. С. 1601.
24. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Там же. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
25. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю., Груздочкин А.В.* // Теоретические методы описания свойств растворов. Иваново: Изд. ИХТИ, 1987. С. 87.
26. *Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1390.
27. *Васильев В.П.* // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.
28. *Васильев В.П.* // Там же. 1985. Т. 30. № 1. С. 3.
29. *Гридчин С.Н.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 563.
30. *Гридчин С.Н.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649.
31. *Kitadai N.* // Orig. Life Evol. Biosph. 2015. V. 46. № 1. P. 3.
32. *Edward J.T., Farrell P. G., Job J. L., Poh B.-L.* // Can. J. Chem. 1978. V. 56. № 8. P. 1122.

33. *Christensen J.J., Oscarson J.L., Izatt R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 22. P. 5949.
34. *Гридчин С.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 12. С. 136.
35. *Гридчин С.Н., Ромодановский П.А., Пырзу Д.Ф.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 156.
36. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Ивенькова С.Г., Анферова С.Ю.* // Сольватационные процессы в растворах. Иваново: Изд. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1985. С. 55.
37. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г., Корнева О.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 3. С. 48.
38. *Гридчин С.Н., Пырзу Д.Ф.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 285.
39. *Кочергина Л.А., Лыткин А.И., Крутова О.Н., Дамрина К.В.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 719.
40. *Варфоломеев С.Д.* Химическая энзимология. М.: Академия, 2005. 480 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК: 544.35.03

СМЕШАННАЯ СЕТКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 3-АМИНО-1-ПРОПАНОЛА.  
РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2023 г. Н. К. Балабаев<sup>a</sup>, Г. М. Агаян<sup>b</sup>, М. Н. Родникова<sup>c,\*</sup>, И. А. Солонина<sup>c</sup>, А. Б. Разумова<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт математических проблем биологии РАН, филиал Института прикладной математики  
им М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>d</sup>ФГБОУ Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия

\*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 19.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Методами молекулярной динамики, теории графов и симплексов Делоне исследована система  $\text{H}_2\text{O}$ -ЗАП при 300 К. Показано, что все молекулы во всем концентрационном интервале этой системы связаны в пространственную сетку водородных связей. Найдены различные характеристики сеток и их концентрационная зависимость. Обсуждается частота смены окружения молекул. Проведено сравнение полученных результатов со смешанными сетками в водных растворах 1,3-пропандиола и моноэтаноламина.

**Ключевые слова:** водные растворы, метод молекулярной динамики, водородные связи, 1,3-пропандиол, моноэтаноламин

**DOI:** 10.31857/S0044453723080022, **EDN:** QTNMWL

Аминоспирты, также как и вода, обладают пространственной сеткой водородных связей в жидком состоянии, что объясняет сильное переохлаждение жидкой фазы и применение их и их водных растворов в криобиологии для хранения живых клеток и органов [1, 2]. Кроме того, водные растворы 3-амино-1-пропанола (ЗАП) применяются для поглощения кислых газов, например, сероводорода и углекислого газа [3].

На рис. 1 приведены основные гош-конформеры ЗАП, наиболее устойчивые в газовой и жидкой фазах с внутримолекулярными (ОН...N) и (O...NN) водородными связями [4]. Отметим, что молекула 3-АП обладает подвижным мостиком —  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ , что создает условия для образования внутримолекулярной Н-связи и устойчивости пространственной сетки Н-связей. В водном растворе молекула ЗАП принимает также конформацию *цис*- [5]. В твердой фазе она имеет конформацию *транс*- [6].

Физико-химические свойства ЗАП,  $\text{H}_2\text{O}$  и, для сравнения, МЭА и 1,3-пропандиола (1,3ПД) представлены в табл. 1.

Из табл. 1 можно сделать следующие выводы. ЗАП более реакционноспособен, чем МЭА и

1,3ПД, т.к. его молекулы имеют наибольший дипольный момент и наибольшую электронно-донорную способность из веществ, представленных в табл. 1. Он является хорошим лигандом в химии комплексных соединений. ЗАП обладает более сильными Н-связями, как внутри-, так и межмолекулярными, чем МЭА. Жидкий ЗАП имеет меньшую плотность, большую, чем у МЭА вязкость и почти одинаковую с МЭА сжимаемость. Очень важно, что именно ЗАП обладает самой большой температурой переохлаждения жидкой фазы. Можно сделать вывод, что именно жидкий ЗАП имеет устойчивую, лабильную и упругую пространственную сетку водородных связей [7, 9].

ЗАП, как и МЭА и 1,3ПД, смешивается с водой во всех соотношениях. Энтальпии смешения наиболее отрицательны именно у 1,3АП. Основность его молекулы  $pK_b$  составляет 4.04, а у МЭА —  $pK_b = 4.75$  [10, 11].

К сожалению, мы не нашли фазовую диаграмму  $\text{H}_2\text{O}$ -ЗАП. Думаем, что она похожа на фазовую диаграмму системы  $\text{H}_2\text{O}$ -МЭА [12], характеризующуюся переохлаждением жидкой фазы и имеющую 2 соединения: МЭА·2 $\text{H}_2\text{O}$  — конгруэнтно плавящееся при 238 К, и МЭА· $\text{H}_2\text{O}$ , инконгруэнт-

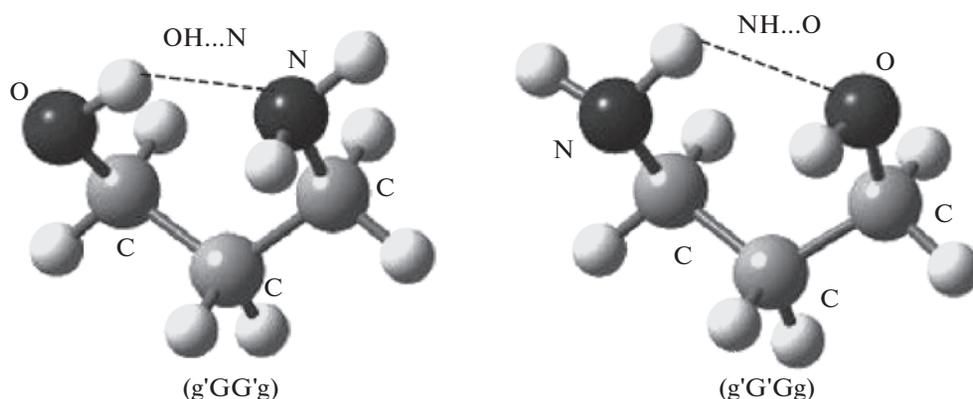


Рис. 1. Основные *gauche*-конформеры ЗАП в газовой и жидкой фазах [4].

но плавящееся при 248 К, и ряд ограниченных твердых растворов [12]. В жидких растворах системы  $\text{H}_2\text{O}$ –ЗАП проявляются особые точки – максимум плотности и минимум сжимаемости при концентрации 0.33 мол. доли ЗАП (298 К) [11]. Быстрое охлаждение ведет к стеклованию жидкой фазы, расстекловывание которой происходит в диапазоне температур 150–160 К в зависимости от концентрации. Исследование переохлаждения жидкой фазы в интервале температур от +25°C до –90°C и от –90°C до +25°C водных растворов ЗАП показало, что в области концентраций ~20–55 мол. % ЗАП система находится в переохлажденном состоянии. Мы связываем переохлаждение жидкой фазы раствора со смешанной сеткой водородных связей в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –ЗАП. Описанию и исследованию этой сетки посвящена данная работа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смешанная сетка водородных связей в водной системе ЗАП была описана методами молекуляр-

Таблица 1. Физико-химические свойства ЗАП, МЭА, 1,3ПД и  $\text{H}_2\text{O}$  [7, 8]

Параметр	МЭА	ЗАП	1,3-ПД	$\text{H}_2\text{O}$
$M$	61	75	76	18
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	10.3	11	–32	0
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	170	187	214	100
$T_{\text{перехл}}, ^\circ\text{C}$	38	43	40	40
$\Delta_{\text{вар}}H, \text{кДж/моль}$	49.83	49.59	57.2	40.66
$\mu^{(25^\circ\text{C})}, \text{D}$	2.27	2.67	2.5	1.83
$DN_{\text{SbCl}_5}$	41	43	–	18
$\rho^{(25^\circ\text{C})} \times 10^3, \text{кг/м}^3$	1.012	0.982	1.052	0.99707
$\eta^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{-3}, \text{Па с}$	18.95	27.70	40.07	0.8903
$\beta_T \times 10^{-11}, \text{Па}^{-1}$	39.6	38.9	40.4	45.28

ной динамики, теорией графов и симплексами Делоне. Сетки компонентов этой системы, воды и ЗАП, похожи. Это пространственные трехмерные сетки с направлениями межмолекулярных Н-связей близкими к тетраэдрическим ( $sp^3$ -гибридизация электронных облаков атомов кислорода и азота). Рассматриваются структуры и свойства сеток в жидкой фазе. Напомним, что жидкость – конденсированная, но подвижная фаза и для описания ее структуры следует иметь не только пространственные координаты, но и координаты времени. Мы исследовали колебательно-усредненную V-структуру [13, 14] водной системы ЗАП при 300 К. Усреднение проводилось в процессе интегрирования уравнений движения по интервалу 0.1 пс. Выбор такой величины интервала усреднения определялся необходимостью усреднить наиболее высокочастотные колебания атомов водорода вдоль валентных связей, чтобы избежать, согласно выбранному геометрическому критерию, регистрации “фиктивных” водородных связей. Расчет траекторий такой структуры методом молекулярной динамики был проведен нами для разных моделей ЗАП, различающихся парциальными зарядами на атомах. Выбор был сделан на основании наилучшего совпадения расчетных данных по зависимости плотности раствора ЗАП от концентрации и коэффициентам самодиффузии молекул чистых компонентов (ЗАП и  $\text{H}_2\text{O}$ ) с имеющимися экспериментальными данными. Моделирование проводили с помощью программного комплекса ПУМА, разработанного в ИМПБ РАН с использованием силового поля AMBER99 [15]. Для воды бралась модель “Flexible SPC” [16]. Она правильно воспроизводит плотность и диэлектрику воды, и лучше, чем ТРЗР воспроизводит коэффициент самодиффузии молекул воды. Заряды на атомах ЗАП и воды для выбранных моделей приведены в табл. 2.

График плотности водного раствора ЗАП в зависимости от концентрации при температуре

**Таблица 2.** Заряды на атомах для моделей ЗАП и воды (в единицах заряда электрона)

Модель	O	H(O)	C1	H(C1)	C2	H(C2)	C3	H(C3)	N	H(N)
ЗАП	-0.655	0.499	0.032	0.062	-0.106	0.053	-0.180	0.120	-0.620	0.280
H <sub>2</sub> O	-0.820	0.410	—	—	—	—	—	—	—	—

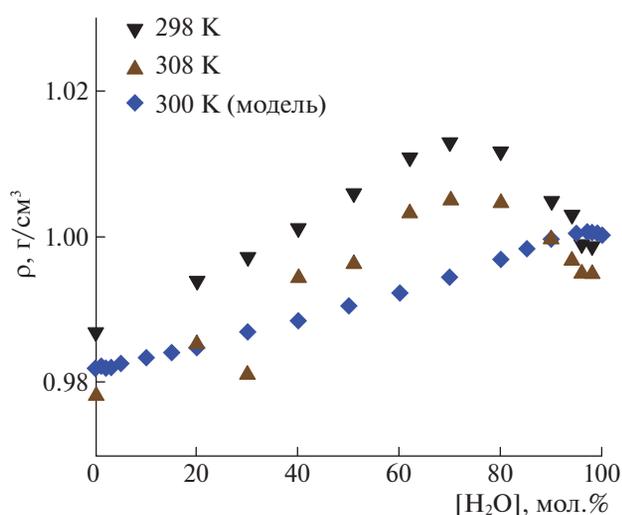
300 К приведен на рис. 2. Там же приведены экспериментальные значения для температур 298 и 308 К [11]. Видно, что расчетные данные неплохо согласуются с экспериментом.

Для выбранной модели были также рассчитаны коэффициенты самодиффузии молекул ЗАП и молекул воды в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>O в исследуемой системе. Результаты показаны на рис. 3. Коэффициенты самодиффузии молекул вычислялись из асимптотического наклона зависимостей квадратов смещения центров масс молекул  $\langle \Delta r^2 \rangle$ , используя соотношение Эйнштейна–Смолуховского:  $\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt + \text{const}$ .

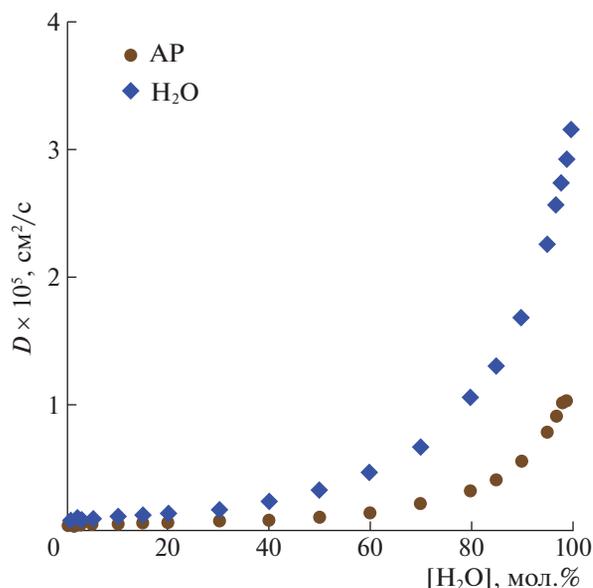
Для чистых компонентов коэффициенты самодиффузии молекул получились равными  $0.05 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  для ЗАП и  $3.16 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  для H<sub>2</sub>O, что хорошо согласуется с экспериментальными данными:  $0.06 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $2.30 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , соответственно [11]. При увеличении концентрации воды от 0 до 100 мол. % коэффициенты самодиффузии возрастают: для ЗАП в 21 раз, для воды в 37 раз. В то же время, отношение этих коэффициентов самодиффузии  $D_{\text{ЗАП}}/D_{\text{H}_2\text{O}}$  при всех концентрациях раствора лежит в диапазоне 0.3–0.6 (рис. 4).

Для оценки коэффициента самодиффузии молекул в сильно вязкой среде часто используют формулу Стокса–Эйнштейна:  $D = k_b T / (6\pi\eta r)$ , где  $\eta$  – вязкость жидкости, а  $r$  – эффективный радиус молекулы. Если исходить из этого соотношения, то соотношение коэффициентов самодиффузии молекул ЗАП и H<sub>2</sub>O не должно зависеть от концентрации раствора. Однако, рис. 4 показывает, что отношение коэффициентов самодиффузии нелинейно зависит от концентрации раствора. В то же самое время следует отметить, что это отношение во всем диапазоне концентраций изменяется не более, чем в два раза.

Приведем дополнительные подробности постановки и проведения вычислительных экспериментов. Для каждой концентрации в расчетной ячейке в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями содержалось 1000 молекул. Методика расчета подробно описана в работе [17]. Первоначально создавались сильно разреженные, с плотностью  $\sim 0.1 \text{ г}/\text{см}^3$ , смешанные системы. Молекулы ЗАП и H<sub>2</sub>O в расчетной ячейке располагались равномерно на кубической решетке в случайном порядке. Затем, в процессе молекулярной динамики при высокой,  $\sim 600 \text{ К}$ , температуре ячейка сжималась до плотности  $1 \text{ г}/\text{см}^3$ , с последующей релаксацией в тече-



**Рис. 2.** Плотность водного раствора ЗАП в зависимости от мольной концентрации воды для модельного расчета. На рисунке также приведены экспериментальные данные, полученные в [11].



**Рис. 3.** Коэффициенты самодиффузии молекул ЗАП и H<sub>2</sub>O в зависимости от концентрации H<sub>2</sub>O в растворе.

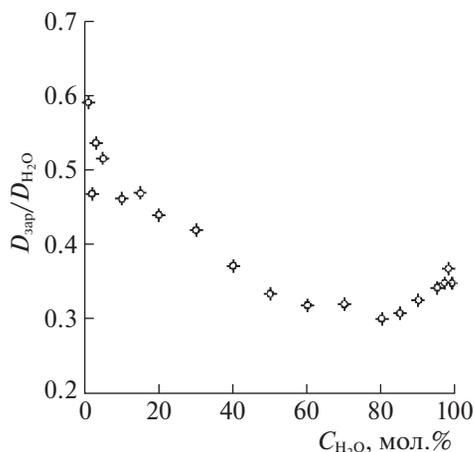


Рис. 4. Отношение коэффициентов самодиффузии ЗАП к  $H_2O$  в зависимости от концентрации  $H_2O$  в системе.

ние 1–2 нс в условиях NPT ансамбля при температуре 300 К и давлении 1 бар. О достижении равновесия судили по отсутствию трендов в изменении плотности и всех вкладов в энергию. Полученные структуры использовались в качестве начальных данных для проведения продуктивных расчетов. Моделирование проводилось в условиях NPT ансамбля при температуре  $T = 300$  К и давлении  $P = 1$  бар в течение 3 нс с шагом 1 фс. Усреднение координат для получения V-структур проводилось за 0.1 пс. Траектории содержали V-структуры, записанные с шагом 10 пс.

Анализировались смеси ЗАП и воды, содержащие от 0 до 100 мол. % воды. Конкретно: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 100 мол. %  $H_2O$ .

Все расчеты, приведенные в работе, проводились с V-структурами, отстоящими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Всего для каждой концентрации рассматривалось 50 структур.

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежит критерий водородной связи (как межмолекулярной, так и внутримолекулярной). Нами был использован геометрический критерий водородной связи [18, 19]. Он был определен из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировалось, если расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и кислородом или азотом другой не превышало  $3.5 \text{ \AA}$ , а расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и водородом другой не превышало  $2.5 \text{ \AA}$ .

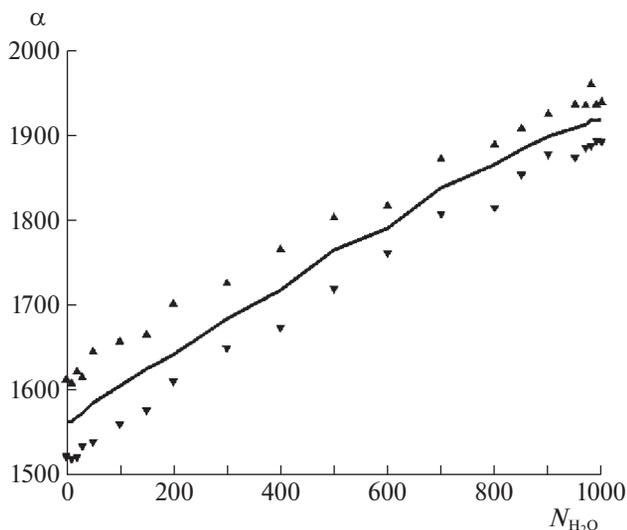
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, в работе исследовались методами теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов, необходимые в дальнейшем [20]. Будем считать молекулы веществ вершинами графов, а водородные связи между молекулами — неориентированными ребрами графа. Последовательность ребер, при которой конец одного ребра является началом другого, называется цепью. Граф называется связанным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет. Связный компонент графа — подграф, в котором для любой пары вершин, существует связывающая их цепь. Основным параметром, оценивающим сетку водородных связей внутри структуры, является размер максимального компонента связности графа, содержащий наибольшее число его вершин. Наиболее полную информацию о сетке водородных связей содержит матрица смежности для V-структур, построенная с использованием критерия водородной связи. Это квадратная матрица, у которой число строк и столбцов равно числу вершин графа (числу молекул в системе). Элемент матрицы смежности с индексом  $(i, j)$  содержит 1, если  $i$ -молекула связана с  $j$ -молекулой водородной связью, и  $-0$ , если молекулы не связаны. Единицы в матрице могут быть заменены на некоторый положительный коэффициент, который выражает то или иное свойство этого ребра в графе.

Первой задачей, которая стояла перед нами в этом исследовании, являлась проверка гипотезы о том, что все молекулы раствора ЗАП с водой для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [21]. Результатом его работы является количество компонентов связности в графе, их размер, а также список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

Как показал проведенный анализ, максимальное количество связанных компонентов в системе для всех концентраций не превосходит 6, при этом максимальный размер связанного компонента не опускается ниже 992 молекул. Таким образом, можно сделать вывод о наличии трехмерной сетки водородных связей в смеси вне зависимости от концентрации ЗАП.

Размер максимального связанного компонента, состоящего из молекул 3-амино-1-пропанола, практически совпадает или ненамного меньше количества таких молекул в смеси, начиная с чистого ЗАП и вплоть до концентрации в 50%. Размер максимального связанного компонента, состоящего из молекул воды ведет себя аналогичным образом, начиная со 100% концентрации воды и



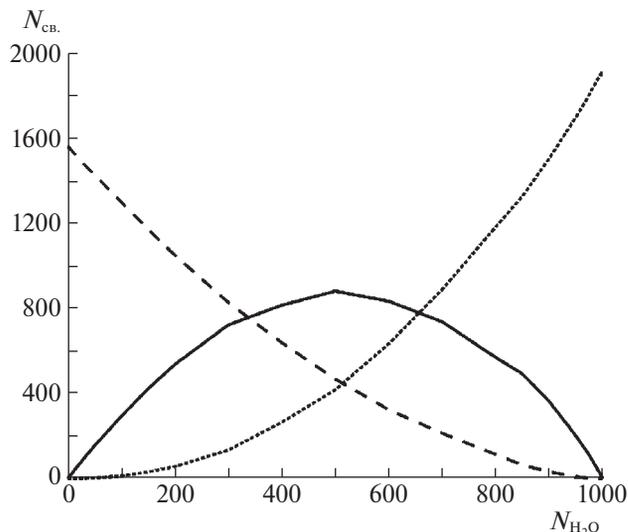
**Рис. 5.** Среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в 1 структуре ( $\alpha$ ), имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации воды в растворе.

примерно до 70%. Можно сделать вывод о том, что молекулы воды и ЗАП в смесях “одинаково охотно” образуют между собой связные компоненты.

На рис. 5 изображен график, отражающий число пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации воды в растворе. Из рис. 5 видно, что с увеличением количества молекул воды в структуре, среднее количество водородных связей в системе увеличивается практически линейно. Суммарное увеличение составляет более 22%. Это существенно отличается от поведения этого показателя в смесях 1,3ПД и воды. Максимальное значение наблюдается в чистом 1,3ПД, затем значение показателя уменьшается примерно на 3% до концентрации воды в 80%, а затем при увеличении количества воды в смеси опять незначительно растет [22]. В смеси МЭА и воды [23] этот показатель также ведет себя иначе: при увеличении в смеси концентрации воды он уменьшается также практически линейно в целом примерно на 17%.

На рис. 6 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул ЗАП изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек, сплошная линия — это количество водородных связей между молекулой ЗАП и молекулой воды.

Из графика видно, что максимум водородных связей между разными молекулами приходится



**Рис. 6.** Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул ЗАП изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек, сплошная линия — это количество водородных связей между молекулой ЗАП и воды.

примерно на 50% концентрации воды. Также этот рисунок дает возможность утверждать, что примерно в диапазоне 35–65% концентрации воды преобладают смешанные водородные связи между молекулой воды и ЗАП. Такая же картина характерна для смеси воды и с 1,3-пропандиолом [22] и с моноэтаноламином [23].

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул ЗАП, имеющих внутримолекулярную водородную связь. На рис. 7 изображен график количестве молекул ЗАП, имеющих внутримолекулярную связь, при увеличении концентрации молекул ЗАП. Таких молекул в чистом ЗАП содержится от 55 до 94 и среднее их количество растет примерно линейно с увеличением концентрации ЗАП. В водном растворе моноэтаноламина наблюдалась такая же зависимость с той лишь разницей, что в чистом моноэтанолаmine количество молекул с внутримолекулярной водородной связью примерно в три раза меньше, чем в ЗАП [7]. В смеси 1–3-пропандиола с водой внутримолекулярных водородных связей практически не наблюдалось [22].

Мы не приводим график относительной частоты появления молекул ЗАП с внутримолекулярной водородной связью, но можем констатировать, что она с ростом концентрации ЗАП незначительно увеличивается и составляет примерно 5%.

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в

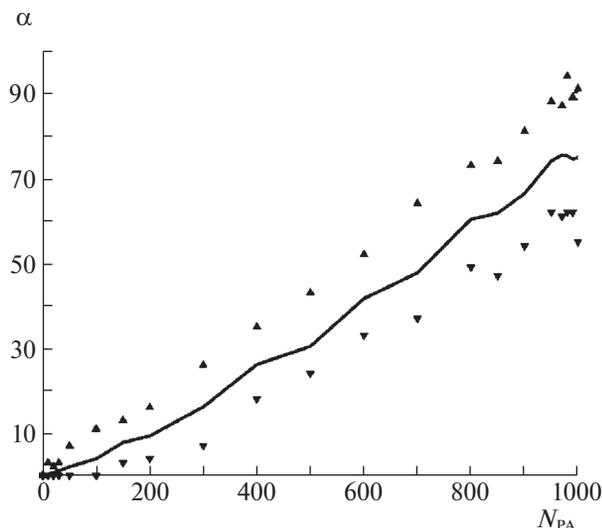


Рис. 7. Среднее значение и диапазон изменения количества молекул ЗАП, имеющих внутримолекулярную водородную связь, при увеличении концентрации ЗАП.

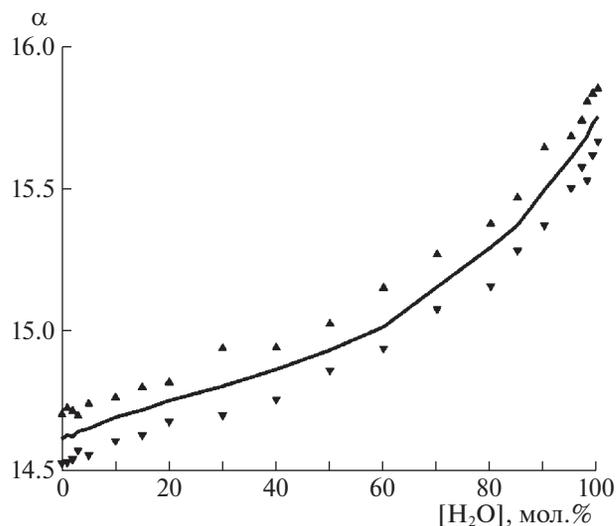


Рис. 8. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне ( $\alpha$ ).

непосредственной близости с выбранной молекулой, является построение сетки Делоне в узлах которой находятся молекулы рассматриваемых жидкостей.

В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центра масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строится триангуляция Делоне и, соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного с учетом периодических граничных условий, заданных при расчетах методом молекулярной динамики.

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых расстояние от любой ее точки до расположенной в ее центре молекулы меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул [24].

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и дает возможность построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне мы также рассматриваем.

На рис. 8 представлено среднее значение (сплошная линия) и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке

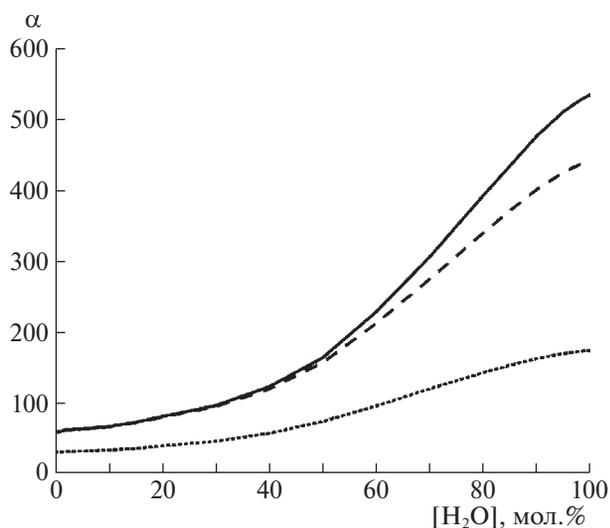
Делоне. При этом практически всегда молекула, которая оказывалась связанной с выбранной молекулой водородной связью, также являлась ее соседкой на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось не выполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказываются достаточно далеко друг от друга, в то время как атом водорода одной из молекул и атом кислорода или азота другой расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

Из рис. 8 видно, что среднее количество соседей в чистом ЗАП примерно равно 14.61. При увеличении количества добавленной воды этот показатель увеличивается и становится равным примерно 15.75. Таким образом, у одной молекулы при добавлении воды в смесь в среднем добавляется лишь один сосед. Такая же структура сетки Делоне наблюдалась и для других систем, в частности для смеси с водой 1,ЗПД и МЭА, что говорит о топологической схожести этих структур [22, 23].

Среднее значение количества водородных связей у одной молекулы в чистом ЗАП равно 3.13. При добавлении воды показатель увеличивается практически линейно до 3.84 в чистой воде.

Если рассмотреть эту характеристику отдельно для каждого вида молекул, то можно отметить, что для концентрации воды более 80%, среднее количество водородных связей у молекулы ЗАП становится меньше 1, а для молекулы воды этот показатель превышает 3 и доходит до практически 4 в чистой воде.

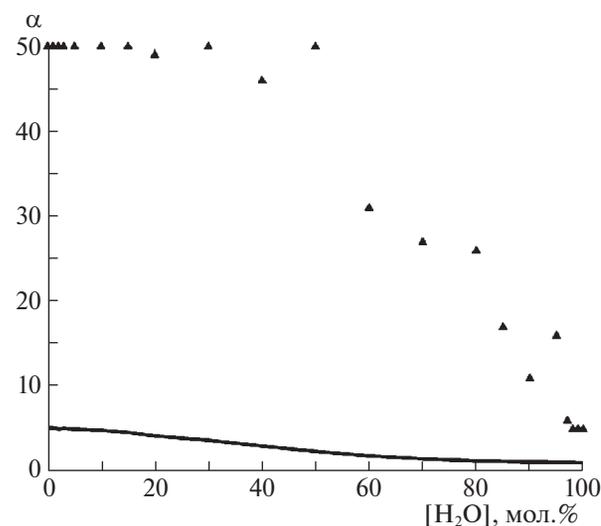
50 структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались из



**Рис. 9.** Среднее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия); имели с ней водородную связь (линия из точек); пунктирная линия — число соседей на сетке Делоне, не имевших с выделенной молекулой водородной связи.

траектории с интервалом в 60 пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы, говорит о подвижности молекул в растворе. На рис. 9 приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек); пунктирная линия — это количество соседей на сетке Делоне, не имевших с выделенной молекулой водородной связи.

Из графика можно сделать вывод о том, что до примерно 50–60% концентрации воды эти параметры увеличиваются незначительно. При дальнейшем добавлении воды в смесь количество соседей стремительно растет. Общий рост количества соседей на сетке Делоне — примерно в 10 раз, а соседей, имевших с данной молекулой водородную связь, — примерно в 6 раз. Это говорит о существенном увеличении подвижности молекул в смеси и хорошо согласуется с ростом коэффициента самодиффузии, приведенном на рис. 3. Если сравнить этот график с аналогичными графиками для водных смесей МЭА и 1,3ПД, то качественно изменение показателя очень похоже на приведенный график. Однако нужно отметить, что для водной смеси МЭА перегиб графика около 50–60% концентрации воды выражен гораздо сильнее, да и суммарный рост показателя раза в три больше, а для смеси воды и 1,3ПД, наоборот, этот график выглядит более “выпрямленным” и суммарный рост показателя в два раза меньше, чем наблюдаемый на рис. 9.



**Рис. 10.** Среднее значение частоты появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур — сплошная линия. Черные треугольники — максимальное значение показателя.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, интересным является такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На рис. 10 изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде отображают максимальное значение частоты появления водородной связи.

Видно, что в чистом ЗАП и в смеси вплоть до 50% воды выделенная водородная связь может встретиться во всех рассмотренных структурах. При этом такая ситуация встречается довольно редко, поскольку в среднем показатель составляет менее 5 структур. С увеличением концентрации воды максимальное число повторений выделенной водородной связи уменьшается до примерно 10%.

Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних на сетке Делоне молекул (рис. 11). Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что примерно до 60% концентрации воды имеются пары молекул, которые оказывались соседними практически во всех рассмотренных структурах. Однако, таких случаев совсем немного, так как среднее значение этого показателя меньше 13. При дальнейшем увеличении концентрации воды максимальное значение падает до примерно 9 структур.

Необходимо отметить, что также, как изображено на рисунках 10 и 11, ведет себя и водный раствор МЭА [23], в то же время частота появления водородной связи в водном растворе 1,3ПД не

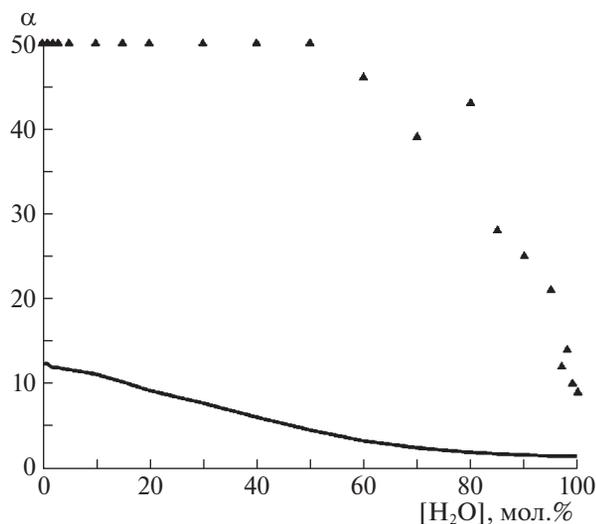


Рис. 11. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур — сплошная линия. Черные треугольники — максимальное значение показателя.

превышает 28 структур из рассмотренных 50, а на сетке Делоне максимально возможная частота соседства между молекулами наблюдалась лишь до концентрации воды в 20% [22].

## ВЫВОДЫ

1. Методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне исследована система  $\text{H}_2\text{O}$ –ЗАП при 300 К.

2. Показано, что все молекулы во всем концентрационном интервале этой системы связаны в пространственную сетку водородных связей.

3. Получены следующие характеристики сеток: а) среднее значение количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, б) среднее количество Н-связей в структуре, связывающие различные пары молекул, в) среднее значение количества молекул ЗАП, имеющих внутримолекулярную водородную связь, г) среднее значение относительной частоты появления молекул ЗАП с внутримолекулярной Н-связью. Максимальные и минимальные значения указанных величин.

4. На концентрационных зависимостях описанных свойств выделяется область ~35–55 мол. % ЗАП, связанная с максимальным количеством смешанных Н-связей ЗАП– $\text{H}_2\text{O}$  и ограниченная концентрационными зависимостями Н-связей  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  и ЗАП–ЗАП (рис. 6). В литературе эта область называется метастабильной и дает сильное переохлаждение жидкой фазы, объясняемое устойчивостью смешанной сетки, образованной водородными связями ЗАП– $\text{H}_2\text{O}$ .

5. Симплексы Делоне характеризуют межмолекулярное пространство в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –ЗАП и позволяют выделить ближайшее окружение молекулы. Получены следующие характеристики: а) среднее значение количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, б) среднее значение водородных связей у одной молекулы, в) среднее значение количества соседей у одной молекулы, не связанных с ней водородной связью, и отдельно эти характеристики для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ЗАП. Максимальные и минимальные значения этих величин.

6. Сравнение полученных величин с результатами аналогичных расчетов смешанных водородных сеток в системах  $\text{H}_2\text{O}$ –1,3ПД и  $\text{H}_2\text{O}$ –МЭА показывает много общих свойств, главным из которых является наличие сеток водородных связей, включающих практически все молекулы в системах при всех концентрациях компонент. С другой стороны, наблюдается и целый ряд отличий. Так, например, практически полное отсутствие внутримолекулярных связей в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –1,3ПД с одной стороны и довольно существенное их наличие в чистом ЗАП и в его растворе. Такой параметр, как количество пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации воды в растворе, и связанный с ним параметр — среднее число водородных связей у одной молекулы, имеют различную динамику в этих системах. Эти параметры практически линейно растут в смеси воды с ЗАП, но убывают в смеси с МЭА и имеют небольшой минимум около 80% воды в системе с 1,3ПД.

Основные расчеты были проведены на суперкомпьютерах в МСЦ РАН и ИПМ им М.В. Келдыша РАН. Исследование выполнено в рамках государственных заданий в области фундаментальных научных исследований ИОНХ РАН и ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baudot A., Cacela C., Duarte M.L., Fausto R. // *Cryobiology*. 2002. V. 44. P. 150
2. Cordeiro R.M., Stirling S., Fahy G.M., Magalhaes J.P. // *Cryobiology*. 2005. V. 71. P. 405.
3. Alcantara M.I., Silva H.R., Romanielo L.L. et al. // *J. Mol. Liquids* 2020. V. 306. P. 112775.
4. Cacela C., Duarte M.L., Fausto R. // *Spectrochimica Acta. Part A*. 2000. V. 56. P. 1051.
5. Kononova E.G., Solonina I.A., Rodnikova M.N., Shirokova E.V. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 837.
6. Cacela C., Baudot A., Duarte M.L. et al. // *J. Mol. Structure* 2003. V. 649. P. 143.
7. Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н. // *РЭНСИТ* 2020. Т. 12. № 1. С. 61.

8. Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 882.
9. Родникова М.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
10. Christenser J., Iraff M. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1212.
11. Разумова А.Б. Особенности физико-химических свойств аминоспиртов и их водных растворов. 1994. Ярославль. Дисс. ... канд. хим. наук.
12. Klapshin Yu.P., Solonina I.A., Rodnikova M.N. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 534.
13. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: 1961.
14. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K. // J. Mol. Liquids. 2019. V. 283. P. 374.
15. Wang J., Cieplak P., Kollman P.A. // J. Comp. Chem. 2000. V. 21. P. 1049.
16. Toukan K., Rahman A. // Phys. Rev. B 1985. V. 31. № 5. P. 2643.
17. Белащенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К., Солонина И.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1171.
18. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. Приложение. S. 5.
19. Kumar R., Schmidt J.R., Skinner J.L. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 204107.
20. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1968.
21. Tarjan R.E. // SIAM J. Comput. 1972. V. 1. № 2. P. 146.
22. Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 668.
23. Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 5. С. 770.
24. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: СО РАН, 2000.

## СТРУКТУРНЫЕ ПРИЧИНЫ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕКУЧИХ СИСТЕМ

© 2023 г. В. Н. Матвеев<sup>а,\*</sup>, Е. А. Кирсанов<sup>а,\*\*</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: 13121946VNM@gmail.com

\*\*e-mail: Kirsanov47@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2023 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Рассмотрены известные результаты реологических исследований, прежде всего, кривые вязкости и кривые течения различных дисперсных и полимерных систем. Представлены существующие в настоящее время объяснения причин неньютоновского течения. Описаны различные реологические модели, в которых изменение вязкости связано с изменением структуры вещества. Новая структурная реологическая модель, предложенная нами, является обобщением реологических моделей Кэссона и Кросса. В сферу ее действия попадают разнообразно структурированные системы: суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы и жидкие кристаллы. Рассмотрены особенности стационарного сдвигового течения неньютоновских систем.

*Ключевые слова:* неньютоновское течение, дисперсные системы, полимерные системы, структурная реологическая модель

DOI: 10.31857/S0044453723080162, EDN: QVSYIY

### ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные и полимерные системы демонстрируют разнообразное реологическое поведение. Понимание закономерностей течения этих систем необходимо для управления технологическими процессами, для получения материалов с заданными свойствами. Наиболее сложным представляется неньютоновское течение [1–10]. Неньютоновское течение – вид течения, при котором значение вязкости  $\eta$  изменяется с изменением скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  или напряжения сдвига  $\tau$ ; текущие среды, которые показывают неньютоновское течение хотя бы на одном интервале скоростей сдвига, называют неньютоновскими.

Простые молекулярные жидкости имеют постоянную ньютоновскую вязкость  $\eta_N$ , т.е. их течение подчиняется реологическому уравнению Ньютона, которое связывает напряжение сдвига  $\tau$  со скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$ :  $\tau = \eta_N \dot{\gamma}$ . Суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы и неориентированные жидкие кристаллы являются неньютоновскими текущими системами, поскольку их вязкость зависит от скорости течения:  $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ .

Нас интересует механизм неньютоновского течения, то есть причины изменения вязкости по мере изменения скорости сдвига в различных те-

кучих системах. До настоящего времени отсутствует единое мнение о механизме неньютоновского течения как дисперсных, так и полимерных систем [1–4]. Существуют десятки различных представлений о природе неньютоновского течения и десятки реологических уравнений для одного и того же явления – уменьшения вязкости с увеличением скорости сдвига и с увеличением напряжения сдвига (явление сдвигового разжижения). Обоснованием такого многообразия подходов не может быть различие природы текучих систем, поскольку одно и то же уравнение часто применяют для описания и суспензий, и эмульсий, и полимеров. В то же время разные реологические уравнения иногда применяются для описания одной и той же системы.

Важно отметить, что одинаковые виды течения наблюдаются в различных дисперсных и полимерных системах. Возникает естественный вопрос: является ли сходство характера течения результатом сходства механизма течения в различных системах?

Для описания полимерных систем обычно используют теории, основанные на представлениях механики сплошных сред, то есть применяют механические модели (пружина, поршень-демпфер, элемент сухого трения) и связанные с ними дифференциальные и интегральные уравнения.

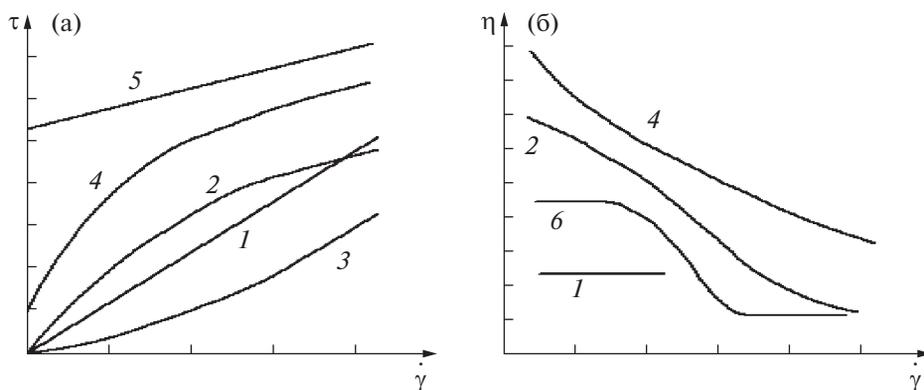


Рис. 1. Типичные реологические кривые для разных видов течения: а – кривые течения; б – кривые вязкости; обозначения кривых см. текст.

Реальная текучая система при этом заменяется совокупностью механических элементов, к которым приложены напряжения и которые способны деформироваться. Реологические уравнения состояния имеют тензорную форму и преобразуются в скалярный вид для простого сдвигового течения [1, 2].

В теоретической гидродинамике описываются потери энергии при обтекании тел вязкой жидкостью и гидродинамические силы, действующие на тела различной формы [11]. Примером служат уравнение Эйнштейна для вязкости бесконечно разбавленной суспензии и расчет силы Стокса, действующей на частицу при движении в вязкой жидкости.

В коллоидной химии используют структурный подход, в котором уменьшение вязкости связывают с разрушением структуры системы, обычно имея в виду разрушение имеющихся в системе агрегатов частиц под действием сдвигового течения. Этот подход предложен П.А. Ребиндером [5], развивается Н.Б. Урьевым [6] и Е.Е. Бибицом [7]. Взаимосвязь между вязкостью и структурой предполагали еще В.Ф. Шведов и Е. Бингам [1]. В.Ф. Оствальд называл нелинейную часть кривой течения “структурной ветвью”, а вязкость, зависящую от скорости сдвига – “структурной вязкостью”.

Хорошо известны структурированные суспензии, где частицы агрегированы в результате коагуляции [12]. В растворах и расплавах полимеров также существует пространственная структура, которая обусловлена зацеплениями макромолекул и их различной взаимной ориентацией [1]. Сложилось представление [2], что общая модель течения не может существовать в принципе, поскольку различная физико-химическая природа суспензий, эмульсий, растворов полимеров или жидких кристаллов должна приводить к разным механизмам течения.

Полагают также [9], что отдельные реологические уравнения представляют собой только эмпирические формулы для аппроксимации экспериментальных данных. Попытка найти общее реологическое уравнение для разных систем заранее считается бессмысленной. Таким образом, возникло противоречие между огромным массивом экспериментальных данных, точность которых резко возросла за последние десятилетия, и уровнем существующих теоретических моделей.

Попытаемся объяснить реологическое поведение различных по природе неньютоновских систем с помощью структурных представлений, используя известные экспериментальные результаты. Отметим также, что в существующих монографиях и обзорах либо одинаково признаются все точки зрения на причины неньютоновского течения, либо структурный подход ограничивается только суспензиями.

## ВИДЫ ТЕЧЕНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Основой классификации видов сдвигового течения является характер реологических кривых [10], которые отображают функциональные зависимости реологических величин (рис. 1).

Кривые пластичного течения (рис. 1а) приближенно описывают с помощью реологического уравнения  $\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}^n$ , которое называют уравнением Гершеля–Балкли (кривая 4). Если коэффициент  $\tau_y = 0$ , то течение называют псевдопластичным (при  $n < 1$ , кривая 2) или дилатантным (сдвиговым затвердеванием, при  $n > 1$ , кривая 3). При  $n = 1$  формула сводится к уравнению Бингама ( $\tau_y > 0$ , кривая 5) или к закону Ньютона ( $\tau_y = 0$ , кривая 1). Величину  $\tau_y$  обычно называют предельным напряжением сдвига или пределом текучести.

Ясно, что такое описание является сугубо эмпирическим. Для объяснения механизма течения необходимо раскрыть физический смысл коэффициентов реологического уравнения.

Если реологическое поведение соответствует одному уравнению на всем интервале измерений, то такое реологическое поведение будем называть простым. Если реологическая кривая  $\tau$  (рис. 1б), состоит из трех разных кривых вязкости в интервалах измерения, которые описываются разными реологическими уравнениями, то подобное реологическое поведение назовем сложным.

Кривая течения образца была названа его реологическим “отпечатком пальца” [8], она должна, в принципе, однозначно описывать характер течения. Аппроксимацию реологических кривых можно выполнить с помощью эмпирических и полуэмпирических реологических уравнений. Для объяснения реологического поведения необходимы реологические модели, в которых реологические уравнения выводятся с использованием физико-химических и структурных характеристик текучих систем.

Попытки любой ценой аппроксимировать экспериментальные данные на максимально широком интервале скоростей сдвига привели к чрезмерному обилию полуэмпирических выражений, вплоть до реологических уравнений с пятью или шестью подгоночными коэффициентами. Альтернативный подход состоит в разделении кривых течения или кривых вязкости на отдельные участки, каждый из которых описывается разным способом, но, обычно, эмпирическим степенным законом вида  $\tau = \eta_p \dot{\gamma}^n$ .

### СТРУКТУРНОЕ ОПИСАНИЕ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ

В данном обзоре основное внимание направлено на структурный подход к описанию течения дисперсных и полимерных систем. Будем рассматривать как известные реологические модели, так и новую структурную реологическую модель, разработанную нами [10].

Структура системы представляет собой пространственную организацию частиц с помощью физических (или химических) связей в некое единое целое (агрегаты частиц, ассоциаты макромолекул). Агрегат частиц – совокупность частиц, связанная некоторыми силами и движущаяся некоторое время как единое целое. Будем называть текущие среды с подобной организацией частиц (или макромолекул) структурированными системами [3].

**Структурные реологические модели.** Большинство реологических моделей описывают поведение суспензий. Предполагают [12], что реологические свойства суспензий обусловлены величи-

ной объемной концентрации (объемной доли) дисперсной фазы  $\Phi$ , вязкостью дисперсионной среды  $\eta_0$ , интервалом и величиной сил взаимодействия между частицами и структурой формирующихся агрегатов. К основным факторам относятся броуновское движение частиц, межчастичные силы притяжения и отталкивания, гидродинамическое взаимодействие между частицами. Последнее возникает при высоких объемных концентрациях, когда поле течения вокруг одной частицы взаимодействует с полем течения вокруг соседней частицы. Теоретическим обоснованием реологических уравнений являются микрореологические модели, которые связывают реологические свойства с характером движения частиц в вязкой жидкости, силами притяжения и отталкивания, гидродинамическим взаимодействием между частицами.

Можно выделить три типа микрореологических моделей. Модели первого типа используют кинетические уравнения для описания формирования и разрушения агрегатов, состоящих из двух и более частиц. Уравнение состояния структуры описывает равновесие между разрывом связей между частицами и их восстановлением. Например, в модели Кросса [13] поступательное броуновское движение частиц приводит к образованию агрегатов-цепочек (константа скорости соединения  $k_2$ ). Разрыв связей происходит благодаря тепловому движению (константа скорости спонтанного разрыва  $k_0$ ) и действию сдвигового течения (константа скорости разрыва связей  $k_1 \dot{\gamma}^n$ ). Также предполагается, что вязкость пропорциональна числу связей между частицами.

В модели Кригера [14] частицы объединяются в дублеты благодаря броуновскому движению и разделяются на отдельные частицы под действием сдвигового течения. Равновесие смещается от дублетов к синглетам (т.е. к отдельным частицам) по мере роста скорости сдвига.

Джиллеспи [15] составил кинетическое уравнение, которое описывает коагуляцию благодаря броуновскому движению, а также действию сдвигового течения:

$$\tau = \frac{\tau_B}{1 + \beta/\dot{\gamma}} + \eta_B \dot{\gamma}.$$

Уравнение Джиллеспи учитывает реальную криволинейную форму зависимости  $\tau(\dot{\gamma})$ . Кривая течения имеет два асимптотических состояния, а именно, ньютоновскую прямолинейную зависимость при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  и зависимость, описываемую уравнением Бингама при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ .

Модели второго типа включают два источника диссипации энергии течения. Полная диссипация энергии разделена на структурную ( $\tau_s \dot{\gamma}$ ) и

вязкую ( $\eta_{pl}\dot{\gamma}^2$ ) части. Предполагается, что первая часть описывает потери энергии в процессе разрыва связей между частицами, вторая – потери энергии при обтекании агрегатов или отдельных частиц вязкой дисперсионной средой. Этот подход использован в работах [16–18].

Микрореологические модели третьего типа предполагают, что потери энергии происходят только благодаря вязкому течению дисперсионной среды вокруг единиц течения (частиц или агрегатов). Вязкое течение является единственным источником диссипации энергии. Этот подход пригоден [19] для описания жидкости Бингама. Такие же “вязкостные” модели описывают ньютоновское поведение суспензий и поведение жидкости Кэссона [20].

Вязкостная модель основана на двух допущениях. Мощность диссипации энергии зависит только от вязкого трения между движущимся агрегатом (или частицей) и дисперсионной средой, обтекающей агрегат. Размер агрегата определяется равновесием между растягивающими гидродинамическими силами, ведущими к разрыву агрегата, и силами межчастичного притяжения. В частности, модель, развитая Кэссоном [20], описывает сдвиговое течение жестких цепочек, в которых частицы связаны вместе силами Ван-дер-Ваальса. Для обеспечения гидродинамических вычислений, эти цепи описывались как модельные цилиндры с осевым отношением  $J$ . Фактически, предельное напряжение сдвига  $\tau_c$  возникает в завершающем выражении модели Кэссона из-за уменьшения потерь на вязкое трение в результате уменьшения размеров агрегата-цилиндра.

Большинство исследователей [5–7, 15–18] трактуют механизм течения структурированных дисперсных систем как последовательный распад исходной структуры под действием возрастающей скорости сдвига. Наличие некоторой структуры предполагается даже в тех моделях, где полностью пренебрегают силами сцепления между частицами, например, в модели “слоевого” течения частиц коллоидных размеров [21], где допускается образование при высоких скоростях параллельных слоев частиц.

**Проблема ньютоновского течения и реологические уравнения.** Возникает впечатление, что основная проблема ньютоновского течения – в обилии реологических уравнений, а не в их отсутствии. Видимо, поэтому были сформулированы [13, 22, 23] требования к выбору реологического уравнения для каждого конкретного случая.

Адекватное реологическое уравнение должно давать хорошую аппроксимацию эксперимента в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига, включать минимальное количество независи-

мых постоянных параметров (подгоночных коэффициентов), эти параметры должны обладать реальным физическим смыслом, их поведение должно быть согласовано с выводами микрореологической модели.

При выборе адекватного реологического уравнения следует начинать с формул, где имеется наименьшее число параметров, и переходить, например, к трехпараметрическим уравнениям только при плохом согласовании эксперимента с двухпараметрической моделью.

Такой подход основан на том простом факте, что уравнение с большим числом параметров (коэффициентов) легче подогнать к сложной серии данных.

С феноменологической точки зрения существуют два исходных математических выражения для двух групп реологических уравнений. Выражение вида

$$\tau^m = \tau_y^m + \eta_{pl}^n \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

может быть сведено к более известным уравнениям течения, содержащим предельное напряжение сдвига  $\tau_y$ , в числе других параметров.

Таким образом, можно получить большинство известных уравнений течения из уравнения (1), специально выбирая величины показателей степени  $n$  и  $m$ :

уравнение Бингама [24]:

$$\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}, \quad (2)$$

уравнение Кэссона [20]:

$$\tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (3)$$

уравнение Гершеля–Балкли [25]:

$$\tau = \tau_H + \eta_H \dot{\gamma}^n, \quad (4)$$

где  $\tau_B$ ,  $\tau_C$ ,  $\tau_H$  – параметры, имеющие смысл предельного напряжения сдвига.

Уравнение (1) при произвольных значениях  $n$  и  $m$  известно, как уравнение Шульмана [26]. Уравнение Оствальда [27] можно считать частным случаем уравнения Гершеля–Балкли при  $\tau_H = 0$ . Основным недостатком уравнений Гершеля–Балкли, Оствальда и З.П. Шульмана является то, что для них отсутствует теоретическое обоснование, т.е. микрореологическая модель, связывающая реологические коэффициенты со структурно-реологическими характеристиками системы, а именно, с силами взаимодействия между частицами, строением и размерами агрегатов.

Второе общее выражение для кривой течения, не содержащее предельного напряжения сдвига  $\tau_y$ , но содержащее предельное нулевое значение вязкости  $\eta(0)$ , имеет вид

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) f(\dot{\gamma}), \quad (5)$$

где

$$f(\dot{\gamma}) = \begin{cases} 1, & \dot{\gamma} \rightarrow 0, \\ 0, & \dot{\gamma} \rightarrow \infty. \end{cases}$$

Уравнение, выведенное Кроссом [13],

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m} \quad (6)$$

относится к этому типу. Выбирая напряжение сдвига  $\tau$  как физическую величину, отвечающую за характер течения, сходную формулу предложил Метер [4]:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \tau^m} \quad (7)$$

Кригер и Догерти [28] предложили трехпараметрическую форму уравнения (7), где  $m = 1$ :

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta(0) - \eta_{\infty}) \frac{1}{1 + \alpha \tau}. \quad (8)$$

Баскэл [29] использовал  $m$  как подгоночный параметр в своей модифицированной модели твердых сфер. Вильямсон [30] использовал уравнение вида (6), полагая величину  $m = 1$ .

Список представленных в литературе реологических уравнений можно продолжить, включая уравнения с гиперболическими и экспоненциальными функциями и числом коэффициентов до шести. Однако уже ясно, что исследователю предлагается выбрать наиболее подходящее уравнение по принципу лучшей аппроксимации экспериментальных данных на возможно более широком интервале скоростей сдвига.

## СТРУКТУРНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ – ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ТЕЧЕНИЯ

П.А. Ребиндер сформулировал принцип реологии для структурированных систем: вязкость определяется структурой и остается неизменной до тех пор, пока неизменна структура материала. Многие исследователи согласны в том, что образование агрегатов частиц увеличивает вязкость, а разрушение агрегатов ее уменьшает. Таким образом, состояние течения можно сопоставить со структурой вещества. Структурная реологическая модель должна объяснить те особенности течения, которые уже объясняются другими моделями, и установить связь между коэффициентами реологического уравнения и физико-химическими, структурными характеристиками системы.

**Механизм течения и структурная модель.** Предложенный нами механизм течения [10, 31, 32] состоит в диссипации энергии вязкого течения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, возможного разрушения агрегатов за

счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов.

Таким образом, мы поддерживаем представление П.А. Ребиндера [33] о разрушении агрегатов как основной причине снижения вязкости по мере увеличения скорости сдвига.

Реологическая модель [31, 32, 34] представляет собой обобщение микрореологической модели Кэссона [20], распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение смысла коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов (на базе модели Кросса [13]).

Обобщенное уравнение течения состоит из двух частей:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (9a)$$

или

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}. \quad (9b)$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц.

Обобщенное уравнение течения (9) сводится к уравнению Ньютона или к уравнению Кэссона при нулевом значении одного из трех реологических коэффициентов. Таким образом, оно описывает одновременно ньютоновское течение; нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение структурированных систем.

При этом форма, размеры частиц и природа сил сцепления между частицами не имеют решающего значения. В этом смысле, обобщенное уравнение течения имеет универсальный характер и пригодно для описания структурированных систем различного происхождения. Коэффициент  $\chi$  указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц. Он определяет пластичное ( $\chi = 0$ ) или псевдопластичное ( $\chi > 0$ ) поведение структурированной системы.

Коэффициент  $\chi$  можно назвать коэффициентом компактности, поскольку он равен нулю при предельно рыхлом агрегате, т.е. сплошной сетке частиц. Он увеличивается, если частицы образуют более плотные группы, например, за счет отрыва более удаленных частиц при повышении температуры.

Коэффициент вязкости Кэссона описывается уравнением

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} (1 - k\Phi)^{-A}. \quad (10)$$

Он соответствует вязкости текучей системы при гипотетическом полном разрушении агрегатов,

т.е. при очень высокой скорости сдвига. Величина  $\eta_0$  равна вязкости окружающей дисперсионной среды.

Коэффициент агрегации  $\tau_c^{1/2}$  характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии  $\chi \rightarrow 0$ .

Коэффициент агрегации  $\tau_c^{1/2}$  описывается уравнением

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[ \left( \frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (11)$$

где

$$\tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left( \frac{\bar{F}_A a_2}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a_2 \alpha - 1},$$

$$a_2 = \frac{2A_2 + 1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{4}{3}.$$

В этих уравнениях коэффициенты  $k$  и  $A$  описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, коэффициенты  $k_2$  и  $A_2$  связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов. Коэффициент  $\tau_{0c}^{1/2}$  прямо пропорционален корню силы сцепления между частицами  $F_s^{1/2}$ ;  $\bar{F}_A$  — сила, препятствующая разрыву агрегата и нормированная на единицу площади сечения агрегата.

Сдвиговое разжижение, т.е. уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига при одновременном увеличении напряжения сдвига, в рамках представленной модели объясняется только разрушением агрегатов частиц. Броуновское движение может влиять на размеры и количество агрегатов, то есть, на величину коэффициента  $\tau_c$ , но его наличие или отсутствие не изменяет сам механизм течения. Ориентирующее действие течения учтено в функции распределения агрегатов (модельных цилиндров по Кэссону) по осевому отношению и влияет только на значения коэффициентов реологического уравнения.

В предложенной модели гидродинамические эффекты разделяются на гидродинамическое взаимодействие движущихся частиц (или агрегатов) и на действие растягивающих гидродинамических сил, которые разрывают агрегаты. Первый эффект приводит к увеличению вязкости за счет перекрывания полей течения вокруг частиц, которые проходят в непосредственной близости друг от друга в процессе сдвигового течения (что определяет величину коэффициента  $\eta_c$ ). Второй эффект вызывает разрыв достаточно больших агрегатов за счет сил Стокса, в результате чего уменьшается диссипация энергии вязкого трения (что определяет величину коэффициента  $\tau_c$ ).

Коэффициент  $k$  связан только с гидродинамическим взаимодействием отдельных частиц, не имеет прямого отношения к упаковке частиц, как в агрегатах, так и в системе в целом. Коэффициент  $k$  имеет одно и то же значение как при высоких, так и при низких концентрациях дисперсионной фазы, как на интервале скоростей, где наблюдается ньютоновское течение, так и на интервале скоростей, где имеется неньютоновское течение.

Кинетические уравнения (сходные с уравнениями модели Кросса) позволяют связать коэффициенты реологического уравнения с характеристиками процесса разрушения-восстановления агрегатов в процессе сдвигового течения. При этом число частиц во всех агрегатах  $N_2$  (в единице объема) определяется через константу скорости формирования агрегатов ( $\tilde{k}_2$ ), константу скорости спонтанного разрушения агрегатов ( $\tilde{k}_0$ ) и константу скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил ( $\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}$ ). Таким образом, скорость агрегирования равна

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}) N_2, \quad (12)$$

где  $N$  — полное число частиц в единице объема. Скорость агрегирования в равновесном состоянии ( $dN_2/dt = 0$ ), откуда

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}.$$

По аналогии с подходом Кросса вводится соотношение для вязкости:  $\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + BN_2$ . Отсюда получим выражение

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{(\tilde{k}_1/\tilde{k}_0) \dot{\gamma}^{1/2} + 1}.$$

Сравнивая это уравнение с обобщенным уравнением течения (9), можно получить соотношения:

$$\chi = \tilde{k}_0/\tilde{k}_1, \quad (13)$$

$$\tau_c^{1/2} = BN(\tilde{k}_2/\tilde{k}_1), \quad (14)$$

$$\eta_c^{1/2} = \eta_\infty^{1/2}, \quad (15)$$

где параметр  $B$  зависит от объемной концентрации частиц  $\Phi$ .

**Простое реологическое поведение.** Первоначальная проверка справедливости обобщенного уравнения течения состоит в его сравнении с экспериментальными данными для пластичного и псевдопластичного течения. Поскольку реальная реологическая кривая часто включает участок ньютоновского течения при низких скоростях, то важным становится выбор интервала аппроксимации.

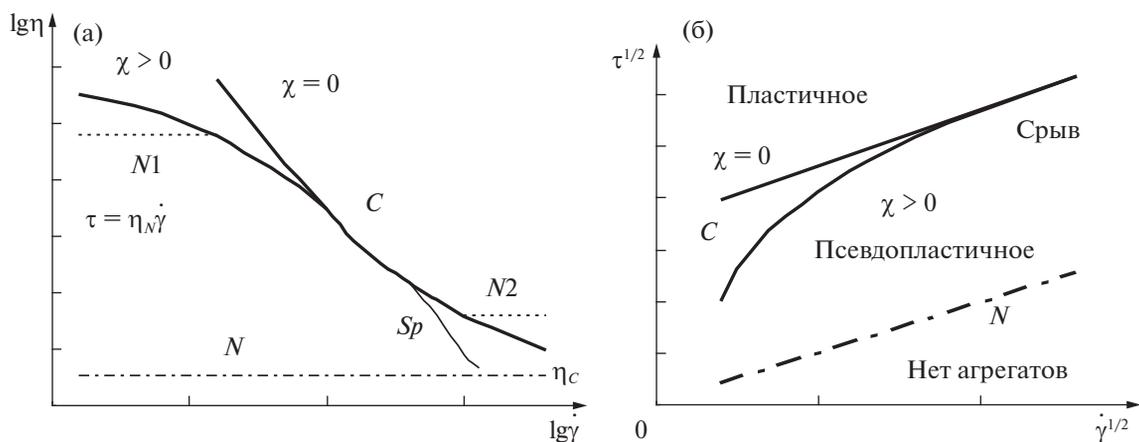


Рис. 2. Типичные реологические кривые: а – кривые вязкости: в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах.

На рис. 2 схематически показаны реологические кривые, достаточно часто получаемые в эксперименте [10]. Кривые вязкопластичного течения (С) описываются обобщенным уравнением течения с различными значениями коэффициента  $\chi$ : пластичное ( $\chi = 0$ ), псевдопластичное течение ( $\chi > 0$ ). Ньютоновское течение (N) системы с полностью разрушенными агрегатами показано штрих-пунктирной линией ( $\tau_c = 0$ ).

Другие режимы течения показаны пунктирными линиями: ньютоновское течение агрегированной системы на участке низких (N1) и на участке высоких (N2) скоростей сдвига. Символ Sp обозначает участок резкого спада вязкости с увеличением скорости сдвига при постоянном или уменьшающемся значении напряжения сдвига (явление срыва течения, spurt).

Покажем, что обобщенное уравнение течения (ОУТ) хорошо описывает те экспериментальные данные, для которых были ранее предложены другие известные реологические уравнения. Остановимся на случаях простого реологического поведения и сравним различные модели.

В модели Кросса [13] получено уравнение

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m},$$

имеющее четыре коэффициента, определяемые в процессе аппроксимации. Уравнение Кригера–Догерти [28] имеет сходный вид

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \tau}$$

и три подгоночных коэффициента. На рис. 3а представлены экспериментальные данные Кросса [13], которые послужили основой для вывода четырехпараметрического уравнения Кросса. Уравнение Кросса и ОУТ одинаково хорошо опи-

сывают реологические данные, в отличие от уравнения Кригера–Догерти. Кривая 1 построена по обобщенному уравнению течения; кривая 3 – по уравнению Кригера–Догерти. Кривая 2, построенная по уравнению Кросса, практически совпадает с кривой обобщенного уравнения течения.

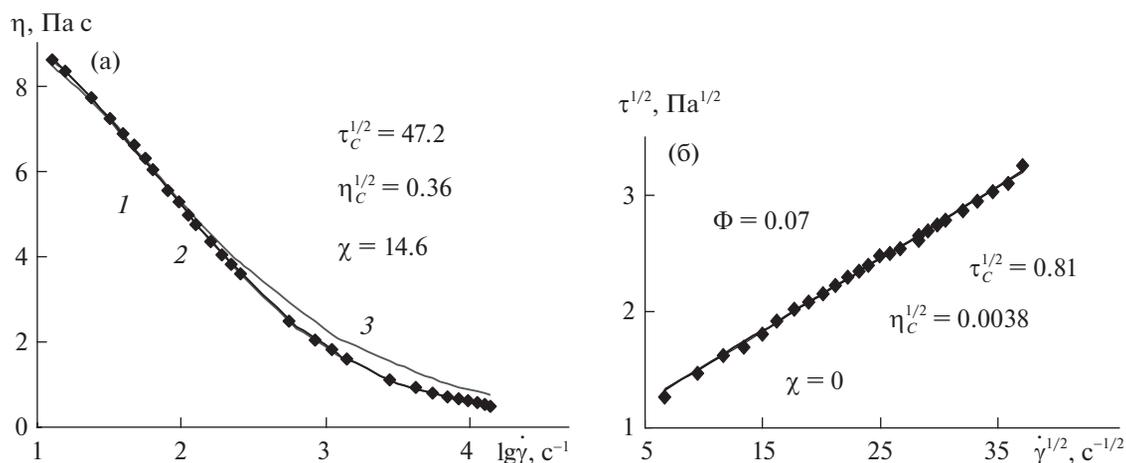
Экспериментальные результаты [35], приведенные на рис. 3а [13] и б, являются основой модели “упругого флота”, которую Хантер [35] разработал для объяснения идеального пластичного поведения Бингама. Очевидно, что эти экспериментальные данные не могут описываться уравнением Бингама, но хорошо описываются уравнением Кэссона. Прямая, соответствующая уравнению Кэссона ( $\chi = 0$ ), практически совпадает с кривой уравнения Гершеля–Балкли, представленной на этом же графике. Модель Ри–Эйринга использует представления о скоростях реакций и процессах перехода частиц через потенциальный барьер. Уравнение Ри–Эйринга имеет вид:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta(0) - \eta_{\infty}) \frac{\text{arcSh}(\beta \dot{\gamma})}{\beta \dot{\gamma}},$$

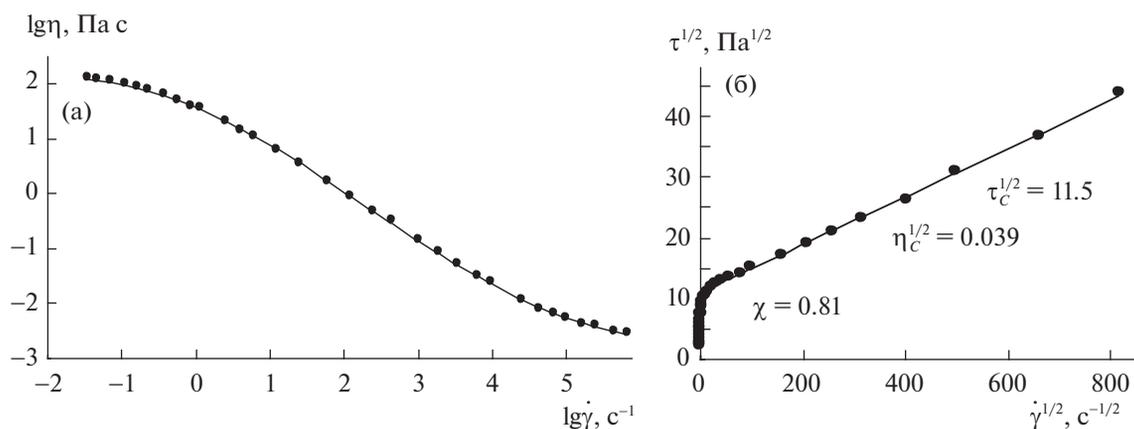
где  $\beta$  – время релаксации. Это уравнение хорошо описывает кривую вязкости раствора нитроцеллюлозы [36] и аппроксимировано с помощью ОУТ (рис. 4) на большом интервале скоростей сдвига [10]. Для аппроксимации экспериментальных данных обобщенное уравнение течения (ОУТ) представлено в виде:  $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ . Аппроксимация производится методом нелинейной регрессии в процессоре Excel с помощью минимизации суммы квадратов разностей

$$СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{\text{расч}}^{1/2})^2.$$

Использование такого вида СКР обеспечивает наибольшее сходство теоретических и экспери-



**Рис. 3.** Сравнение обобщенного уравнения течения с известными реологическими уравнениями: а – зависимости вязкости от скорости сдвига для дисперсии поливинилацетата; б – кривая течения в корневых координатах для коагулированного латекса полиметилметакрилата в 31.2% смеси глицерин–вода. Коэффициенты ОУТ приведены на графиках. Описание кривых см. текст.



**Рис. 4.** Кривые вязкости и кривые течения 1% раствора нитроцеллюлозы в бутилацетате, аппроксимированные обобщенным уравнением течения: а – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах.

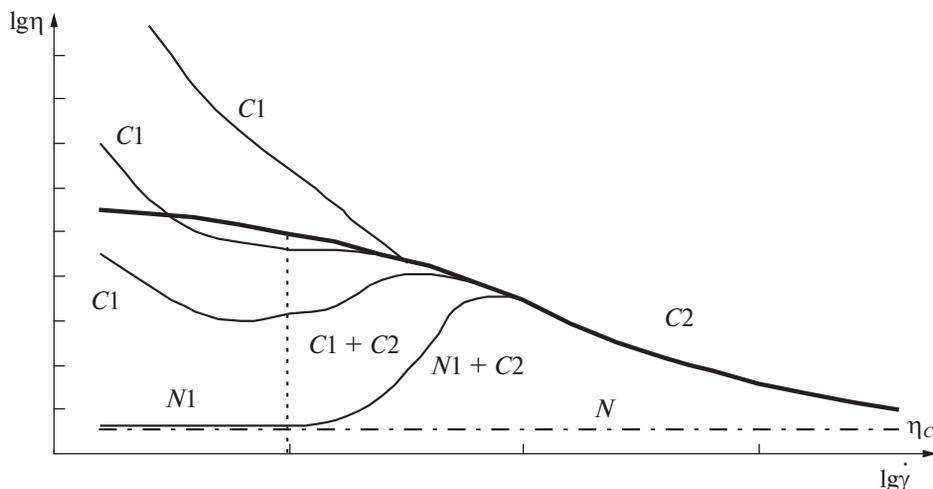
ментальных величин в области высоких скоростей сдвига.

Аналогичное сравнение ОУТ с другими реологическими уравнениями проведено в работах [37, 38].

**Сложное реологическое поведение.** Описанное выше простое реологическое поведение наблюдается на ограниченном интервале скоростей сдвига. На достаточно большом интервале скоростей сосуществуют различные режимы течения, разделенные переходными участками различной ширины. Режим течения – это вид течения, который существует на определенном интервале скорости сдвига и связан с конкретным реологическим уравнением. Переходный участок между режимами течения – интервал скоростей сдвига,

где сосуществуют разные режимы течения, и осуществляется постепенный переход от одного режима течения к другому. Характер сложного реологического поведения схематически представлен на рис. 5 [10].

Сдвиговое затвердевание, по нашему мнению, связано с образованием новых агрегатов в результате соударений частиц при высоких скоростях сдвига; при этом возникает более сильное сцепление между частицами. Такую новую структуру, например, в мицеллярных растворах [39, 40], называют структурой, индуцированной сдвигом (SIS). Промежуточный, переходный участок, на кривой течения, представляет собой смешение двух режимов течения, доля агрегатов, “принадлежащих” второму режиму течения постепенно



**Рис. 5.** Виды сложного реологического поведения структурированных жидкостей с двумя режимами пластичного, псевдопластичного или ньютоновского течения при низких и при высоких скоростях сдвига, и с промежуточным переходным участком течения.

увеличивается с увеличением скорости сдвига. Наличие разных режимов течения и переходных участков между ними является принципиально важным при выборе интервала аппроксимации конкретным реологическим уравнением.

Часто встречаются текущие системы, в которых при низких скоростях сдвига имеется участок ньютоновского течения с постоянной вязкостью и при высоких скоростях — участок сдвигового разжижения (псевдопластичного течения) [41]. Например, раствор ДНК (DNA in Tris-EDTA) проявляет реологические свойства, типичные для растворов полимеров в широком интервале скоростей сдвига (рис. 6а). Четко определены участки с постоянным значением вязкости в области низких скоростей сдвига при низкой концентрации биополимера. Кружком обозначена точка пересечения “прямой” ньютоновского течения с кривой обобщенного уравнения течения. Справа внизу отмечены значения предельной вязкости  $\eta_c$ . Пунктирная линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения. За величину “ньютоновской вязкости”  $\eta_N$  принято экспериментальное значение вязкости при наименьшей скорости сдвига. В корневых координатах (рис. 6б) наблюдается тенденция к переходу к “прямым Кэссона” в пределе высоких скоростей сдвига, что также является признаком пригодности ОУТ для анализа экспериментальных данных [42].

Коэффициент  $\chi$  характеризует рыхлое или компактное строение агрегата, его нулевое значение соответствует сплошной сетке частиц или макромолекул, препятствующей течению. При уменьшении концентрации коэффициент компактности  $\chi$  увеличивается в описанной системе.

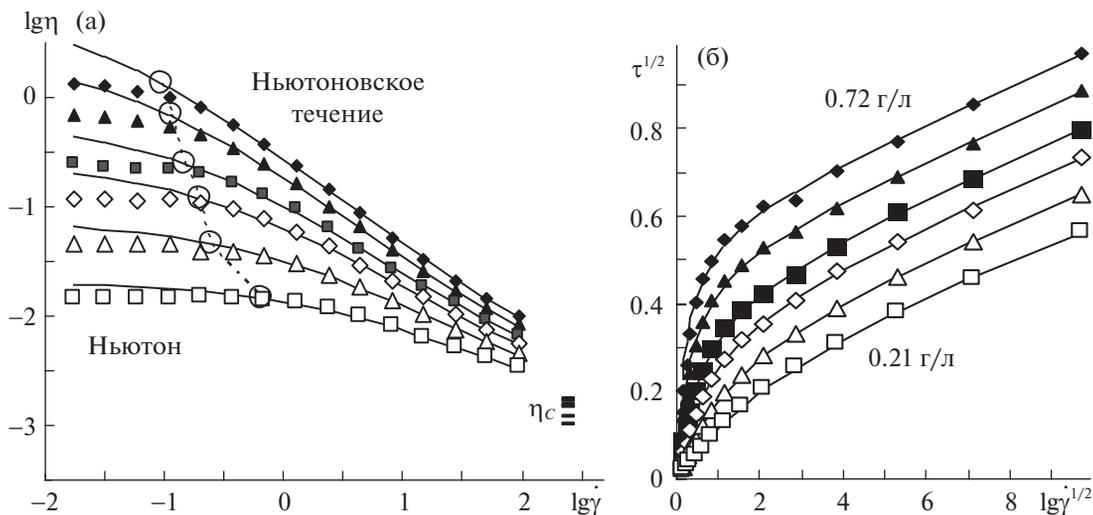
Сходное реологическое поведение демонстрирует суспензия монодисперсного латекса в воде [43], как показано на рис. 7а [44]. Сплошные линии — аппроксимация по ОУТ. Пунктирная линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения. Два различных участка течения также наблюдаются в расплавах полимеров [45] с узким молекулярно-массовым распределением (рис. 7б).

Поведение коэффициентов обобщенного уравнения течения при повышении концентрации согласуется с выводами обобщенной модели течения: коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c$  и коэффициент агрегации  $\tau_c$  уменьшаются с уменьшением концентрации, что, в общем, согласуется с уравнениями (10) и (11).

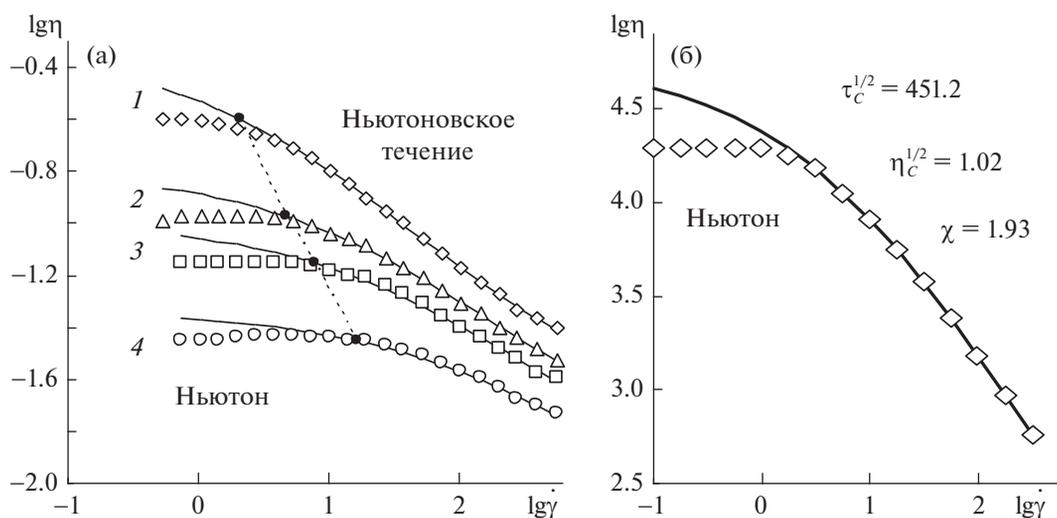
Переход от одного режима вязкопластичного течения к другому через участок сдвигового затвердевания (участок дилатантного течения) показан на рис. 8 [42]. Режимы течения при низких и высоких скоростях сдвига хорошо описываются ОУТ, за исключением случая, где наблюдается срыв течения (снижение напряжения сдвига с увеличением скорости сдвига), экспериментальные данные из работы [46].

В реологии мицеллярных растворов также часто встречаются примеры перехода от ньютоновского к вязкопластичному поведению через промежуточные дилатантные участки (рис. 9) [42]. Например, а — для раствора ПАВ 12-2-12 в тяжелой воде ( $D_2O$ ) [39] и б — раствор цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тоцилата натрия [40].

Более труден для анализа случай неньютоновского поведения, где имеются два режима вязко-



**Рис. 6.** Сложное реологическое поведение раствора ДНК при концентрациях биополимера 0.72, 0.6, 0.5, 0.39, 0.28, 0.21 г/л (сверху вниз): а – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах.



**Рис. 7.** Сложное реологическое поведение дисперсной системы и расплава полимера: а – кривые вязкости водной суспензии монодисперсного латекса с размером частиц 250 нм в двойных логарифмических координатах при объемной концентрации 0.45 (1), 0.44 (2), 0.43 (3), 0.41 (4); б – кривая вязкости расплава полистирола с узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w = 1.60 \times 10^5$ ;  $M_w/M_n \leq 1.10$ ).

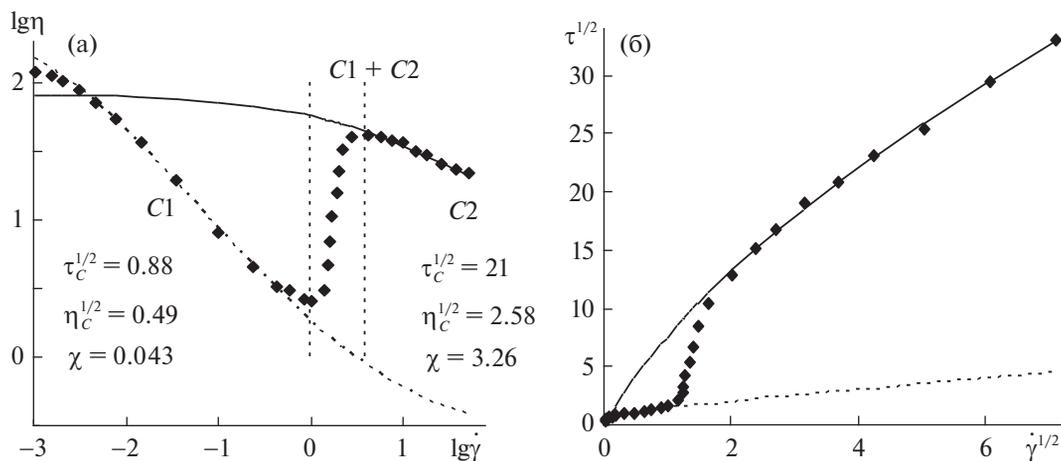
пластичного течения без ярко выраженного переходного участка. Такие системы встречаются в лиотропных полимерных жидких кристаллах [47] (рис. 10), в эмульсиях [48] (рис. 11).

Во всех указанных примерах (рис. 10, 11) на участке низких скоростей сдвига наблюдается “прямая Кэссона”, т.е. в ОУТ величина  $\chi$  равна нулю или близка к нулю. Таким образом, имеется тенденция к образованию сплошной сетки частиц при условии  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ .

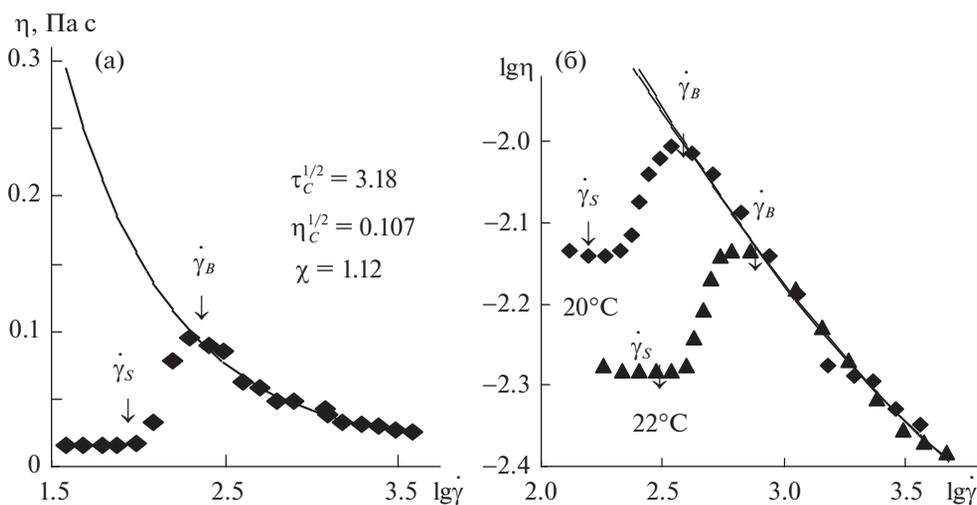
Различные случаи сложного реологического поведения подробно рассмотрены в статьях [41, 42].

При высоких скоростях сдвига величина  $\chi$  существенно больше нуля. Причины изменения режима течения, по-видимому, связаны с изменением состояния контактов между частицами или макромолекулами.

**Предельное напряжение сдвига и предел текучести.** По классификации П.А. Ребиндера все тела можно разделить на твердообразные и жидкообразные [49]. Течение жидкообразных тел проис-



**Рис. 8.** Сложное реологическое поведение суспензии полиметилметакрилата (PMMA) в полиэтиленгликоле (PEG-200) с двумя режимами псевдопластичного течения, которые разделены переходным участком сдвигового затвердевания (C1 + C2): а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах.

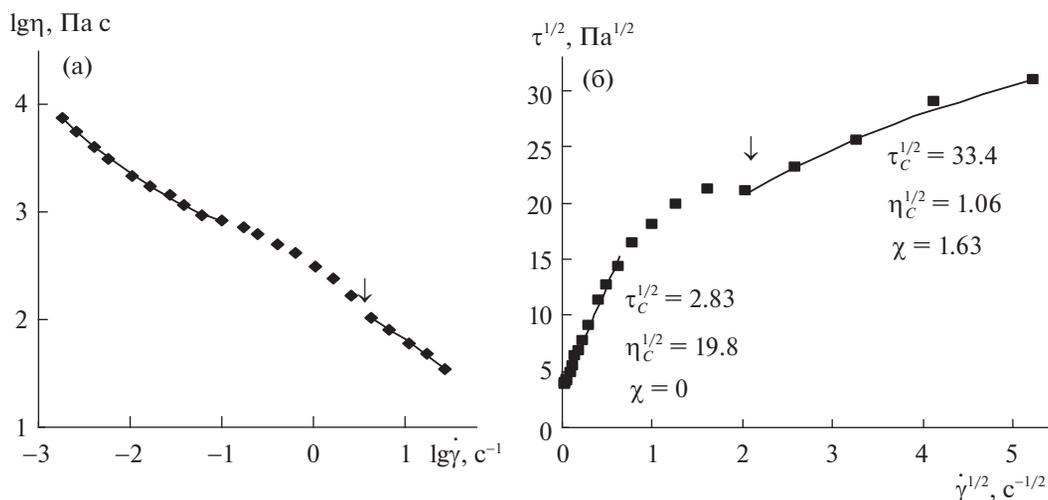


**Рис. 9.** Реологическое поведение мицеллярных растворов с длинными цилиндрическими (червеобразными) мицеллами: а – 1% раствор ПАВ 12-2-12 в тяжелой воде ( $D_2O$ ); б – водный раствор цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тозилата натрия.

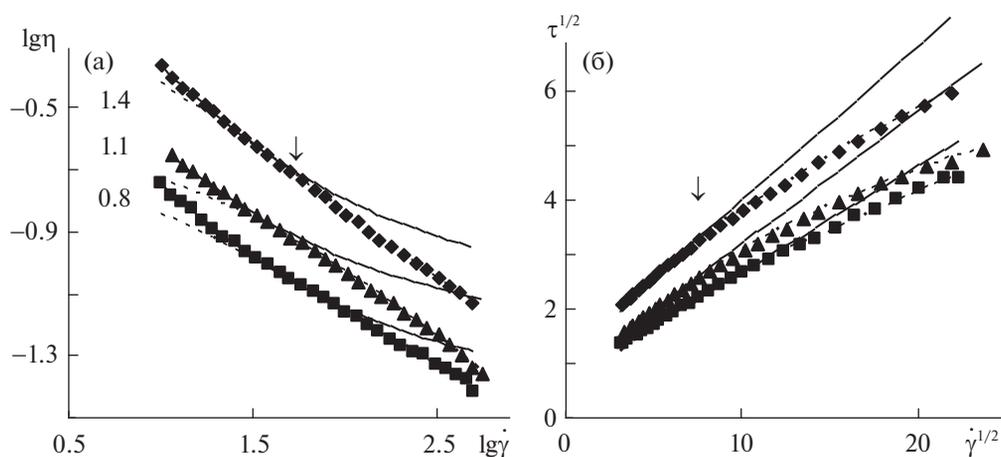
ходит при сколь угодно малых напряжениях сдвига. Течение твердообразных тел начинается только при превышении некоторого предельного напряжения сдвига, который также называют пределом текучести. Это означает, что твердообразное тело находится в твердом состоянии ниже порогового значения  $\tau_y$  и переходит в текучее состояние при  $\tau > \tau_y$ .

В историческом плане пластичное течение рассматривалось как результат перехода из твердого в текучее состояние системы [50]. В таком случае уравнение идеального пластичного течения Бингама записывается в виде:  $\dot{\gamma} = (1/\eta_B)(\tau - \tau_B)$  при

$\tau > \tau_B$ . Г. Шрамм [8] отражает общее мнение, связывая предел текучести  $\tau_y$  со структурой вещества. Предполагается, что все частицы связаны между собой, образуя сетку или каркас. При достаточно высоком напряжении сетка разрушается, ее отдельные элементы смещаются необратимо – система начинает течь. Таким образом, предел текучести можно связать с прочностью неразрушенной структуры. В англоязычной литературе параметр  $\tau_y$  часто называют yield stress (Y.S.). В словаре реологических терминов (Британские стандарты, 1975) предельное напряжение сдвига определено так: “напряжение, ниже кото-



**Рис. 10.** Реологические характеристики водного раствора гидроксипропилцеллюлозы (лиотропный жидкий кристалл холестерического типа) 50 мас. %: а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах. Стрелка отмечает “особую” точку, повторяющуюся во всех опытах.



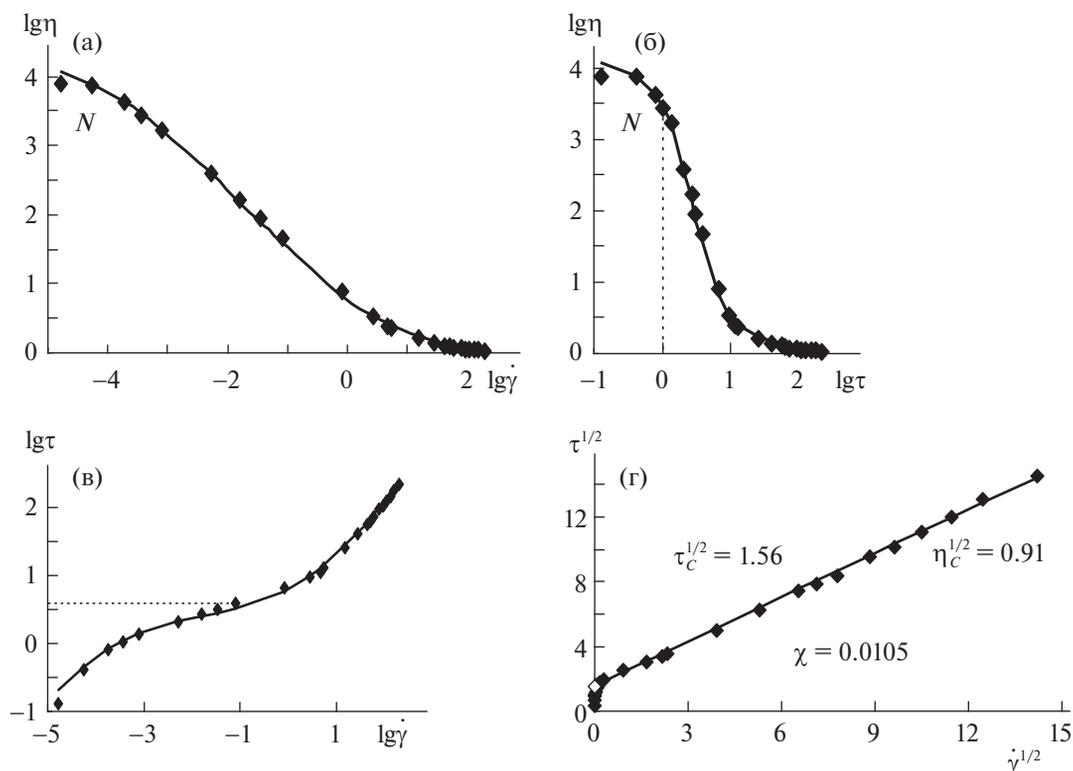
**Рис. 11.** Реологические характеристики эмульсии масла в воде в присутствии полисахарида *EPS*: а – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах. Указана концентрация полисахарида *EPS*, объемная концентрация масла равна 0.4. Стрелка отмечает точку перехода между режимами течения.

рого вещество ведет себя как упругое тело и выше которого вещество ведет себя как жидкость с пластической вязкостью  $\eta_{PL}$ , так что  $\tau = \tau_y + \eta_{PL}\dot{\gamma}$ . Будем называть такую пороговую величину пределом текучести или статическим предельным напряжением сдвига  $\tau_s$ .

С другой стороны, можно рассматривать параметр  $\tau_y$  как коэффициент реологического уравнения, которое справедливо для стационарного, равновесного состояния течения. Тогда величина  $\tau_y$  определяется экстраполяцией к нулевому значению скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Будем называть такую величину динамическим предельным напряже-

нием сдвига  $\tau_y$ . В общем, значения  $\tau_s$  и  $\tau_y$  могут быть различны.

Прямое определение  $\tau_s$  зависит от чувствительности измерительного прибора. Если материал является истинно пластичным, то вязкость должна стремиться к бесконечности ( $\eta \rightarrow \infty$  при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ). Барнес [51] утверждает, что существование предела текучести не является реальным фактом, а есть следствие ограниченного интервала скоростей, доступного обычным вискозиметрам. Если интервал низких скоростей сдвига (или низких напряжений сдвига) недоступен для измерения, то создается впечатление бесконечного увеличения вязкости  $\eta$  по мере уменьшения  $\tau$ . В



**Рис. 12.** Реологическое поведение суспензии поливинилацетата: а – зависимость вязкости от скорости сдвига; б – зависимость вязкости от напряжения сдвига; в – зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига; г – кривая течения в корневых координатах. Аппроксимация по ОУТ. Экспериментальные данные из работы.

жидкостях со значительным сдвиговым разжижением предельное напряжение  $\tau_y$  появляется как результат расчета в области средних и высоких скоростей сдвига по соответствующим реологическим уравнениям. Существует также мнение [2], что пределом текучести можно считать ту узкую область напряжений сдвига, в которой вязкость системы скачкообразно уменьшается.

В качестве примера рассмотрим кривые течения для коммерческого адгезива на основе поливинилацетата [51]. Достаточно полное представление о реологии стационарного сдвигового течения можно получить, представляя экспериментальные результаты в четырех различных системах координат (рис. 12).

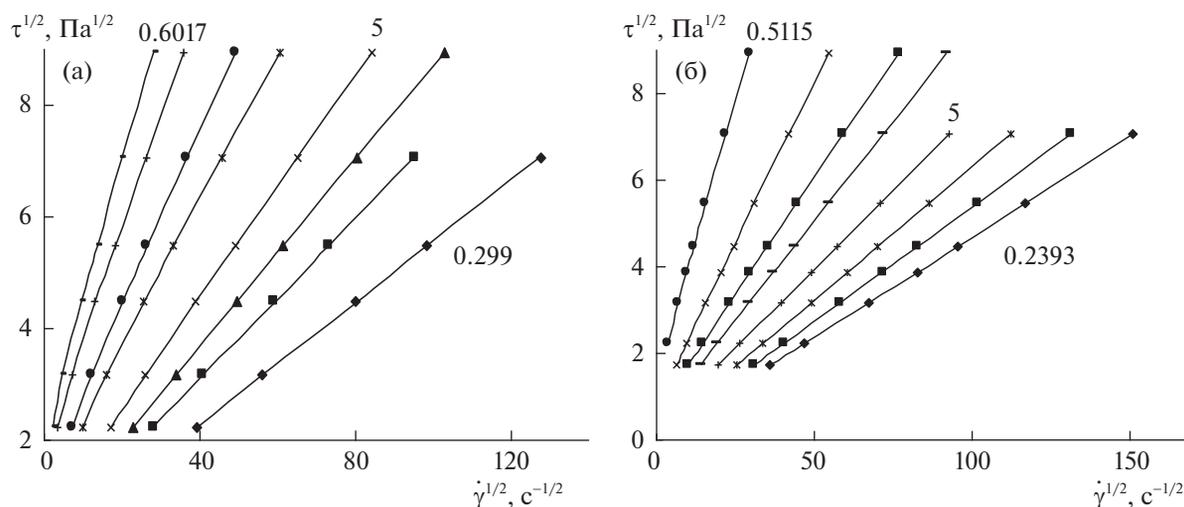
Как видно из графиков (рис. 12) на кривых течения имеется участок, сходный с ньютоновским при низких скоростях сдвига. Отсутствует участок ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига, то есть предельно низкая ньютоновская вязкость не достигается. Создается представление о “крутом” спаде вязкости с увеличением напряжения сдвига (рис. 12б). Вертикальная пунктирная линия указывает на начало спада вязкости, соответствующее напряжение сдвига можно назвать предельным напряжением.

Другим методом приближенного определения предельного напряжения является нахождение условного “плато” или точки перегиба на графике зависимости  $\log \tau$  от  $\log \dot{\gamma}$  (рис. 12в). Значение предельного напряжения сдвига показано горизонтальной пунктирной линией. Расчет динамического предельного напряжения  $\tau_y$  проводят, аппроксимируя экспериментальные данные с помощью реологического уравнения, включающего эту величину как коэффициент [34].

В корневых координатах для этого достаточно экстраполировать “прямолинейный” участок кривой течения до пересечения с осью напряжений сдвига. Аппроксимация по ОУТ позволяет получить достаточно точное значение  $\tau_c^{1/2}$  (показано в виде открытого символа ромба на оси  $\tau^{1/2}$ ).

Другие типичные примеры реологических кривых приведены в [34, 52].

**Физический смысл коэффициентов обобщенного уравнения течения.** Ранее сообщалось, что хорошая аппроксимация данных реологическим уравнением, особенно с числом коэффициентов больше трех, не является достаточным критерием правильного выбора реологической модели. Необходимо, чтобы коэффициенты уравнения вели



**Рис. 13.** Экспериментальные значения и рассчитанные кривые течения в корневых координатах при различной объемной концентрации дисперсной фазы  $\Phi$ : а — для латекса *GR-S-X-667*,  $\Phi = 0.6017, 0.5866, 0.5603, 0.539, 0.4876, 0.4398, 0.397, 0.299$  (сверху вниз); б — для латекса *Neoprene Type 60*,  $\Phi = 0.5115, 0.4617, 0.4429, 0.4147, 0.3713, 0.3263, 0.2821, 0.2393$  (сверху вниз).

себя в соответствии с выводами реологической модели, например, при изменении концентрации дисперсной фазы или изменении температуры системы.

В пределах гидродинамического подхода, где реальная система уподобляется системе модельных цилиндров [31, 32], получены уравнения (10) и (11) для двух коэффициентов обобщенного уравнения течения  $\tau_C^{1/2}$  и  $\eta_C^{1/2}$ . В работах [53–55] показана справедливость этих уравнений для различных типов суспензий.

Методом нелинейной регрессии могут быть рассчитаны коэффициенты  $k$ ,  $A$ ,  $k_2$ ,  $A_2$ , а также нормированная сила сцепления  $F_A$ . Силу сцепления  $F_s$ , т.е. силу необходимую для разрыва контакта между частицами, можно оценить, принимая что  $F_A = F_s/\pi r^2$ , где  $r$  — средний радиус частицы. Уравнение (10) одинаковым образом описывает зависимость эффективной вязкости  $\eta$  от концентрации как в условиях неньютоновского течения при бесконечной скорости сдвига ( $\eta_\infty = \eta_C$ ), так и в условиях ньютоновского течения при низкой концентрации дисперсной фазы ( $\eta_N = \eta_C$ ), поскольку в обоих случаях агрегаты отсутствуют. Тогда справедливо соотношение:

$$\eta_\infty = \eta_N = \eta_C = \eta_0(1 - k\Phi)^{-A^*}. \quad (16)$$

Коэффициенты  $k$  и  $A^*$  (где  $A^* = 2A$ ) характеризуют гидродинамическое взаимодействие при движении отдельных частиц и не связаны прямым образом с какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах. Выражение (16) совпадает по форме с известным уравнением Кригера–Догер-

ти [28] для зависимости вязкости  $\eta$  суспензий от концентрации  $\Phi$ .

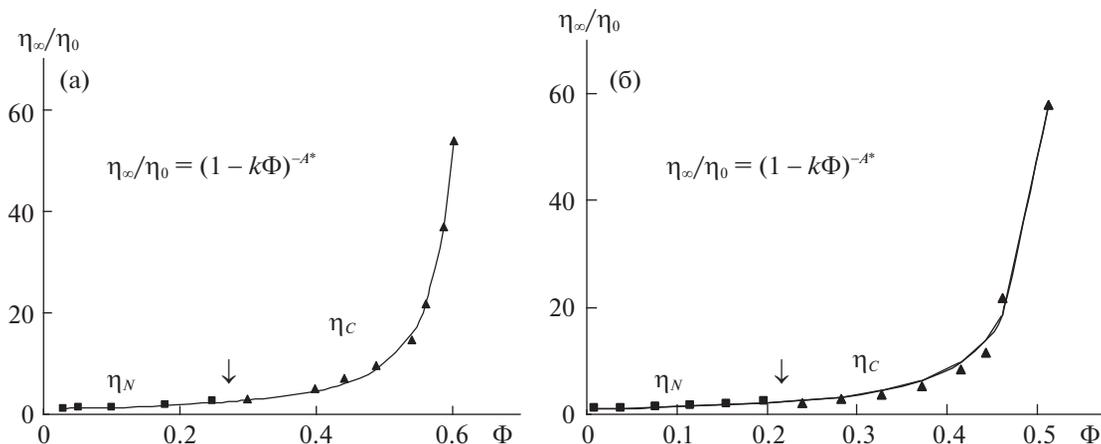
Данные [56] для водной суспензии латекса *GR-S-X-667* и данные [57] для водной суспензии латекса *Neoprene Type 60* показаны в корневых координатах ( $\tau^{1/2}$ ,  $\dot{\gamma}^{1/2}$ ) на рис. 13.

Нижние кривые течения представляют собой прямые линии, то есть описываются уравнением Кэссона. Верхние кривые описываются обобщенным уравнением течения при  $\chi > 0$ . Таким образом, при малой объемной концентрации система находится в состоянии нелинейного пластичного течения, а при высокой концентрации — в состоянии псевдопластичного течения. При очень низкой концентрации в этих дисперсных системах наблюдается ньютоновское течение [55].

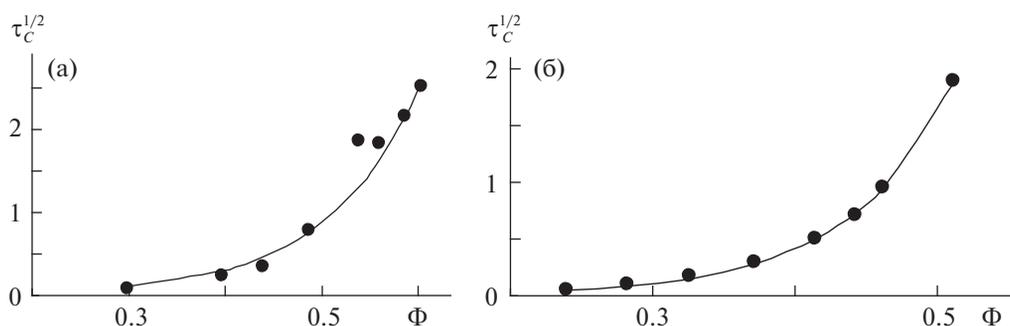
В работах [56, 57] приведены табличные значения вязкости как для неньютоновского, так и для ньютоновского режимов течения.

Используя эти данные, можно получить общую кривую [54, 55] для предельной относительной вязкости  $\eta_\infty(\Phi)$ , которая описывает экспериментальные результаты как в районе ньютоновского течения ( $\eta_N$ ), так и в районе неньютоновского течения ( $\eta_C$ ), как показано на рис. 14.

Силу сцепления между частицами можно оценить [54] по уравнению (11), графики зависимости  $\tau_C^{1/2}(\Phi)$  представлены на рис. 15. Предполагая, что разрушение агрегата происходит путем разрыва связи между двумя соседними частицами,



**Рис. 14.** Зависимость относительной предельной вязкости  $\eta_{\infty}/\eta_0$  от объемной концентрации дисперсной фазы  $\Phi$ : а – для латекса *GR-S-X-667* ( $k = 1.5$ ,  $A^* = 1.6$ ); б – для латекса *Neoprene Type 60* ( $k = 1.8$ ,  $A^* = 1.7$ ), границу между видами течения отмечает “стрелка”.



**Рис. 15.** Зависимости корня коэффициента агрегации  $\tau_C^{1/2}$  от объемной концентрации дисперсной фазы  $\Phi$ : а – для латекса *GR-S-X-667* ( $\bar{F}_A = 0.0037$  Н/м<sup>2</sup> и  $F_s = 5.6 \times 10^{-17}$  Н); б – для латекса *Neoprene Type 60* ( $\bar{F}_A = 0.0005$  Н/м<sup>2</sup> и  $F_s = 7.7 \times 10^{-18}$  Н).

можно ввести силу сцепления в виде  $F_s = \bar{F}_A \pi r^2$ , где  $r$  – усредненный радиус частицы. Рассчитанные значения  $\bar{F}_A$  и  $F_s$  представлены в подписи рис. 15.

Также можно показать, что изменение величины  $\eta_c^{1/2}$  с температурой связано с изменением вязкости дисперсионной среды  $\eta_0$ , в данном случае воды.

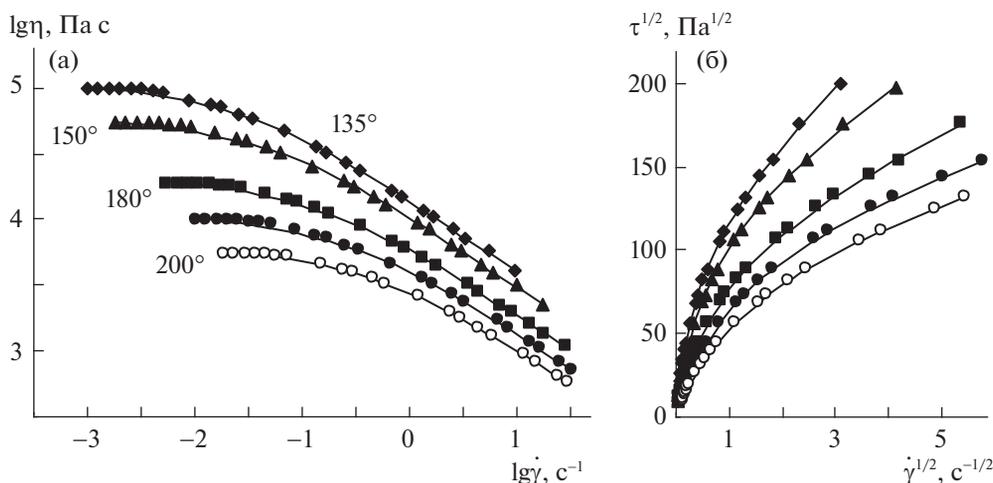
### СТРУКТУРНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Расплавы полимеров в рамках теоретической реологии [1–3] рассматриваются как сплошные среды, обладающие вязкими и упругими свойствами. Часто эти свойства описывают с помощью релаксационного спектра, используя механические модели пружин и демпферов. Важно отметить, что в таком подходе причиной

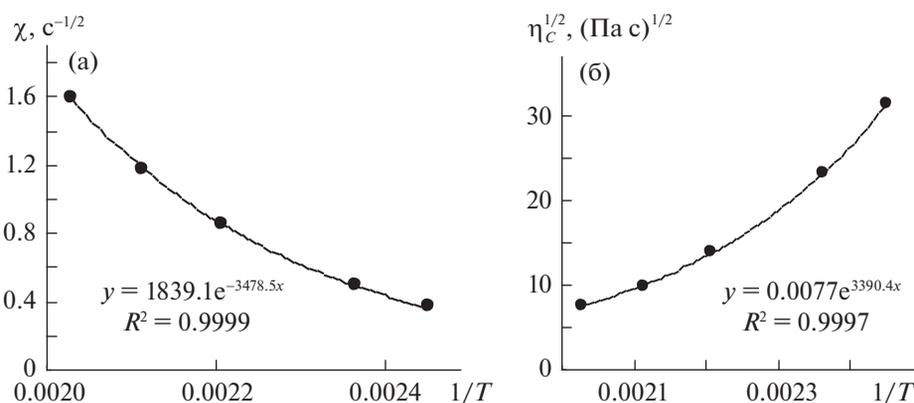
вязкоупругости и неньютоновского течения являются процессы релаксации. Для неупругих веществ подобные модели непригодны.

В то же время расчеты кривых вязкости растворов и расплавов полимеров производят по уравнениям Кросса, Карро и Карро–Яшида, которые также используются для дисперсных систем и не учитывают упругие свойства. Действительно, растворы полимеров можно рассматривать как дисперсные системы, поскольку размеры макромолекул сравнимы с размерами коллоидных частиц. Зацепления между макромолекулами тогда соответствуют контактам между частицами.

В общем, наилучшая точность аппроксимации получена для уравнения Карро–Яшида  $\eta = \tau_y / (\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_{\infty}$ , по-видимому, за счет введения двух подгоночных показателей степени  $n$  и  $m$ . Однако пять коэффициентов (параметров) этого



**Рис. 16.** Кривые течения расплава полиэтилена низкой плотности: а – в двойных логарифмических координатах; б – в корневых координатах. Сплошные линии получены в результате второй аппроксимации при фиксированном среднем значении коэффициента  $\tau_c^{1/2} = 116 \text{ Па}^{1/2}$ .



**Рис. 17.** Зависимости коэффициентов реологического уравнения от обратной температуры: а – коэффициент компактности  $F_s$ ; б – коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c^{1/2}$ . Уравнения трендов приведены на графиках, переменная  $\chi = 1/T$ .

уравнения не имеют ясной физической интерпретации.

Можно показать, что реологическое поведение расплавов полимеров согласуется с выводами структурной реологической модели. Экспериментальные данные для расплава полиэтилена низкой плотности при различных температурах [58] и результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения [59] представлены на рис. 16.

После первой аппроксимации ОУТ наблюдаются колебания величины  $\tau_c^{1/2}$ . Скорее всего они связаны с особенностями численного расчета; их трудно сопоставить с реальными изменениями в расплаве полимера. Более того, коэффициент агрегации  $\tau_c$  пропорционален силе сцепления меж-

ду контактирующими частицами или макромолекулами в участках зацепления. Однако сила сцепления вряд ли будет периодически изменяться при увеличении температуры.

Поэтому, нами выбрано среднее постоянное значение коэффициента  $\tau_c^{1/2}$  и рассчитаны новые значения двух других коэффициентов реологического уравнения.

Коэффициент компактности  $\chi$  увеличивается с ростом температуры (рис. 17а), поскольку вероятность спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами увеличивается (увеличивается константа скорости спонтанного разрушения агрегатов  $\tilde{k}_0$ ) в уравнении (13). Коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c^{1/2}$  описывает течение системы с

полностью разрушенными агрегатами частиц или системы, где отсутствуют зацепления макромолекул. Его зависимость от температуры показана на рис. 176 и соответствует уравнению Аррениуса вида  $\eta^{1/2} \approx A \exp(B/kT)$ . Такое поведение полностью соответствует температурному изменению вязкости обычной низкомолекулярной жидкости.

Особенности неньютоновского поведения различных расплавов полимеров с точки зрения структурной модели представлены в работе [59].

Таким образом, в этом обзоре рассмотрены известные результаты реологических исследований, прежде всего, кривые вязкости и кривые течения различных дисперсных и полимерных систем. Представлены существующие в настоящее время объяснения причин неньютоновского течения. Описаны различные реологические модели, в которых изменение вязкости связано с изменением структуры вещества.

Новая структурная реологическая модель, предложенная нами, является обобщением реологических моделей Кэссона [20] и Кросса [13]. В сферу ее действия попадают разнообразные структурированные системы: суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы и жидкие кристаллы [10]. Она пригодна для описания реологического поведения некоторых практически важных веществ: термотропных жидких кристаллов [60]; суспензий наночастиц [61]; электрореологических жидкостей [62]; высокопарафинистой нефти [63–65].

Наше внимание было сосредоточено на особенностях стационарного сдвигового течения неньютоновских систем. За пределами обзора остались тиксотропные эффекты, вязкоупругие свойства и переходные процессы, хотя уже имеется некоторое их понимание в рамках структурных представлений.

Авторы благодарны профессору В.Г. Сергееву за внимание и обсуждение результатов представленного исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет № ЦИТИС: 121031300084-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов Г.В., Малкин А.А.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
2. *Малкин А.А., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
3. *Barnes H.A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of n-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth. 2000.
4. *Hunter R.J.* Foundations of colloid science. 1995. V. 2. Clarendon Press, Oxford. Chapter 18. Rheology of colloidal dispersions. P. 922.
5. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3.
6. *Урьев Н.Б.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39.
7. *Бибик Е.Е.* Реология дисперсных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 171 с.
8. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. под ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003. 312 с.
9. *Фройштетер Г.Б., Трилюцкий К.К., Ищук Ю.Л., Ступак П.М.* Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок / Под ред. Г.В. Виноградова. М.: Химия, 1980. 176 с.
10. *Курсанов Е.А., Матвеевко В.Н.* Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 384 с.
11. *Бэтчелор Дж.* Введение в динамику жидкости / Под ред. Р.Ю. Степанова. М.: Мир, 1973. 758 с.
12. *Tadros Th.F.* Introduction // Solid / Liquid dispersions / Ed. Th. F. Tadros. Academic press, London, 1987. P. 1.
13. *Cross M.* // J. Colloid Sci. 1965. V. 20. P. 417.
14. *Krieger I.M.* // Advances in Colloid and Interface science. 1972. V. 3. P. 111.
15. *Gillespie T.* // J. Colloid Sci. 1960. V. 15. P. 219.
16. *Goodeve C.F.* // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. № 2. P. 342.
17. *Tanaka H., White J.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1980. V. 7. P. 333.
18. *Hunter R.J.* // Advances in Colloid and Interface science. 1980. V. 76. P. 107.
19. *Kuhn W.* // Z. Phys. Chem. 1932. Bd. 161. S. 1.
20. *Casson N.* // Rheology of disperse systems / Ed. Mill C.C. London: Pergamon Press, 1959. P. 84.
21. *Hoffman R.L.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 46. P. 491.
22. *Scott Blair G.W.* // Rheol. Acta. 1966. V. 5. P. 184.
23. *Cheng D.C.-H.* // Br. Soc. Rheol. Bull. 1989. V. 32. № 1. P. 1.
24. *Bingham E.C.* Fluidity and plasticity. New-York. McGraw-Hill. 1922. 219 p.
25. *Hershell W.H., Bulkey R.* // Kolloid Zeitschrift. 1926. Bd. 39. S. 291.
26. *Смольскийкий Б.П., Шульман З.П., Гориславец В.Н.* Реодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов. Минск: Наука и техника, 1975. 446 с.
27. *Ostwald W., Auerbach R.* // Kolloid Zeitschrift. 1926. Bd. 38. S. 261.
28. *Krieger I.M., Dougherty T.J.* // Trans. Soc. Rheol. 1959. № 3. P. 137.
29. *Buscall R.* // Colloids and Surf. A. 1994. V. 83. P. 33.
30. *Williamson R.V.* // Ind. Eng. Chem. 1929. V. 21. P. 1108.
31. *Курсанов Е.А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1–2. С. 21.

32. *Кирсанов Е.А.* // Там же. 2012. Вып. 3 (41). С. 79.
33. *Михайлов Н.В., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. журн. 1955. Т. 17. № 2. С. 107.
34. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
35. *Hunter R.J., Frayne J.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. № 1. P. 107.
36. *Ree T., Eyring H.* // Appl. Phys. 1955. V. 26. P. 793.
37. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3 (45). С. 35.
38. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Там же. 2010. Вып. 4 (34). С. 38.
39. *Oda R., Panizza P., Schmutz M., Lequeux F.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6407.
40. *Hartmann V., Cressely R.* // J. Phys. II France. 1997. V. 7. P. 1087.
41. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4 (42). С. 71.
42. *Youngsuk Heo.* Universal scaling of linear and nonlinear rheological properties of semidilute and concentrated polymer solutions. Thesis Ph.D. University of Michigan. 2008. 122 p.
43. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А.* Структурное обоснование неньютоновского течения Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2017. Т. 58. № 2. С. 59.
44. *Dzuy Ng Q., Boger D.V.* // J. Rheology. 1983. V. 27. № 4. P. 321.
45. *Hieber C.A., Chiang H.H.* // Rheol. Acta. 1989. V. 28. P. 451.
46. *Kalman D.R., Rosen B.A., Wagner N.J.* // The XV Intern. Congress on Rheology. 2008. P. 1408.
47. *Grizzuti N., Cavella S., Cicarelli P.* // J. Rheol. 1990. V. 34. № 8. P. 1293.
48. *Tuinier R., Kruif C.* // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 218. P. 201.
49. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: ООО ТИД Альянс, 2004. 464 с. Гл. VII.
50. *Markovitz H.* // J. Rheology. 1985. V. 29. № 6. P. 777.
51. *Barnes H.A., Walters K.* // Rheol. Acta. 1985. V. 24. № 4. P. 323.
52. *Кирсанов Е.А., Матвеевко В.Н.* Вязкость и упругость структурированных жидкостей. Москва: ТЕХНОСФЕРА. 2022. 283 с.
53. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 393.
54. *Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Новоселова Н.В., Матвеевко В.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 22.
55. *Кирсанов Е.А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново: Изд-во "Ивановский государственный университет". 2006. 232 с.
56. *Maron S.N., Fok S.M.* // J. Colloid Sci. 1955. V. 10. P. 482.
57. *Maron S.N., Levy-Pascal A.E.* // J. Colloid Sci. 1955. V. 10. P. 494.
58. *Hertel D.* Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler velocimetry. 2007. PhD Thesis. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Sierke Verlag, Gottingen.
59. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 720.
60. *Кирсанов Е.А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4 (38). С. 110.
61. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Там же. 2011. Вып. 1 (35). С. 48.
62. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Там же. 2013. Вып. 3 (45). С. 79.
63. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В.* // Коллоидн. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 393.
64. *Matveenko V.N., Kirsanov E.A.* // Colloids and Surfaces A. 1995. V. 101. P. 1.
65. *Kirsanov E.A., Remizov S.V.* // Rheol. Acta. 1999. V. 38. P. 172.

## О КОНФОРМАЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ “КРЕСЛО” – “ВАННА” ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

© 2023 г. С. В. Пучков<sup>a,\*</sup>, Ю. В. Непомнящих<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,  
Институт химических и нефтегазовых технологий, 650000, Кемерово, Россия

\*e-mail: psv.toos@kuzstu.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 07.03.2023 г.

Принята к публикации 09.03.2023 г.

Методами (DFT) B3LYP/6-311g++(d,p), G3, CBS-QB3 рассчитаны величины свободной энергии и константы равновесия конформационного перехода “кресло” – “ванна” циклогексанона в интервале температур 298.15–428.15 К. Рассчитан равновесный состав конформеров “кресло” и “ванна” циклогексанона. Показано, что при увеличении доли конформации “ванна” селективность процесса окисления циклогексана по циклогексанону снижается. Методом QST2 найдены переходные состояния реакции присоединения циклогексилгидропероксида по карбонильной группе циклогексанона для конформаций “кресло” и “ванна”. Рассчитаны энергетические профили этих реакций. Установлено, что присоединение гидропероксида по карбонильной группе конформации “ванна” кетона сопровождается переходом в конформацию “кресло”.

*Ключевые слова:* циклогексанон, конформации, окисление циклогексана, селективность, константа равновесия

DOI: 10.31857/S0044453723080198, EDN: QZYCIW

Циклогексанон – важнейший промышленный полупродукт в производстве капролактама и адипиновой кислоты, получаемый на стадии жидкофазного окисления циклогексана [1–5]. Селективность промышленного процесса окисления циклогексана 80–85% при степени превращения не более 4–5%, что приводит к значительным затратам на отделение непрореагировавшего циклогексана от продуктов реакции и его рециркуляцию.

На ряду с циклогексаноном при окислении циклогексана образуется второй продукт – циклогексанол [6, 7]. Окисление циклогексанола с большой селективностью приводит к образованию циклогексанона [7, 8]. Дальнейшее окисление циклогексанона, протекающее с большей скоростью чем окисление циклогексана, является основным источником побочных продуктов и причиной снижения селективности процесса [1–5, 9].

Из всех известных конформаций молекулы циклогексанона наиболее устойчивой является – “кресло” [10–13]. Энергия конформации “ванна” выше энергии конформации “кресло” на 16.4 кДж моль<sup>-1</sup> [14]. В процессе окисления, в реакциях радикального отрыва с пероксильными радикалами, конформация “ванна”, характеризующаяся

большой энергией, проявляет большую реакционную способность, чем конформация “кресло” [14]. Поскольку основной причиной снижения селективности промышленного процесса окисления циклогексана, как уже отмечалось, является окислительное превращение целевого продукта – циклогексанона [1–5], можно ожидать, что соотношение конформаций кетона будет оказывать влияние на параметры процесса.

Цель работы – оценить влияние соотношения конформеров “кресло” и “ванна” циклогексанона на селективность процесса окисления циклогексана с применением квантово-химических методов.

### МЕТОДЫ РАСЧЕТА

При расчете энергий активации реакций оптимизацию геометрии всех структур и переходных состояний проводили методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311g++(d,p) [15–18]. При расчете свободной энергии конформаций “кресло” и “ванна” циклогексанона оптимизацию геометрии этих конформаций проводили как методом (DFT) B3LYP/6-311g++(d,p) [15–20], так и методами CBS-QB3, G3 [21].

Изменение свободной энергии реакции рассчитывали, как разность свободных энергий продуктов и исходных веществ [20]:

$$\Delta G^\circ = G_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}^\circ - G_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}^\circ, \quad (1)$$

где  $G_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}^\circ$  и  $G_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}^\circ$  – свободная энергия конформаций циклогексанона “кресло” и “ванна” соответственно.

Термодинамическую константу равновесия конформационного перехода рассчитывали по формуле:

$$K^\circ = e^{-\Delta G^\circ/RT}. \quad (2)$$

Полагая, что коэффициенты активности для молекулы циклогексанона, как для конформации “ванна” ( $\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}$ ), так и для конформации “кресло” ( $\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}$ ) равны, для расчета равновесного состава конформаций может быть использована величина термодинамической константы равновесия.

$$K^\circ = K_C \frac{\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}}{\gamma_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}} = \frac{\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}}{\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}} = \frac{1-x}{x}, \quad (3)$$

где  $x$  – доля конформации “кресло”,  $K_C$  – концентрационная константа равновесия,  $\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{ванна}}}$ ,  $\bar{C}_{\text{ЦГОН}_{\text{кресло}}}$  – равновесные концентрации конформаций “ванна” и “кресло” соответственно.

Для поиска переходных состояний реакций присоединения циклогексилгидропероксида по карбонильной группе циклогексанона в конформациях “кресло” и “ванна” использовали метод квадратичного синхронного транзита – QST2 Gaussian. Решением колебательной задачи подтверждено, что структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии [17]. Проведены расчеты (IRC) путей химических реакций. Энергию активации конформационного перехода рассчитывали, как разность полных энергий переходного состояния  $E_{\text{TS}}$  и исходных веществ  $E_{\text{исх}}$  [17]:

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{исх}}. \quad (4)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для конформационного перехода:



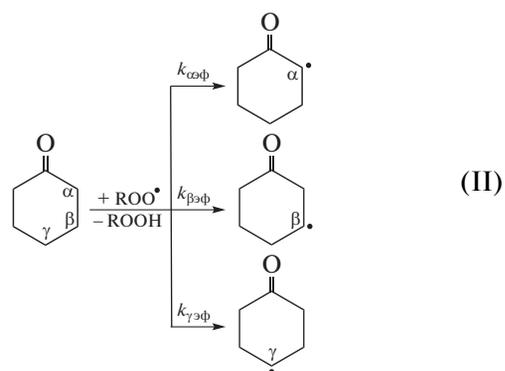
с применением методов квантово-химических расчетов определены величины свободной энергии в интервале температур 298.15–428.15 К: 14.1–13.1 кДж моль<sup>-1</sup> ((DFT) B3LYP/6-311g++(d,p)), 15.1–14.1 кДж моль<sup>-1</sup> (CBS-QB3), 13.9–12.6 кДж моль<sup>-1</sup> (G3). Видно, что результаты, полученные разными

методами близки, различие между максимальным и минимальным значением изменения свободной энергии перехода “кресло”–“ванна”, при соответствующей температуре, не более 1.5 кДж моль<sup>-1</sup>, а среднее значение примерно соответствует результатам полученным методом (DFT) B3LYP/6-311g++(d,p), которые и использованы в дальнейших расчетах.

По формуле (2) рассчитаны значения термодинамической константы равновесия конформационного перехода “ванна” – “кресло” 0.00337–0.0251 в интервале температур 298.15–428.15 К. По формуле (3) была рассчитана доля конформации “кресло” циклогексанона в равновесной смеси конформеров, которая составила 0.9966–0.9755 в указанном интервале температур. С повышением температуры константа равновесия реакции (1) увеличивается, доля конформации “кресло” снижается, а доля конформации “ванна” растет.

Вместе с тем известно, что в процессе окисления реакционная способность СН-связей конформации “ванна” циклогексанона в реакциях с пероксильными радикалами значительно выше реакционной способности СН-связей конформации “кресло” [14]. Следовательно, более высокая скорость превращения циклогексанона в конформации “ванна” в процессе окисления, может быть причиной сдвига равновесия реакции (1) в сторону образования конформации “ванна”.

Содержание в смеси конформаций “кресло” и “ванна” циклогексанона может быть также рассчитано на основе данных об относительной реакционной способности СН-связей циклогексанона в реакциях с пероксильными радикалами:



Так эффективная величина константы скорости реакции пероксильных радикалов с  $\alpha$ -СН-связями циклогексанона, может быть представлена как сумма констант скоростей таких реакций с  $\alpha$ -СН-связями конформаций “кресло” и “ванна” циклогексанона с учетом их долей:

$$k_{\alpha\text{эф}} = k_{\alpha\text{ванна}}(1-x) + k_{\alpha\text{кресло}}x. \quad (5)$$

Такое же уравнение может быть составлено для реакций пероксильных радикалов с  $\gamma$ -СН-связями циклогексанола:

$$k_{\gamma_{\text{эф}}} = k_{\gamma_{\text{ванна}}} (1 - x) + k_{\gamma_{\text{кресло}}} x. \quad (6)$$

Тогда относительная реакционная способность будет определяться уравнением:

$$\frac{k_{\alpha_{\text{эф}}}}{k_{\gamma_{\text{эф}}}} = \frac{k_{\alpha_{\text{ванна}}} (1 - x) + k_{\alpha_{\text{кресло}}} x}{k_{\gamma_{\text{ванна}}} (1 - x) + k_{\gamma_{\text{кресло}}} x}. \quad (7)$$

Соотношение констант  $k_{\alpha_{\text{эф}}}/k_{\gamma_{\text{эф}}}$  – экспериментально определяемая относительная реакционная способность  $\alpha$ -СН-связей циклогексанола, равная 12.5 при 333 К [22].

В результате преобразования уравнения (7) получим:

$$\frac{k_{\alpha_{\text{эф}}}}{k_{\gamma_{\text{эф}}}} = \frac{(k_{\alpha_{\text{ванна}}}/k_{\alpha_{\text{кресло}}})(1 - x) + x k_{\alpha_{\text{кресло}}}}{(k_{\gamma_{\text{ванна}}}/k_{\gamma_{\text{кресло}}})(1 - x) + x k_{\gamma_{\text{кресло}}}}. \quad (8)$$

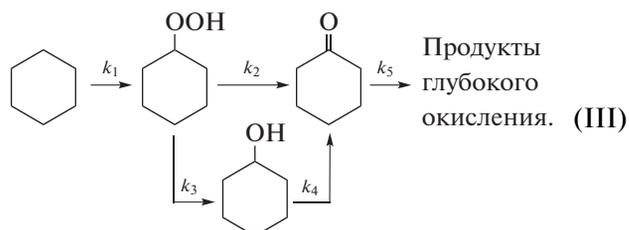
Здесь соотношения констант  $k_{\alpha_{\text{кресло}}}/k_{\gamma_{\text{кресло}}}$  – относительная реакционная способность  $\alpha$ -СН-связей конформации “кресло”, равная 8.2 при 333 К [14],  $k_{\alpha_{\text{ванна}}}/k_{\alpha_{\text{кресло}}}$  – отношение реакционных способностей  $\alpha$ -СН-связей конформаций “ванна” и “кресло”, равное 131.7 при 333 К [14] и  $k_{\gamma_{\text{ванна}}}/k_{\gamma_{\text{кресло}}}$  – отношение реакционных способностей  $\gamma$ -СН-связей конформаций “ванна” и “кресло”, равное 20.6 при 333 К [14].

Решая уравнение (8) относительно  $x$  с использованием значений  $k_{\alpha_{\text{эф}}}/k_{\gamma_{\text{эф}}}$ ,  $k_{\alpha_{\text{ванна}}}/k_{\alpha_{\text{кресло}}}$ ,  $k_{\alpha_{\text{кресло}}}/k_{\gamma_{\text{кресло}}}$ ,  $k_{\gamma_{\text{ванна}}}/k_{\gamma_{\text{кресло}}}$  получим долю  $x = 0.995$  конформации “кресло” в циклогексаноне при

333 К. Доля конформации “кресло”, рассчитанная с использованием величины термодинамической константы равновесия по уравнению (3) при 333 К составила 0.994. Наблюдается практически полное совпадение с величиной, рассчитанной с использованием данных об относительной реакционной способности СН-связей циклогексанола.

Изменение соотношения конформаций “ванна” и “кресло” должно сказываться на величине эффективной константы скорости окисления циклогексанола, а следовательно и на селективности процесса окисления циклогексанола.

Процесс окисления циклогексанола можно представить упрощенной схемой [9]:



На ряду с наиболее активированными  $\alpha$ -СН-связями циклогексанола, циклогексанола и циклогексилгидропероксида в реакции с пероксильными радикалами вовлекаются и другие СН-связи пересчитанных соединений [6, 9, 22, 23]. Однако вклад этих реакций в суммарную скорость превращения спирта, кетона и гидропероксида незначителен [6, 9, 22, 23], и ими можно пренебречь.

В соответствии со схемой (III) селективность по циклогексанону ( $\Phi_{\text{ЦГОН}}$ ) будет определяться выражением:

$$\Phi_{\text{ЦГОН}} = \frac{(a(1 - X) + bX(a + c))(1 - X)X}{((1 - X)^2 + X(1 - X)(c + d) + cdX^2)((1 - X) + mX)}, \quad (9)$$

где  $a = k_2/k_1$ ,  $b = k_3/k_1$ ,  $c = k_4/k_1$ ,  $d = (k_2 + k_3)/k_1$ ,  $m = k_5/k_1$ ,  $X$  – степень превращения циклогексанола.

Константа скорости реакции окисления циклогексанола  $k_5$  в схеме (III) величина эффективная и зависит от соотношения конформаций циклогексанола “кресло” и “ванна”.

Функциональная зависимость  $k_5$  от конформационного состава циклогексанола может быть выражена уравнением:

$$m = k_5/k_1 = (1 - x)k_{5_{\text{ванна}}}/k_1 + xk_{5_{\text{кресло}}}/k_1.$$

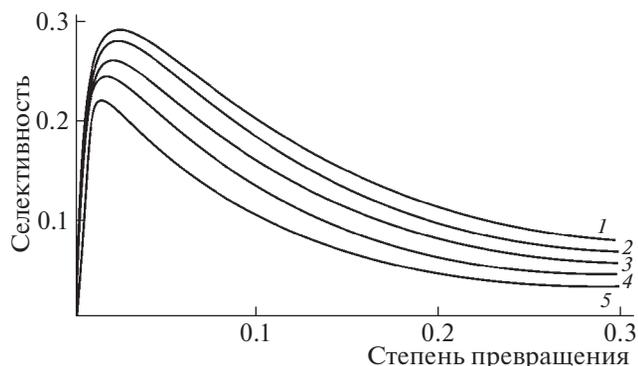
Так как реакционная способность конформации “ванна” в процессе окисления выше реакционной способности конформации “кресло”, увеличение доли “ванны” должно приводить к

увеличению константы  $k_5$  и, следовательно, к снижению селективности процесса  $\Phi_{\text{ЦГОН}}$ .

По данным [6, 9, 14, 22, 23] можно принять, что  $k_{5_{\text{ванна}}}/k_1 = 999.4$ ,  $k_{5_{\text{кресло}}}/k_1 = 8.0$ ,  $a = 56$ ,  $b = 16.7$ ,  $c = 55.4$ ,  $d = 72.7$ .

Зависимости селективности процесса окисления циклогексанола от конформационного состава циклогексанола представлены на рис. 1.

Для максимальной доли конформации “кресло” 0.9966 селективность – 0.293, при степени превращения 0.024. При минимальной доли конформации “кресло” 0.9755 селективность – 0.222, при степени превращения 0.016. Таким образом, при снижении содержания конформации “кресло” на 2% селективность снижается на 24.2%.



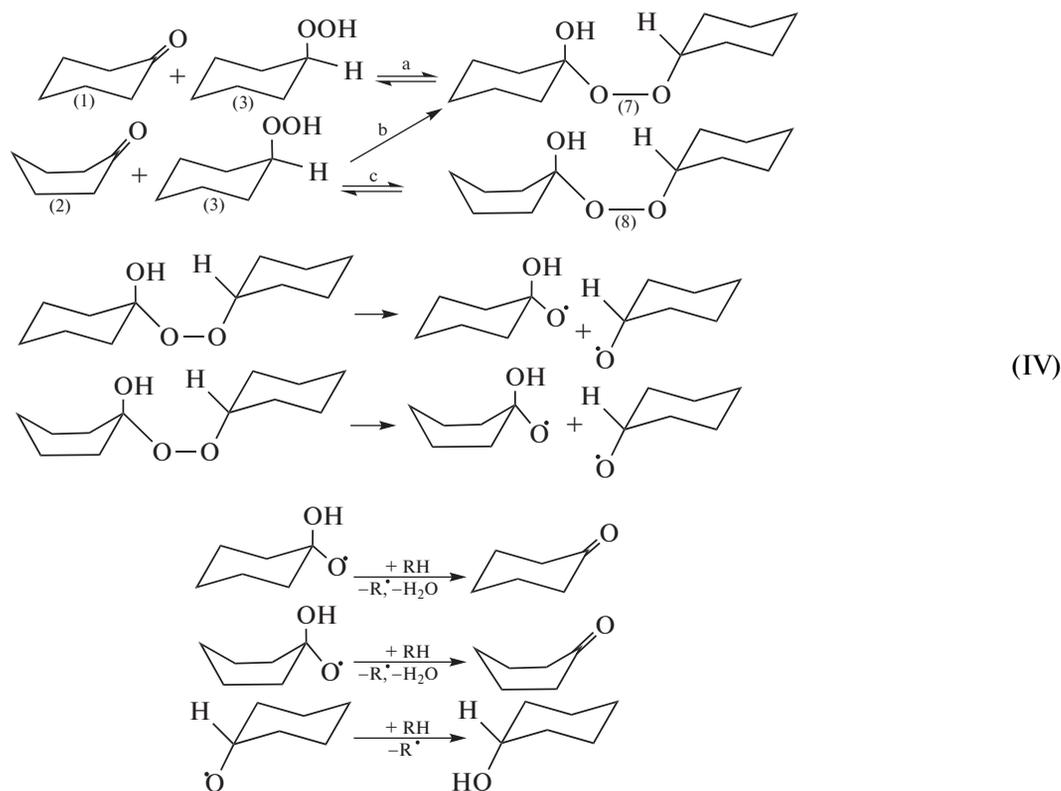
**Рис. 1.** Зависимости селективности процесса окисления циклогексана от степени превращения, при долях конформации “кресло”: 1 – 0.9966, 2 – 0.9939, 3 – 0.9899, 4 – 0.9846, 5 – 0.9755.

В процессе некаталитического окисления циклогексана, при 130°C и степени превращения 0.017–0.023 достигается селективность по цикло-

гексанону 0.23–0.29 [24]. По данным расчетов при 130°C и степени превращения 0.018 достигается селективность 0.237. Видно, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Анализ зависимостей (рис. 1) селективности процесса окисления циклогексана по циклогексанону от конформационного состава кетона указывает на необходимость снижения доли конформации “ванна” для повышения селективности.

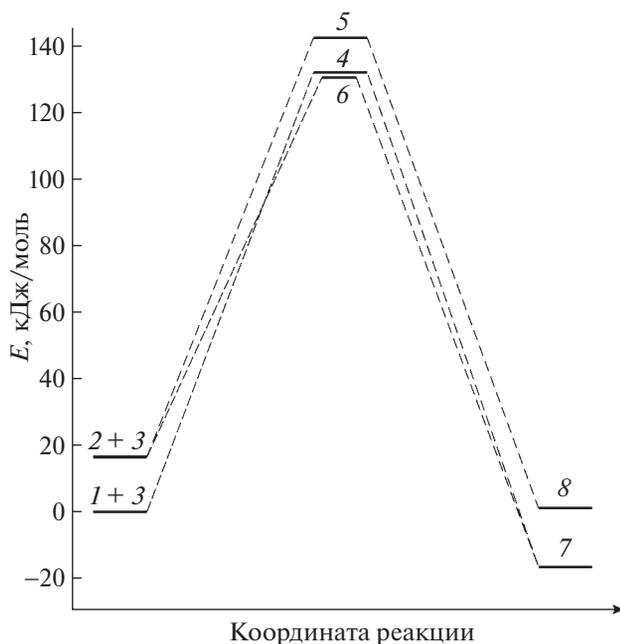
Известно, что для циклогексана энергия конформации “кресло” ниже энергии конформации “ванна” на 23.9–32.3 кДж моль<sup>-1</sup> [11, 25]. Для замещенных циклогексанов эта величина еще больше [26]. Таким образом, перевод циклогексана в одно из производных циклогексана, например, путем присоединения по карбонильной группе гидропероксидов, с образованием полуперкеталей, должно привести к переходу конформации “ванна” в конформацию “кресло”:



Из схемы (IV) следует, что возможно присоединение гидропероксида к циклогексанону, как без изменения конформации (реакции, а, с, схема IV), так и с изменением конформации кетона (реакция b, схема IV). Для определения наиболее вероятных путей реакции присоединения гидропероксида по карбонильной группе циклогексана были проведены расчеты энергетических

профилей реакций (a, b, c, схема IV), результаты представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что наименьшая энергия активации соответствует реакции (b, схема IV). Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакция присоединения гидропероксидов по карбонильной группе циклогексана в конформации “ванна” будет сопровождаться конформационным переходом “ванна”–“кресло”.



**Рис. 2.** Энергетический профиль конформационного перехода “кресло”–“ванна” циклогексанона, рассчитанный методом (DFT) B3LYP/6-311g++(d,p). Энергии всех локализованных основных и переходных состояний приведены в кДж·моль<sup>-1</sup>, относительно полной энергии системы циклогексанон в конформации “кресло” + циклогексилгидропероксид. Условные обозначения: 1 – циклогексанон в конформации “кресло”, 2 – циклогексанон в конформации “ванна”, 3 – циклогексилгидропероксид, 4 – переходное состояние реакции (а), 5 – переходное состояние реакции (с), 6 – переходное состояние реакции (b), 7 – продукт присоединения по реакциям (а) и (b), 8 – продукт присоединения по реакции (с).

К тому же полная энергия продукта присоединения (7) ниже энергии продукта (8), что также указывает на преимущественное протекание реакции присоединения, сопровождающейся конформационным переходом.

Вместе с тем известно, что реакционная способность СН-связей образующихся полуперекталей значительно ниже реакционной способности СН-связей циклогексанона [22], что также должно приводить к увеличению селективности процесса окисления циклогексана по циклогексанону.

Таким образом, увеличению селективности процесса окисления циклогексана по циклогексанону должно способствовать поддержание максимально возможной концентрации пероксидных соединений.

Известно, что присутствие N-гидроксифталимида в окисляющихся углеводородах приводит к увеличению выхода гидропероксидов [27–30]. Вероятно, что возможным путем повышения селективности процесса окисления циклогексана является применение катализаторов подобных

N-гидроксифталимиду. Подбор таких катализаторов и уточнение механизма их действия является темой отдельного исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение содержания конформации “кресло” циклогексанона приводит к снижению селективности процесса окисления циклогексана. Проведение процесса окисления циклогексана в условиях, обеспечивающих максимально возможную концентрацию гидропероксидов, способствует повышению содержания конформации “кресло” и увеличению селективности процесса окисления циклогексана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 480.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2443-1>
2. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Там же. 2019. № 8. С. 1478.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2582-4>
3. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Там же. 2019. № 10. С. 1803.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2630-0>
4. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Боркина Г.Г. // Там же. 2018. № 10. С. 1747.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2288-z>
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 7. С. 758.  
<https://doi.org/10.1134/S00282421190701280>
6. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 6. С. 813.  
<https://doi.org/10.1023/A:1021674217742>
7. Нагиева И.Т., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1935.  
<https://doi.org/10.1134/S004445371812004X>
8. Пучков С.В., Москвитина Е.Г., Непомнящих Ю.В., Перкель А.Л. // Там же. 2013. Т. 87. № 5. С. 751.  
<https://doi.org/10.7868/S004445371305021X>
9. Hendry D.G., Gould C.W., Schuetzle D. et al. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1021/jo00863a001>
10. Taskinen E. // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23. № 2. P. 105.  
<https://doi.org/10.1002/poc.1587>
11. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии / Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 703 с.
12. Dillen J., Geise H.J. // J. Mol. Struct. 1980. V. 69. 137.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(80\)85272-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(80)85272-0)
13. Shallard-Brown H.A., Watkin D.J., Cowley A.R. // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. 2005. V. 61. № 8. P. 2424.  
<https://doi.org/10.1107/s1600536805015977>
14. Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 426–436.  
<https://doi.org/10.31857/S0453881121040122>

15. *Kosnik W., Bocian W., Chmielewski M., Tvaroska I.* // Carbohydrate Research. 2008. V. 343. № 9. P. 1463. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.03.032>
16. *Marianski M., Asensio A., Dannenberg J.J.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 4. P. 044109-1. <https://doi.org/10.1063/1.4737517>
17. *Самаркина А.Б., Хурсан С.Л.* // Вестн. Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3 (I). С. 780.
18. *Емельянова Н.С., Покидова Т.С.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 5. С. 747. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050052>
19. *Корнейчук А.Я., Сенявин В.М., Кураמיшина Г.М.* // Там же. 2017. Т. 91. № 2. С. 354 <https://doi.org/10.7868/S0044453717020170>
20. *Федорова И.В., Яблоков М.Е., Сафонова Л.П.* // Там же. 2022. Т. 96. № 12. С. 1776. <https://doi.org/10.31857/S004445372212010X>
21. *Bond D.* // J. Org. Chem. 2007. V. 72. № 15. P. 5555. <https://doi.org/10.1021/jo070383k>
22. *Пучков С.В., Непомнящих Ю.В., Козлова Е.С., Перкель А.Л.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 148. <https://doi.org/10.7868/S0453881113020123>
23. *Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 2. С. 256.
24. *Ваховская Л.А., Круглов С.В., Фрейдин Б.Г.* // Там же. 1978. Т. 51. № 6. С. 1345.
25. *Lee C.* // J. Korean Phys. Soc. 1999. V. 35 (4). P. 370.
26. *Bian H., Zhang Y., Wang Y. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2021. V. 121. № 11. P. 1. <https://doi.org/10.1002/qua.26636>
27. *Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А. и др.* // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 4. С. 40.
28. *Румянцева Ю.Б., Курганова Е.Л., Кошель Г.Н. и др.* // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 102.
29. *Смирнова Е.В., Курганова Е.Л., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н.* // Там же. 2012. Т. 55. № 1. С. 21.
30. *Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahata T.* // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 343. № 5. P. 393.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 51-7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
СОРБЦИИ НА ПРИМЕРЕ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ  
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ  
“УДЕРЖИВАНИЯ” НА ИОНИТЕ

© 2023 г. М. А. Казначеев<sup>a,\*</sup>, Н. А. Тихонов<sup>a</sup>, Р. Х. Хамизов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*e-mail: kaznacheev.michael@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Рассмотрена динамическая модель процессов переноса и молекулярной сорбции внутри сорбционной колонны в методе “удерживания кислоты” на гелевом анионите. Используется трехслойная модель пространства, заполненного раствором, для описания процесса удерживания компонентов раствора внутри наноразмерных пор в многокомпонентной системе. Учитывается неоднородность концентраций молекул в порах сорбента, вызванная силами, действующими на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Данная модель позволяет рассчитать изменения концентраций компонентов во времени внутри сорбционной колонны и на основе выходных кривых концентраций, полученных экспериментально, определять характеристики процесса удерживания молекул внутри наноразмерных пор. Результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными по очистке промышленной экстракционной фосфорной кислоты.

*Ключевые слова:* метод удерживания кислоты, разделение солей и кислот, химическое равновесие, математическое моделирование, молекулярная сорбция

DOI: 10.31857/S0044453723080095, EDN: QUXFQD

Открытый много лет назад метод разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионообменных смолах гелевого типа – метод кислотного удерживания (Acid Retardation- или AR-метод) [1], до сих пор кажется интригующим с теоретической и практической точек зрения. Процессы, основанные на этом методе, весьма просты, практически не требуют реагентов, кроме воды. Обычные AR-процессы состоят из повторяющихся рабочих циклов. Первая стадия каждого цикла заключается в пропускании смешанного раствора кислоты и солей с общим анионом через слой гелевого анионообменника в форме, равновесной с анионами раствора (во избежание реакций ионного обмена). В ходе пропускания кислота некоторое время удерживается в колонне, а растворы солей почти без задержки проходят через слой сорбционного материала – имеет место разделение. После “проскока” кислоты ее концентрированный раствор вытесняют из колонки водой или сильно разбавленным раствором вытесняемой кислоты. Процессы на основе AR-метода являются весьма перспективными в технологиях и химическом анали-

зе. В работах [2–8] развивались представления о механизме разделения в AR-методе. Н.Б. Ферантов и соавторы [2, 3] предложили механизм экстракции низкомолекулярных электролитов сшитых полиэлектролитах с различным распределением компонентов по фазам, однако причина избирательного поглощения кислот по сравнению с солями оставалась невыясненной. В.А. Даванков с соавторами [4, 5] показали полную аналогию в процессах разделения солей и кислот на гелевых ионитах и сверхсшитых сополимерах и предложили ситовой механизм проникновения ионов малого размера и эксклюзии крупных гидратированных ионов, объясняющий экспериментально наблюдаемые динамические хроматографические эффекты. Однако оставались вопросы, связанные с тем, что, в отличие от разделения кислот и солей, при разделении самих солей не наблюдается существенных эффектов даже для отличающихся по размерам ионов.

В работах [7, 9] была проведена оценка значений диэлектрической проницаемости в концентрированных ионных средах в контактирующих фазах внешнего раствора и ионита и показано,

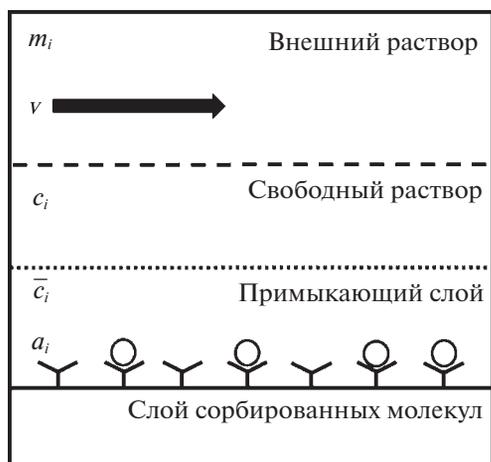


Рис. 1. Трехслойная модель сорбционной системы.

что в отличие от солей, даже сильные кислоты находятся в фазе ионита преимущественно в форме молекул или прочных малогидратированных ионных пар. Это позволило нам удостовериться в предложенном В.А. Даванковым [4, 5] ситовом механизме разделения в АR-методе с тем уточнением, что в фазу гелевого ионита преимущественно проникают молекулы или нейтральные ионные пары, характеризующиеся меньшими размерами. В этом случае распределение внутри наноразмерных (условных) пор может быть неравномерным из-за конкурентной сольватации заряженных функциональных групп и противоионов анионообменника полярными молекулами кислоты вместо воды, что в принципе может быть описано как процесс концентрирования при молекулярной сорбции [9, 10]. О неравномерном распределении компонентов в фазе ионообменника говорилось и ранее в работе [11].

В отличие от предложенных ранее математических моделей разделения в методе удерживания кислоты, в настоящей работе впервые предложен модельный подход, учитывающий неравномерное распределение компонентов в фазе ионообменника. Предложен метод определения параметров молекулярной сорбции в наноразмерных порах с помощью такого моделирования на основе анализа экспериментальных выходных кривых разделения компонентов промышленной экстракционной фосфорной кислоты в АR-процессе.

### ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ

Рассмотрим процесс переноса компонентов по сорбционной колонке. Пусть ось  $x$  направлена вдоль колонки,  $x = 0$  на входе,  $x = L$  на выходе из колонки. Пусть в растворе, помимо воды, содержатся  $N$  компонентов с молярными концентра-

циями  $m_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) во всех видах (в виде ионов и молекулярных соединений). Молярные концентрации в молекулярном виде (понимая под этим молекулы и связанные ионные пары) обозначим, как  $c_i$ . Предполагается, что процесс происходит без ионного обмена.

Введем трехслойную модель пространства, заполненного раствором (рис. 1).

Построим математическую модель для каждого слоя.

Первый слой – внешний раствор, заполняющий проточные каналы между зёрнами сорбента. В нем выполнены уравнения переноса вещества:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial m_i}{\partial t} + v \frac{\partial m_i}{\partial x} &= -J_i, & m_i|_{x=0} &= m_i^b(t), \\ m_i|_{t=0} &= m_i^0(x), \end{aligned} \quad (1)$$

где индекс  $i$  обозначает рассматриваемый химический элемент,  $m_i$  – суммарная концентрация  $i$ -го элемента в содержащих его соединениях,  $\varepsilon$  – пористость сорбента,  $v$  – скорость потока сквозь колонку с сорбентом,  $J_i$  – поток элемента в наноразмерные поры.

Граничные  $m_i^b(t)$  и начальные  $m_i^0(x)$  условия определяются режимом проведения процесса.

Второй слой – внутренний раствор в гелевом пространстве наноразмерных порах зёрен сорбента. Он условно делится на две части.

Первая из них – “свободный раствор”, находящийся в микро- и мезопорах на относительно удалении от полимерных цепей сорбента. В этой части концентрации компонентов такие же, как во внешнем растворе [11]. Молекулярные концентрации в “свободном” внутреннем растворе равны  $c_i$ .

Вторая часть – это тонкий слой, примыкающий к полимерным цепям сорбента (будем для краткости называть его просто “примыкающий” слой). Обозначим молекулярные концентрации в нем как  $\bar{c}_i$ . В этом слое проявляются силы притяжения, действующие на полярные молекулы со стороны сорбционных центров. Действие этих сил различно для молекул разной степени полярности и разного размера – молекулы по-разному притягиваются к сорбционным центрам. Поэтому концентрации различного вида молекул в “примыкающей” части отличаются от концентраций в “свободном растворе”.

Было бы желательно рассматривать не концентрации, а активности компонентов. Однако переход к активностям при количественном расчете процесса требует значительно большей информации, поэтому будем рассматривать процесс в терминах концентраций.

В процессе сорбции имеет место конкуренция между молекулами разного вида (включая полярные молекулы воды). При фиксированном значении  $c_i$ , с увеличением значений  $c_j$  ( $i \neq j$ ), изменяется концентрация  $\bar{c}_i$ . Она будет уменьшаться тем больше, чем сильнее притягиваются молекулы  $j$ -го типа к сорбирующим центрам, чем они крупнее и сильнее экранируют центры сорбции от молекул  $c_i$ . Изменение  $c_i$ , при фиксированных  $c_j$ , влечет за собой изменение  $c_w$  и, тем самым, также сказывается на отношении  $\bar{c}_i/c_i$ .

Учитывая сказанное, будем считать, что связь  $c_i$  и  $\bar{c}_i$  можно представить в виде:

$$\frac{c_i}{\bar{c}_i} = 1 + \sum_j k_{ij}c_j, \quad (2)$$

где  $k_{ij}$  — коэффициенты, характеризующие молекулярную сорбцию.

Третий — слой сорбированных молекул на поверхности полимерных цепей.

Пусть  $a_i$  — молярная концентрация  $i$  сорбированного вещества, а  $A_i$  — молярная концентрация  $i$ -го вещества в сорбированном виде, равновесная значению  $\bar{c}_i$ . Связь между  $\bar{c}_i$  и  $A_i$  будем описывать соотношением:

$$\mu_i \frac{\bar{c}_i}{A_i} = \dots = \frac{c_w}{A_w}, \quad (3)$$

где коэффициенты  $\mu_i$  характеризуют селективность сорбционных центров к молекулам  $i$ -го типа. Индекс  $w$  соответствует воде.

Изменение  $a_i$  во времени будем описывать уравнением кинетики сорбции:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = J_i = \beta(A_i - a_i). \quad (4)$$

Химическое равновесие в растворе будет описываться соответствующими уравнениями диссоциации, материального баланса и электронейтральности. Результат пока формально запишем в виде вектор-функции:

$$\mathbf{c} = \mathbf{f}(m_1, \dots, m_N), \quad (5)$$

где  $\mathbf{c}$  — вектор концентраций молекул каждого вещества,  $\mathbf{f}$  — вектор-функция, выражающая связь между общим количеством вещества каждого химического элемента и концентрациями молекул конкретных веществ,  $N$  — общее число различных химических элементов. Функция  $f$  будет обсуждаться ниже. Соотношения (1)–(5) позволяют при заданных коэффициентах рассчитать выходные кривые. Сопоставляя эти кривые с полученными в эксперименте, можно определить все параметры модели и тем самым определить характеристики молекулярной сорбции в микропорах

(параметры  $k_{ij}$  в (2) и  $\mu_i$  в (3)). Поскольку вода доминирует в растворе, то в (3) удобно вместо  $\mu_i$  в дальнейшем рассматривать следующие коэффициенты  $\alpha_i$ :

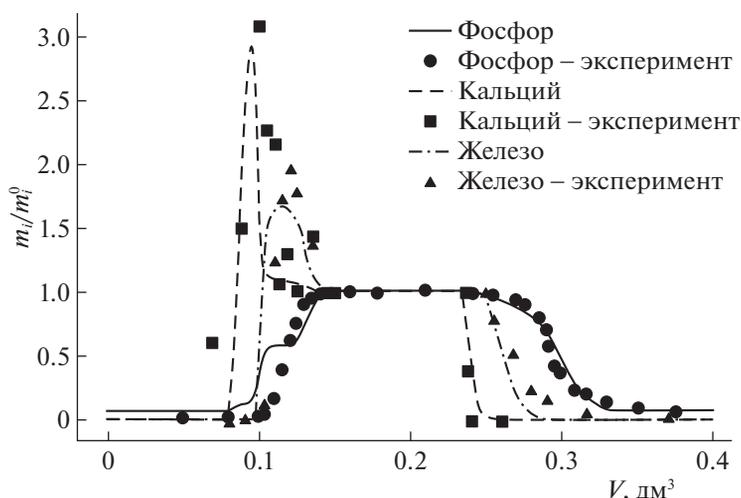
$$\alpha_i = \mu_i \frac{A_w}{c_w}. \quad (6)$$

В выражении (5) предполагается, что концентрации  $c_i$  во “внутреннем” растворе связаны с  $m_i$  во “внешнем” растворе. Это означает, что должны быть учтены эффекты, приводящие к такой взаимосвязи. Так, например, в [9] рассматривается сорбция сильных электролитов, которые во “внешнем” растворе в большей степени диссоциированы на ионы, а во “внутреннем”, в силу изменения диэлектрической проницаемости, концентрация молекул возрастает.

Для определения характеристик молекулярной сорбции необходимо рассматривать экспериментальные данные для процессов, в которых одновременно происходит сорбция нескольких компонентов. Такие данные содержатся в работах [7, 12], где приводятся результаты эксперимента по очистке экстракционной фосфорной кислоты от солевых примесей. В соответствии с этими данными, показанными точками на рис. 2, при пропускании через колонку исходного раствора вначале из нее выходит разбавленный раствор фосфорной кислоты, оставшийся в свободном объеме (в порозном пространстве между зёрнами, а также выше и ниже слоя анионита) после предыдущей стадии вытеснения кислоты. Затем из колонки выходят смешанные растворы солевых компонентов и последней начинает выходить концентрированная фосфорная кислота. После достижения равновесия составы растворов на входе и выходе из колонны становятся одинаковыми. На стадии вытеснения концентрированного раствора кислоты ее разбавленным раствором или просто водой, из колонки вначале выходят остатки солевых компонентов, а затем раствор очищенной кислоты. Хвостовые разбавленные фракции этого раствора используются для приготовления вытесняющего раствора для следующего цикла, так что процесс является практически безреагентным и замкнутым. На рис. 2 показаны выходные кривые нескольких макрокомпонентов, которые необходимы в данной работе для целей моделирования, полная информация приведена в работе [7].

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ

Макрокомпонентами ЭФК, которые следует включать в модель, являются: сама фосфорная кислота, соли кальция, железа и алюминия [12]. В рассматриваемых условиях системы:  $\text{FePO}_4$  —



**Рис. 2.** Концентрации фосфора, кальция и железа во всех формах (в виде ионов и в составе молекул), нормированные на исходные концентрации этих элементов, полученные на выходе из колонки в эксперименте [7] и на основе численного моделирования ( $m_i/m_i^0$ ).

$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlPO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ведут себя похожим образом (имеют одинаковую валентность, близкие равновесные параметры и растворимость [13, 14]). Для того, чтобы избежать громоздких расчетов и упростить описание, их объединяем в один компонент, который условно назовем “железо”.

При этих первичных предположениях в рассматриваемой системе будут следующие компоненты:  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ ,  $\text{FePO}_4$  (всего 13 компонентов).

Химическое равновесие в рассматриваемой системе будет определяться системой нелинейных уравнений, представленных ниже. Это

– уравнения диссоциации:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad (7)$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]},$$

$$K_{s1\text{Ca}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]}, \quad K_{s2\text{Ca}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaHPO}_4]}, \quad (8)$$

$$K_{s3\text{Ca}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]},$$

$$K_{s1\text{Fe}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^3[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]}, \quad K_{s2\text{Fe}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^3[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3]}, \quad (9)$$

$$K_{s3\text{Fe}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FePO}_4]}$$

(входящие в эти уравнения константы диссоциации  $K$  содержатся в справочных материалах [14–16])

– уравнения материального баланса:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + [\text{CaHPO}_4] + 2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 3[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3] + 3[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3] + [\text{FePO}_4] = m_p, \quad (10)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + [\text{CaHPO}_4] + 3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = m_{\text{Ca}}, \quad (11)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3] + 2[\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3] + [\text{FePO}_4] = m_{\text{Fe}} \quad (12)$$

– уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - 2[\text{HPO}_4^{2-}] - 3[\text{PO}_4^{3-}] = 0, \quad (13)$$

где  $m_p$  – полное количество фосфора,  $m_{\text{Ca}}$  и  $m_{\text{Fe}}$  – аналогичное полное количество вещества для кальция и железа. Соответственно, уравнения (7) описывают реакции образования фосфорной кислоты и ее ионов, уравнения (8) реакции образования солей кальция, уравнения (9) солей железа, (10) выражает материальный баланс по фосфору, (11) по кальцию, (12) по железу.

В данной системе не рассматривается образование осадка солями кальция и железа. В эксперименте [7] при промывке слабым раствором фосфорной кислоты осадок не наблюдался.

Уравнения (7)–(13) позволяют рассчитать молекулярные концентрации компонентов раствора  $c_i$  ( $i = P, Ca, Fe$ ) в любом сечении колонки, зная общие количества веществ каждого химического элемента  $m_i$  в этом сечении. Иными словами, рассчитать функцию  $c = f(m_1, \dots, m_N)$ , фигурирующую в (5).

Концентрации веществ, подающиеся на вход сорбционной колонки, должны быть учтены в граничных условиях уравнения (1). В соответствии с условиями эксперимента [7] имеем:  $m_{P|x=0} = 2.549$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m_{Ca|x=0} = 0.024$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m_{Fe|x=0} = 0.161$  моль/дм<sup>3</sup>.

Рассмотрим набор выходных кривых, полученных в эксперименте работы [7] и сравним их с результатами математического моделирования (рис. 2). Необходимо выяснить, существует ли такой набор коэффициентов  $k_{ij}$ , фигурирующих в уравнении (2), и коэффициентов  $\alpha_i$ , фигурирующих в уравнении (6) (где  $i, j = P, Ca, Fe$ ), который позволяет воспроизвести весь комплекс характерных показателей выходных кривых в эксперименте. Для каждого элемента необходимо воспроизвести положение, высоту и площадь пика выходной концентрации, положение спада всех концентраций при промывке и форму участка перехода выходных концентраций на спад, а также форму кривых концентраций при промывке. Если такие коэффициенты существуют, то нужно добиться наилучшего совпадения с экспериментом при минимальном числе определяемых параметров. Полученные коэффициенты представлены в таблице 1.

Число подобранных параметров является небольшим и они определяются достаточно устойчиво, учитывая число характерных показателей на выходных кривых. Это определяет надежность полученного результата. Как показали расчеты при имеющихся значениях концентраций веществ и точности эксперимента равными нулю можно считать лишь  $k_{Fej}$  и  $k_{Caj}$ .

Попытки приравнять все  $k_{ij}$  ( $i \neq j$ ) к нулю привели к сильным отклонениям результатов расчета от опытных данных. Это свидетельствует о невозможности рассматривать весь объем нанопоры, как однородную среду и описывать равновесие при сорбции соотношениями типа изотермы Ленгмюра. Необходим учет двух зон внутри поры: раствора на относительном удалении от по-

**Таблица 1.** Параметры молекулярной сорбции, определенные в ходе моделирования

Константа	Величина
$\alpha_P$	0.5525
$\alpha_{Ca}$	0.665
$\alpha_{Fe}$	2.04
$k_{PP}$	0.065
$k_{PCa} = k_{PFe}$	4.3

лимерных цепей сорбента и тонкого слоя, прилегающего к полимерным цепям сорбента. Связь молекулярных концентраций в этих зонах при имеющейся точности эксперимента может быть описана уравнениями (2).

Таким образом, предложена физическая модель молекулярной сорбции, которая учитывает неоднородность концентрации компонентов в наноразмерных порах. На основе математического моделирования показана возможность определения количественного вклада этого эффекта, недоступного прямому измерению, в характеристики сорбции из многокомпонентного раствора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hatch M.J., Dillon J.A. // I&EC Process Design and Development. 1963. V. 2. № 4. P. 253. <https://doi.org/10.1021/i260008a001>
2. Ферантонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т., Парбузина Л.Р. и др. // Журн. физ. химии А. 1996. Т. 70. № 5. С. 904.
3. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al. // React. Funct. Polym. 2006. V. 66. № 12. P. 1749. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.005>
4. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. // J. Chromatography A. 2005. V. 1100. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.007>
5. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. // J. Sep. Sci. 2009. V. 32. № 1. P. 64. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800449>
6. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А. и др. // Сорб. хромат. процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 77.
7. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. et al. // Geochem. Inter. 2016. V. 54. № 13. P. 1221. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130085>
8. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Подгорная Е.Б., Груздева А.Н. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 3. С. 186. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030071>
9. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.K., Krachak A.N. // Math. Models Comp. Simulations. 2013.

- V. 5. № 6. P. 501.  
<https://doi.org/10.1134/S2070048213060112>
10. Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. // Вестн. Моск. универ. Серия 3: Физика. Астрономия. 2013. № 1. С. 64.
11. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T. et al. // React. Funct. Polym. 1999. V. 41. P. 213.
12. Казначеев М.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х. // Сорбц. хромат. Процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 547.  
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3639>
13. Brosheer J.C., Lenfesty E.A., Anderson J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 23. P. 5951.  
<https://doi.org/10.1021/ja01652a016>
14. Galal-Gorchev H., Stumm W. // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1963. V. 25. Iss. 5. P. 567.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(63\)80243-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80243-2)
15. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика растворов, электродные процессы. Москва, Химия, 1965, 1008 с.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, издание четвертое. М.: Химия, 1971. 456 с.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544-971:538.971

Посвящается 90-летию акад. А.И. Русанова

### НАНОТЕРМОДИНАМИКА НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2023 г. В. М. Самсонов<sup>а,\*</sup>, С. А. Васильев<sup>а</sup>, И. В. Талызин<sup>а</sup>, К. К. Небывалова<sup>а</sup>, В. В. Пуйтов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия

\*e-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 26.11.2022 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

После анализа проблемы распространения метода поверхностных избытков Гиббса на наноразмерные объекты, рассмотрены два различных подхода к применению метода Гиббса для нахождения удельной поверхностной энергии металлических наночастиц. Первый из них отвечает использованию локально-координационного приближения для оценки удельной поверхностной энергии икосаэдрических наночастиц ГЦК-металлов (магических нанокластеров). Впервые мы обратили внимание на то, что для такого нанокластера возможен точный расчет как доли поверхностных атомов, так и значений первого координационного числа во внутренней области наночастицы и на ее поверхности (на гранях, ребрах и в вершинах). Второй подход, реализованный нами ранее для сферических наночастиц Au, а в данной работе — для ГЦК наночастиц Pt, отвечает комплексному применению метода Гиббса, адаптированного для наночастиц и результатов молекулярно-динамического моделирования. Оценки с использованием обоих подходов достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями поверхностной энергии, отвечающими плоской поверхности объемных фаз соответствующих металлов. В завершающем разделе работы обсуждаются границы применимости термодинамики к наносистемам.

**Ключевые слова:** металлические нанокластеры, нанотермодинамика, метод избытков Гиббса, локально-координационное приближение, молекулярная динамика, поверхностная энергия

**DOI:** 10.31857/S004445372308023X, **EDN:** QZZSLS

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно [1], А.И. Русанов полагает, что именно он “запустил” в [2, 3] термин “нанотермодинамика”. Однако годом ранее этот термин уже фигурировал в заголовке краткого сообщения [4]. В свою очередь, автор этого сообщения отмечает, что в 2020 г. “с его подачи” термин “нанотермодинамика” (“nanothermodynamics”) впервые использовал в [5] его друг Чемберлен как краткую и более современную версию “термодинамики малых систем”. Однако Хилл и Чемберлен использовали этот термин в очень узком смысле, имея в виду лишь метод ансамблей Хилла [6]. Достаточно широко термин “нанотермодинамика” стал встречаться в научной литературе лишь спустя десятилетие. В 2015 г. журнал “Энтропия” (“Entropy”) посвятил нанотермодинамике специальный выпуск, где, в частности, был опубликован обзор Чемберлена [7].

До начала 2000-х обычно использовались другие термины, например “термодинамика микро-

гетерогенных систем” и “термодинамика высокодисперсных систем”. Вместе с тем, рассмотрение размерных эффектов в термодинамике поверхностей [8–12] — это тоже нанотермодинамика, причем размерные эффекты рассматривались в основном с использованием метода поверхностных избытков Гиббса [13]. Но основы нанотермодинамики были заложены еще в трудах Томсона, Лапласа и других классиков науки, хотя в [14] высказывается мнение, что рождение нанотермодинамики (“nanoscale thermodynamics”) связано с публикацией в 1997 г. работы [15], которая “вынесла термодинамику XIX столетия в XXI столетие”.

Приходится сталкиваться как с восторженным, так и с негативным отношением к самой идее распространения термодинамики на нанометровый диапазон размеров. Самое общее возражение сводится к тому, что термодинамический метод применим только к макроскопическим фазам, свойства которых уже не зависят от

их размеров. Однако такое мнение полностью отрицает даже термодинамику малых, т.е. не только наноразмерных объектов. Общий ответ на данное очень общее возражение можно свести к тому, что понятие энергии, т.е. одно из основных понятий термодинамики, применяется даже к нанокластерам, содержащим порядка 10 атомов, например при их первопринципном моделировании [16]. Однако энергия системы  $E$  далеко не всегда адекватно характеризует условия равновесия и стабильности системы, т.е. целесообразно рассматривать не только  $E$ , но и, например, энергию Гельмгольца и энтропию [17], а это уже термодинамика без всяких сомнений.

Уместно вспомнить и известный пример, отвечающий двухячейчной системе из нескольких, например четырех, атомов. Если в перегородке между ячейками имеется отверстие, то вероятность того, что все четыре атома окажутся в одной из подсистем будет равна  $1/16$ , а вероятность распределение в соотношении 2:2 равна  $6/16$ . Таким образом, даже в системе из всего лишь четырех атомов начинает проявляться тенденция к выполнению 2-го закона термодинамики.

Раздел 2 данной работы будет посвящен проблеме распространения метода избытков Гиббса на наноразмерные объекты, в разделе 3 будут рассмотрены ограничения, связанные с применением метода Гиббса, и некоторые альтернативные подходы к нанотермодинамике. Затем, в разделе 4, будут представлены наши новые результаты, отвечающие применению метода Гиббса к металлическим наночастицам, а в разделе 5 мы вернемся к обсуждению границ применимости термодинамики, начатому в разделе 3.

## 2. О ПРОБЛЕМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕТОДА ИЗБЫТКОВ ГИББСА НА НАНОСИСТЕМЫ

Как уже отмечалось во введении, различные авторы вкладывают в термины “нанотермодинамика” и “термодинамика на наномасштабах” (thermodynamics at the nanoscale) различный смысл. В частности, автор работы [18] полагает, что классическая термодинамика без каких-либо существенных коррективов применима к наночастицам размером от 10 до 100 нм (радиус  $R = 5–50$  нм). На примере нанокластеров Sn в [18, 19] особо подчеркиваются достижения, связанные с экспериментальными исследованиями размерных зависимостей температуры и теплоты плавления металлических наночастиц. В разделе 4 будет показано, что  $R = 5$  нм следует скорее рассматривать не как предельное значение радиуса металлических наночастиц, ниже которого термодинамика становится полностью неприменимой, а как характерное значение  $R$ , ниже которо-

го необходимо учитывать размерную зависимость поверхностных характеристик. Таким образом, классическая термодинамика в понимании авторов работ [18, 19] отвечает рассмотрению наночастиц без учета размерных зависимостей поверхностной энергии. Во многих случаях для мезоскопической по размеру наночастицы, содержащей более тысячи атомов, такой подход является вполне адекватным. В частности, экспериментальные и теоретические размерные зависимости для удельной когезионной энергии  $u$  [20], а также наши результаты молекулярно-динамического (МД) моделирования [21, 22] не выявили размерную зависимость поверхностной энергии, которая должна была бы проявиться в нелинейности зависимости  $u(N^{-1/3})$ , где  $N$  – число молекул (атомов), содержащихся в наночастице.

Наиболее разработанным и наиболее широко применяющимся подходом к термодинамике малых объектов является метод поверхностных избытков Гиббса [13]. Судя по его трудам [13], сам он не считал распространение предложенного им подхода на малые объекты, включая проблему размерной зависимости поверхностного натяжения и других поверхностных характеристик, заслуживающей внимания. Лишь в 40-х гг., используя метод Гиббса, Толмен [23] вывел известную формулу

$$\gamma = \frac{\gamma_{\infty}}{1 + 2\delta/R} \quad (1)$$

для поверхностного натяжения  $\gamma$  малой капли. Здесь  $\gamma_{\infty}$  – макроскопическое значение поверхностного натяжения,  $R$  – радиус капли (точнее, – поверхности натяжения),  $\delta$  – параметр, называемый толменовской длиной. Вывод формулы (1) предполагает, что  $R \gg \delta$ . Согласно [12],  $\delta \cong d/3$ , где  $d$  – межатомное расстояние, отвечающее минимуму парного потенциала. Соответственно  $\delta$  составляет доли ангстрема, и при  $R \gg \delta$  соотношение (1) может быть переписано в виде простой биномиальной формулы

$$\gamma = \gamma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta}{R} \right).$$

Долгое время предполагалось, что  $\delta > 0$ . Один из трендов 90-х гг. – вывод о немонотонности зависимости  $\gamma(R)$ , т.е. о наличии у этой зависимости слабого максимума и, соответственно, – о знакопеременности величины  $\delta(R)$  (см. [24, 25] и приведенные там ссылки). Более сложные аналоги формулы Толмена обсуждаются в обзоре [26].

Очевидно, Русанов [9] впервые обратил внимание на то, что в своем классическом варианте метод избытков Гиббса неприменим к очень малым объектам. Действительно, подход Гиббса предполагает введение “избытков” экстенсивных

величин для геометрической разделяющей поверхности, которая делит поверхностный переходный слой на два объема. Избытки определяются по отношению к таким же объемам в глубине соответствующих макроскопических фаз. Но в общем случае вся наночастица является аналогом поверхностного слоя. В связи с этим, Русанов [9] предложил находить избытки по отношению к материнской фазе, т.е. объемной фазе, диспергированием которой можно получить рассматриваемый малый объект. Сама идея нахождения избытков для малого объекта по отношению к тому же числу молекул объемной фазы была высказана ранее Щербаковым [27], а в [28] один из авторов данной работы ввел более общее понятие фазы сравнения, применимое даже в том случае, когда материнская фаза, отвечающая малому объекту, не существует. Так, в разделе 4 мы будем сравнивать энергию икосаэдрического (ИК) металлического нанокластера с энергией того же числа атомов в объемной ГЦК-фазе того же металла.

Следует отметить еще два интересных вывода, сделанных Русановым. Первый из них соответствует ответу на утверждение, что термодинамика – это феноменологический подход, применимый только к макроскопическим системам. Согласно [9], дисперсная система в целом в полной мере отвечает базовому определению макроскопической термодинамической системы. Вторым выводом, относящимся к такому простому объекту как сферическая наночастица, сводится к тому, что размерные эффекты, включая размерную зависимость поверхностного натяжения, можно подразделить на два типа: 1) эффекты, обусловленные кривизной поверхности; 2) эффекты, обусловленные перекрыванием силовых полей, отвечающих диаметрально противоположным граничным слоям малого объекта [10]. Последний эффект аналогичен эффекту расклинивающего давления в плоских и квазиплоских слоях жидкости [29].

Помимо монографий и статей Русанова [1–3, 8–10], связанных с распространением метода Гиббса на малые объекты, работ его коллег по СПбГУ [24, 30] и наших публикаций [28, 31, 32], среди российских авторов следует отметить работы Шебзухова и его соавторов [33, 34], а также работы Магомедова [35, 36].

В заключение данного раздела отметим, что параллельно развиваются как феноменологический подход к нанотермодинамике, основывающийся на методе Гиббса, так и подходы, сочетающие метод Гиббса со статистической термодинамикой малых систем [11, 12, 24, 30].

### 3. ОГРАНИЧЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГИББСА И НЕКОТОРЫЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ

Одной из альтернатив методу Гиббса является метод слоя конечной толщины, разработанный Гуггенгеймом [37] и Русановым [9]. В рамках этого подхода термодинамические характеристики относятся не к разделяющей поверхности, а ко всему слою некоторой конечной толщины  $h$ . На первый взгляд, такой подход к наночастицам неприменим, поскольку, как уже отмечалось выше, в общем случае вся наночастица в некотором смысле является аналогом поверхностного слоя. Однако метод слоя конечной толщины может применяться в виде метода ячеек. Так, в наших работах [38–41] бинарная металлическая наночастица описывалась двухъячеечной моделью, состоящей из центральной области (ядра) и окружающей его оболочки произвольной толщины  $h$ . Задачей термодинамического моделирования являлось нахождение мольных долей компонентов в ядре и оболочке в зависимости от температуры, состава и размера наночастицы. В работе Каптая [42] в качестве одной из ячеек рассматривалось кристаллическое зерно, а в качестве другой – граница зерен в наноструктурированном металле. Разумеется, метод ячеек неприменим к очень малым нанокластерам, содержащим лишь несколько десятков атомов.

Однако как метод Гиббса, так и метод ячеек будут достаточно адекватными, если малый объект в целом или его отдельные области соответствуют в той или иной степени некоторой объемной термодинамической фазе. В частности, в качестве таких областей могут выступать кристаллическое ядро частицы и окружающая его жидкоподобная оболочка, которые рассматриваются в рамках концепции поверхностного плавления наночастиц [43, 44]. В указанных работах такие области интерпретируются как нанофазы. Рассматриваемый методологический подход Русанов назвал фазовым [1]. Для металлических наночастиц он является достаточно адекватным, хотя, разумеется, понятие нанофазы является дискуссионным, особенно для малых нанокластеров, содержащих менее 300–500 атомов. Действительно, для этой области размеров одной и той же температуре с некоторой вероятностью могут соответствовать различные структурные изомеры, например, ГЦК-наночастицы, ИК- и декаэдрические нанокластеры [21, 45].

Если применение фазового подхода к металлическим нанокластерам имеет некоторые ограничения, то для некоторых других наносистем, например системы мицелл, фазовый подход становится полностью неприменимым. В качестве альтернативы Русанов [1] предложил химический

подход, в рамках которого мицеллы и другие наноразмерные объекты рассматриваются как крупные молекулы, для которых можно использовать понятие химического потенциала.

Еще одно возражение против применения термодинамики к наносистемам сводится к тому, что обычно наночастицы являются неравновесными. С одной стороны, в соответствии с гипотезой о локальном равновесии, можно было бы ожидать, что для наночастиц времена релаксации должны быть меньше, чем для соответствующих макроскопических объектов. С другой стороны, в МД-экспериментах [46] на изомерах нанокластеров Au, содержащих лишь 562 атома, было показано, что даже времени релаксации 1 мкс недостаточно для их перехода в полностью равновесное состояние. Соответственно, можно согласиться с автором монографии [47] и работы [48], где справедливо отмечается, что вопрос о соотношении между временами релаксации наночастиц и соответствующих им объемных фаз не является столь тривиальным, как это представляется на первый взгляд.

В известных монографиях по неравновесной термодинамике [49, 50] рассматриваются выражено неравновесные состояния, характеризующиеся наличием потоков экстенсивных величин, нахождение которых и выступает в качестве основной цели термодинамического описания. Однако интерес представляют и близкие к равновесию состояния, для которых можно находить и анализировать термодинамические функции аналогично тому, как это делается в термостатике. Во введении уже упоминалась работа [15], где было получено соотношение для неравновесной энергии Гельмгольца малого объекта. В нашей работе [39] с использованием энергетического варианта неравновесной термодинамики было показано, что уравнение Батлера, отвечающее равенству парциальных удельных свободных поверхностных энергий компонентов наносплава, должно выполняться не только для равновесных, но и для стационарных состояний.

#### 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГИББСА К НАХОЖДЕНИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

##### 4.1. Оценка поверхностной энергии икосаэдрических наночастиц

На рис. 1а схематично представлен ИК-нанокластер наименьшего размера, содержащий 13 атомов, которые изображены жирными точками, чтобы лучше воспринималась геометрическая структура нанокластера. Число атомов  $N$ , из которых состоит ИК-наночастица произвольного размера, т.е. магический нанокластер с полно-

стью заполненными оболочками, связано с числом его оболочек  $n$  рядом Кини [51]

$$N(n) = (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)/3. \quad (2)$$

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные и результаты атомистического моделирования, связанные со степенью стабильности ИК-нанокластеров, являются противоречивыми. С одной стороны, в соответствии с экспериментальными данными [45], ИК-изомеры наночастиц Au стабильны только при низких температурах (ниже комнатной). И действительно, в наших МД-экспериментах мы обнаружили, что при низких температурах (порядка 10 К) ИК-нанокластеры Au, Ag и Cu сохраняют свою ИК-структуру и морфологию (ограничение), тогда как ГЦК-кластеры, содержащие 55 атомов (рис. 1б), за очень малое время (примерно 10 пс) превращаются в ИК-нанокластеры (рис. 1в). Но при более высоких температурах ИК-нанокластеры переходили в другие изомеры. Для МД-моделирования наночастиц Au нами использовались программа LAMMPS и метод погруженного атома с параметризацией [52].

С другой стороны, при комнатной температуре экспериментально наблюдались не только ИК-нанокристаллы Cu, но даже микрокристаллы с пентагональной симметрией [53]. Имеются также экспериментальные данные и результаты атомистического моделирования, свидетельствующие о том, что ИК-нанокластеры могут образовываться и при высоких температурах, т.е. перед плавлением наночастиц. В частности, наши МД-результаты [54] свидетельствуют о том, что перед плавлением ГЦК-наночастицы Ni и леннард-джонсовские нанокластеры переходят в ИК-нанокластеры. Переход такого типа был обнаружен экспериментально в нанокластерах меди [55], а в работе [56] образующиеся перед плавлением икосаэдрические нанокластеры были названы "структурами, предшествующими плавлению" ("melting-precursor structures"). Возможность рассматриваемых переходов отмечается также в монографии [57], а в соответствии с МД-результатами [58, 59], ИК-структура металлических наночастиц является наиболее стабильной, и в нее переходят все другие структурные изомеры.

Противоречивость экспериментальных данных и отмеченных выше результатов атомистического моделирования — одна из причин выбора именно этого типа изомеров металлических нанокластеров как объектов нашего термодинамического рассмотрения. Вторая причина заключается в том, что именно ИК-нанокластер является наиболее удобной моделью для простых, но достоверных оценок их характеристик, зависящих от доли поверхностных атомов, а также от значений первого координационного числа во внут-

ренной области частицы и в ее поверхностном монослое. Указанные структурные характеристики необходимы для последующего корректного применения локально-координационного приближения, в рамках которого потенциальная (когезионная) составляющая  $u$  удельной (в расчете на атом) внутренней энергии определяется числом ближайших соседей выбранного атома [21].

Локально-координационное приближение применялось и ранее в работах других авторов для нахождения размерных зависимостей температуры плавления наночастиц и энергии связи [60, 61]. Однако для малых нанокластеров, содержащих от нескольких десятков до нескольких сотен атомов, полученные в [60, 61] соотношения становятся неадекватными. Причиной этого является, как мы уже отмечали в [21], не локально-координационное приближение само по себе, а использование достаточно грубых приближений для доли поверхностных атомов и первого координационного числа в наружном атомном монослое. Для магических ИК-нанокластеров возможен точный расчет указанных структурных параметров.

Если в качестве гиббсовской разделяющей поверхности выбрать эквимолекулярную разделяющую поверхность, то удельная (в расчете на единицу площади) поверхностная энергия  $\epsilon$  будет находиться как избыток потенциальной части внутренней энергии  $U$  отнесенной к площади разделяющей поверхности  $\omega$ :

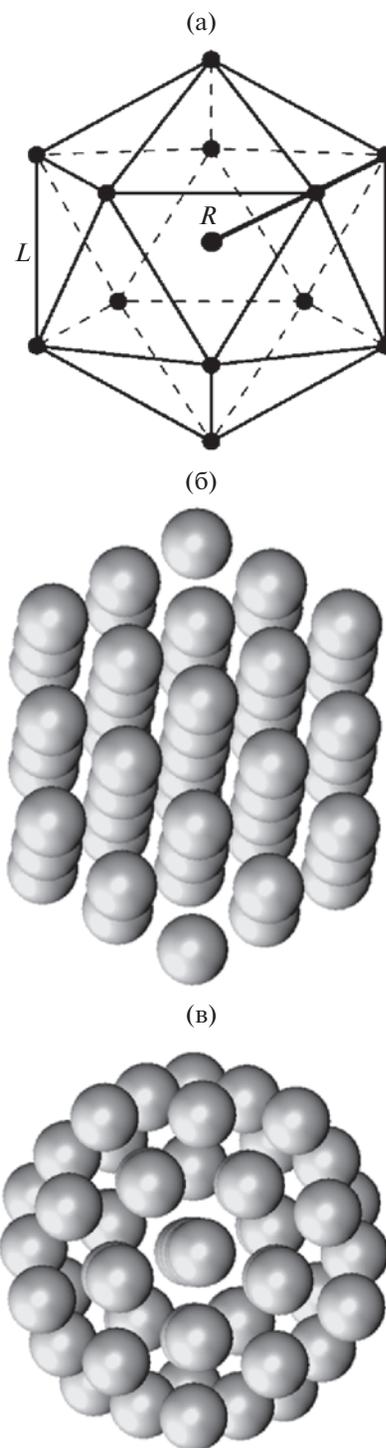
$$\epsilon = (U - U^{(\infty)})/\omega, \quad (3)$$

где  $U^{(\infty)}$  – потенциальный вклад во внутреннюю энергию того же числа атомов  $N$  объемной фазы сравнения. В качестве фазы сравнения мы выберем ГЦК-решетку того же металла. В отличие от удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma$ , совпадающей для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением  $\gamma$ , удельная поверхностная энергия  $\epsilon$  слабо зависит от температуры. Действительно, как следует из соотношения Гиббса–Гельмгольца

$$\sigma = \epsilon + T(d\sigma/dT), \quad (4)$$

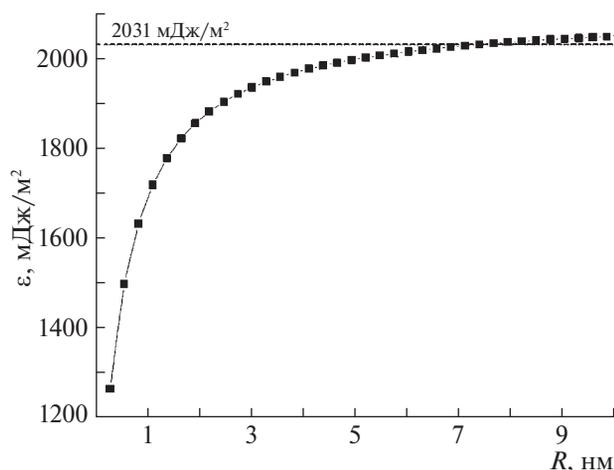
в допущении, что температурная производная  $d\sigma/dT$  не зависит от температуры,  $\epsilon(T) = \epsilon(0)$ , т.е.  $\epsilon$  также не будет зависеть от температуры.

Фигурирующую в (3) разность энергий  $(U - U^{(\infty)})$  можно найти как сумму вкладов граней, ребер и вершин ИК-частицы. Вклад в  $U$  отдельного поверхностного атома находится как  $(-Z_1/Z_1^{(\infty)})E$ , где  $Z_1$  – значение первого координационного числа для данного атома,  $Z_1^{(\infty)}$  – значение первого координационного числа в объемной фазе сравнения (для ГЦК-решетки  $Z_1^{(\infty)} = 12$ ),  $E$  –



**Рис. 1.** Икосаэдр, состоящий из 13-ти атомов (а), кубооктаэдрическая (ГЦК) наночастица Au, содержащая 55 атомов (б) и ИК-нанокластер, образовавшийся в результате МД-релаксации исходной ГЦК наночастицы, показанной на рис. 1б, в течение 0.05 нс при температуре  $T = 10$  К (в).

энергия связи для объемной фазы, значения которой приведены в [62]. Длина ребра икосаэдра  $L$  приблизительно равна расстоянию  $R$  от его цен-



**Рис. 2.** Зависимость  $\epsilon(R)$  для магических ИК-наночастиц Au. Штриховая линия отвечает экспериментальному значению  $\epsilon_\infty$  для плоской твердой поверхности.

тра до вершины, которое мы интерпретируем как радиус ИК-наночастицы.

Размерная зависимость удельной поверхностной энергии  $\epsilon$  для ИК-нанокластеров Au показана на рис. 2. Видно, что резкий спад значений  $\epsilon$  начинается при  $R < 5$  нм, т.е. при  $N < 30000$ . Результаты расчетов  $\epsilon(R)$  для ИК-нанокластеров различных металлов представлены в табл. 1. Обозначение  $N^\omega$  отвечает числу атомов в наружном монослое ИК-наночастицы. Экспериментальные значения  $\epsilon_\infty$ , отвечающие объемным ГЦК-металлам, найдены по термодинамической формуле (4) с использованием надежных экспериментальных значений  $\sigma_\infty$  и  $d\sigma_\infty/dT$  [63].

Примечательно, что для наночастиц металлов подгруппы Cu (Au, Ag, Cu) значения  $\epsilon$ , отвечающие  $N = 3.3 \times 10^{12}$ , хорошо согласуются с экспериментальными значениями  $\epsilon_\infty$ , тогда как для ИК-наночастиц Ni, Pb и Pt имеет место согласие лишь

по порядку величины. И именно ИК-наночастицы Au, Ag и Cu являются вполне реальными, т.е. экспериментально наблюдаемыми объектами, тогда как ИК-нанокластеры Ni, Pb и Pt экспериментально не были обнаружены.

#### 4.2. Применение метода Гиббса в сочетании с МД-экспериментом

Результаты МД-моделирования, т.е. набор координат всех атомов, входящих в моделируемую систему, позволяют рассчитать ее внутреннюю энергию. Впоследствии возможен расчет энергии Гельмгольца, хотя такой расчет является более сложной задачей [64]. В одном из приложений к нашей работе [22] с использованием МД была оценена удельная поверхностная энергия  $\epsilon$  наночастиц Au. В данной работе этот подход поясняется подробнее на примере расчета удельной поверхностной энергии  $\epsilon$  сферических ГЦК-наночастиц Pt. Для расчета  $\epsilon$  с использованием МД-результатов формулу (3) целесообразно переписать в виде

$$\epsilon = (u - u^{(\infty)})N/\omega = \tilde{\rho}^{(\infty)}(u - u^{(\infty)})R_e/3, \quad (5)$$

где  $u = U/N$  и  $u^{(\infty)} = U^{(\infty)}/N$  – удельные (в расчете на атом) энергии,  $\tilde{\rho}^{(\infty)} = N/V^{(\infty)}$  – плотность объемной фазы сравнения,  $R_e$  – радиус эквивалентной разделяющей поверхности, определяемый из соотношения  $N = \tilde{\rho}^{(\infty)}(4/3)\pi R_e^3$ .

Для выбранных нами температур (300, 1400 и 1600 К) фаза сравнения отвечает твердому состоянию Pt, поскольку  $T_m^{(\infty)} = 2041$  К [65]. Вместе с тем, при  $T = 300$  К мезоскопические наночастицы Pt являются твердыми, при  $T = 1400$  К могут быть как в твердом, так и в жидком состояниях, а при  $T = 1600$  К – только в жидком. Как было показано в нашей работе [66], МД-результаты по размерной зависимости температуры плавления наночастиц Pt описываются соотношением

**Таблица 1.** Расчет поверхностной энергии ИК-кластеров ГЦК металлов, мДж/м<sup>2</sup>

$n$	$N$	$N^\omega$	Металл					
			Ag	Au	Cu	Ni	Pb	Pt
1	13	12	990	1260	1480	920	890	2130
5	561	252	1390	1780	2080	1290	1250	3000
10	3871	1000	1500	1920	2250	1400	1350	3240
100	$3.4 \times 10^6$	$10^5$	1630	2080	2440	1520	1470	3510
500	$4.2 \times 10^8$	$2.5 \times 10^6$	1650	2100	2460	1530	1480	3540
5000	$4.2 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^8$	1650	2100	2470	1530	1480	3550
10000	$3.3 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^9$	1650	2100	2470	1530	1480	3550
	$\epsilon_\infty$		1640	2030	2150	2780	660	2200

$T_m = 1825-1528N^{-1/3}$ . Наши МД-результаты по температурам плавления и плотностям наночастиц и объемных фаз Pt рассматриваются также в работе [67].

В соответствии с формулой

$$u = u^{(\infty)} + AN^{-1/3}, \quad (6)$$

следующей из соотношения (5), удельную поверхностную энергию  $\epsilon$  можно найти из коэффициента наклона  $A = 4.83\bar{\rho}^{-2/3}\epsilon$  зависимости  $u$  от  $N^{-1/3}$ . Если  $\epsilon$  не зависит от размера наночастиц, то формуле (6) будет отвечать прямая в координатах  $u$  и  $N^{-1/3}$ . Как видно из рис. 3, в интервале значений  $N$  от 500 до 125000 все зависимости  $u(N^{-1/3})$  действительно являются линейными, что согласуется с теоретическими предсказаниями [20, 21]. Расчетные значения удельной поверхностной энергии  $\epsilon$  наночастиц Pt представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при температурах 300 и 1400 К найденные значения  $\epsilon$  достаточно хорошо согласуются с экспериментальным значением для фазы сравнения. Заметное расхождение при  $T = 1600$  К объясняется тем, что при этой температуре состояние наночастиц Pt является жидкоподобным, а фаза сравнения, т.е. кристаллическая объемная фаза, – твердой.

### 5. О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ К НАНОСИСТЕМАМ

Судя по [13], Гиббс не считал, что разработанный им метод поверхностных избытков имеет какие-либо ограничения на размер малого объекта, и его мнение разделяет Русанов [8–10]. Вместе с тем, в [47] применительно к малым объектам вводится некоторый минимальный радиус  $R_0$ , равный 16–40 нм, “при котором исчезает поверхностное натяжение”, и, соответственно, при  $R < R_0$  поверхностное натяжение  $\gamma$  должно быть отрицательным. Радиус  $R_0$  рассматривается как граница применимости термодинамики. Указанному интервалу значений  $R_0$  отвечают достаточно крупные объекты с числом атомов  $(1-16) \times 10^6$ . По нашему мнению, для равновесного и даже стационарного объекта поверхностное натяжение  $\gamma$  как работа его образования из соответствующей материнской фазы в расчете на единицу площади не должно быть отрицательным. Соответственно, использование параметра  $R_0$  как критерия применимости термодинамики к наносистемам вызывает некоторые сомнения, хотя, разумеется, сама концепция существования такого характерного размера заслуживает внимания и дальнейшего развития. Примечательно, что, судя по табл. 1,

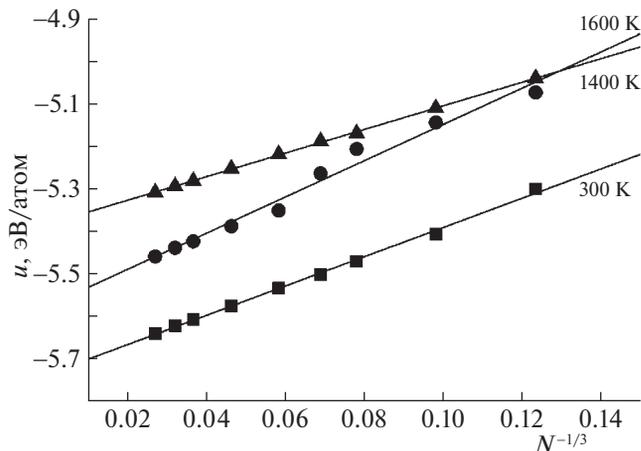


Рис. 3. Размерная зависимость потенциального вклада в удельную внутреннюю энергию наночастиц Pt при 300, 1400 и 1600 К.

для металлических ИК-наночастиц число содержащихся в них атомов  $N = 3.4 \times 10^6$  соответствует пределу, выше которого размерная зависимость поверхностной энергии уже не проявляется.

В [8] Русановым была получена асимптотическая (для малых  $R$ ) формула

$$\gamma = KR, \quad (7)$$

отвечающая линейной зависимости  $\gamma$  от радиуса  $R$  поверхности натяжения ( $K$  – постоянная, зависящая от температуры и давления). В [25] нами было показано, что, с учетом дискретной (атомной) структуры частицы, соотношение (7) и аналогичное ему соотношение для  $\epsilon$  должны выполняться, но не как точные зависимости, а как некоторая тенденция.

В 90-х гг. Витоль [68] рассчитал параметр  $K$  для твердых наночастиц и нанокпель некоторых металлов по экспериментальным данным по скоростям их испарения. Хотя, как было показано в нашей работе [69], некоторые представленные в [68] оценки являются неточными, мы воспользуемся найденными Витолем значениями  $K$  для оценки критерия применимости термодинамики к малым объектам без учета размерной зависимости поверхностного натяжения. Характерный ра-

Таблица 2. Оценка удельной поверхностной энергии  $\epsilon$  для наночастиц Pt по зависимости  $u(N^{-1/3})$

$T, K$	$A, 10^{-19}$ Дж	$\rho, 10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon,$ мДж/м <sup>2</sup>	$\epsilon_{\infty},$ мДж/м <sup>2</sup>
300	5.523	21.47	1876	2206
1400	6.835	20.74	2252	$(T = T_m^{(\infty)} = 2041 K)$
1600	4.450	20.60	1480	

**Таблица 3.** Значения характерного радиуса  $R_{ch}$ , найденные по формуле (8)

Металл	Состояние наночастицы	$R_{ch}$ , нм
Au	жидкое	3.9
	твердое	3.4
Ag	жидкое	3.7
	твердое	3.8
Pb	жидкое	3.8
Al	твердое	4.6
Cu	твердое	4.0

диус наночастицы  $R_{ch}$ , ниже которого, т.е. при  $R < R_{ch}$ , необходимо учитывать размерную зависимость поверхностного натяжения, можно найти, исходя из формулы (7), положив в ней  $\gamma = \gamma_{\infty}$ . Соответственно

$$R_{ch} = \gamma_{\infty} / K. \quad (8)$$

В табл. 3 представлены значения  $R_{ch}$ , найденные по формуле (8). Интересно, что верхний предел интервала значений  $R_{ch}$  (3.4–4.6 нм) близок к значению  $R = 5$  нм, которое автор работы [18] рассматривает как границу применимости термодинамики к наночастицам. На самом же деле – это граница, ниже которой следует учитывать размерные зависимости поверхностных характеристик.

Нередко высказываются мнения об огромных флуктуациях свойств наночастиц. Однако в [70] теоретически и с использованием МД-эксперимента мы показали, что даже для металлических нанокластеров, состоящих лишь из 55 атомов (второе магическое число из ряда Кини (2)), флуктуации энергии в каноническом ансамбле составляют доли процента, а флуктуации температуры в микроканоническом ансамбле при  $T = 300$  К достигают 14%. Это достаточно большая величина, но она относится к очень малому нанокластеру.

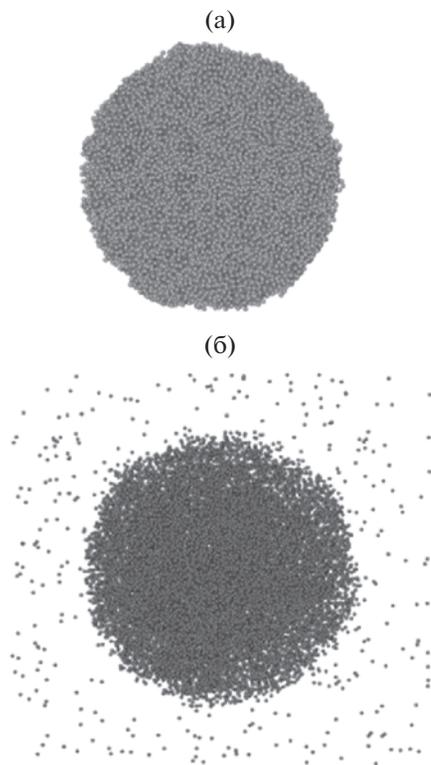
Разумеется, остается много нерешенных проблем, связанных с распространением термодинамики на наносистемы, и наиболее остро они проявляются для наночастиц размером до 1 нм. Например, первопринципное моделирование [71] нанокластеров благородных металлов с учетом релятивистских поправок показало, что нейтральные и анионные нанокластеры Au ( $Au_N$  и  $Au_N^-$ ) вплоть до  $N = 9-11$  имеют не глобулярную (3D), а плоскую (2D) конформацию. Соответственно, вводить для таких наночастиц сферическую разделяющую поверхность и сравнивать их характеристики со свойствами ГЦК-фазы Au

проблематично. Однако для мезоскопических наночастиц с  $R \geq 2$  нм, содержащих более 2000 атомов, вопрос о применимости к ним методов термодинамики остро уже не стоит.

В ряде случаев разумнее ставить вопрос не о применимости термодинамики к наносистемам, а о целесообразности ее применения в каждом конкретном случае. Адекватнее применять термодинамические подходы в тех случаях, когда наночастицы относительно стабильны и четко дифференцированы от дисперсионной среды. Это относится, в частности, к металлическим наночастицам и нанокластерам при температурах, заметно не превышающих температуру плавления. В этом случае в МД-моделях испарившиеся атомы практически отсутствуют, и без труда можно наблюдать наружный монослой атомов (рис. 4а). Что же касается молекулярных нанокластеров, то в таких системах граница раздела между каплей и паром становится диффузной (рис. 4б). На это вполне справедливо обращает внимание автор монографии [47]. Возможно, следуя автору указанной монографии, при высоких температурах молекулярные дисперсные системы адекватнее рассматривать как неоднородные флюиды, где частицам отвечают области с более высокой локальной плотностью.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было показано в данной работе, интерес к нанотермодинамике не угасает, хотя ее развитие началось еще в XIX в. Появляются принципиально новые направления и аналоги “классического” направления, развитого Гиббсом для плоских и криволинейных границ раздела объемных фаз. Метод Гиббса оказался в тени более поздних направлений нанотермодинамики. В развитие метода Гиббса, Русанов [9] ввел в рассмотрение понятие материнской фазы, а первым из авторов данной работы было введено более общее понятие фазы сравнения [28], но эти понятия практически не были апробированы в конкретных расчетах. В данной работе этот пробел был в значительной степени восполнен. В частности, в разделе 4 мы показали, что метод Гиббса позволяет адекватно оценить удельную поверхностную энергию  $\epsilon$  магических ИК-нанокластеров. Не менее интересно, что наилучшее согласие расчетных значений  $\epsilon$ , отвечающих большим  $N$  (порядка  $10^6$ ) с соответствующими экспериментальными значениями  $\epsilon_{\infty}$ , отвечающими поверхностям объемных фаз, имеет место для наночастиц именно тех металлов, для которых ИК-нанокластеры были экспериментально обнаружены. Мы пока не можем предложить какое-либо объяснение худшего согласия между расчетными значениями  $\epsilon$  и экспе-



**Рис. 4.** Центральные сечения МД-конфигураций наноклапты  $\text{Au}_{33069}$  при температуре 1500 К (а) и наноклапты  $\text{Ag}_{30093}$  при 80 К (б).

риментальными значениями  $\epsilon_{\infty}$  для ИК-нанокластеров других ГЦК металлов.

Комбинируя метод Гиббса и результаты МД-экспериментов, мы рассчитали удельную поверхностную энергию наночастиц Pt. Эти оценки удовлетворительно согласуются с экспериментальным значением  $\epsilon_{\infty}$ , отвечающим плоской границе раздела. Такое согласие представляет особый интерес по многим причинам. В частности, его можно рассматривать как важное подтверждение адекватности применения метода погруженного атома и его параметризаций, апробированных первоначально на свойствах объемных фаз (см. [67]), при МД-моделировании граничных слоев металлов и металлических наночастиц.

Вместе с тем, нами выявлены некоторые нерешенные проблемы, к которым следовало бы обратиться в дальнейшем. В частности, остается неясным, почему теоретические оценки  $\epsilon$  для ИК-наночастиц демонстрируют наличие размерной зависимости, а оценки  $\epsilon$  для ГЦК-наночастиц по результатам МД-экспериментов такую зависимость не выявляют. Среди проблем, не обсуждавшихся выше, можно, в частности, отметить проблему применимости к наночастицам понятия фазовой диаграммы и ее прогнозирования с ис-

пользованием атомистического и термодинамического моделирования [72].

В разделе 4, посвященном рассмотрению границ применимости термодинамики к наноразмерным объектам, был сделан вывод, что вполне определенная граница не существует, хотя в целом адекватность и результативность применения термодинамики уменьшаются с уменьшением размера наночастиц и повышением температуры до значений, отвечающих “размыванию” границ раздела между диспергированной фазой и дисперсионной средой.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (0817-2023-0006).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 2. С. 145.
2. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1736.
3. Русанов А.И. // Тезисы 2 Межд. сов. “Нуклеация и нелинейные проблемы в фазовых переходах I рода”. СПб., 2002. С. 13.
4. Hill T. // Nano Letters. 2001. V. 1. № 3. P. 111.
5. Chamberlin R.V. // Nature. 2000. V. 408. P. 337.
6. Hill T. Thermodynamics of Small Systems. New York: W.A. Benjamin Inc., 1963, 1964. 416 p.
7. Chamberlin R.V. // Entropy. 2015. V. 17. P. 52. <https://doi.org/10.3390/e17010052>
8. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1960. 180 с.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
10. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей СПб.–М.–Краснодар: Лань, 2013. 237 с.
11. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 291 с.
12. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19840880621>
13. Гиббс Дж. В. Термодинамика и статистическая механика. М.: Наука, 1982. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511686948>
14. Broendersz Ch.P., Roncenray P. // Nature. 2022. V. 604. P. 46. <https://doi.org/10.1038/d41586-022-00869-y>
15. Jazynski C. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 14. P. 2690. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2690>
16. Sanders-Gutierrez O.A., Luna-Valenzuela A., Posada-Borbón A. et al. // Comp. Mat. Sci. 2022. V. 21. P. 110908. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110908>

17. *Sdobnyakov N.Yu., Veselov A.D., Ershov P.M. et al.* // *Comp. Mat. Sci.* 2018. V. 153. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.compmatsci.2018.06.037>
18. *Delogu F.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. I. 46. P. 21938. <https://doi.org/10.1021/jp0554902>
19. *Lai S.L., Guo J.Y., Petrova V. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. I. 1. P. 99. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.99>
20. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. 352 с.
21. *Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2020. V. 22. I. 6. Art. № 247. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04923-6>
22. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 156. I. 21. Art. № 214302. <https://doi.org/10.1063/5.0075748>
23. *Tolman R.C.* // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 333. <https://doi.org/10.1063/1.1747247>
24. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
25. *Самсонов В.М., Чернышова А.А.* // *Колл. ж.*, 2016. Т. 78. № 3. С. 365. <https://doi.org/10.7868/S0023291216030149>
26. *Miguel R., Rubí J.M.* // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 155. I. 22. Art. № 221101. <https://doi.org/10.1063/5.0072533>
27. *Щербakov Л.М.* Оценка избыточной свободной энергии малых объектов // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17.
28. *Самсонов В.М.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 11. С. 2063.
29. *Бойнович Л.Б.* // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 5. С. 510. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003692>
30. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // *Коллоидн. журн.* 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
31. *Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu.* // *Cent. Eur. J. Phys.* 2003. V. 1. № 3. P. 474. <https://doi.org/10.2478/BF02475858>
32. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N.* // *Surf. Sci.* 2003. V. 532–535. P. 526. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00090-6)
33. *Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А.* // *ФТТ.* 2012. Т. 54. № 1. С. 173. <https://doi.org/10.1134/S1063783412010295>
34. *Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2009. Т. 73. № 7. С. 983. <https://doi.org/10.3103/S1062873809070211>
35. *Магомедов М.Н.* // *ФТТ.* 2021. Т. 63. № 9. С. 1415. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.09.51279.080>
36. *Магомедов М.Н.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2020. № 11. С. 88. <https://doi.org/10.31857/S1028096020110102>
37. *Гуггенгейм Е.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.–М.: Госхимиздат, 1941. 188 с.
38. *Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Y. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. I. 2. P. 1207. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7245-4>
39. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A.* // *Appl. Nanosci.* 2019. V. 9. I. 1. P. 119. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0895-5>
40. *Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В.* // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 6. С. 630. <https://doi.org/10.1134/S0015323019060111>
41. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al.* // *Comp. Mat. Sci.* 2021. V. 199. art.no. 110710. <https://doi.org/10.1016/j.compmatsci.2021.110710>
42. *Kartay G.* // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 1738. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9533-8>
43. *Foster D.M., Pavludis Th., Kioseoglou J., Palmer R.E.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. I. 1. P. 2583. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10713-z>
44. *Zeni C.* // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 6056. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26199-7>
45. *Foster D.M., Ferrando R., Palmer R.E.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. I. 1. P. 1323. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03794-9>
46. *Nelli D., Rossi G., Wang Z. et al.* // *Nanoscale.* 2020. V. 12. I. 14. P. 7688. <https://doi.org/10.1039/C9NR10163B>
47. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 403 с. *Tovbin Yu.K.* Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics. Boca Raton, 2018. 436 p. <https://doi.org/10.1201/9780429503931>
48. *Tovbin Y.K.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2021. V. 95. P. 637. <https://doi.org/10.1134/S0036024421020266>
49. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. Москва–Ижевск. 2001. 160 с. <https://doi.org/10.1149/1.2425756>
50. *de Groot С.Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М: Мир, 1964. 456 с. (*De Groot S.R., Mazur P.* Non-Equilibrium Thermodynamics. Dover Publications, 2013. 510 p.)
51. *Chini P.* // *Gazzetta Chimica Italiana.* 1979. V. 109. P. 225.
52. *Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G.* // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. I. 1. P. 102. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0102>
53. *Викарчук А.А., Воленко А.П.* // *ФТТ.* 2005. Т. 47. № 2. С. 339. <https://doi.org/10.1134/1.1866418>
54. *Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2009. Т. 89. № 7. С. 425. <https://doi.org/10.1134/S0021364009070121>
55. *Reinhard D., Hall B.D., Berthoud P. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. I. 8. P. 1459. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1459>
56. *Baletto F., Motter C., Ferrando R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. I. 24. P. 5544. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5544>
57. *Полухин В.А., Ватолин Н.А.* Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. 463 с.
58. *Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н.* // *Коллоидн. журн.* 2008. Т. 70. № 3. С. 316. <https://doi.org/10.1134/S1061933X08030058>
59. *Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л. и др.* // *Российские нанотехнологии.* 2010. Т. 5. № 11–12.

- C. 92.  
<https://doi.org/10.1134/S199507801011008X>
60. *Qi W.H., Wang M.P.* // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 88. I. 2–3. P. 280.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.04.026>
61. *Kumar R., Kumar M.* // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2012. V. 50. I. 5. P. 329.
62. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Книга по требованию, 2012.
63. *Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B.* // *Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute)*. 2001. V. 30. Special Issue. P. 287
64. *Allen M.P., Tildesley D.J.* *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 2017. 626 p.
65. *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
66. *Пуйтов В.В., Романов А.А., Талызин И.В., Самсонов В.М.* // *Изв. Академии наук. Сер. химическая.* 2022. № 4. С. 686.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3466-6>
67. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2022. V. 128. P. 826.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1>
68. *Витоль Э.Н.* // *Коллоидн. журн.* 1992. Т. 54. № 3. С. 21.
69. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Новожилова Д.А.* // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2017. Т. 81. № 3. С. 409.  
<https://doi.org/10.7868/S0367676517030310>
70. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Samsonov M.V.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1658. Art. № 012046.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012046>
71. *Häkkinen H., Moseler M., Landman U.* // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. I. 3. Art. № 033401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.033401>
72. *Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А. и др.* // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2019. Вып. 11. С. 364.  
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.364>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ  
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФОРМИРОВАНИЕ СИММЕТРИИ КРИВЫХ ЭЛЮИРОВАНИЯ  
В ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДсорбЦИИ

© 2023 г. А. В. Ларин<sup>а,\*</sup>, И. А. Полунина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
119071 Москва, Россия

\*e-mail: larin@phychе.ac.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Проведено моделирование кривых элюирования при постоянной относительной длине слоя адсорбента, но при разных значениях константы  $b$ , включающей в себя кинетическую и адсорбционную константы и скорость подвижной фазы. Рассчитаны коэффициенты симметрии. Обнаружено, что коэффициенты симметрии на выбранных высотах не зависят от значения константы  $b$  и имеют функциональную зависимость от относительной длины слоя адсорбента. Установлено наличие закономерности формирования симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции.

*Ключевые слова:* кривые элюирования, динамика адсорбции, коэффициенты симметрии, закономерность формирования симметрии

DOI: 10.31857/S0044453723080137, EDN: QVFSMU

Дискуссии о симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции уже более 60 лет. Вначале этим вопросом интересовались, в основном, при обсуждении результатов, полученных на относительно коротких колонках в неаналитической хроматографии. При этом акцент делался на разницу между кинетикой адсорбции и десорбции. В дальнейшем, с развитием метода моментов, было бездоказательно предположено, что высшие моменты являются туннелем, по которому можно оценивать симметрию кривых элюирования. Такие работы, включая точность вычисления третьего момента [1], постоянно проводятся.

С другой стороны, была разработана достоверная модель слоя равновесной адсорбции [2], которая использует дискретное уравнение материального баланса. Это позволяет получать реальные аналитические и численные решения в различных вариантах динамики адсорбции в широких интервалах изменения концентрации. Соответствие этой модели и теории тарелок достаточно подробно обсуждены в [3]. В одной из первых работ по применению модели слоя равновесной адсорбции в хроматографии [4] экспериментально было изучено элюирование хлористого этила в потоке гелия на активированном угле парогоазовой активации при 150°C и дана оценка зависимости коэффициента симметрии кривых элюирования от относительной длины слоя адсорбента. Позднее в [5] было изучено элю-

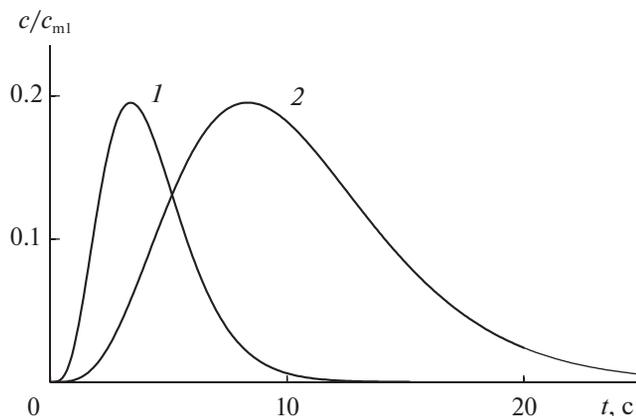
ирование метана в потоке гелия на полимерном активированном угле, где также сравнивались экспериментальные и смоделированные на основе численных решений коэффициенты симметрии. Актуальным является вопрос об использовании полученных зависимостей коэффициентов симметрии от относительной длины слоя адсорбента для других условий и адсорбируемых веществ. Целью работы являлось доказательство существования закономерности формирования симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции.

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

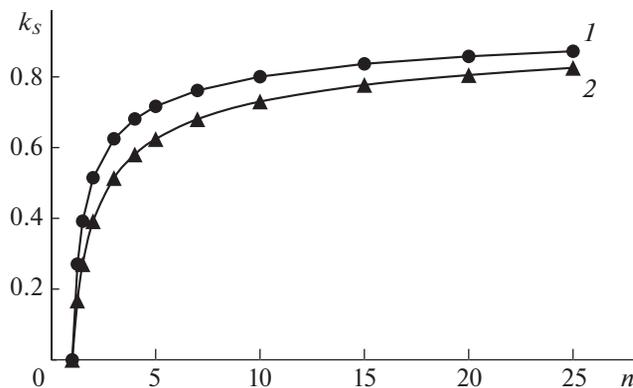
Кривые элюирования рассчитывали по уравнению модели слоя равновесной адсорбции [3]

$$c_n(t)/c_{m1} = \exp(-bt)(bt)^{n-1}/(n-1)!, \quad (1)$$

где  $c_n(t)$  – кривая элюирования на слое адсорбента, равного  $n$ ,  $n = L/L_e$  – относительная длина слоя адсорбента,  $L$  – абсолютная длина слоя адсорбента,  $L_e$  – эффективная кинетическая константа модели,  $t$  – время,  $c_{m1}$  – максимальная концентрация кривой элюирования при длине слоя адсорбента  $n = 1$ , константа  $b = u/HL_e$ ,  $u$  – линейная скорость элюента,  $H$  – константа Генри. Доказано [6], что уравнение (1) корректно как



**Рис. 1.** Кривые элюирования метана (1) и перфторметана (2) в потоке гелия на активированном угле, рассчитанные для  $n = 5$ .



**Рис. 2.** Закономерности формирования симметрии в виде зависимостей коэффициента симметрии, измененного на высотах 0.607 (1) и 0.368 (2), от относительной длины слоя адсорбента.

для натуральных, так и для действительных  $n$  в интервале  $n > 0$ .

Моделирование выходных кривых проводили применительно к опытным данным элюирования метана и перфторметана на активированном угле парогазовой активации при 20°C и линейной скорости потока гелия 5 м/мин. Константы  $b$  метана и перфторметана равны, соответственно, 1.18 и 0.48 с<sup>-1</sup>. Их общий вид при  $n = 5$  представлен на рис. 1.

Коэффициент симметрии ( $k_{Sh}$ ), согласно [4], определяется как отношение

$$k_{Sh} = (t'_r - t'_{lh}) / (t_{rh} - t'_r), \quad (2)$$

где  $h$  – относительная от максимума высота кривой элюирования,  $t'_r$  – исправленное время удерживания, или абсцисса, соответствующая максимуму,  $t'_{lh}$  – абсцисса левой (от максимума) кривой элюирования, соответствующая концентрации на высоте  $h$ , и  $t_{rh}$  – абсцисса правой (от максимума) кривой элюирования, соответствующая концентрации на высоте  $h$ .

Коэффициенты симметрии для двух кривых, представленных на рис. 1, рассчитывали для  $h$ , равных 0.368, 0.5 и 0.607. Именно эти высоты используются в хроматографии при вычислении  $n$ . Для увеличения точности измерения абсцисс  $t'_{lh}$  и  $t_{rh}$  расчет кривых элюирования проводили с шагом 0.0001 с. Для точного вычисления времени выхода максимума или исправленного времени удерживания использовали зависимость, полученную ранее с применением численных методов [7], и представленную позднее аналитически в [8]

$$t'_r = (n - 1) / b. \quad (3)$$

Также были получены зависимости  $k_{Sh}$  от  $n$  для  $h$ , равных 0.607 и 0.368, когда все вычисления

проведены при разных  $n$ , в том числе и дробных. Для вычисления факториалов действительных чисел использовали гамма-функцию Эйлера, значения которой табулированы [9]:  $\Gamma(1.25) = 0.9064$  и  $\Gamma(1.5) = 0.8862$ . Полученные зависимости представлены на рис. 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные на рис. 1 кривые элюирования характеризуются особым свойством, заключающимся в постоянстве их высоты в указанных координатах. Это свойство было изучено достаточно давно и должно быть кратко пояснено, чтобы не появились возможные вопросы о соблюдении материального баланса.

В [8] аналитически получено уравнение (3), подстановка которого в (1) дает зависимость максимумов кривых элюирования ( $c_{max}$ )

$$c_{max} / c_{m1} = \exp(1 - n) (n - 1)^{n-1} / (n - 1)! \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что величина  $c_{max} / c_{m1}$  определяется только значением  $n$ . В этой связи, наблюдаемое постоянство максимумов кривых элюирования на рис. 1, сводится к величине  $c_{m1}$ , значение которой зависит от константы Генри и, следовательно, от величины выбранной константы  $b$ . Таким образом, переходя к абсолютным значениям максимальных концентраций, их высоты при увеличении константы  $b$  будут пропорционально возрастать, а материальный баланс будет соблюдаться.

В результате вычислений обнаружено, что обе кривые элюирования, вычисленные при  $n = 5$  и двух разных константах  $b$ , имеют следующие значения коэффициентов симметрии, вычисленных с точностью до  $\pm 0.0001$ . Для высоты  $h = 0.368$  коэффициенты симметрии равны друг другу, а их

численное значение составляет 0.6245. При  $h = 0.5$  коэффициенты симметрии равны 0.6755, а при  $h = 0.607$  равны 0.7168.

Также обнаружено, что любой отрезок, используемый для вычисления коэффициента симметрии на кривой 2, соотносится с аналогичным отрезком на кривой 1 как отношение константы  $b_1$  к константе  $b_2$ .

Таким образом, установлено, что изменения симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции, полученные при разных высотах, зависят только от  $n$  при любых  $b$ , и существуют в рамках единой закономерности. Численное доказательство этой закономерности уже достаточно, но желателен поиск других возможностей подтверждения и объяснения этого факта. В [10] анализировались численные решения для кривых элюирования в линейной динамике адсорбции и были обнаружены некоторые особые свойства этих кривых. Возможно, внимательный анализ уравнения (1), которое является подынтегральным выражением гамма-функции Эйлера, позволит получить более расширенные данные о происходящих процессах.

Обнаруженная закономерность может численно видоизменяться из-за влияния начального сигнала, его формы и продолжительности. Предварительные экспериментальные исследования показали [5], что такое влияние проявляется в области малых значений относительной длины слоя адсорбента и должно быть внимательно изучено в области средних и высоких значений относительной длины слоя адсорбента.

В качестве иллюстрации приведем часть обнаруженной закономерности в виде зависимостей изменения коэффициента симметрии на высотах  $h$ , равных 0.368 и 0.607, от относительной длины слоя адсорбента, представленных на рис. 2. Зависимость для  $h = 0.5$  представлена ранее [5], когда она еще не была частью закономерности. Кривые элюирования вычислялись для констант  $b$ , существенно отличающихся друг от друга. Зависимости, представленные на рис. 2, наиболее резко возрастают в интервале  $1 \leq n < 10$ , изменяясь при этом от нуля до 0.7 и 0.8. Затем происходит асимптотическое приближение к единице. При  $n = 100$  коэффициенты симметрии равны:  $k_{S0.368} = 0.9096$  и  $k_{S0.607} = 0.9359$ .

Большое значение установленная закономерность может сыграть в анализе неразделенных кривых элюирования в хроматографии. Представленные на рис. 2 кривые весьма близко находятся по отношению друг к другу. При увеличении относительной длины слоя адсорбента эта разница может приблизиться к границам ошибки измерения коэффициента симметрии экспериментального хроматографического пика. Для решения этой проблемы можно измерять коэффициенты симметрии на других высотах. При  $n = 100$  коэффициенты симметрии равны:  $k_{S0.8} = 0.956$  и  $k_{S0.2} = 0.8867$ . Это уже ощутимая разница, что дает возможность сканирования и проверки кривых элюирования по их высоте и раскрывает новые возможности в этом разделе хроматографии.

Таким образом, путем численного моделирования показано, что коэффициенты симметрии имеют функциональную зависимость от относительной длины слоя адсорбента и тем самым доказано наличие закономерности формирования симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН (№ 12201130052-1).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Misra Sh., Wahab M.F., Petel D.C., Armstrong D.W.* // J. Sep. Sci. 2019. V. 42. P. 1644.
2. *Ларин А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 236.
3. *Ларин А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 3.
4. *Губкина М.Л., Ларин А.В., Шеховцова Л.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 513.
5. *Ларин А.В., Полунина И.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 580.
6. *Ларин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 2. С. 367.
7. *Ларин А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1212.
8. *Поляков Н.С., Ларин А.В., Губкина М.Л., Долгая М.Е.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1638.
9. *Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф.* // Специальные функции. Наука. Москва. 1977. 344 с.
10. *Ларин А.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 810.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ  
СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.183;544.723.233

DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ И ТРАЕКТОРИИ  
АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ CO<sub>2</sub> И ДИССОЦИИИ CO<sub>2</sub> НА КЛАСТЕРЫ,  
МОДЕЛИРУЮЩИЕ ПОВЕРХНОСТИ Fe (100), (110) И (111)

© 2023 г. Н. Н. Толкачев<sup>а,\*</sup>, Я. А. Покусаева<sup>а</sup>, В. И. Богдан<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

\*e-mail: nick33@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 30.09.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Расчеты по теории функционала плотности (DFT) были выполнены для исследования влияния типа кристаллографической поверхности железа на потенциальный барьер адсорбции и десорбции CO<sub>2</sub>, а также траекторию движения CO<sub>2</sub>. С использованием оригинальной методики моделирования процессов адсорбции и десорбции найдено, что потенциальный барьер адсорбции CO<sub>2</sub> на Fe (111) практически отсутствует (~0.01 эВ). В то же время потенциальные барьеры адсорбции CO<sub>2</sub> на Fe (100) и Fe (110) составляют 0.10 эВ и 0.26 эВ соответственно. Наиболее стабильной конфигурацией адсорбции CO<sub>2</sub> на рассматриваемых гранях Fe является CO<sub>2</sub>, адсорбированный на Fe (111) с тепловым эффектом –1.16 эВ, тогда как энергии адсорбции CO<sub>2</sub> на Fe (100) и Fe (110) составляют –0.87 и –0.15 эВ соответственно. Найденные значения хорошо согласуются с литературными данными. Было показано, что в случае плоских граней Fe (100) и (110) наиболее энергетически выгодная траектория адсорбции CO<sub>2</sub> проходит через мостиковую форму адсорбции (расположенную вблизи двух соседних атомов Fe). Тенденция к самопроизвольной диссоциации молекулы CO<sub>2</sub> на стадии десорбции была обнаружена на расстоянии ~2.66 Å от поверхности Fe (100). Анализ заряда десорбирующей молекулы CO<sub>2</sub> и распределения спиновой плотности электронов позволяет сделать вывод, что диссоциация вызвана возбуждением молекулы CO<sub>2</sub>, сопровождающейся перестройкой спиновой плотности как молекулы CO<sub>2</sub>, так и поверхностных атомов Fe (100), а не переносом заряда, как это было показано ранее. Диссоциация CO<sub>2</sub> на стадии адсорбции на грани Fe (100) не была обнаружена на кластерах, моделирующих другие грани Fe.

*Ключевые слова:* расчеты DFT, кристаллографические поверхности Fe, диоксид углерода, потенциальные барьеры адсорбции, диссоциация CO<sub>2</sub>

DOI: 10.31857/S0044453723080289, EDN: RAAPNO

Одним из наиболее перспективных способов утилизации CO<sub>2</sub> является гидрирование с получением углеводородов. В этом процессе высокую активность демонстрируют катализаторы на основе Co, Ni, Ru и Fe [1, 2]. Основным продуктом гидрирования CO<sub>2</sub> на Co, Ru и Ni-катализаторах является метан, образующийся по реакции Сабатье [3, 4]. Использование Fe-содержащих катализаторов приводит к образованию более тяжелых углеводородов [5, 6]. Активными компонентами Fe-содержащих катализаторов являются поверхности железа, а также карбида железа [7].

Первой стадией многостадийного каталитического процесса является адсорбция диоксида углерода на поверхности железа. Ранее адсорбция CO<sub>2</sub> на различных металлах была исследована экспериментально с использованием методов ис-

следования поверхности [8, 9]. В этих работах было показано, что активация диоксида углерода происходит за счет переноса заряда от металла к молекуле CO<sub>2</sub> с образованием CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>. Авторы установили два основных механизма превращения диоксида углерода на поверхности металла: (1) разложение на CO + O<sub>адс</sub> или (2) диспропорционирование на CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и CO. Адсорбцию CO<sub>2</sub> также изучали на Fe (100) с помощью термопрограммируемой десорбции, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ряда других методов [10]. Были обнаружены две формы адсорбции: физическая с сохранением линейной конфигурации CO<sub>2</sub> и хемосорбция с образованием заряженной формы CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>. Хемосорбирован-

Таблица 1. Основные параметры адсорбированного CO<sub>2</sub>

Грань	Кластер	$r_{O1-C}, \text{Å}$ $r_{O1-Fe}, \text{Å}$	$r_{O2-C}, \text{Å}$ $r_{O2-Fe}, \text{Å}$	$\alpha_{O-C-O}$ , град ( $r_{\min C-Fe}, \text{Å}$ )	Общий заряд CO <sub>2</sub> , Малликена	Тепловой эффект, эВ	Тепловой эффект, эВ Литература	Барьер адсорбции, эВ	Барьер диссоци- ации, эВ
(111)	CO <sub>2</sub> /Fe <sub>24</sub>	1.29 1.96	1.29 1.96	121.3 (2.02)	-0.36	-1.16	-1.37 [15] -1.11 [19] -1.22 [17]	0.01 -0.05 [17]	н.д. 0.87 [17]
(110)	CO <sub>2</sub> /Fe <sub>23</sub>	1.21 2.86	1.37 2.02	123.8 (1.96)	-0.84	-0.10	-0.32 [15] -0.23 [19] -0.74 [17]	0.27 0.20 [17]	н.д. 1.32 [17]
(100)	CO <sub>2</sub> /Fe <sub>25</sub>	1.28 2.07	1.38 2.02	117.3 (1.99)	-0.57	-0.84	-0.63 [14] -1.01 [19] -0.92 [17]	0.14 -0.1 [17]	0.98* 0.22 [14] 0.42 [17]

Примечание. Геометрия адсорбированного CO<sub>2</sub>, найденная в настоящей работе, соответствует литературным данным: (111) рис. 3а в работе [15]; (110) рис. 1а в работе [15]; (100) "C2" рис. 2 в работе [14].

\* Соответствует потенциальному барьеру десорбции, так как диссоциация происходит уже после прохождения этого барьера при удалении молекулы CO<sub>2</sub> от поверхности кластера Fe (100) (рис. 4).

ный CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> диссоциирует при нагревании на поверхности металла с образованием хемосорбированных СО и О, сильно связанных с поверхностью.

На поверхности Fe (111) при температуре 100 К были обнаружены три различных формы адсорбции, из которых одна соответствовала адсорбции линейной молекулы CO<sub>2</sub>, а две соответствовали формам, в которых угол O–C–O отличался от 180° [11], при этом, диссоциации CO<sub>2</sub> не происходило ни в одном случае, как было показано HREELS с временным разрешением. В работах [12, 13] с использованием методов РФЭС–УФЭС было показано, что на поверхности Fe (110), промотированном цезием или калием, хемосорбция CO<sub>2</sub> приводит к образованию различных поверхностных частиц, среди которых были обнаружены СО, оксалаты и карбонаты.

Энергии адсорбции CO<sub>2</sub> на Fe (100) и потенциальные барьеры диссоциации адсорбированного диоксида углерода на СО и О были рассчитаны методом DFT [14]. Энергия адсорбции наиболее стабильной формы составила 0.73 эВ. Активация диоксида углерода включала перенос заряда с металлического кластера на CO<sub>2</sub> с образованием CO<sub>2</sub><sup>-</sup> с последующей диссоциацией CO<sub>2</sub><sup>-</sup> на СО и O<sub>адс</sub>. Адсорбированные частицы (СО + O<sub>адс</sub>) были более стабильны, чем хемосорбированный CO<sub>2</sub><sup>-</sup> на 0.49 эВ, а выигрыш в энергии по сравнению с энергией кластера Fe плюс изолированный CO<sub>2</sub><sup>-</sup> на 1.22 эВ, энергетический барьер диссоциации CO<sub>2</sub> составлял в этом случае 0.22 эВ [14].

Адсорбция CO<sub>2</sub> на различных гранях Fe (100), (110), (111), (112) была изучена с помощью моделирования методом DFT [15, 16]. Были определе-

ны геометрия наиболее стабильных форм адсорбированного CO<sub>2</sub> и теплоты адсорбции. Было показано, что молекула CO<sub>2</sub> может диссоциировать на СО и хемосорбированный атом О, были рассчитаны теплоты диссоциации, а также энергии активации химической реакции. Наиболее активной в диссоциации CO<sub>2</sub> была выбрана грань Fe (110) [15], поскольку для этой грани найденная энергия активации была минимальной.

В имеющихся в литературе работах сами стадии адсорбции и десорбции CO<sub>2</sub> на разные поверхности железа ранее не рассматривали, в частности, оценки потенциальных барьеров адсорбции и десорбции проведены не были, рассматривались только конечные состояния адсорбированного CO<sub>2</sub>. Единственным исключением является работа [17], авторы которой с помощью DFT-моделирования с применением метода упругих лент (Nudged Elastic Band (NEB) [18]) были определены энергии переходных состояний адсорбции. Было показано, что энергии активации адсорбции значительно отличаются для разных граней. Так, в работе [17] было найдено, что адсорбция на Fe (111) и Fe (100) имеет отрицательную энергию активации, тогда как энергия активации адсорбции на Fe (110) составляет 0.20 эВ. Также в этой работе были найдены переходные состояния процесса диссоциации CO<sub>2</sub>, подробное сравнение различных литературных данных и результатов, полученных в настоящей работе приведены в таблице 1.

Таким образом, на основании обзора литературы можно заключить, что информация о влиянии структуры различных поверхностей кластеров железа на энергию активации адсорбции CO<sub>2</sub> в литературе практически отсутствует. В то же время, информация об энергетических барьерах

адсорбции и десорбции весьма важна для понимания механизма превращения  $\text{CO}_2$  и построения адекватных кинетических моделей и понимания механизма всего процесса превращения  $\text{CO}_2$ .

Основной целью настоящего исследования является оценка потенциальных барьеров адсорбции и десорбции  $\text{CO}_2$  на/с граней (100), (110) и (111) Fe при приближении молекулы к или удалении молекулы от поверхности кластера железа. Используемая в настоящей работе оригинальная методика моделирования процессов адсорбции и десорбции позволила рассмотреть не только начальное, конечное и переходное состояние (как это было сделано в работе [17]), но проанализировать различия траектории движения молекулы  $\text{CO}_2$  в процессе адсорбции и десорбции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для квантово-химического моделирования использовали пакет квантово-химического моделирования использовали программный пакет ORCA [20], версия 4.1.1. Основной набор базисов представляет собой полностью согласованный валентный тройной дзета-базис def2-TZVPD [21, 22] и два вспомогательных набора базисов def2/J [23] и def2-TZVPP/C [24] были использованы для всех рассматриваемых атомов. В расчетах использовали неограниченные волновые функции Кона–Шама для открытых оболочек с использованием функционала плотности Пердюю–Берка–Эрнцехофа (PBE) [25]. Для сходимости метода самосогласованного поля (SCF) использовали метод Коллмара прямой инверсии в итеративном подпространстве KDIIIS (Kollmar's Direct Inversion in Iterative Subspace), встроенный в пакет ORCA, точность  $10^{-7}$ . Мультиплетность всех рассмотренных систем была принята за триплет (общее спиновое число  $S = 1$ ). Общий заряд системы кластер CO и молекула  $\text{CO}_2$  был принят равным нулю для всех рассматриваемых систем. Расчеты проводились под управлением операционной системы Ubuntu Linux ядро 9.12 в режиме параллельных вычислений с использованием программного обеспечения Open MPI версии 3.1.3 [26]. Геометрия кластеров была сгенерирована с помощью программного обеспечения VESTA [27]. Визуализация результатов квантово-химических расчетов была выполнена с использованием программного обеспечения Jmol [28] и программного обеспечения Gabedit [29]. Постоянная решетки железа была принята 2.835 Å, как это было сделано, в частности, в работах [15, 16].

Все кластеры, представляющие грани железа, использованные для изучения адсорбции/десорбции, имеют в центре группу атомов  $\text{Fe}_4$ , имеющих такое же координационное число как соответствующие поверхностные атомы кристалла. В

результате кластер, моделирующий грань (100), включает 25 атомов Fe, кластеры, моделирующие грани (110) и (111), состоят из 23 и 24 атомов Fe соответственно. Поверхностные атомы Fe граней (110) и (100) были расположены в плоскости  $X$ – $Y$  декартовых координат ( $Z = 0$ ). Первый, наиболее выступающий над остальными слой атомов Fe грани (111) располагали в плоскости  $X$ – $Y$ , остальные поверхностные слои были расположены ниже, поскольку грань Fe (111) не плоская (рис. 1). Исходные кластеры Fe рассматривались как нейтральные. Геометрия кластеров Fe не была оптимизирована, т.е. все атомы Fe были ограничены в пространстве для всех выполненных расчетов.

Стадии адсорбции и десорбции в настоящем исследовании были смоделированы как последовательность пошаговых перемещений молекулы  $\text{CO}_2$  к поверхности соответствующего кластера Fe или от нее (т.е. изменение  $Z$ -координат всех трех атомов  $\text{CO}_2$  на одну и ту же величину). Инкремент/декремент перемещения вдоль оси  $Z$  был постоянным 0.1 Å. За каждым перемещением молекулы  $\text{CO}_2$  следовала стадия оптимизации геометрии молекулы  $\text{CO}_2$ . Положение всех атомов  $\text{CO}_2$ , исключая расстояние между атомом углерода и поверхностью кластера Fe, было оптимизировано во время выполнения оптимизации геометрии. Другими словами, атому углерода было разрешено двигаться в плоскости, параллельной плоскости  $X$ – $Y$ , но не вдоль оси  $Z$ . Местоположение молекулы  $\text{CO}_2$  представлено пространственным положением атома углерода, поскольку он является ближайшим атомом к центру тяжести молекулы.

Каждая точка представленная на рис. 2–4 соответствует результату оптимизации геометрии  $\text{CO}_2$  с ограничениями, описанными выше. Максимальное количество итераций оптимизации геометрии было установлено 100, и оно было одинаковым для всех выполненных вычислений. Этого числа итераций было более чем достаточно, чтобы получить сходимость геометрии почти для всех точек, за исключением двух точек на стадии десорбции для Fe (110) и Fe (100) на расстоянии  $\text{CO}_2 \sim 2.67$  Å и двух точек на стадии адсорбции для Fe (110) и Fe (100) на расстоянии  $\text{CO}_2 \sim 2.53$  Å. Для этих четырех не сходящихся точек результаты геометрии и SCF были взяты из результата вычисления итерации, характеризующейся минимальной полной энергией системы. Можно сделать вывод, что для этих четырех точек системы далеки от равновесного состояния, поскольку критерием сходимости является градиент, достигающий порогового значения (в настоящей работе использовали пороговое значение 0.0003 для максимального градиента). Можно предположить, что на расстоянии 2.53–2.67 Å происходит

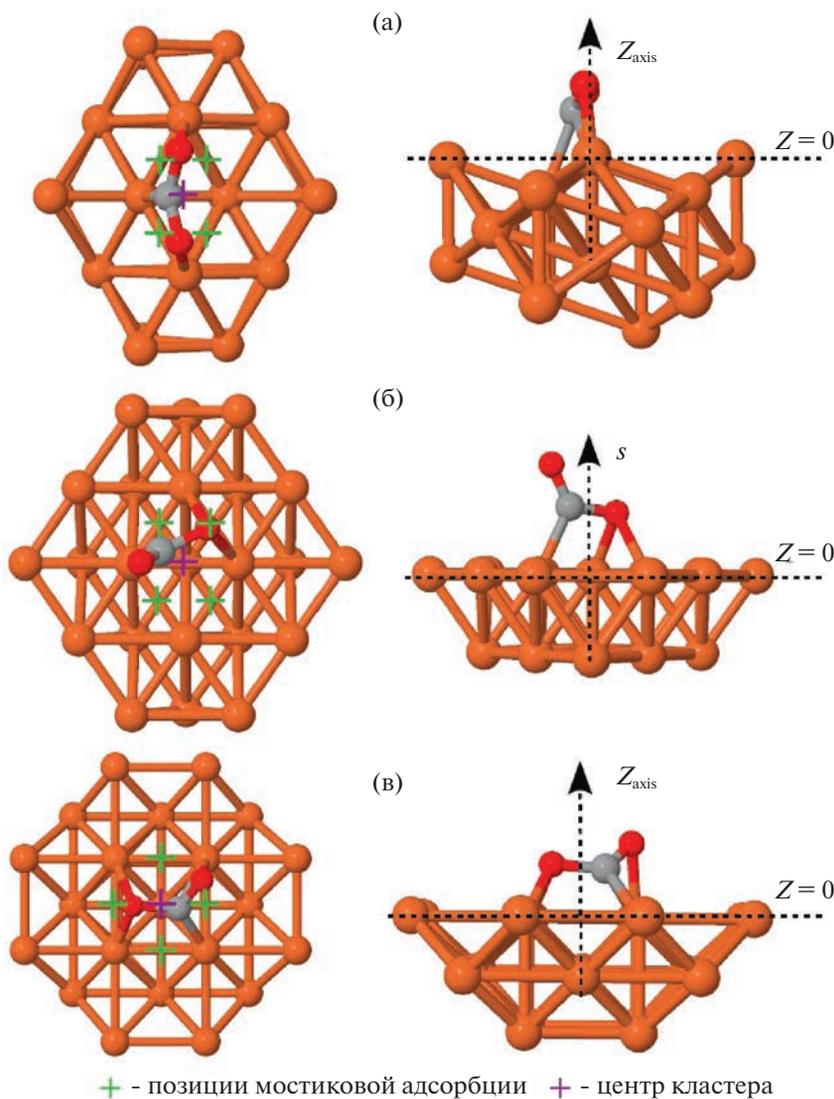


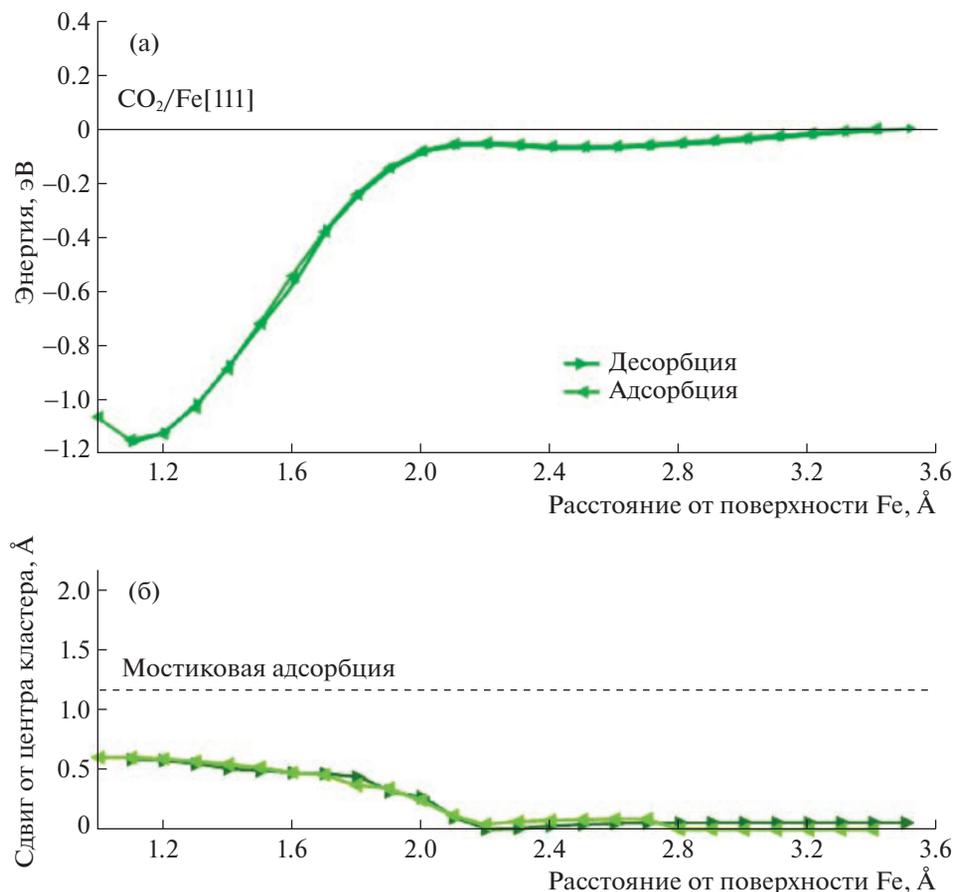
Рис. 1. Адсорбционные комплексы CO<sub>2</sub> на кластерах: (а) Fe<sub>24</sub> (111); (б) Fe<sub>23</sub> (110); (в) Fe<sub>25</sub> (100).

наиболее существенная трансформация молекулярных орбиталей.

Оптимизацию проводили с использованием внутренних координат (а не Декартовых) для ускорения вычислений. Для этого на расстоянии 100 Å от центра группы Fe<sub>4</sub> был добавлен фиктивный атом (координаты 0, 0, 100). Расстояние между поверхностью кластера Fe и атомом углерода молекулы CO<sub>2</sub> ограничивали путем фиксации расстояния между атомом углерода и фиктивным атомом. Такой подход позволил свести к минимуму влияние бокового перемещения во внутренних координатах на изменение координаты Z атома углерода. Максимальное возможное изменение координаты Z, вызванное использованием внутренних координат, составило менее 0.02 Å и может считаться незначительным. Альтернативой описанному выше подходу является оптими-

зация в декартовых координатах с ограничением координаты Z атома углерода, но это приводит к резкому необоснованному увеличению времени расчета и такой подход не был использован в настоящей работе.

Тепловые эффекты и потенциальные барьеры, представленные в настоящем исследовании, были найдены относительно системы, в которой молекула CO<sub>2</sub> расположена на расстоянии 3.5 Å или более от поверхности кластера Fe, моделирующей соответствующую грань т.е. энергия такой системы была принята равной нулю. Здесь следует отметить, что перемещение молекулы CO<sub>2</sub> на расстоянии более 3.5 Å от поверхности кластера Fe не приводит к существенному изменению полной энергии рассчитанной структуры, наблюдались только незначительные отклонения менее



**Рис. 2.** Результаты моделирования стадий адсорбции и десорбции молекулы  $\text{CO}_2$  на грани Fe (111). Точки-стрелки показывают направление движения молекулы  $\text{CO}_2$ ; а – изменение энергии системы (полная энергия кластера Fe с молекулой  $\text{CO}_2$  на расстоянии 3.5 Å принята равной нулю), б – боковой сдвиг атома углерода молекулы  $\text{CO}_2$  от центра кластера при перемещении к/от поверхности Fe на стадиях адсорбции/десорбции (расстояние до оси Z, перпендикулярной грани, расположенной в центре кластера).

0.03 эВ, что заведомо меньше точности расчетов методом DFT.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

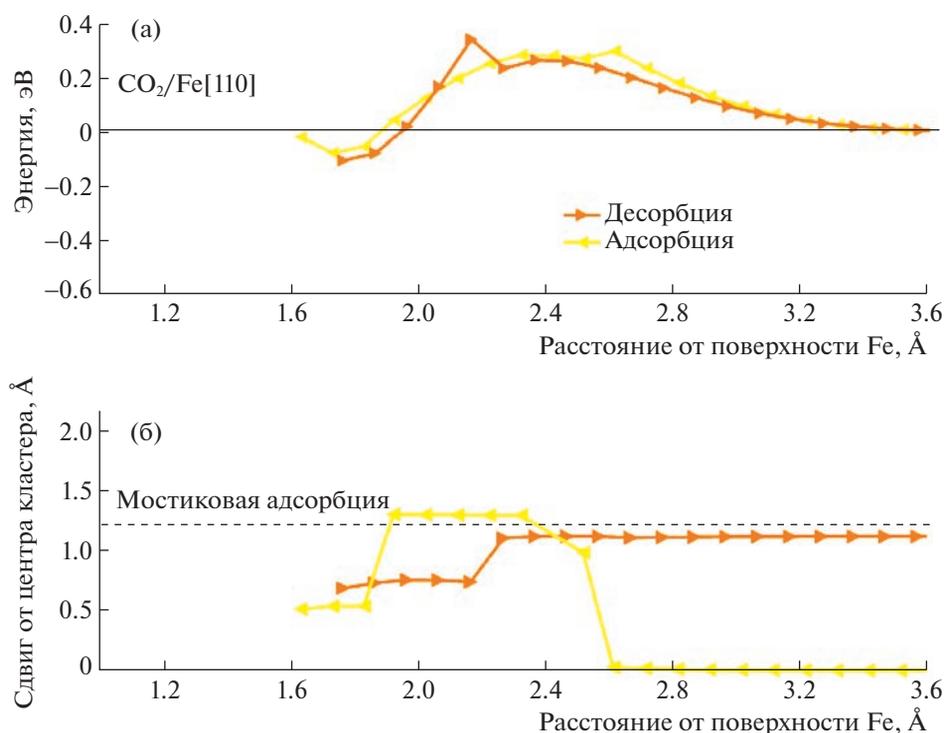
### Формы адсорбированного $\text{CO}_2$

На первом этапе настоящего исследования были найдены стабильные формы  $\text{CO}_2$ , адсорбированного на гранях Fe. Результаты приведены на рис. 1 и в таблице 1. Оптимизированная геометрия хемосорбированного  $\text{CO}_2$  на Fe (111) представлена на рис. 1а. В этой конфигурации молекула  $\text{CO}_2$  адсорбируется атомом C, связанным с Fe, атомы  $\text{O}_1$  и  $\text{O}_2$  взаимодействуют с двумя атомами Fe на поверхности. Длины обеих связей C=O были найдены 1.29 Å, а угол связи O–C–O составляет 121.3°. Энергия адсорбции  $\text{CO}_2$  на Fe (111) составила –1.16 эВ. Авторы [15] обнаружили ту же самую наиболее стабильную форму адсорбции с энергией –1.37 эВ (длины связей были  $r_{\text{O–C}} = 1.30$  Å;

угол был  $\alpha_{\text{O–C–O}} = 122.3^\circ$ ). Ранее в [30], исследующей адсорбцию  $\text{CO}_2$  на Fe (111), была получена стабильная форма адсорбции с той же структурой и энергией адсорбции –1.11 эВ.

В наиболее стабильной конфигурации адсорбции  $\text{CO}_2$  на Fe (110) молекула связана с поверхностью всего двумя атомами (рис. 1б). Длины связей C–O составляли 1.21 Å и 1.37 Å, а угол связи  $\alpha_{\text{O–C–O}} = 123.8^\circ$ . Энергия адсорбции этой конфигурации составляла –0.15 эВ. Аналогичная форма адсорбции была найдена в [15]. Длины связей в этой конфигурации удлинились до 1.22 и 1.35 Å в адсорбированном состоянии. Хемосорбированный на поверхности  $\text{CO}_2$  имел  $\alpha_{\text{O–C–O}} = 127.4^\circ$  и энергия адсорбции –0.32 эВ. Ключевые структурные параметры активированной формы из [15] хорошо согласуются с данными, полученными в настоящем исследовании.

На поверхности Fe (100) диоксид углерода связывается с поверхностью с помощью атомов угле-



**Рис. 3.** Результаты моделирования стадий адсорбции и десорбции молекулы  $\text{CO}_2$  на грани Fe (110). Точки-стрелки показывают направление движения молекулы  $\text{CO}_2$ ; а – изменение энергии системы (полная энергия кластера Fe с молекулой  $\text{CO}_2$  на расстоянии 3.5 Å принята равной нулю), б – боковой сдвиг атома углерода молекулы  $\text{CO}_2$  от центра кластера при перемещении к/от поверхности Fe на стадиях адсорбции/десорбции (расстояние до оси Z, перпендикулярной грани, расположенной в центре кластера).

рода и обоих атомов кислорода (рис. 1в). Была найдена энергия адсорбции  $-0.87$  эВ. Углерод соединен с двумя атомами железа с наименьшей длиной связи  $r_{\text{Fe}-\text{C}}$ , равной  $1.99$  Å. Хемосорбированный  $\text{CO}_2$  теряет линейную структуру с  $\alpha_{\text{O}-\text{C}-\text{O}} = 117.3^\circ$ . Длины связей углерод-кислород составляли:  $r_{\text{O}_1-\text{C}} = 1.28$  Å и  $r_{\text{O}_2-\text{C}} = 1.38$  Å. Эта форма адсорбции  $\text{CO}_2$  была ранее найдена в работе [14] (структура C2 в табл. 2 работы [14]), она имеет следующие структурные параметры:  $r_{\text{O}_1-\text{C}} = 1.29$  Å;  $r_{\text{O}_2-\text{C}} = 1.36$  Å;  $r_{\text{C}-\text{Fe}} = 1.995$  Å и  $\alpha_{\text{O}-\text{C}-\text{O}} = 119.3^\circ$ . Эта форма адсорбции  $\text{CO}_2$  является одной из наиболее стабильных и имеет энергию адсорбции  $-0.63$  эВ [14]. Эти значения великолепно согласуются с параметрами  $\text{CO}_2$ , рассчитанными найденными в настоящей работе.

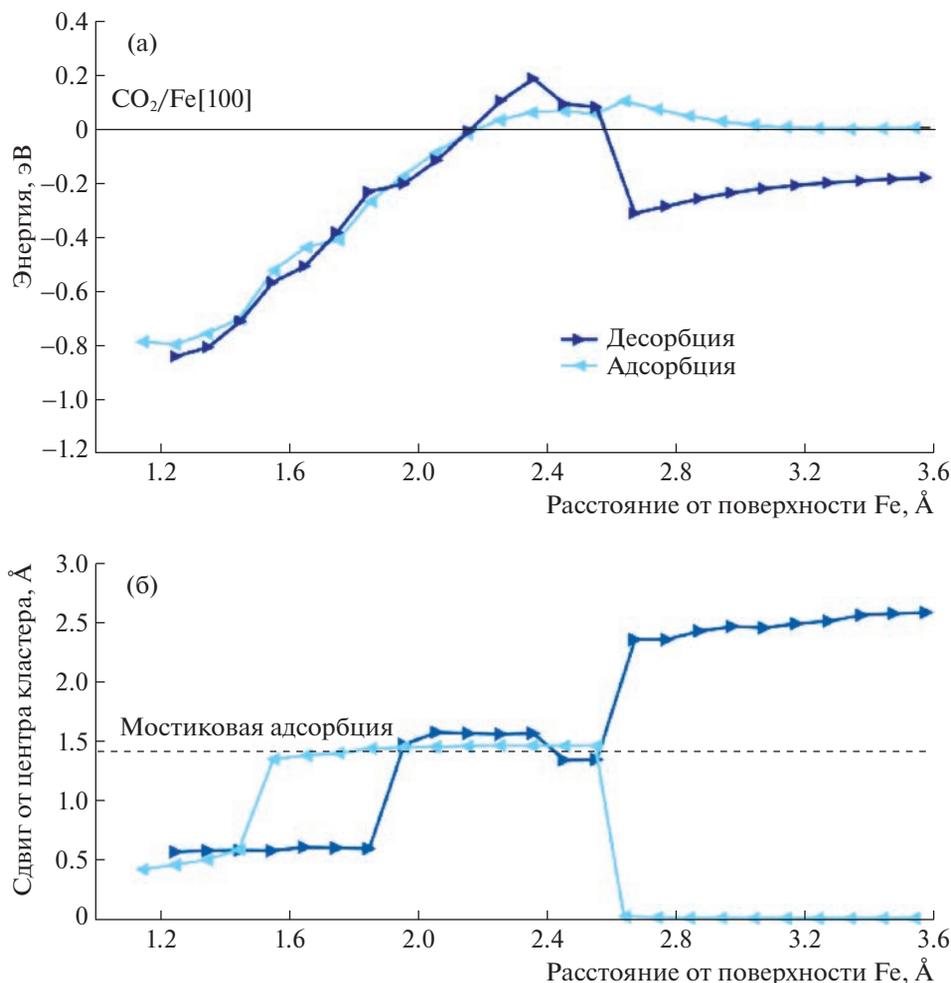
Сравнение тепловых эффектов адсорбции, найденных в настоящем исследовании, с ранее опубликованными данными (таблица 1) показывает, что данные хорошо согласуются друг с другом. Геометрия адсорбированных молекул  $\text{CO}_2$  также хорошо согласуется с литературными данными. Таким образом, приведенные в настоящей работе формы адсорбции  $\text{CO}_2$  на различных по-

верхностях железа можно рассматривать как корректные.

Значительная разница в тепловых эффектах адсорбции, обнаруженная для разных граней железа как в литературе, так и в настоящей работе, может быть объяснена разницей в координационных числах поверхностных атомов Fe. Так, для поверхности Fe (111) координационные числа атомов Fe, взаимодействующих с молекулой  $\text{CO}_2$ , следующие: для первого слоя (внешнего) равно 7, для второго слоя – 10, внешние атомы поверхностей Fe (100) и Fe (110) имеют координационные числа 9 и 10 соответственно. Неудивительно, что взаимодействие  $\text{CO}_2$  с атомами с меньшими координационными числами приводит к более ярко выраженному выигрышу энергии.

#### Стадии адсорбции и десорбции

Энергетические профили адсорбции и десорбции, вычисленные для Fe (111), почти не отличаются друг от друга (рис. 2а). Данные рис. 2 показывают, что на расстояниях менее 3.5 Å общая энергия системы уменьшается с уменьшением расстояния между молекулой  $\text{CO}_2$  и поверхностью кластера Fe (111). Существует локальный



**Рис. 4.** Результаты моделирования стадий адсорбции и десорбции молекулы CO<sub>2</sub> на грани Fe (100). Точки-стрелки показывают направление движения молекулы CO<sub>2</sub>; а – изменение энергии системы (полная энергия кластера Fe с молекулой CO<sub>2</sub> на расстоянии 3.5 Å принята равной нулю), б – боковой сдвиг атома углерода молекулы CO<sub>2</sub> от центра кластера при перемещении к/от поверхности Fe на стадиях адсорбции/десорбции (расстояние до оси Z, перпендикулярной грани, расположенной в центре кластера).

минимум  $-0.06$  эВ при  $2.45$  Å, дальнейшее приближение к поверхности Fe приводит к незначительному увеличению энергии до  $-0.05$  эВ при  $2.15$  Å. Дальнейшее сокращение расстояния приводит к быстрому уменьшению общей энергии, и оптимальное положение молекулы CO<sub>2</sub> было найдено на расстоянии  $1.11$  Å с энергией  $-1.16$  эВ. Следует отметить, что в случае Fe (111) расстояния были измерены от центра более короткой диагонали центральной группы Fe<sub>4</sub> (поскольку поверхность кластера, моделирующего Fe (111), не является плоской). Попытки переместить молекулу CO<sub>2</sub> ближе к поверхности кластера Fe (111) привели к увеличению общей энергии. Обратное движение от поверхности Fe (111) хорошо воспроизводит энергетические состояния, обнаруженные на стадии адсорбции. Рисунок 2б представляет латеральный сдвиг молекулы CO<sub>2</sub> во время

адсорбции и десорбции в виде отклонения от оси Z, расположенной в центре кластера перпендикулярно грани Fe (111) (ось  $0, 0, Z$ ). Как видно из рис. 2б молекула CO<sub>2</sub> смещается к центру кластера при выходе с поверхности Fe (при десорбции). Начальная точка моделирования адсорбции находилась на оси Z на расстоянии  $3.5$  Å (сдвиг равен 0 на рис. 2б). Примечательно, что рассчитанные зависимости боковых сдвигов на стадиях адсорбции и десорбции очень близки друг к другу. Наибольшее смещение молекулы CO<sub>2</sub> ( $\sim 0.6$  Å) было обнаружено в точке оптимальной адсорбции. Молекула CO<sub>2</sub> начинает смещаться в боковом направлении на расстояниях  $2.15$  Å и меньше. Весьма вероятно, что этот сдвиг, сопровождающийся небольшим увеличением полной энергии системы, обусловлен отталкиванием электрон-

ных оболочек молекулы  $\text{CO}_2$  и атомов Fe первого поверхностного слоя.

Адсорбция  $\text{CO}_2$  на поверхности кластера, моделирующего Fe (110), демонстрирует потенциальный барьер 0.26 эВ на расстоянии 2.61 Å от поверхности (рис. 3а).

Общая энергия системы постепенно увеличивается, при сокращении расстояния между молекулой  $\text{CO}_2$  и поверхностью кластера с 3.50 до 2.60 Å. Дальнейшее сокращение расстояния до 1.45 Å приводит к снижению энергии до  $-0.08$  эВ, это минимальное значение энергии, найденное в этой серии расчетов. Это значение незначительно (на 0.02 эВ) выше, чем энергия, найденная для полностью оптимизированной геометрии адсорбированной молекулы  $\text{CO}_2$  на поверхности кластера, моделирующего поверхность Fe (110), различие, очевидно, связано с ограничениями, примененными для расчета процесса адсорбции (подробности описаны в экспериментальной части выше).

Зависимости изменения энергии от расстояния до поверхности кластера Fe (110), найденные для процессов адсорбции и десорбции, в основном совпадают (рис. 3а). Наиболее существенные различия наблюдаются в точках на расстоянии 2.15 и 2.61 Å от поверхности Fe (110). Причина этого различия может быть объяснена на основе анализа боковых сдвигов на стадиях адсорбции и десорбции. Когда молекула  $\text{CO}_2$  достигает 2.15 Å при приближении к поверхности Fe (110) в процессе адсорбции, начатой из точки над геометрическим центром кластера, энергия системы достигает +0.25 эВ за счет отталкивания электронных оболочек. Дальнейшее сокращение расстояния приводит к условиям, подходящим для образования химической связи между атомами Fe и атомами  $\text{CO}_2$ . В результате молекула  $\text{CO}_2$  смещается вбок в положение на 1.0 Å выше двух соседних атомов Fe центральной группы  $\text{Fe}_4$  (рис. 3б). Это положение можно рассматривать как начальную стадию для образования мостиковой адсорбции, возможность существования которой показали в [15] (как форма “e” на рис. 1 работы [15], в настоящей работе эту форму адсорбции не рассматривали, поскольку она менее энергетически выгодна чем описанная выше). Дальнейшее приближение  $\text{CO}_2$  к поверхности Fe на расстоянии 1.85 Å приводит к смещению ближе к центру кластера и ближе к оптимальной геометрии адсорбции  $\text{CO}_2$  (сдвиг составляет 0.5 Å).

Во время десорбции, при изменении расстояния с 2.15 до 2.25 Å, наблюдали некоторое падение общей энергии. Падение сопровождалось боковым сдвигом от 0.55 до 1.1 Å. Этот сдвиг приводит к трансформации формы адсорбции, аналогичной найденной как наиболее стабиль-

ная, в мостиковую форму адсорбции у двух атомов железа, более благоприятную на больших расстояниях. Дальнейшее увеличение расстояния не привело к латеральному сдвигу на стадии десорбции.

Таким образом, отклонение энергии системы, найденное при адсорбции и десорбции, найденное при 2.15 и 2.61 Å связано со значительной разницей расположения положения молекулы  $\text{CO}_2$  у поверхности кластера в зависимости от направления движения молекулы к поверхности или от нее.

Зависимость полной энергии от расстояния между молекулой  $\text{CO}_2$  и поверхностью Fe (100) имеет потенциальный барьер, близкий к найденному для адсорбции на Fe (110) (рис. 4а). Верхняя точка энергетической зависимости была найдена при 2.61 Å на стадии адсорбции (аналогично найденному для Fe (110), а высота барьера составляет 0.10 эВ. Преодоление потенциального барьера молекулой  $\text{CO}_2$  приводит к значительному латеральному смещению от центра кластера (рис. 4б), аналогично тому, как наблюдали при рассмотрении адсорбции на грани Fe (110) с последующим образованием мостиковой формы адсорбции. Далее общая энергия уменьшается с уменьшением расстояния, а боковой сдвиг незначительно уменьшается с 1.5 до 1.35 Å. Затем на расстоянии 1.45 Å происходит резкое латеральное смещение ближе к центру кластера (с 1.35 в 0.6 Å), эта геометрия приближается к оптимальной форме адсорбции  $\text{CO}_2$ . На стадии десорбции значительный латеральный сдвиг с 0.6 до  $\sim 1.5$  Å происходит на расстоянии 1.85 Å от поверхности Fe (100). Верхняя точка потенциального барьера, обнаруженного на стадии десорбции, составляет 0.18 эВ на расстоянии 2.35 Å.

Примечательно, что траектории как адсорбции, так и десорбции не являются прямыми и проходят через мостиковую форму адсорбции для обеих плоских граней Fe (110) и Fe (100). Прямолинейные траектории перемещения  $\text{CO}_2$  приводят к более высоким потенциальным барьерам адсорбции/десорбции, в результате чего найденные не прямолинейные траектории перемещения молекулы  $\text{CO}_2$  являются более энергетически предпочтительными.

При десорбции  $\text{CO}_2$  с поверхности Fe (100) наиболее значительные изменения были обнаружены при перемещении с 2.56 на 2.68 Å. Молекула  $\text{CO}_2$  диссоциировала там на атом  $\text{O}_{\text{адс}}$  и молекулу CO. При оптимизации геометрии атом кислорода был перемещен в центр кластера и образовал связь с атомами центральной группы  $\text{Fe}_4$ , молекула CO осталась на уровне 2.68 Å поскольку атом C был зафиксирован на этом расстоянии от поверхности Fe (см. описание методи-

ки расчета выше). В то же время молекула CO была смещена в положение близкое к терминальной форме адсорбции у атома Fe, входящего в центральную группу Fe<sub>4</sub>. В результате этих изменений общая энергия системы снизилась на 0.45 эВ (до значения -0.37 эВ, рис. 4а). Дальнейшее перемещение молекулы CO от поверхности Fe (100) приводит к небольшому латеральному смещению, при этом, расположение адсорбированного атома кислорода (O<sub>алс</sub>) остается неизменным. Примечательно, что общая энергия системы, включающей адсорбированный атом кислорода и молекулу CO несколько увеличивается при удалении CO от 2.68 до 3.5 Å, при этом, полная оптимизация геометрии системы CO + O<sub>алс</sub> приводит к терминальной форме адсорбции CO на атом железа, входящий в центральную группу Fe<sub>4</sub> энергия такой системы составляет -1.47 эВ, что почти в 2 раза ниже чем выигрыш энергии за счет адсорбции CO<sub>2</sub> на Fe (100). Полная энергия системы, соответствующая десорбированному CO, включающая адсорбированный атом кислорода и молекулу CO на расстоянии 3.5 Å составила -0.20 эВ.

#### *Анализ распределения спиновой плотности CO<sub>2</sub>/Fe (100)*

Ранее было показано [14], что адсорбированный CO<sub>2</sub> может диссоциировать на поверхности Fe (100). Молекула CO<sub>2</sub> сильно активизируется при адсорбции на поверхности Fe (100), при этом геометрия адсорбированной молекулы CO<sub>2</sub> резко отличалась от газовой фазы CO<sub>2</sub>. Например, сообщалось [14], что угол O-C-O составлял около 120°, молекула CO<sub>2</sub> несла заряд -1.3 ē (заряды Бадера).

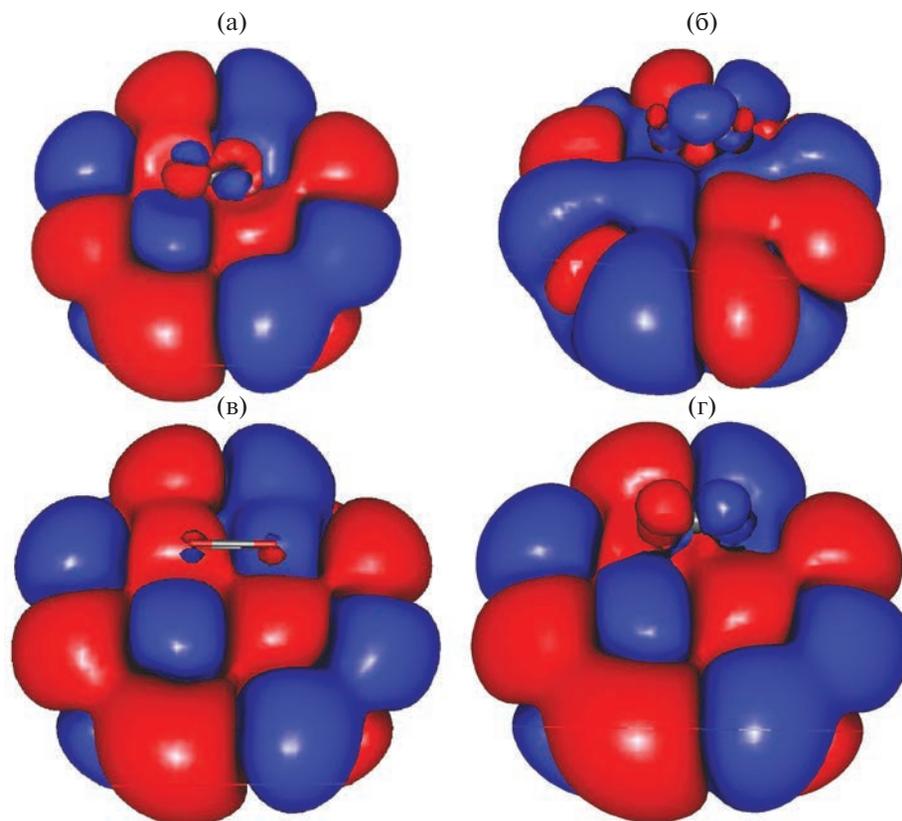
Анализ общих свойств молекулы CO<sub>2</sub>, расположенной на расстоянии 2.68 Å т.е. непосредственно перед диссоциацией не позволил найти какие-либо признаки активации, описанные в предыдущих работах. Так, общий заряд молекулы CO<sub>2</sub> был найден как -0.04 ē (Малликен), длины связи C-O составляли 1.18 Å для обеих связей C-O, угол O-C-O составил 169.6°, т.е. все параметры были довольно близки к параметрам молекулы CO<sub>2</sub> в газовой фазе, т.е. признаки сильной активации или возбуждения молекулы CO<sub>2</sub> отсутствуют. Здесь следует упомянуть, что в найденной в настоящей работе оптимальной форме адсорбции на грани Fe (100) угол O-C-O составлял 117.3°, а общий заряд молекулы CO<sub>2</sub> составлял -0.57 ē (Малликен) и эта структура не проявила тенденции к диссоциации.

Сравнение электронной спиновой плотности диссоциирующей и недиссоциирующей систем CO<sub>2</sub>/Fe (100) на расстояниях в диапазоне 2.65–2.68 Å выявило значительную разницу (рис. 5).

Электронная спиновая плотность в молекуле CO<sub>2</sub> расположена преимущественно вокруг атомов кислорода в случае недиссоциирующей системы (рис. 5а). Такое распределение электронной плотности аналогично найденному ранее в [31] для основного состояния молекулы CO<sub>2</sub>. Примечательно, что молекула CO<sub>2</sub>, расположенная на расстоянии 3.55 Å от поверхности Fe (100), с одной стороны, демонстрирует распределение электронной спиновой плотности, локализованное вокруг атомов кислорода, как для недиссоциирующей системы, с другой стороны, размер спиновых облаков, очевидно, меньше (рис. 5в), чем для молекулы CO<sub>2</sub> находящейся на 2.65 Å. Большой размер электронных облаков вокруг CO<sub>2</sub> на близких к поверхности расстояниях может быть проявлением взаимодействия молекулы CO<sub>2</sub> с поверхностью Fe (100).

Электронная спиновая плотность диссоциирующей системы характеризуется локализацией большого облака отрицательного спина над атомом углерода (рис. 5б). Такая форма молекулярных орбиталей аналогична приведенной ранее в [31], найденной для однозаятых молекулярных орбиталей (SOMO) возбужденной молекулы CO<sub>2</sub> и локализованной на p<sub>y</sub>-орбитали атома C [31]. Следовательно, можно сделать вывод, что молекула CO<sub>2</sub> на расстоянии 2.68 Å при десорбции находится в возбужденном состоянии, заключающемся в перераспределении электронной плотности без значительного переноса заряда с кластера. Это явление может быть объяснено изменениями электронного состояния поверхности Fe. Действительно, сравнение распределения плотности спина фрагмента Fe (100) показывает, что в случае диссоциирующей системы (рис. 5б) распределение спиновой плотности на поверхности кластера Fe (100) значительно отличается от не диссоциирующих систем (рис. 5а, в, г). В результате можно допустить, что общая энергия системы CO<sub>2</sub>/Fe (100) не увеличивалась при возбуждении молекулы CO<sub>2</sub> ввиду суперпозиции эффектов, связанных с изменениями как электронной структуры CO<sub>2</sub>, так и поверхности Fe (100).

Чтобы оценить влияние начального состояния молекулярных орбиталей на результирующее состояние диссоциирующей системы CO<sub>2</sub>/Fe (100), были проведены расчеты с использованием геометрии системы перед диссоциацией и молекулярных орбиталей, найденных для не диссоциирующей системы, используемых в качестве начального приближения (результаты предыдущих расчетов самосогласованного поля SCF). Было обнаружено, что оптимизация геометрии не приводила к диссоциации, а результирующая конфигурация распределения спиновой плотности была близка к другим недиссоциирующим систе-



**Рис. 5.** Изопотенциальные поверхности спиновой плотности ВЗМО ( $5 \times 10^{-5} e^{-3}$ ) структур  $\text{CO}_2/\text{Fe}$  (100): (а)  $\text{CO}_2$  на расстоянии 2.65 Å, стадия адсорбции, диссоциации нет; (б)  $\text{CO}_2$  на расстоянии 2.68 Å, стадия десорбции, непосредственно перед диссоциацией; (в)  $\text{CO}_2$  на расстоянии 3.55 Å, стадия адсорбции; (г) структура (б), для оптимизации геометрии которой были использованы результаты SCF-структуры (а) как начальное приближение.

мам, т.е. электронная плотность локализована на атомах кислорода (рис. 5 г).

Таким образом, представленные выше данные позволяют сделать вывод, что обнаруженный эффект диссоциации  $\text{CO}_2$  при десорбции с поверхности Fe (100) обусловлен трансформацией электронного состояния как поверхности Fe (100), так и молекулы  $\text{CO}_2$  с возбуждением молекулы  $\text{CO}_2$  без значительного переноса заряда (как это было показано ранее) за счет перестройки спиновой плотности как в молекуле  $\text{CO}_2$ , так и на поверхности Fe (100). Очевидно, что для более глубокого понимания данного эффекта необходимо проведение дополнительных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом функционала плотности определены тепловые эффекты адсорбции  $\text{CO}_2$  на разные поверхности кластеров железа, они составили:  $-1.16$ ,  $-0.11$  и  $-0.87$  эВ для граней Fe (111), Fe (110), Fe (100) соответственно. Найденные значения хорошо согласуются с литературными дан-

ными. Примененный в настоящей работе подход к моделированию процессов адсорбции и десорбции позволил оценить высоту барьеров и траекторию движения молекулы  $\text{CO}_2$ . В дополнение к данным, полученным ранее методом упругой ленты (NEB), в настоящей работе проанализировали энергетическое состояние системы в широком диапазоне пространственного положения молекулы  $\text{CO}_2$  как в процессе адсорбции, так и в процессе десорбции.

Было обнаружено, что потенциальный барьер адсорбции на Fe (111) близок к нулю. В то же время барьеры адсорбции  $\text{CO}_2$  для граней Fe (110) и Fe (100) составляют 0.26 и 0.10 эВ соответственно. Наиболее энергетически выгодная траектория приближения  $\text{CO}_2$  проходит через форму мостиковой адсорбции (между двумя соседними атомами Fe) на плоских гранях Fe (100) и Fe (110), имеющих потенциальный барьер адсорбции.

Расчеты показали возможную спонтанную диссоциацию  $\text{CO}_2$  при десорбции с грани Fe (100) с образованием CO и хемосорбированного атома кислорода. Проведенные расчеты показали, что

ответственным за спонтанную диссоциацию может быть одновременное перераспределение спиновой плотности как десорбирующей молекулы CO<sub>2</sub>, так и на поверхности железа, а не перенос заряда, как это было показано ранее. Спонтанная диссоциация при десорбции не была обнаружена на гранях Fe (111) и Fe (110).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Wang Sh., Ma X., Gong J. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3703.
2. Yang H., Zhang Ch., Gao P. et al. // Catal. Sci. Technol. 2017. № 7. P. 4580.
3. Wang W., Gong J. // Front. Chem. Sci. Eng. 2011. № 5. P. 2.
4. Bogdan V.I., Pokusaeva Ya.A., Koklin A.E. et al. // Energy Technology. 2019. № 7. P. 1900174.
5. Boreriboon N., Jiang X., Song Ch., Prasassarakich P. // Top. Catal. 2018. T. 61. P. 1551.
6. Pokusaeva Ya.A., Koklin A.E., Lunin V.V., Bogdan V.I. // Mend. Comm. 2019. V. 29. P. 382.
7. De Smit E., Cinquini F., Beale A.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 42. P. 14928.
8. Solymosi F. // J. Molec. Catal. 1991. V. 65. P. 337.
9. Freund H.-J., Roberts M.W. // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 25. № 8. P. 225.
10. Nassir M.H., Dwyer D.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1993. V. 11. P. 2104.
11. Heß G., Baumgartner C., Petkova A., Froitzheim H. // Surf. Sci. 2004. V. 572. P. 355.
12. Seyller T., Borgmann D., Wedler G. // Ibid. 1998. V. 400. P. 63.
13. Meyer G., Reinhart E., Borgmann D., Wedler G. // Ibid. 1994. V. 320. P. 110.
14. Glezakou V.-Al., Dang L.X. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 3691.
15. Wang H., Nie X., Chen Y. et al. // J. CO<sub>2</sub> Util. 2018. V. 26. P. 160.
16. Wang H., Nie X., Guo X., Song Ch. // J. CO<sub>2</sub> Util. 2016. V. 15. P. 107.
17. Kwawu C.R., Tia R., Adei E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 19478.
18. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W. "Nudged elastic band method for finding minimum energy path of transitions." in "Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations" Edition B / Eds. J. Berne, G. Ciccotti and D.F. Cooker. Singapore: World Scientific, 1998, P. 385.
19. Liu X., Sun L., Deng W.-Q. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 8306.
20. Neese F. Wiley interdisciplinary Reviews – Computational Molecular Science. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
21. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
22. Rappoport D., Furche F. // J. Chem. Phys., 2010. V. 133. P. 134105.
23. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1057.
24. Hellweg A., Hattig C., Hofener S., Klopper W. // Theor. Chem. Acc. 2007. V. 117. P. 587.
25. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.
26. <https://www.open-mpi.org/software/ompi/v3.1>
27. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
28. <http://www.jmol.org/>
29. Allouche A.R. // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. № 1. P. 174.
30. Li H.-J., Ho J.-J. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 1194.
31. Taifan W., Boily J.-F., Baltrusaitis J. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. № 4. P. 595.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.723.2

ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ДИЭФИРОВ ЛЮТЕИНА  
НА С16-СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ДИАМЕТРАМИ ПОР

© 2023 г. В. И. Дейнека<sup>а,\*</sup>, С. М. Староверов<sup>б,с</sup>, Г. Г. Васияров<sup>с</sup>,  
Т. Г. Буржинская<sup>а</sup>, И. П. Блинова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Белгород, Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия

<sup>с</sup>Акционерное общество “Биохиммак СТ”, 119234, Москва, Россия

\*e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

Показано, что “мертвое” время колонки, определенное по удерживанию урацила больше “мертвого” времени, определенного по удерживанию гомологов — диэфиров лютеина для С16-обращенных фаз на трех колонках с сорбентами с различным диаметром пор (80, 110 и 160 Å). Это подтверждает известное предположение о том, что при превышении размера молекулы сорбата 10% размера диаметра пор возможны проблемы с удерживанием сорбата. Для молекул меньшего размера (алкилбензоатов) “мертвый” объем, определенный по удерживанию урацила оказался меньше “мертвого” времени, определенного по удерживанию этих гомологов на тех же стационарных фазах, подтверждая, что основная причина найденного эффекта — размерный фактор.

*Ключевые слова:* особенности удерживания, “мертвое” время, диаметр пор сорбентов, диэфиры лютеина, урацил, алкилбензоаты

DOI: 10.31857/S0044453723080034, EDN: QTRNХЕ

Коммерчески доступные “мономерные” обращенно-фазовые сорбенты представляют собой функционализированные алкилдиметилхлорсиланом пористые силикагели [1]. При этом обычно для синтеза используются силаны с радикалами  $C_nH_{2n+1}$  нормального строения различной длины, но наиболее востребованными продуктами оказываются октадецильные (С18) сорбенты [2]. По способности удерживать и разделять смеси веществ стационарные С18-фазы различных производителей могут существенно различаться [3] по нескольким причинам. Во-первых, сорбенты могут быть получены с различной степенью силилирования поверхности [2, 3]. Во-вторых, они могут различаться по активности остаточных силанольных групп [3]. В-третьих, существенное влияние на свойства стационарных фаз имеют их геометрические характеристики — удельная поверхность и пористость [4]. По этой причине предложен целый ряд различных вариантов характеристики обращенных фаз [5], включающий каротиноидный тест [6] для оценки гидрофобности и селективности к форме (на примере разделения полностью *транс*- и 13*Z*-изомера  $\beta$ -каротина). В работе [7] исследуя удерживание лютеина, ликопина и  $\beta$ -каротина пришли к выводу о том, что наибольшее

удерживание каротиноидов наблюдается для С18-фаз с размером пор более 100 Å. Но более подробное влияние размера пор на параметры удерживания некоторых каротиноидов, имеющих линейные размеры более 30 Å было исследовано в работе [8] на примере линейки гексадецильных фаз марки Диасфер с порами 80, 110 и 200 Å. Интерес к таким исследованиям связан с предположением о том, что при длине сорбата, превышающей на 10% диаметр пор возможны эффекты, связанные с размерным фактором [9].

Настоящая работа является продолжением исследования влияния размера пор на удерживание каротиноидов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэфиры лютеина экстрагировали из высушенных лепестков цветков *Tagetes erecta*, выращенных в Белгороде в 2022 г. Экстракцию производили растиранием растительного материала под слоем ацетона в фарфоровой ступке вне доступа прямого солнечного света. Экстракт отделяли от остатка фильтрованием через бумажный фильтр. Полученный экстракт разбавляли ацетонитрилом в 4 раза и очищали методом твердофаз-

ной очистки на патронах ДИАПАК С18. Диэфиры лютеина реэкстрагировали с патрона ацетонном, разбавляли в 2 раза ацетонитрилом перед хроматографированием. В работе использованы также алкилбензоаты, синтезированные из соответствующих спиртов и бензойной кислоты.

Для заполнения хроматографических колонок синтезировали сорбенты на базе трех сферических силикагелей [8] с различными диаметрами пор (традиционно указываются в Å после марки сорбента) и с размером частиц (указываются в мкм перед обозначением гексадецильного радикала):

- 4.0 × 250 мм Диасфер 80-5С16;
- 4.6 × 250 мм Диасфер 110-5С16;
- 4.0 × 250 мм Диасфер 200-5С16.

Разделение каротиноидов осуществляли на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором. Хроматограммы регистрировали при длине волны детектора 445 нм, хранили и обрабатывали в программе Agilent ChemStation.

Мертвое время хроматографической системы определяли двумя способами: а) по удерживанию урацила и б) по удерживанию гомологов — диэфиров лютеина по уравнениям:

$$t_R(n+2) = at_R(n) + b, \quad (1)$$

где  $t_R(n)$  и  $t_R(n+2)$  — времена удерживания последовательных диэфиров лютеина. Коэффициенты уравнения  $a$  и  $b$  определяли в MS Excel, и мертвое время рассчитывается по формуле:

$$t_0 = \frac{-b}{a-1}. \quad (2)$$

Уравнение (1) вытекает из требования одинакового изменения логарифмов факторов удерживания членов гомологического ряда при добавлении метиленовой (или двух метиленовых) групп:

$$\lg k(n+2) = \lg k(n) + \Delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2),$$

где  $\Delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$  — вклад данных групп в суммарное удерживание (инкремент). В таком случае получаем уравнение:

$$\frac{k(n+2)}{k(n)} = \frac{t_R(n+2) - t_0}{t_R(n) - t_0} = 10^{\Delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2)}, \quad (3)$$

из которого следует уравнение:

$$t_R(n+2) = 10^{\Delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2)} t_R(n) - \left(10^{\Delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2)} - 1\right) t_0, \quad (4)$$

и далее — уравнения (1) и (2).

Исследования были выполнены с использованием подвижных фаз, составленных из этилацетата (50 или 55 об. %) и ацетонитрила (50 и 45 об. %) при исследовании удерживания диэфиров лютеина и составленных из ацетонитрила (60 об. %) и дистиллированной воды (40 об. %) при исследовании

удерживания эфиров (этилового, пропилового и бутилового) бензойной кислоты. При хроматографировании экстрактов ксантофиллов колонки защищали предколонкой 4.0 × 10 мм Кромасил 100–5С18.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Считается, что в различных сорбентах могут существовать цилиндрические, конические, типа чернильницы и щелеобразные поры [10–12], к которым следует добавить и галерейные поры [13]. При этом вход в существующие в сорбенте мезопоры может быть уже, чем в самых широких местах этих пор (для существования гистерезиса в изотермах низкотемпературной адсорбции азота), что накладывает еще большие ограничения на допустимый размер сорбатов. В этом случае для молекул диэфиров ксантофиллов (с линейным размером больше 30 Å) диффузия внутрь пор может быть стерически сильно затрудненной (как и выход из этих пор), при этом массообмен будет серьезно замедляться вследствие внутренней диффузии из поры в пору в галерейных порах. Следует также иметь в виду, что средний диаметр пор после химического модифицирования центральными радикалами заметно уменьшается. Поэтому становится понятным свойство удерживания каротиноидов, найденное в работе [14], по которому “мертвое” время колонки, определенное по урацилу,  $t_0(u)$ , оказывается меньше “мертвого” времени, рассчитанного по удерживанию гомологов,  $t_0(h)$ . И действительно, молекулы каротиноидов (но не урацила) не способны свободно проникать в узкие места пор. Следовательно, при росте среднего диаметра пор различие между  $t_0(u)$  и  $t_0(h)$  для каротиноидов должно уменьшаться.

Результаты определения “мертвого” времени по удерживанию урацила и по расчетному методу по удерживанию диэфиров лютеина из экстракта цветков *Tagetes erecta* для трех хроматографических систем с различными размерами пор представлены в табл. 1.

Для исследования был выбран очищенный методом твердофазной экстракции экстракт цветков бархатцев, хроматограммы которого содержали пять различных диэфиров с ранее определенным составом [15] — от лаурата-миристата до пальмитата-стеарата лютеина, рис. 1. Из представленных данных следует, что чем меньше диаметр пор, тем больше различие (и соотношение) между двумя величинами “мертвого” времени, что может быть следствием только меньшей доступности некоторых участков поверхности силикагеля для каротиноидов по сравнению с урацилом. Отметим, что при этом и среднее квадратичное отклонение расчетного “мертвого” времени по гомологам для последовательных

**Таблица 1.** Сопоставление результатов определения “мертвого” времени по удерживанию урацила и по удерживанию диэфиров лютеина ( $n = 4$ )

№	Хроматографическая система	Способ определения	Среднее $t_0$ , мин	$\sigma_r$ , %
1	250 × 4.0 мм Диасфер 80-5C16 <sup>3</sup>	По урацилу	2.70	0.1
		По гомологам $t_0(u)/t_0(h)$	1.44 1.88	6.9
2	250 × 4.6 мм Диасфер 110-5C16 <sup>4</sup>	По урацилу	2.95	<0.1
		По гомологам $t_0(u)/t_0(h)$	2.40 1.23	2.3
3	250 × 4.0 мм Диасфер 200-5C16 <sup>3</sup>	По урацилу	2.34	0.2
		По гомологам $t_0(u)/t_0(h)$	2.10 1.12	1.2

Примечания. Все колонки были защищены предколонкой 10 × 4.6 мм Кромасил 110-5C18,  $\sigma_r$  – относительное среднеквадратичное отклонение, № 1 и № 3 – подвижная фаза 50 об. % этилацетата и 50 об. % ацетонитрила, № 2 – подвижная фаза 55 об. % этилацетата и 45 об. % ацетонитрила.

хроматографирований оказывается наибольшим для колонки с наименьшим объемом пор (при  $R^2$  не менее 0.99999 для всех параллельных определений для всех исследованных хроматографических систем) и существенно выше, чем для результатов определения “мертвого” времени по урацилу.

Полученные результаты для корректности были сопоставлены с аналогичными результатами, определенными на тех же колонках, но с исполь-

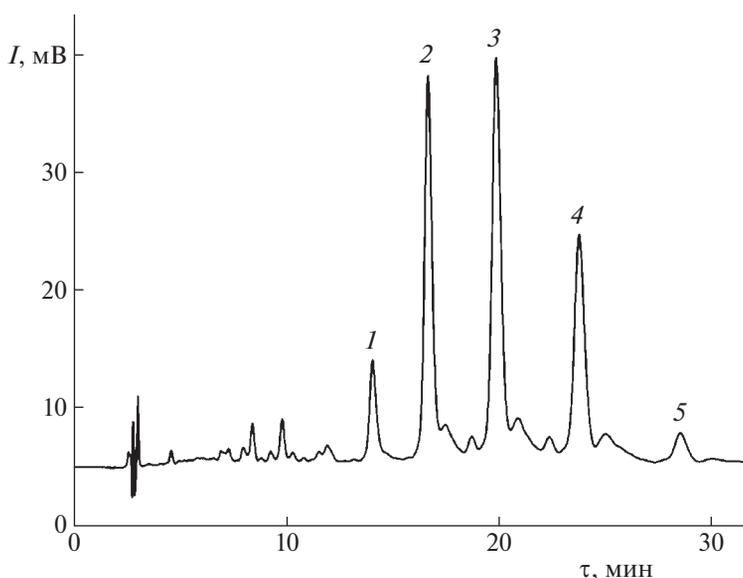
**Таблица 2.** Сопоставление результатов определения “мертвого” времени по удерживанию урацила и по удерживанию эфиров бензойной кислоты ( $n = 4$ )

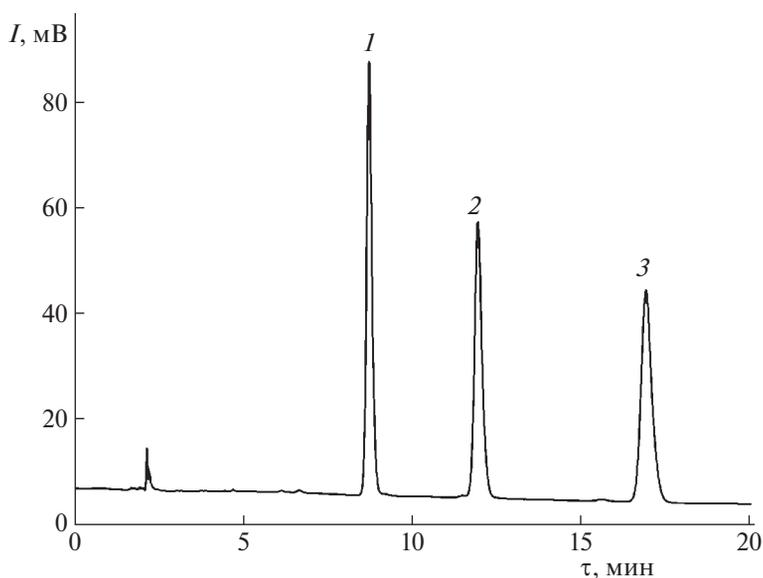
№	Хроматографическая система	Способ определения	Среднее $t_0$ , мин	$\sigma_r$ , %
1	250 × 4.0 мм Диасфер 80-5C16	По урацилу	1.34	0.2
		По гомологам $t_0(u)/t_0(h)$	1.78 0.80	0.4
2	250 × 4.6 мм Диасфер 110-5C16	По урацилу	2.24	0.1
		По гомологам $t_0(u)/t_0(h)$	2.73 0.82	0.3
3	250 × 4.0 мм Диасфер 200-5C16	По урацилу	1.96	0.1
		По гомологам $t_0(u)/t_0(h)$	2.15 0.91	0.2

Примечания. Подвижная фаза 60 об. % ацетонитрила и 40 об. % воды.

зованием соединений с меньшими размерами. Для расчета “мертвого” времени по удерживанию гомологов были использованы три эфира бензойной кислоты – этиловый, пропиловый и бутиловый, рис. 2. Но при этом пришлось изменить и состав подвижной фазы. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Во всех случаях “мертвое” время, определенное по урацилу оказалось меньше, чем по удержи-

**Рис. 1.** Разделение диэфиров лютеина на колонке 250 × 4.6 мм Диасфер-110-5C16 в элюенте 60 об. % этилацетата и 40 об. %. Диэфиры лютеина: 1 – лаурат-миристан, 2 – димиристан, 3 – миристан-пальмитат, 4 – дипальмитат, 5 – пальмитат-стеарат.



**Рис. 2.** Разделение алкилбензоатов на колонке  $250 \times 4.6$  мм Диасфер-110-5C16 в элюенте 60 об. % ацетонитрила и 40 об. % воды. Эфиры бензойной кислоты: 1 – этилбензоат, 2 – пропилбензоат, 3 – бутилбензоат.

ванию эфиров бензойной кислоты, что логично при предположении о не проникновении урацила и при проникновении алкилбензоатов в привитую обращенную фазу. Иначе говоря, алкилбензоаты удерживаются по распределительному механизму, тогда как урацил – по механизму выталкивания на привитую обращенную фазу. В данном случае повторяемость “мертвого” времени, рассчитанного по гомологам, оказалась существенно более надежной, чем при использовании диэфиров лутеина, и соотношение  $t_0(u)$  к  $t_0(h)$  было близким для трех колонок.

Таким образом, приведенные данные подтверждают влияние размеров пор на их доступность для молекул сорбатов относительно больших размеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verzele M., Mussche P.* // J. Chromatogr. 1983. V. 254. P. 117.
2. *Kimata K., Iwaguchi K., Onishi S. et al.* // J. Chromatogr. Sci. 1989. V. 27. P. 721.
3. *Walters M.J.* // J. Assoc. Anal. Chem. 1987. V. 70. P. 465.
4. *Godinho J.M., Naese J.A., Toler A.E. et al.* // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1634. 461678.
5. *Žuvela P., Skoczylas M., Liu J.J. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3674.
6. *Lesellier E., West C., Tchaplá A.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1111. P. 62.
7. *Ligor M., Kováčová J., Gadzała-Kopciuch R.M. et al.* // Chromatogr. 2014. V. 77. P. 1047.
8. *Дейнека В.И., Староверов С.М., Васяров Г.Г. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 819.
9. *Schuster S.A., Henry R.A.* // LCGC North America. 2018. V. 36. P. 134.
10. *Zdravkov B.D., Čermák J.J., Šefara M. et al.* // Central Eur. J. Chem. 2007. V. 5. P. 385.
11. *Horvat G., Pantić M., Knez Ž. et al.* // Gels. 2022. V. 8. P. 438.
12. *Kaneko K.* // J. Membrane Sci. 1994. V. 96. P. 59.
13. *Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Сидоров А.Н. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов 2017. Т. 53. С. 262.
14. *Дейнека В.И., Буржинская Т.Г., Дейнека Л.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 4. С. 393.
15. *Лапишова М.С., Дейнека В.И., Дейнека Л.А. и др.* // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. С. 1130.

## ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР ПРИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИИ АНТРАХИНОНОВ

© 2023 г. В. И. Порхун<sup>а</sup>, Н. А. Кузнецова<sup>а,\*</sup>, И. В. Поляков<sup>а</sup>, А. С. Юдина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

\*e-mail: bona2803@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

Установлены механизм и продукты фотореакции 2-изопропил-9,10-антрахинона (**1**) с этанолом. Анализ сигналов химической поляризации ядер (ХПЯ) показал, что при формировании ХПЯ имеет место только механизм синглет-триплетных переходов в радикальных парах без участия триплетного механизма. При исследовании фазы мультиплетного и интегрального эффектов определены элементарные акты фотореакции, а также установлена структура антрасемихинонного радикала, принимающего участие в реакции.

*Ключевые слова:* химическая поляризация ядер, антрахинон, фотореакции

DOI: 10.31857/S0044453723080186, EDN: QVXBQM

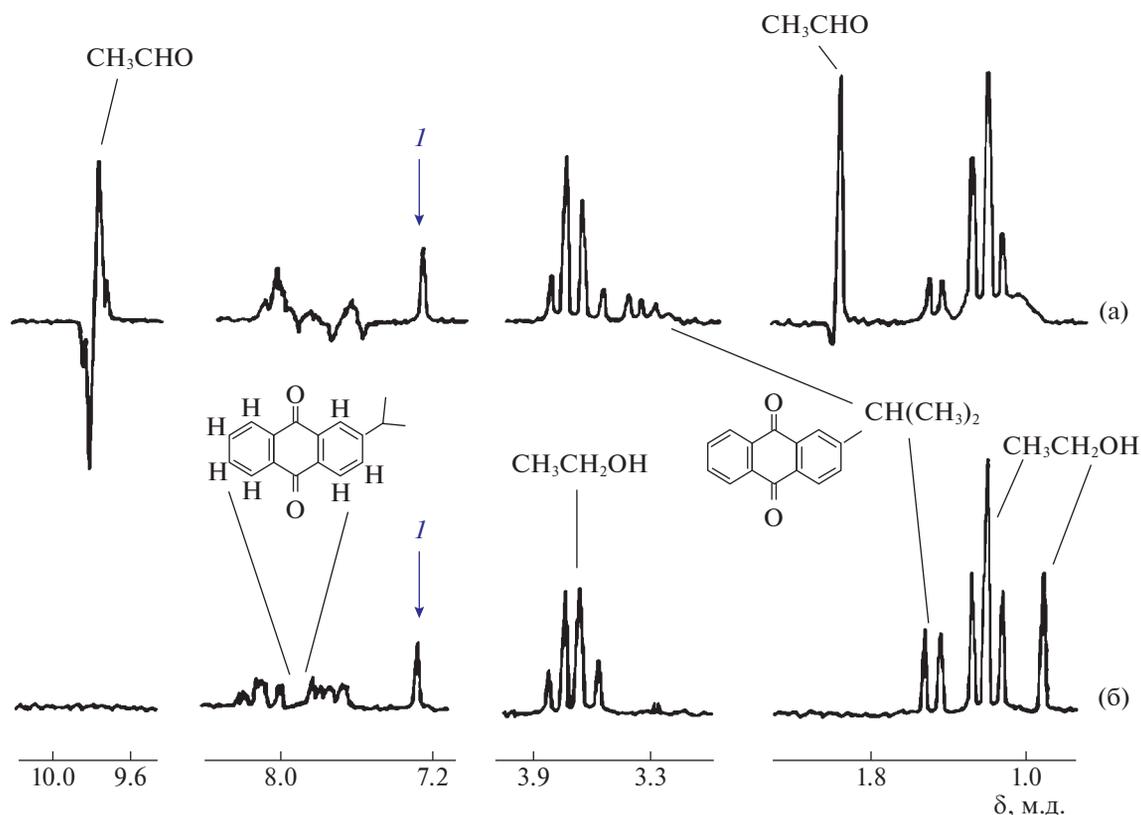
В качестве объектов исследования в данной работе выбраны реакции фотовосстановления антрахинона (**1**). Изучение механизма фотолиза хинонов представляет самостоятельный интерес, так как для этого типа реакций, лежащего в основе многих биохимических процессов и широко используемого в органической химии и химической технологии, важно установить природу первичных процессов в жидкофазных реакциях с донорами электрона и водородного атома.

Считается установленным, что хиноны, имевшие низшее реакционноспособное  $n-\pi^*$ -состояние, под действием света отрывают атом водорода от углеводородных доноров или электрон от неорганических анион-радикалов, имеющих высокий восстановительный потенциал. Однако, даже для простейших хинонов (1,4-бензохинона, 1,4-нафтохинона, 9,10-антрахинона и их производных) в литературе нет единого мнения о природе первичного акта в фотореакциях с соединениями, являющимися потенциальными донорами атома водорода и электрона. Длительное время считалось, что хиноны в первичном акте отрывают H-атом от молекулы спирта, однако, в последнее время появились работы, в которых показано, что первичным актом при фотолизе спиртовых растворов замещенных хинонов является перенос электрона, а затем перенос протона [1–3]. Если импульсный фотолиз позволяет изучать кинетики гибели и накопления промежуточных продуктов, вышедших из клетки растворите-

ля [4], то применение метода ХПЯ позволяет успешно исследовать клеточные процессы.

В настоящее время известно два маршрута формирования ХПЯ (химическая поляризация ядер). При синглет-триплетной эволюции в радикальных парах и триплетный механизм при фотолизе триплетно-возбужденных молекул. Установление этих совершенно различных по физическим принципам механизмов формирования ХПЯ является фундаментальной задачей при исследовании фотохимических процессов в магнитных полях. В настоящей работе мы не наблюдали конкуренцию указанных моделей. В нашем случае поляризация ядер была обусловлена радикальным механизмом формирования ХПЯ.

Использование эффектов ХПЯ оказалось плодотворным в исследованиях фотопревращений хинонов с различными донорами водорода [5–16]. Доказано, что природа заместителей оказывает существенное влияние на характер и выход продуктов фотохимического восстановления замещенных 1,4-бензохинонов с различными донорами электронов. Замещенные бензохиноны эффективно восстанавливались спиртами и меркаптанами, содержащими  $\alpha$ -водород, но медленно –  $t$ -BuOH и  $t$ -BuSH с образованием гидрохинона [17–19]. В последние годы появились очень интересные статьи о современных приложениях эффектов ХПЯ. О переносе индуцированной светом ядерной спиновой гиперполяризации, генерации долгоживущих спиновых состояний в ЯМР с помощью РЧ-импульсов. Изучение раз-



**Рис. 1.** Химическая поляризация ядер при фотолизе раствора 2-изопропил-9,10-антрахинона и этанола в двухкомпонентном растворителе – смеси  $C_6F_6$  и  $C_6D_6$ ; а – спектр ЯМР, записанный при облучении раствора; б – после облучения. Линия *I* принадлежит протонам непродейтерированных молекул  $C_6D_6$ . Концентрация спирта  $10^{-2}$  М/л. Концентрация антрахинона (*1*) –  $5 \times 10^{-3}$  М/л.

личных эффектов спектрального обмена в жидкой фазе [20–23].

В данной работе целью являлось изучение механизмов фотохимического восстановления 2-изопропил-9,10-антрахинона этанолом с помощью эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ), которые позволяют надежно и достоверно определить элементарные акты реакций.

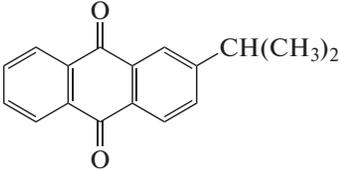
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР конечных продуктов снимали на спектрометре ЯМР BrukerXL90. Опыты по фотолизу проводили в модифицированном нами датчике ЯМР спектрометра Tesla-587A (100 МГц) на ядрах  $H^1$  и  $C^{13}$ , облучая исследуемый раствор непосредственно в датчике с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы ДРШ 1000 или ДКсШ 1000 (для импульсного фотовозбуждения) через оптическую систему, ИК-фильтр (дистиллированная вода) и набором фильтров БС (в полосе пропускания 360–380 нм), подавали к ампуле с реакционной смесью. Для подавления тушения триплетных состояний хинона кислоро-

дом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ: 26–28°C.

Спектры ХПЯ регистрировались при импульсном фотовозбуждении реакции с использованием импульсного режима работы спектрометра. Для этого нами была сконструирована установка [24], в которой генератор парных импульсов Г5-26 запускается от ЭВМ спектрометра через блок импульсного модулятора. Выходные импульсы генератора подаются на схему поджига лампы и, кроме того, используются для блокировки спектрометра от воздействия помех при вспышке лампы. Напряжение поджига ~20 кВ, длительность импульса 1 мкс, ток разряда через лампу 800А. При этом длительность светового импульса (порядка  $10^{-3}$  с) значительно короче времени тепловой ядерной релаксации в продукте  $T_1 > 1$  с. Этот прием позволяет исключить влияние релаксации на интенсивность ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта.

**Таблица 1.** ХПЯ при фотовосстановлении 2-изопропил-9,10-антрахинона этанолом в смеси C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Продукты	ХПЯ	$\delta$ , м.д.	$M$ , Гц	
Антрахинон 	CH <sub>3</sub>	E + AE	1.45	6
	CH	A + AE	3.25	
CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub>	E + AE	2.1д	2.2
	CH	A + AE	9.7к	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	AE	1.2т	7
	CH <sub>2</sub>	AE	3.7к	

Обозначения:  $\delta$  – химический сдвиг,  $M$  – мультиплетность, д – дублет, к – квартет, т – триплет.

В импульсном режиме работы спектрометра применялась внутренняя стабилизация резонансных условий по сигналу дейтерия.

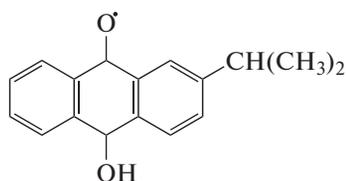
Реакции проводили в “х.ч.”-дейтерированных растворителях и гексафторбензоле. Реактивы фирмы “Merck” сертифицированы и проверены мультиядерным ЯМР. Хинон перед фотолизом очищали кристаллизацией из метанола. Концентрации реактивов указана на рис. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конечными продуктами препаративного фотовосстановления 2-изопропил-9,10-антрахинона в фотореакции с этиловым и изопропиловым спиртами являются алкилзамещенный гидроантрахинон, ацетальдегид и ацетон.

На молекулах продуктов и исходных реагентов при фотолизе растворов антрахинона в этаноле при облучении в датчике спектрометра наблюдаются интегральная и мультиплетная поляризации в спектрах ЯМР (рис. 1). Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия и знаки ХПЯ приведены в таблице 1.

Легко показать, что эффекты ХПЯ, наблюдающиеся на молекулах спирта и ацетальдегида, фор-

**Рис. 2.** Структура несимметрично замещенного антрасемихинонного радикала.

мируются по механизму синглет-триплетных (S–T<sub>0</sub>)-переходов в радикальных парах (РП), состоящих из антрасемихинонных  $\alpha$ -оксиалкильных радикалов. Действительно, знак константы СТВ на  $\alpha$ -протонах  $\alpha$ -оксиэтанольного радикала отрицателен, на  $\beta$ -протонах – положителен [20]; знак константы вицинального спин-спинового взаимодействия, как известно, положителен. Тогда, согласно правилу Каптейна, теоретическая фаза мультиплетного эффекта на протонах спирта:

$$\Gamma = + + + - + + = AE$$

и альдегида

$$\Gamma = + - + - + + = EA$$

совпадает с экспериментальной. При этих оценках принимается, что молекулы спирта образуются в клеточной реакции при обратном переносе атома водорода, а альдегид – при превращении  $\alpha$ -оксиэтанольных радикалов, свободно диффундирующих в объеме.

ХПЯ на молекулах антрахинона возникает при их образовании в клеточных реакциях. Тогда знак ХПЯ мультиплетного эффекта на протонах заместителя антрахинона

$$\Gamma = + + + - + + = AE$$

совпадает с экспериментальным. Здесь также учитывается, что знак константы вицинального ССВ положителен, а знак констант СТВ на  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонах заместителя в антрасемихинонных радикалах противоположны [25].

При определении теоретически ожидаемой фазы мультиплетного эффекта учитывается произведение знаков констант СТВ на  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонах изопропилового заместителя, поэтому выбор структуры несимметричного замещенного антрасемихинонного радикала неоднозначен. Этот выбор легко сделать при рассмотрении интегральной поляризации, наблюдающейся на протонах заместителя. В антрасемихинонном радикале  $g$ -фактор превосходит  $g$ -фактор  $\alpha$ -оксиалкильного [26, 27], поэтому теоретические знаки интегральной поляризации на  $\alpha$ -протонах заместителя:

$$\Gamma = + + + + = A$$

и на  $\beta$ -протонах

$$\Gamma = + + + - = E$$

совпадают с экспериментальными при положительной константе СТВ на  $\alpha$ -протонах заместителя антрасемихинонного радикала и отрицательной на  $\beta$ -протонах. Такие знаки констант СТВ на протонах заместителя отвечают только антрасемихинонному радикалу со следующей структурой (рис. 2).

Таким образом, установлены лабильные и конечные продукты фотореакции 2-изопропил-9,10-антрахинона с этиловым спиртом.

При исследовании знаков мультиплетного и интегрального эффектов с помощью правил Каптейна определены элементарные акты фотореакции, а также установлена структура антрасемиксонного радикала, принимающего участие в реакции.

Анализ сигналов химической поляризации ядер показал, что ХПЯ формируется только в рамках механизма синглет-триплетных переходов в радикальных парах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1237.
2. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Литинская Н.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1581.
3. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Там же. 2011. Т. 81. № 5. С. 801.
4. Кузьмин В.А., Дарманян А.П., Левин П.П. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 5. С. 1150.
5. Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. of Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
6. Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K. // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
7. Johson J., Inbaraj R.J. // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
8. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
9. Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
10. Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
11. Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
12. Мищенко О.Г. и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1867.
13. Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. et al. // J. of the American Chemical Society. 2009. № 131. P. 1336.
14. Porkhun V.I., Gonik I.L., Zhukov S.S. // Rus. J. of Gen. Chemistry. 2018. V. 88. № 6. P. 1081–1085.
15. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Хим. физика. 2012. № 11. С. 14.
16. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. et al. // J. Phys. Chem. 1991. № 95 (11). P. 4442.
17. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аршинов А.В. и др. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 4. С. 570–573. <https://doi.org/10.1134/S1070363217040077>
18. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Изв. АН. Серия химическая. 2018. № 8. С. 1364.
19. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Там же. 2019. № 3. С. 565.
20. Bielytskyi P., Gräsing D., Mote K.R. et al. // J. Magn. Reson. 2018. V. 293. P. 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.06.003>
21. Ding Y., Kiryutin A.S., Yurkovskaya A.V. et al. // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 18436. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54671-4>
22. Rodin B.A., Sheberstov K.F., Kiryutin A.S. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. № 6. <https://doi.org/10.1063/1.5079436>
23. Nasibulov E.A., Ivanov K.L., Sagdeev R.Z. // Appl. Magn. Reson. 2019. V. 50. P. 1233–1240.
24. Порхун В.И. // Изв. вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 10. С. 65.
25. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
26. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
27. Sullivan P.J., Koski W.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. 86. P. 159.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 541.127+543.98

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА  
СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

© 2023 г. П. С. Гукасян<sup>a,\*</sup>, Э. М. Макарян<sup>a,\*\*</sup>, А. А. Арутюнян<sup>a</sup>, А. Г. Давтян<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА 0014, Ереван, Армения

\*e-mail: petros@ichph.sci.am

\*\*e-mail: makaryan@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2022 г.

После доработки 07.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Экспериментально исследован и методом математического моделирования проанализирован механизм брутто-реакции взаимодействия сернистого ангидрида с водородом  $4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , при температурах 623, 673, 723 и 773 К и давлении 198 Торр. Установлено, что она является цепной реакцией окисления водорода диоксидом серы, в результате которой образуется молекулярная сера ( $\text{S}_2$ ). Этот процесс характеризуется отрицательным значением свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{723} = -49.950$  ккал/моль. Различными методами квантовой химии исследована поверхность потенциальной энергии системы ( $\text{HOSO} + \text{HOSO}$ ) и определены термодинамические параметры реакции  $\text{HOSO} + \text{HOSO} \rightarrow \text{SO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрен новый механизм реакции, дополненный элементарными актами. Установлено, что есть хорошее согласие между значениями энергии активации, определенным экспериментально и рассчитанным по данным, полученным численным кинетическим анализом.

*Ключевые слова:* сера, сернистый ангидрид, цепная реакция, кинетический анализ

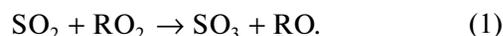
DOI: 10.31857/S0044453723080083, EDN: QUVYUB

Механизм превращения сернистого ангидрида, находится в поле внимания исследователей, так как при горении топлива в отходящих газах содержится сернистый ангидрид. Причиной этого является то, что сера и многие ее соединения, практически, присутствуют во всех ископаемых горючих веществах: природном газе, нефти, угле, поэтому одним из компонентов вредных выбросов цветной металлургии и теплоэлектростанций является сернистый ангидрид [1]. Обнаружено также ее присутствие в атмосфере и показано ее влияние на наземный углеродный цикл [2, 3]. В работе [4], уточнены ранее полученные ИФА им. А.М. Обухова РАН (КМ ИФА РАН) результаты климатической модели, с учетом влияния сернистого газа в атмосфере на наземный углеродный цикл. Ввиду недоступности данных о приземной концентрации  $\text{SO}_2$ , она была определена по данным о приземной концентрации сульфатов с использованием статистической модели, по методике RAMS-CMAQ. Полученные в работах [2–4] данные, показывают наиболее значимое влияние  $\text{SO}_2$  на характеристики наземного углеродного цикла в зависимости от влагосодержания атмосферы. Проблема утилизации диоксида серы в настоящее время очень актуальна [1, 4] и необхо-

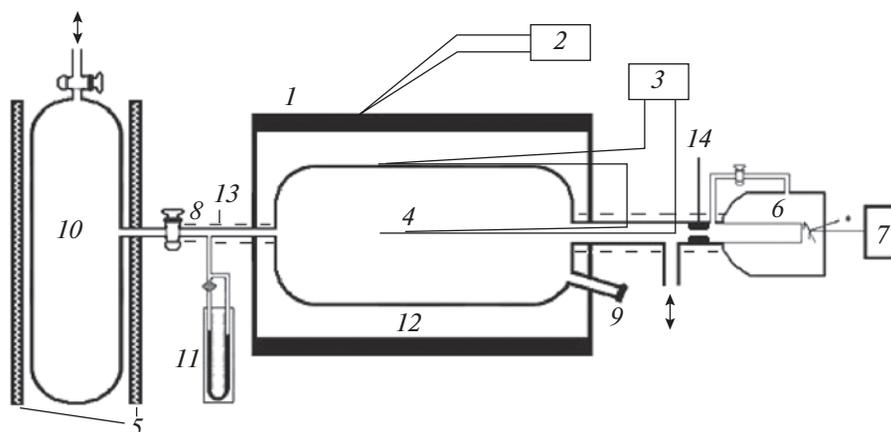
дим поиск новых рациональных путей химического превращения его в безвредные соединения: легко улавливаемые серный ангидрид и свободную серу [1, 4].

В работе [5] показано, что добавки  $\text{SO}_2$  оказывают ингибирующее воздействие на процессы высокотемпературного горения водорода и углеводородов. В работе [6] однозначно установлено, что, в области максимальной скорости окисления пропана, при  $T = 623$  К концентрация пероксидных радикалов, ответственных за разветвление цепей, достигает  $10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup>, а в зоне стабилизированного холодного пламени более чем  $10^{14}$  частиц/см<sup>3</sup>.

На примере реакции окисления метана [7] протекающей при  $T = 723$  К, показано, что добавки  $\text{SO}_2$  превращаются в  $\text{SO}_3$

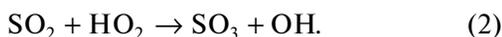


Этот процесс оказывает ускоряющее воздействие на развитие самого цепного процесса, так как малоактивные пероксидные радикалы превращаются в более активные радикалы  $\text{RO}$ , которые продолжают развитие цепей в реакциях окисления метана. При окислении водорода кислоро-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – электропечь, 2 – регулятор температуры, 3 – система автоматической регистрации саморазогрева ( $\Delta T$ ) с помощью дифференциальной термопары, 4 – реактор, 5 – защитная сетка, 6 – мембранный манометр, 7 – линейка, на которой наблюдали изменение давления ( $\Delta P$ ), 8 – кран подачи реагентов, 9 – штуцер для взятия пробы из реактора, 10 – объем с реагирующей смесью, 11 – манометр, 12 – нагреватель, 13 – нагреватель и теплоизолятор коммуникаций, 14 – капилляр.

дом, вблизи второго предела, добавка  $\text{SO}_2$  в реагирующую смесь, также оказывает ускоряющее воздействие на развитие окислительного процесса [8]:



В этом случае менее активные гидропероксидные радикалы переходят в более активные радикалы  $\text{OH}$ .

В работе [9] изучена реакция взаимодействия водорода с диоксидом серы. Предполагается, что в результате реакции образуется элементарная сера ( $\text{S}$ ) и вода. Авторы рассматривали брутто реакцию:



Однако такая брутто-реакция протекать не может, так как для этой реакции  $\Delta H_{298} = 22.250$  ккал/моль и она характеризуется положительным значением свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{673} = 15.850$  ккал/моль. Исходя из этого, нами, предложена другая брутто-реакция  $4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Расчет, термодинамических параметров данной реакции показывает, что  $\Delta H_{298} = -24.250$  ккал/моль и она характеризуется отрицательным значением свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{673} = -21.800$  ккал/моль. Протекание такой реакции подтверждено экспериментально [10].

Утилизации  $\text{SO}_2$  посвящены работы с использованием различных методов исследований [1, 11–15].

Исходя, из вышесказанного, в данной работе поставлена задача, изучить реакцию взаимодействия водорода с диоксидом серы при различных температурах в замкнутом реакторе, где во время опыта полностью исключается конденсация продуктов реакции вне реактора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для обеспечения воспроизводимых результатов, реактор первоначально промывался 10%-ным раствором плавиковой кислоты, с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой. После каждого эксперимента реактор продувался потоком газообразного азота для удаления серы, адсорбированной на поверхности реактора. Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в кварцевом цилиндрическом реакторе ( $d = 8$  см,  $l = 16$  см) со смесью  $\text{H}_2 : \text{SO}_2 = 2 : 1$ , которая заранее готовилась в перепускном объеме. Смесь во время опытов под нужным давлением быстро (одним импульсом) подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Реактор обогревался электропечью. Точность поддержания температуры составляла  $1\text{--}2^\circ\text{C}$ . За реакцией следили, как по изменению общего давления ( $\Delta P$ ), так и по расходу реагентов.

Кинетические закономерности изменения общего давления были изучены с помощью мембранного манометра.

Схема реактора представлена на рис. 1. С целью исключения конденсации продуктов реакции вне реактора, коммуникации связывающие реактор с установкой, подогревались до  $370$  К (рис. 1, 13).

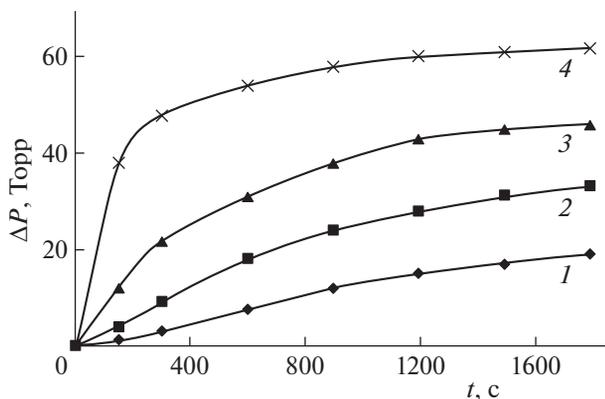


Рис. 2. Изменение давления ( $\Delta P = p_0 - p_\tau$ ) во времени, при температурах: 623 (1), 673 (2), 723 (3) и 773 К (4), (состав газовой смеси  $\text{H}_2 : \text{SO}_2 = 2 : 1$ ,  $p = 198$  Торр), где  $p_0$  – начальное давление, а  $p_\tau$  – давление при времени  $\tau$ .

У выхода из реактора, с целью улавливания продукта реакции: серы и изучения его структуры, в двух частях коммуникации вставлялась специальная таблетка из мелкодисперсного силикагеля. В первой части температура таблетки составляла 373 К, а во второй части 300 К.

Анализ водорода и сернистого газа выполнялся по ходу опыта путем отбора проб из реактора через специальный штуцер – пробоотборник. Хроматографический анализ водорода и  $\text{SO}_2$  проводился на разделительных колонках, заполненных адсорбентами PorapakQ и Reoplex-400 соответственно. Газ-носитель – гелий, (длина колон-

ки 2 м, диаметр 2 мм, температура 433 К). Рентгенофазовый анализ серы проводился на дифрактометре “ДРОН-0.5”

Проводился численный кинетический анализ рассматриваемого механизма цепной реакции взаимодействия диоксида серы с водородом [16].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыты проводились со смесью состава  $\text{H}_2 : \text{SO}_2 = 2 : 1$  в статических условиях при исходном давлении  $p = 198$  Торр и при температурах  $T = 623, 673, 723, 773$  К. Хроматографический анализ водорода и сернистого газа показывает, что расход реагентов при  $T = 773$  К превышает 90%.

Опыты показали, что после напуска реагирующей смеси в предварительно нагретый реактор давление постепенно уменьшалось.

На рис. 2 приведены экспериментально полученные кривые зависимости изменения давления от времени. Значения скоростей рассчитаны по изменению давления в начальных стадиях процесса по данным рис. 2, и они являются максимальными.

На рис. 3 представлена зависимость максимальных скоростей реакции, от температуры. Видно, как и следовало ожидать, наблюдается экспоненциальная зависимость. На том же рис. 3 (в левом верхнем углу) представлена зависимость логарифма скорости от обратной величины температуры, по которой рассчитывалось значение эффективной энергии активации.

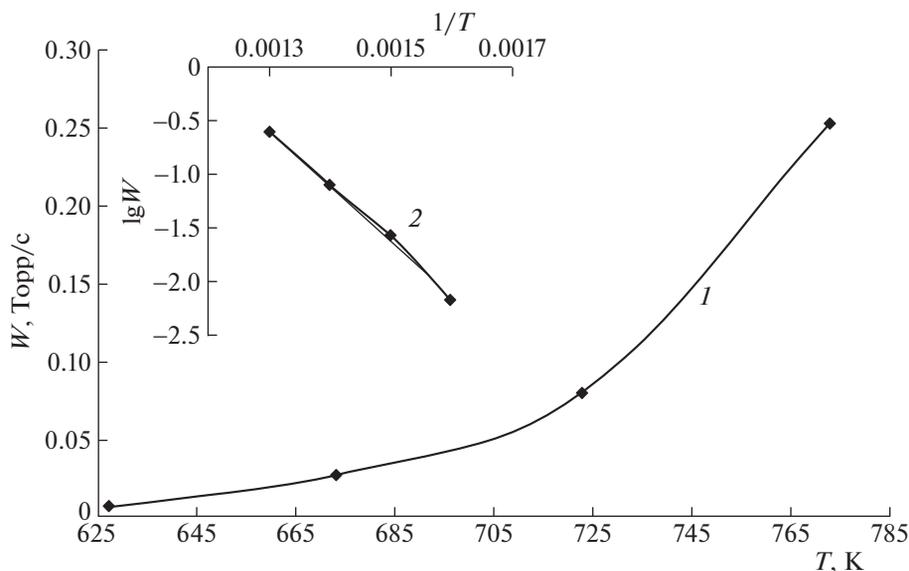
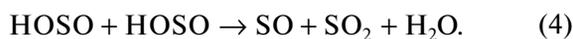


Рис. 3. Зависимости максимальных скоростей реакции от температуры (1) и логарифма скорости от обратной величины температуры (2).

**Таблица 1.** Термодинамические и кинетические характеристики элементарных реакций SO<sub>2</sub> с водородом

№	Реакции	$\Delta H_{298}$ ,	$\Delta G_{773}$ ,	$K = AT^n \exp(-E/(RT))$			Литера- тура
		кал/моль		$A$ , моль см с К	$n$	$E$ , кал/моль	
1	$H_2 + SO_2 \rightarrow HOSO + H$	62000	59500	$2.24 \times 10^{12}$	0.0	47000.0	[10]
2	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	-42300	-25800	$5.31 \times 10^8$	1.59	2470.0	[17]
3	$HOSO + M \rightarrow SO + OH + M$	72230	46900	$3.01 \times 10^{22}$	0.0	0.0	[18]
4	$HOSO + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O$	-5.230	-25.231	$2.20 \times 10^{13}$	0.0	2550	
5	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	-14600	-12300	$2.20 \times 10^{13}$	0.0	5200.0	[19]
6	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	-6400	-1700	$1.21 \times 10^{11}$	0.0	0.0	[20]
7	$S + SO \rightarrow S_2 + O$	25000	24000	$1.01 \times 10^{12}$	0.0	29000.0	
8	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	1500	230	$4.78 \times 10^4$	2.67	6300.0	[21]
9	$S \rightarrow 0.5S_2$	-50900	-40540	$5.01 \times 10^0$	0.0	0.0	
10	$OH + \rightarrow 0.5H_2O_2$	-25200	-18500	$5.01 \times 10^0$	0.0	0.0	

Рассчитано значение энергии активации, которая равна 24.5 ккал/моль. Элементарные реакции рассматриваемого цепного механизма превращения смеси SO<sub>2</sub> с водородом, включая предполагаемые реакции зарождения, продолжения и гибели цепей приведены в работе [10]. Нами эта схема дополнена новой реакцией (табл. 1):



Возможность протекания этой реакции оправдывается тем, что частицы HOSO достаточно устойчивы к распаду и в силу этого, вероятны их квадратичные столкновения, что приводит к образованию активной частицы SO.

Такой канал превращения HOSO характеризуется значениями

$$\Delta H_{298} = -5.230 \text{ ккал/моль}$$

и  $\Delta G_{773} = -25.231 \text{ ккал/моль}.$

Данных по константе скорости реакции (4) (табл. 1) в литературе не нашлось, поэтому нами для получения дополнительной информации о механизме квадратичного взаимодействия HOSO и возможности протекания реакции  $HOSO + HOSO \rightarrow SO_2 + SO + H_2O$ , а также о ее термодинамических параметрах, были проведены квантово-химические исследования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы HOSO + HOSO.

Локализация реагентов, интермедиатов и продуктов реакции (4) (табл. 1) на ППЭ проводилась

гибридным методом теории функционала плотности (DFT) B3LYP [22]. B3LYP является сочетанием обменно-корреляционного функционала B3 (3-параметрический функционал Беке) и корреляционного функционала LYP (Ли, Янга и Парра) и учитывает эффекты обменного и корреляционного взаимодействия электронов. Поскольку наиболее серьезные ошибки в квантово-химических расчетах возникают из-за усечения набора базисных функций, то для получения более точных значений энергетических параметров локализованных экстремумов проведены расчеты композитным методом CBS-QB3 [23], в многоуровневую расчетную схему которого заложена экстраполяция к полному базисному набору. Для более полного учета эффекта электронной корреляции, дополнительно были проведены исследования *ab initio* методом MP2 [24]. Теория возмущений Меллера–Плессе была одной из первых пост-хартри-фоковских процедур, примененной квантовыми химиками для учета электронной корреляции. Если для системы невозможно получить точного решения, то задача делится на точно решаемую упрощенную часть и возмущающую, т.е. применяется аппарат теории возмущений. На сегодняшний день теория возмущений Меллера–Плессе 2-го порядка (MP2) остается наиболее используемой в ряду методов расчета корреляционной энергии.

Расчеты проводились с помощью программы Gaussian16 [25] для  $T = 298.15 \text{ К}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ . Для визуализации молекулярных структур использовалась программа Gauss View 6.0 [26].

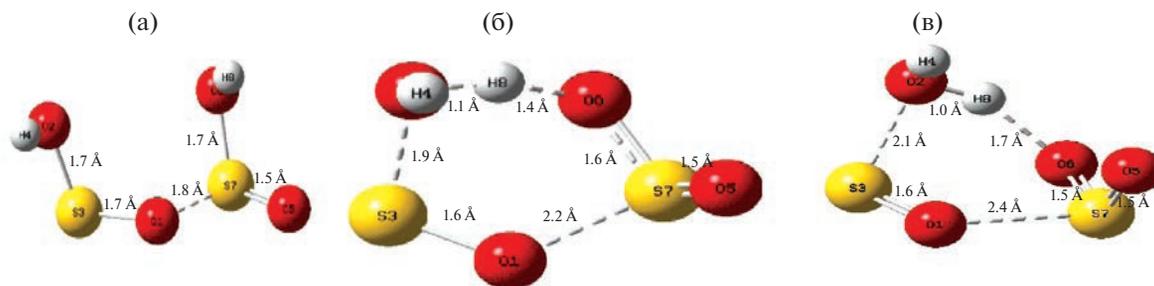


Рис. 4. Пространственные структуры, полученные методом B3LYP/Aug-CC-pVDZ; а – комплекс [HOSO·HOSO], б – переходное состояние реакции [HOSO·HOSO] → [SO<sub>2</sub>·SO·H<sub>2</sub>O], в – комплекс [SO<sub>2</sub>·SO·H<sub>2</sub>O].

Результаты исследований указывают на то, что на начальном этапе процесса происходит взаимодействие двух молекул HOSO с образованием комплексного продукта [HOSO·HOSO] с энтальпией реакции  $\Delta H = -21.68$  ккал/моль (рис. 4а).

Далее, через переходное состояние (TS) (рис. 4б) с энергией активации  $E = 11.45$  ккал/моль образуется комплекс [SO<sub>2</sub>·SO·H<sub>2</sub>O] (рис. 4в). По результатам расчетов методом MP2/Aug-CC-pVDZ, построена диаграмма энтальпии, отражающая энергетический путь реакции (4) (рис. 5).

Исследование ППЭ показало, что присоединение SO<sub>2</sub> + SO + H<sub>2</sub>O с образованием комплекса [SO<sub>2</sub>·SO·H<sub>2</sub>O] происходит с энергией активации  $E = 0$  ккал/моль, поэтому энергия активации реакции равна тепловому эффекту реакции [SO<sub>2</sub>·SO·H<sub>2</sub>O] → SO<sub>2</sub> + SO + H<sub>2</sub>O и равна 2.55 ккал/моль.

Анализ результатов исследований методом MP2/Aug-CC-pVDZ указывает на то, что реакция

(4) (табл. 1) может протекать с энергией активации  $E = \Delta H = 2.55$  ккал/моль.

Учитывая, что, основное состояние монооксида серы триплетное (SO<sup>(3)</sup>), нами были рассчитаны также  $\Delta H$  и  $\Delta G$  реакции HOSO + HOSO → SO<sub>2</sub> + SO<sup>(3)</sup> + H<sub>2</sub>O различными методами, значения которых приведены в табл. 2.

На основании полученных данных, были подобраны кинетические параметры реакции (4), и после этого схема модели процесса, приведенная в работе [10] была дополнена новой, выше указанной, реакцией (см. табл. 1).

В ней же представлены известные в литературе данные по константам скоростей остальных элементарных реакций.

Кинетический анализ выполнялся численным методом с помощью программы SENKIN: CHEMKIN-II [16], для условий, соответствующих условиям эксперимента.

Применив данные полученные методом численного анализа по кинетике изменения общего давления при различных температурах, рассчитано значение эффективной энергии активации процесса взаимодействия водорода с сернистым газом. Оно оказалось равным 28.5 ккал/моль. Согласие между теоретически рассчитанным и экспериментально полученным значением эффективной энергии активации процесса является приемлемым.

Как выше отмечалось, у выхода из реактора были поставлены специальные таблетки, изготовленные из мелкодисперсного силикагеля, для улавливания продукта реакции – серы. Проведен рентгенофазовый анализ серы, осажденной на таблетках (300 К, кривая 2) и (373 К кривая 3), рентгенограммы которых представлены на рис. 6. Для сравнения на этом же рисунке представлена рентгенограмма табличного стандартного образца серы – кривая 1.

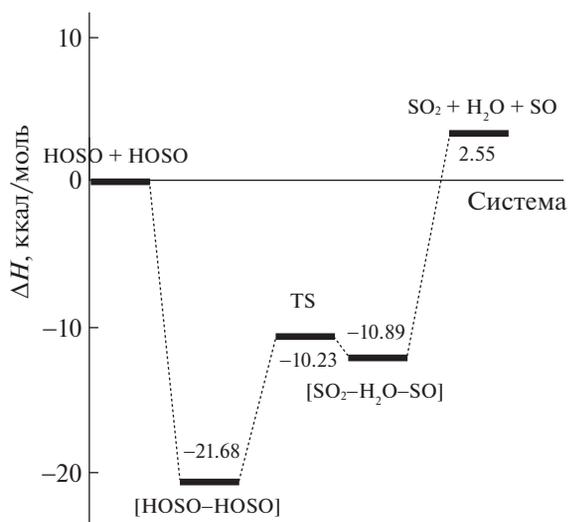


Рис. 5. Диаграмма, описывающая сечение ППЭ системы HOSO + HOSO, соответствующее реакции (4), полученная методом MP2/Aug-CC-pVDZ.

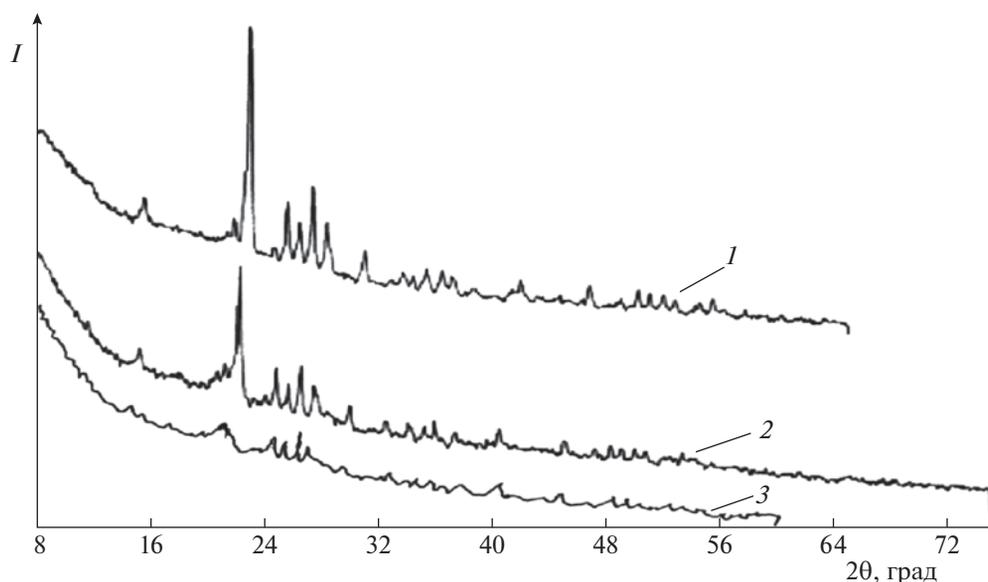


Рис. 6. Рентгенограммы образцов серы; 1 – стандартный образец “Supelco, analytical standard”, 2 – осажденный при 300 К, и 3 – осажденный при 373 К образцы серы.

Полученные данные показывают, что сера осажденная прямо из горячей зоны на таблетке при 373 К, имеет аморфную структуру (кривая 3), оно со временем практически не меняется. Другая картина наблюдается в случае, когда сера осаждена на таблетке при 300 К, она имеет кристаллическую структуру (кривая 2).

### ВЫВОДЫ

Полученными экспериментальными данными и теоретическим расчетным методом установлено, что значение эффективной энергии активации неразветвленного цепного процесса окисления водорода диоксидом серы, находится в пределах 24.5–28.3 ккал/моль.

Установлено, что образуется молекулярная сера ( $S_2$ ) и в зависимости от температуры осаждения может иметь аморфную или кристаллическую структуру.

Таблица 2. Значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  реакции рассчитанные методами B3LYP/Aug-CC-pVDZ, MP2/Aug-CC-pVDZ и CBS-QB3

Метод	$-\Delta H$	$-\Delta G$
	ккал/моль	
B3LYP/Aug-CC-pVDZ	2.27	9.79
MP2/Aug-CC-pVDZ	20.23	29.18
CBS-QB3	10.92	18.95

Различными методами квантовой химии рассчитаны термодимические параметры реакции  $HOSO + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O$ , которая приводит к образованию, продолжающей цепь активной частицы SO.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник компании // Норникель 2017 г.
2. Елисеев А.В. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 6. С. 673.
3. Елисеев А.В., Чжан М., Гизатуллин Р.Д., Алтухова А.В. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2019. Т. 55. № 1. С. 41.
4. Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Яшкин С.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. С. 469.
5. Rasmussen G.L., Glarborg P., Marshal P. // Proc. Combustion Inst. 2007. V. 31. P. 339.
6. Лукасян П.С. // Хим. журн. Армении. 2009. Т. 61. № 3–4. С. 303.
7. Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M. // Хим. журн. Армении. 2006. V. 59. № 4. P. 35.
8. Mantashyan A.A. // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2021. V. 15. № 1. P. 233.
9. Манташян А.А., Макарян Э.М., Аракелян Л.С. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 3.
10. Лукасян П.С., Макарян Э., Давтян А., Арутюнян А. // Хим. журн. Армении. 2022. Т. 75. № 1. С. 3.
11. Han G.B., Park N.-K., Lee T.J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 23. P. 10307.
12. Ishiguro A., Lio X., Nakajima T. // J. Catal. 2002. V. 206. № 1. P. 159.
13. Zhu T., Draher A., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. B: Environ. 1999. V. 21. P. 103.

14. *Han G.B., Park N.-K., Yoon S.H., Lee T.J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 14. P. 4658.
15. *Weigang Wang, Mingyuan Liu, Tiantian Wang & andere* // *Nature Communications.* 2021. V. 10. P. 1.
16. *Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A.* SENKIN: A FORTRAN-Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis // *Sandia Nat. Lab. Rep. SAND-87-8248.* Livermore, CA, 1987. Available at: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>.
17. *Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 2996.
18. *Stickel R.E., Chin M., Daykin E.P. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 13653.
19. *Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G.* // *Symp. Int. Combust. Proc.* 1973. V. 14. P. 107.
20. *Schofield K.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1973. V. 2. P. 25.
21. *Sutherland J.W., Michael J.V., Pirraglia A.N. et al.* // *Symp. Int. Combust. Proc.* 1988. Issue 1. V. 21. P. 929.
22. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
23. *Montgomery J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., & Petersson G. A.* // *Ibid.* 2000. V. 112 (15). P. 6532.
24. *Frisch M.J., Head-Gordon M., and Pople J.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 166. P. 275. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)80029-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D)
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
26. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* Gauss View Version 6. Semicem Inc., Shawnee Mission, KS. 2016.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 614:841.12

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИОННОГО СОСУДА  
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ  
ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЙ УГЛЕВОДОРОД

© 2023 г. С. Н. Копылов<sup>a,b,\*</sup>, П. С. Копылов<sup>c</sup>, И. П. Елтышев<sup>c</sup>, И. Р. Бегишев<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, Балашиха, Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

<sup>c</sup>Академия государственной противопожарной службы, Москва, Россия

\*e-mail: firetest@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2023 г.

После доработки 28.01.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

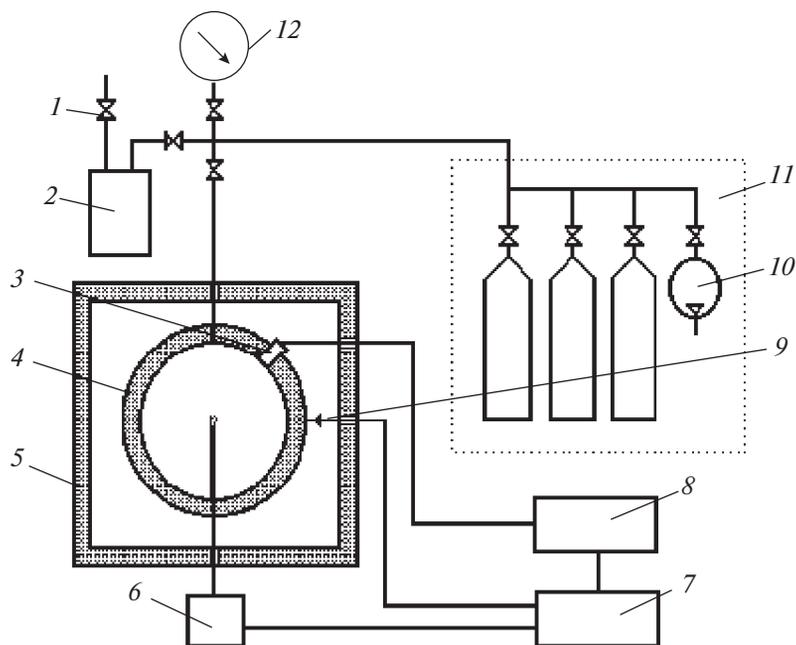
Экспериментально исследовано влияние стенки реакционного сосуда на горение при атмосферном давлении газовых смесей, содержащих галогенированные углеводороды. Показано, что при загрязнении стенки продуктами горения поступление с нее в объем дополнительных количеств брома или йода снижает эффективность ингибирования бром- и йодсодержащих углеводородами горения водородовоздушных смесей (эффект сильнее выражен для йодированных веществ), ослабляет самоингибирование горения бромистого этила в смеси с воздухом, что приводит к расширению концентрационной области распространения пламени. На основании анализа известных кинетических данных экспериментально наблюдаемая картина объясняется уменьшением роли цикла регенерации HI при ингибировании йодированным углеводородом горения водорода в воздухе и снижением скорости реакции бромированных углеводородов с атомарным водородом при поступлении со стенки реакционного сосуда дополнительных количеств I<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>.

*Ключевые слова:* горение газов, промотирование, влияние стенки, пары йода, пары брома, галогенированные углеводороды

DOI: 10.31857/S0044453723080113, EDN: QVBFDF

При оценке влияния различных факторов на характеристики горения при атмосферном давлении газовых смесей, содержащих галогенированные углеводороды, чаще всего рассматривается влияние размера и формы реакционного сосуда на концентрационные пределы распространения пламени (КПР) [1–3]. Исследования роли состояния поверхности реакционного сосуда в рассматриваемых процессах немногочисленны. При этом данный фактор может быть весьма значим. Так, в [4] при изучении горения бромистого этила в смеси с воздухом при атмосферном давлении в цилиндрическом сосуде объемом 10 дм<sup>3</sup> (диаметр 25 см) было обнаружено, что при загрязнении стенок реакционного сосуда продуктами горения C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br его верхний концентрационный предел распространения пламени возрастает более чем на 60%, с 7.9 до 13 об. %, а положение предела зависит от степени загрязнения стенок сосуда. Этот эффект объясняется авторами обогащением богатой горючей смеси сильным окислителем – бромом, выделяющимся с загрязненной продуктами горения поверхности реакционного сосуда.

В [5] минимальная концентрация C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, делающая невозможным горение смесей H<sub>2</sub> с воздухом любого состава (минимальная флегматизирующая концентрация, МФК), указывается в виде интервала 14.4–15.6 об. %, при том, что это однозначно определяемый в конкретных условиях эксперимента параметр. К сожалению, автор [5] никак не объясняет этот результат. В работе [6] для горения смесей H<sub>2</sub>–воздух получено аномально высокое значение МФК C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I (37.5 об. %) по сравнению с МФК C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl (28.0 об. %), что противоречит известным данным об ингибировании горения газов галогенированными углеводородами (эффективность ингибитора увеличивается в ряду Cl << Br < I [7]). Этот эффект объясняется в [6] более низкой скоростью избирательной диффузии атомов H во фронт пламени бедной смеси H<sub>2</sub>–воздух в присутствии C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I. Можно предположить, что наблюдаемый результат является следствием тех же процессов, которые приводят к расширению области распространения пламени, описанному в [4].



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки “Вариант”: 1 – кран, 2 – парогенератор, 3 – датчик давления, 4 – реакционный сосуд, 5 – термостат, 6 – устройство зажигания, 7 – контрольная панель, 8 – осциллограф, 9 – термопара, 10 – вакуумный насос, 11 – система ввода газов, 12 – вакуумметр.

Таким образом, наличие в молекуле галогензамещенного углеводорода атомов Вг или I обуславливает сложную экспериментальную картину при определении характеристик горения при атмосферном давлении газовых смесей, содержащих галогензамещенные углеводороды. Также нет общепринятого объяснения наблюдаемым явлениям. Настоящая работа посвящена продолжению исследований в данном направлении.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовалось горение при атмосферном давлении и комнатной начальной температуре смесей  $H_2$ –воздух–галогензамещенный углеводород из ряда  $C_2F_5H$ ,  $C_2F_5Cl$ ,  $C_2F_5I$ ,  $C_2F_4Br_2$ ,  $C_4F_{10}$ . Эксперименты проводились на установке “Вариант”, схема которой представлена на рис. 1. Установка предназначена для измерения КПР, максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$  и максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  в диапазоне давлений 0.1–4.0 МПа. Относительная погрешность определения КПР,  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$  не превышала 10%.

Реакционный сосуд установки – сфера из нержавеющей стали диаметром 20 см (объем 4.2 л). Газовые смеси зажигались в центре реакционного сосуда при помощи искрового источника зажигания с энергией 2 Дж. Распространение пламени регистрировалось по показаниям датчика давления “Сапфир-22” с постоянной времени  $3 \times$

$\times 10^{-3}$  с, с записью на цифровом осциллографе. Принималось, что распространение пламени имеет место, если рост давления превышает 30 кПа.

Смеси требуемого состава создавались по парциальным давлениям непосредственно в предварительно вакуумированном до 0.5 кПа реакционном сосуде в следующем порядке: сначала в сосуд подавался галогензамещенный углеводород, затем водород, затем воздух до давления, равного атмосферному. После этого 10 минут отводилось на перемешивание смеси, а затем смесь зажигалась. В ходе эксперимента фиксировались  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$ . По полученным данным определялось значение КПР. Для каждой концентрации водорода и галогенсодержащего соединения опыт повторялся трижды.

При определении КПР использовались две методики: в первой (далее – методика 1) при фиксированном содержании  $H_2$  в смеси концентрация галогензамещенного углеводорода в ней уменьшалась до значений, при которых начинает распространяться пламя. Во второй (далее – методика 2) при фиксированном содержании  $H_2$  концентрация галогензамещенного углеводорода в смеси увеличивалась от 0 до значения, при котором распространение пламени в смеси прекращается.

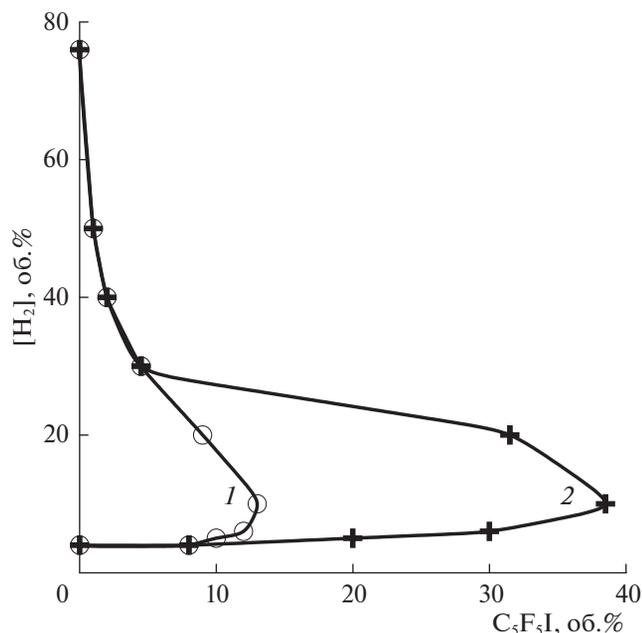


Рис. 2. Влияние состояния поверхности реакционного сосуда на область распространения пламени в смеси  $\text{H}_2$ - $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ -воздух; 1 – на поверхности сосуда находятся продукты горения указанной смеси, 2 – чистая поверхность реакционного сосуда.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По методикам 1 и 2 для смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  и воздухом были получены области распространения пламени, ограниченные кривыми 1 и 2 на рис. 2.

Очевидно, что две описанные методики дают очень сильно различающиеся результаты: значения МФК, определенные для  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  по ним, различаются почти в 3 раза (13 и 37.5 об. % соответственно). Это происходит из-за того, что в первом случае поверхность реакционного сосуда при определении предела распространения пламени чистая, а во втором загрязнена продуктами горения, образовавшимися в предыдущих опытах: на свече зажигания и на поверхности сосуда обнаруживается большое количество кристаллов йода, сильно увеличивающееся от эксперимента к эксперименту. При извлечении свечи зажигания из сосуда видно, как с ее поверхности поднимается темно-фиолетовый пар.

Состояние поверхности реакционного сосуда сказывается и на других характеристиках процесса горения. На рис. 3, 4 показано, как наличие на ней образовавшихся в предыдущих опытах продуктов горения влияет на изменение  $\Delta P_{\text{max}}$  и  $(dP/dt)_{\text{max}}$  для смесей  $\text{H}_2$  с воздухом различного состава при добавлении  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ . Размерные нормировочные коэффициенты  $\Delta P_{\text{max o}} = 290, 460, 640, 610, 520$  кПа,  $(dP/dt)_{\text{max o}} = 3, 6, 98, 155, 230,$

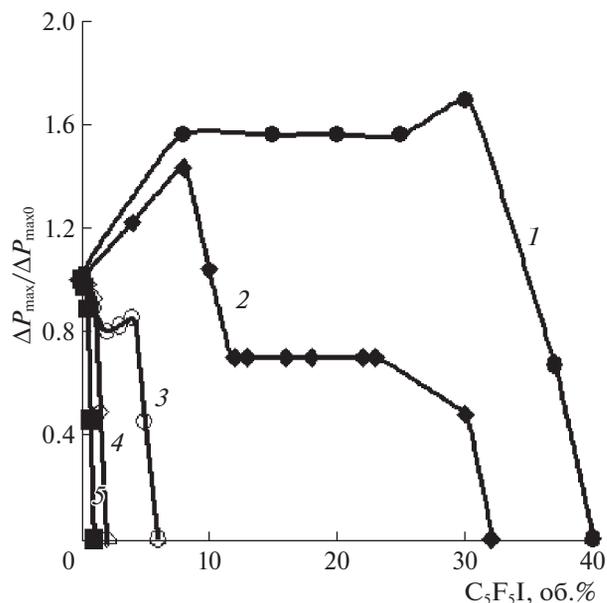


Рис. 3. Зависимости максимального давления взрыва водородовоздушных смесей от концентрации  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ . Концентрация водорода в воздухе 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 об. % (5).

240 МПа/с при  $[\text{H}_2] = 10, 20, 30, 40, 50$  об. % соответственно.

Видно, что при использовании методики 2, пока количество  $\text{I}_2$  на стенках реакционного сосу-

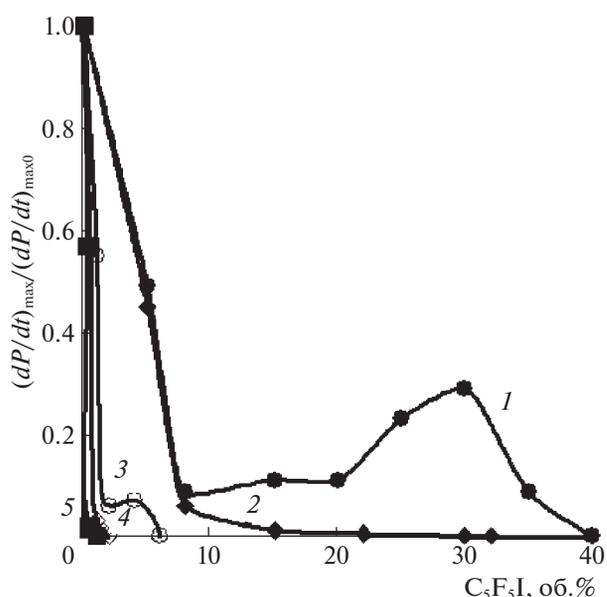


Рис. 4. Зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва водородовоздушных смесей от концентрации  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ . Концентрация водорода в воздухе 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 об. % (5).

**Таблица 1.** МФК различных ингибиторов горения смеси  $\text{H}_2$ –воздух

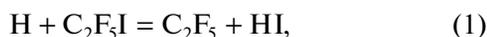
Ингибитор	$\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$		$\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$		$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$		$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$		$\text{C}_4\text{F}_{10}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
МФК, об. %	13.0	37.5	16.5	16.5	27.5	27.5	12.0	16.0	17.0	17.0
Источник данных	с.д.	с.д.	с.д.	с.д.	с.д.	с.д., [6]	с.д.	с.д., [8, 9]	с.д.	с.д.

Обозначения: с.д. – собственные данные.

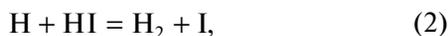
да невелико, значения  $\Delta P_{\max}$  и  $(dP/dt)_{\max}$  уменьшаются. К 3–4 опыту на стенках накапливается существенное количество  $\text{I}_2$ , что для смесей с  $[\text{H}_2] = 30$  об. % и менее приводит к возрастанию  $\Delta P_{\max}$  и  $(dP/dt)_{\max}$  при увеличении содержания  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ .

Аналогичные исследования были выполнены при добавлении в водородовоздушную смесь других галогенированных углеводородов; проведено сравнение результатов с имеющимися в литературе данными (табл. 1), из которого следует, что различия в значениях МФК, определенных по методикам 1 и 2, нет для галогенсодержащих веществ, в молекулу которых входят атомы фтора и хлора. Для йодированных и бромированных соединений есть существенные различия (значительно более сильные в случае иодида). При горении смеси  $\text{H}_2$ – $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ –воздух на поверхности реакционного сосуда также оседает большое количество продуктов горения, в частности,  $\text{HBr}$  и  $\text{Br}_2$ .

Для объяснения полученных результатов можно предложить следующую трактовку. Известно [10], что высокая ингибирующая эффективность йодсодержащих углеводородов по отношению к горению водородсодержащих горючих определяется не столько актом первичного ингибирования по реакции вида



сколько последующей реализацией цикла с участием  $\text{HI}$ :

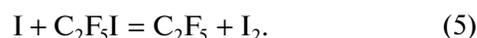


где  $\text{M}$  – любая третья частица. Как уже отмечалось, при проведении экспериментов после вакуумирования реакционного сосуда и задания в нем новой смеси  $\text{H}_2$ – $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ –воздух, смесь выдерживалась в реакционном сосуде в течение 10 минут для перемешивания компонентов. При использовании методики 2 за это время с поверхности сосуда успевает испариться достаточно большое количество молекулярного йода (давление его насыщенных паров при температуре 293 К составляет

26.6 Па [11]). После зажигания смеси  $\text{I}_2$  распадается на атомы по реакции



вследствие небольшой энергии связи в молекуле  $\text{I}_2$  (149.1 кДж [12]). Образовавшийся атомарный йод может участвовать в реакции



Значимое влияние молекулярного йода на деструкцию йодсодержащих углеводородов хорошо известно. Впервые его промотирующая роль по отношению к распаду  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$  показана в [12], причем, как следует из выполненного в [12] анализа, за промотирование ответственна последовательность реакций, аналогичных (4) и (5). Определяющая роль реакций типа (4) и (5) при пиролизе  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  и  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  при 500–700 К и атмосферном давлении установлена в [13, 14]. Учитывая значения энергии связи  $\text{I}-\text{I}$  и  $\text{C}-\text{I}$  в молекуле  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  (149.1 кДж [12] и 211.7 кДж [14] соответственно), можно ожидать, что при температурах 1000–1200 К, реализуемых при горении смеси водород–воздух, реакции (4) и (5) также окажутся существенными.

Однако, процесс (5), хотя и является конкурирующим по отношению к (1), не может привести к деактивации йодсодержащего ингибитора горения водорода, так как его скорость при температурах, реализуемых при горении, оказывается на несколько порядков меньше. Рассмотрим в качестве примера горение при начальном атмосферном давлении водородовоздушной смеси, содержащей 10 об. %  $\text{H}_2$  и 4 об. % йодсодержащего ингибитора. Согласно [15], в пламени смеси 10 об. % водород – 90 об. % воздух при температуре 1000 К мольная доля атомарного водорода равна  $5 \times 10^{-3}$ ; если смесь ингибирована 4 об. %  $\text{CF}_3\text{I}$ , мольная доля атомов йода в пламени при  $T = 1000$  К составляет  $8 \times 10^{-5}$  [16]. По нашей оценке, выделение молекулярного йода со стенок реакционного сосуда максимально добавляет еще  $5 \times 10^{-3}$  к мольной доле атомов  $\text{I}$ . Поскольку для реакций (1) и (5) энергии активации равны  $E_1 = 70.42$  кДж/моль и  $E_5 = 21.56$  кДж/моль, а значения предэкспоненциального множителя в выражении константы

скорости реакции составляют  $k_1 = 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $k_5 = 1.66 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$  соответственно [14, 17], получаем для температуры 1000 К отношение их скоростей  $w_5/w_1 \approx 1.7 \times 10^{-5}$ .

Сравним теперь скорость регенерации HI в пламени (3) со скоростью процесса рекомбинации атомов йода



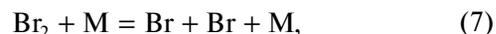
ответственного за образование молекулярного йода в реагирующей системе, который по завершении горения смеси  $\text{H}_2$ –воздух с добавкой ингибитора оседает на стенках реакционного сосуда. Используя для оценки кинетические параметры реакции (3) из работы [18] ( $E_3 = 0 \text{ кДж/моль}$ ,

$k_3 = 1.3 \times 10^{-31} \left(\frac{T}{298}\right)^{-1.87} \text{ см}^6 \text{ молек}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , где  $T$  – температура), а параметры реакции (6) – согласно [19] ( $E_6 = 0 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_3 = 9.93 \times 10^{-30} \left(\frac{T}{298}\right)^{-5} \text{ см}^6$

молек<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>), получаем, что при наличии  $\text{I}_2$  на стенках реакционного сосуда перед проведением опыта скорости процессов (3) и (6) при температуре 1000 К для случая горения смеси  $\text{H}_2$ –воздух– $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ , содержащей 10 об. %  $\text{H}_2$  и 4 об. % ингибитора, соотносятся как  $w_3/w_6 \approx 0.57$ . Таким образом, реакция (6) оказывается способна эффективно конкурировать с процессом (3), разрушая образуемый реакциями (2), (3), цикл регенерации HI в пламени и тем самым значительно уменьшая эффективность ингибирования горения водорода в воздухе йодсодержащим веществом. Если же стенки реакционного сосуда перед проведением эксперимента чистые, для той же горючей смеси при той же температуре 1000 К  $w_3/w_6 \approx 36.2$ , т.е. реакция (3) доминирует по отношению к (6), и последняя не оказывает заметного влияния на цикл регенерации HI, что подтверждается данными [16]:  $\text{I}_2$  в высокотемпературной зоне пламени не обнаруживается вплоть до приближения процесса горения к завершению, то есть когда концентрация атомарного водорода становится очень малой. В [16] также отмечается, что роль реакции (6) незначима только ввиду малости концентрации атомов I.

Бромсодержащие ингибиторы воздействуют на горение водородсодержащих веществ по схеме, аналогичной (1)–(3). В отличие от ситуации с воздействием на процесс горения дополнительного количества  $\text{I}_2$ , эффект влияния загрязненной бромсодержащими продуктами стенки реакционного сосуда на КПР водородовоздушных

смесей в присутствии тетрафтордибромэтана объясняется последовательностью реакций



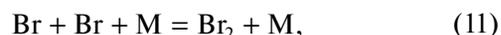
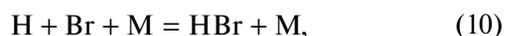
последняя из которых способна конкурировать с процессом



тем самым снижая эффективность ингибирования тетрафтордибромэтаном горения водорода в воздухе. Поскольку для реакции (8) кинетические параметры неизвестны, воспользуемся для оценки сведениями по аналогичной реакции  $\text{CF}_3\text{Br}$  [20] ( $E_8 = 24.3 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_8 = 1.07 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Согласно [21], для реакции (9)  $E_9 = 22.37 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_8 = 1.49 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Тогда при  $T = 1000 \text{ К}$  скорости реакций (8) и (9)

соотносятся как  $w_8/w_9 = 57.81 \frac{[\text{Br}]}{[\text{H}]}$ . Так как мольная доля атомов Br в пламени смеси 10 об. %  $\text{H}_2$  – 90 об. % воздух, ингибированной 4 об. %  $\text{CF}_3\text{Br}$ , при  $T = 1000 \text{ К}$  составляет  $6 \times 10^{-4}$  [16], с учетом данных [15] по концентрации атомов H и предполагая, что со стенок реакционного сосуда выделяется не меньше  $\text{Br}_2$ , чем  $\text{I}_2$  при использовании йодсодержащего ингибитора, получаем, что  $w_8/w_9 \approx 64.7$ .

Используя кинетические данные [19], легко можно показать также, что выделение со стенки в реагирующую систему дополнительных количеств брома слабо влияет на соотношение скоростей реакций

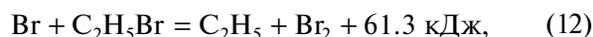


для тех же условий, при которых проводилось сравнение скоростей процессов (8) и (9) получаем при  $T = 1000 \text{ К}$ , что при отсутствии дополнительного количества брома в реагирующей системе  $w_{10}/w_{11} \approx 1.0$ , а при его наличии  $w_{10}/w_{11} \approx 0.89$ .

Таким образом, испаряющийся со стенок реакционного сосуда молекулярный бром, уменьшая эффективность ингибирования при помощи  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ , не оказывает заметного влияния на существенно более значимый с точки зрения подавления процесса горения цикл с участием HBr. В результате эффект влияния стенки выражен значительно слабее, чем в случае йодистого ингибитора.

Аналогичным образом можно объяснить и явление расширения верхнего концентрационного предела распространения пламени бромистого этила в воздухе, обнаруженное в работе [4] в случае, когда стенки реакционного сосуда загрязнены продуктами горения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Выделяющийся

по реакции (7) атомарный бром взаимодействует с  $C_2H_5Br$ :



уменьшая тем самым возможности для осуществления акта самоингибирования горения бромистого этила



Так как для реакции (12)  $E_{12} = 24.3$  кДж/моль,  $k_{12} = 1.07 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup> молек<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [20], а для процесса (13)  $E_{13} = 22.37$  кДж/моль,  $k_8 = 1.49 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup> молек<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [22], при температуре  $T = 1000$  К скорости реакций (12) и (13) соотносятся как  $w_{12}/w_{13} = 0.12 \frac{[Br]}{[H]}$ . Мольная доля атомов водорода

в пламени смеси бромистого этила с воздухом неизвестна, но, согласно [23], для богатых околопредельных смесей этана или пропана с воздухом она не превышает  $2 \times 10^{-4}$ . Предполагая, что со стенок реакционного сосуда выделяется не меньше  $Br_2$ , чем молекулярного йода в описанном выше случае использования йодсодержащего ингибитора, получаем, что  $w_{12}/w_{13} \approx 0.37$ .

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные в данной работе и известные из других источников, показывают значительное прототирующее влияние поверхности реакционного сосуда, загрязненной бромом или йодом, на горение газовых смесей, содержащих бром- или йодзамещенные углеводороды. При наличии  $Br_2$  или  $I_2$  на поверхности реакционного сосуда наблюдается снижение ингибирующей эффективности бром- и йодсодержащих веществ по отношению к горению смесей  $H_2$ -воздух, а также ослабление самоингибирования горения  $C_2H_5Br$  в смеси с воздухом, приводящее к расширению КПР. Эффект прототирования сильнее для йодированных веществ. Согласно выполненному анализу известных кинетических данных, экспериментально наблюдаемая картина объясняется уменьшением роли цикла регенерации HI при ингибировании йодированным углеводородом горения водорода в воздухе при наличии поступающих со стенки реакционного сосуда дополнительных количеств  $I_2$ ; испарившийся со стенки  $Br_2$ , обеспечивая появление в реагирующей системе дополнительного атомарного брома, снижает скорость реакций бромированных углеводородов с атомами H, уменьшая эффективность подавления ими горения смеси  $H_2$ -воздух, а также сокращая возможности реализации акта самоингибирования при горении  $C_2H_5Br$  в воздухе.

Работа проводилась при поддержке Фонда содействия инновациям и по программе "УМНИК" по договорам № 17482ГУ/2022 от 26 апреля 2022 г. и № 16371ГУ/2021 от 25 мая 2021 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баратов А.Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. 364 с.
2. Копылов П.С., Елтышев И.П. // Актуальные проблемы пожарной безопасности: тез. докл. XXX Междунар. науч.-практ. конф. М: ВНИИПО. 2018. С. 415.
3. Копылов С.Н. Пожаровзрывобезопасность. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 102 с.
4. Макеев В.И., Голиневич Г.Е., Глухов И.С. // Пожарная профилактика. М.: ВНИИПО, 1977. С. 24.
5. Dixon-Lewis G. // Proceedings of Royal Society (London). 1996. A452. P. 1857.
6. Shebeko Yu.N., Azatyayn V.V., Bolodyan I.A. et al. // Combustion and Flame. 2000. V. 121. P. 542.
7. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. М.: Изд-е РАН. 1997. 288 с.
8. Баратов А.Н. // сб. Проблемы горения и тушения. М.: ВНИИПО, 1968. С. 32.
9. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И. и др. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 2. С. 117
10. Kopylov S.N., Kopylov P.S., Yeltyshev I.P. et al. // IOP Conference Series: Earth Environmental Science. 2021. V. 666. P. 022011.
11. Киреев С.В., Шнырев С.Л. Современные методы оптической спектроскопии технологических сред. М.: Изд-во Юрайт, 2019. 147 с.
12. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 354 с.
13. Васильева Н.А., Кочубей Д.И., Буянов Р.А. и др. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 486.
14. Скоробогатов Г.А., Дымов Б.П., Хрунун В.К. // Там же. 1991. Т. 32. С. 252.
15. Shvartzberg V.M., Bolshova T.A., Korobeinichev O.P. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1552.
16. McIlroy A. // Proceedings of Halons Technical Options Working Conference. Albuquerque: University of New Mexico, 1996. P. 247.
17. Varga T., Zsely I.G., Turanyi T. et al. // Intern. J. on Chemical Kinetics. 2014. V. 46. P. 295.
18. Лифшиц А., Тамбуру С., Дубникова Ф. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 112. С. 925.
19. Baulch D.L., Duxbury J., Grant S.J. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. P. 1.
20. Кондратьев В.Н. Константы скорости газозависимых реакций. М.: Наука, 1970. 351 с.
21. Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1976. Т. 25. С. 879.
22. Armstrong N., Simmons R.F. // Proceedings of International Symposium on Combustion. 1973. 14. P. 443.
23. Peters N., Rogg B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Berlin: Springer, 1993. 360 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 541.127+543.98

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ВСПЫШЕК СВЕТОИЗЛУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА  
ВЗРЫВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ SO<sub>2</sub>

© 2023 г. Э. М. Макарян<sup>а,\*</sup>, П. С. Гукасян<sup>а</sup>, А. А. Арутюнян<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА 0014, Ереван, Армения

\*e-mail: makaryan@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Реакция окисления водорода в присутствии сернистого газа в области самовоспламенения ( $T = 470\text{--}510^\circ\text{C}$  и  $P < 200$  Торр) сопровождается образованием элементарной серы, которая протекает во взрывном режиме. В работе расчетно-кинетическим методом с помощью программы SENKIN:CHEMKIN II, на математической модели, описывающей процесс окисления водорода в присутствии сернистого газа, проанализированы наблюдаемые вспышки светового излучения взрывного процесса. Выявлены характеристики процесса окисления водорода в присутствии сернистого газа в области низкотемпературного цепного взрыва.

*Ключевые слова:* сернистый ангидрид, сера, вспышки светового излучения

DOI: 10.31857/S0044453723080150, EDN: QVRGIN

Влияние сернистого газа на процессы горения очень актуально. Этому вопросу посвящено большое количество работ [1, 2]. В зависимости от условий протекания процесса, сернистый газ может оказывать как ускоряющее, так и замедляющее влияние на процессы горения водорода [3–5]. В настоящей работе процесс окисления водорода в присутствии сернистого газа изучали в режиме “прерывистых пламен” [6]. Специально разработанная методика позволяла регистрировать световое излучение и анализировать данные по интенсивности, частоте и динамике вспышек, которыми сопровождалось химическое превращение во взрывном режиме, и эти данные сопоставляли с результатами, полученными расчетным путем.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на вакуумно-проточной установке в реакторе, изготовленном из кварцевого стекла, объемом 1120 см<sup>3</sup> ( $d = 80$  мм,  $l = 230$  мм). Смесь реагирующих газов готовили в стеклянных баллонах, присоединенных к коллектору, откуда она под нужным давлением подавалась в реактор. Скорость газового потока и давление регулировали с помощью вентиля, установленных на входе и выходе реактора. Давление в реакторе измеряли ртутным манометром. Реактор подогревался терморегулируемой электропечью специальной конструкции. В боковой стенке

и на торце печи имелись смотровое окно для визуальных наблюдений и окуляр для регистрации вспышек светочувствительным приемником. Интенсивность и частота вспышек регистрировались преобразователем и цифровым многоканальным самописцем “S-Recorder-2”, подсоединенным к компьютеру, что позволяло проводить визуальные наблюдения и регистрацию.

Опыты проводили со смесью богатой водородом с добавкой сернистого газа:  $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$ , при  $T = 470^\circ\text{C}$  и  $P = 40$  Торр. Анализ влияния SO<sub>2</sub> на процесс окислительного превращения водорода проводился численно-кинетическим методом с помощью программы SENKIN:CHEMKIN II [7] для условий (давление, температура, состав газовой смеси), при которых наблюдался взрывной процесс.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение и анализ влияния сернистого газа на процесс окислительного превращения водорода проводили с использованием программы SENKIN:CHEMKIN II на модели с участием радикалов при условиях, где наблюдался взрывной процесс. Элементарные реакции рассматриваемого процесса окислительного превращения водорода в присутствии SO<sub>2</sub>, включающие предполагаемые реакции зарождения, продолжения и гибели цепей представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Набор основных элементарных реакций, характеризующих окислительное превращение водорода с добавками диоксида серы

№	Реакции	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Литература
		$A$ , моль-см-с-К	$n$	$E$ , кал/моль	
1	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	$7.95 \times 10^{14}$	0.0	44950.0	[8]
2	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$2.20 \times 10^{13}$	0.0	5140.0	[9]
3	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$9.75 \times 10^{13}$	0.0	14850.0	[10]
4	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$4.78 \times 10^4$	2.67	6290.0	[11]
5	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$1.10 \times 10^{15}$	0.0	0.0	[12]
6	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.00 \times 10^{12}$	0.0	0.0	[13]
7	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$3.00 \times 10^{14}$	0.0	50700.0	[11]
8	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$1.21 \times 10^{17}$	0.0	47500.0	[11]
9	$H + SO_2 \rightarrow SO + OH$	$1.35 \times 10^{22}$	-2.30	30965.0	[14]
10	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	$5.31 \times 10^8$	1.59	2470.0	[14]
11	$H + SO_2 \rightarrow HOSO$	$2.33 \times 10^8$	1.63	7300.0	[14]
12	$HSO_2 + M \rightarrow SO + OH + M$	$3.01 \times 10^{22}$	0.0	0.0	[15]
13	$HOSO \rightarrow OH + SO$	$1.66 \times 10^{16}$	-0.32	67724.0	[16]
14	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	$1.21 \times 10^{11}$	0.0	0.0	[17]
15	$SO + O \rightarrow S + O_2$	$2.05 \times 10^{13}$	0.0	14150.0	[18]
16	$SO + O + M \rightarrow SO_2 + M$	$1.81 \times 10^{17}$	0.0	0.0	[19]
17	$S + O_2 \rightarrow SO + O$	$5.18 \times 10^4$	2.4	-1907.0	[20]
18	$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	$9.63 \times 10^{10}$	0.0	4531.0	[21]
19	$S + SO_2 \rightarrow SO + SO$	$5.88 \times 10^{12}$	0.0	9034.0	[22]
20	$S + S + M \rightarrow S_2 + M$	$7.18 \times 10^{14}$	0.0	-407.0	[23]
21	$SO_2 + O \rightarrow SO + O_2$	$5.00 \times 10^{12}$	0.0	19460.0	[19]
22	$H + HSO_2 \rightarrow H_2 + SO_2$	$1.57 \times 10^{12}$	0.0	0.0	[24]
23	$OH + HSO_2 \rightarrow H_2O + SO_2$	$4.58 \times 10^{12}$	0.0	0.0	[24]
24	$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$	$1.80 \times 10^{15}$	0.0	0.0	[25]
25	$SO_2 + O \rightarrow SO_3$	$3.68 \times 10^{11}$	0.0	1700	[26]
26	$HO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + OH$	$5.36 \times 10^8$	0.0	0.0	[27]
27	$H \rightarrow 0.5H_2$	$7.94 \times 10^4$	0.0	0.0	
28	$OH \rightarrow 0.5H_2 + 0.5O_2$	$7.94 \times 10^4$	0.0	0.0	
29	$O \rightarrow 0.5O_2$	$7.94 \times 10^4$	0.0	0.0	
30	$SO_3 + SO \rightarrow 2SO_2$	$1.20 \times 10^7$	0.0	0.0	[28]

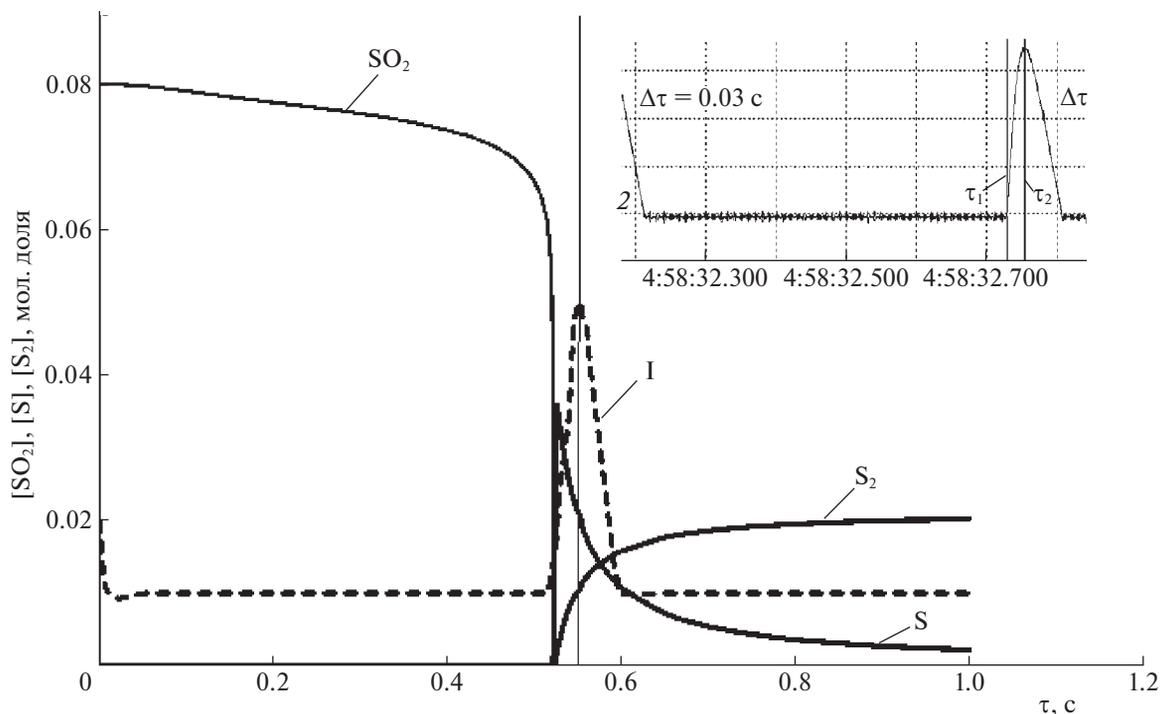
Таким образом, для модели окисления водорода в присутствии  $SO_2$ , представленной в таблице, при соотношении газовой смеси  $H_2 : O_2 : SO_2 : N_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$ ,  $T = 470^\circ C$  и  $P = 40$  Торр наблюдался взрывной процесс. Зависимость изменения мольной доли  $SO_2$  в реакционной среде и некоторых продуктов реакции от времени представлена на рис. 1. На рис. 1 пунктирной кривой также показано изменение интенсивности светоизлучения в период взрывного процесса.

Визуальные наблюдения через торец реактора и регистрация светоизлучения также указывают

на взрывной характер процесса окисления водорода в присутствии  $SO_2$ .

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности светоизлучения от времени при наблюдаемом взрывном процессе.

Как видно из рис. 1 период индукции процесса окисления водорода в присутствии сернистого газа и временной интервал между двумя соседними вспышками совпадают. Длительность взрывного процесса очень мала, что не позволяет проанализировать кинетику и химизм процесса, так как изменения происходят за очень короткое время относительно масштаба оси времени. Для то-



**Рис. 1.** Зависимости изменения мольной доли  $\text{SO}_2$  в реакционной среде и некоторых продуктов реакции окисления водорода в присутствии сернистого газа от времени,  $I$  – кривая изменения интенсивности светоизлучения. В правом верхнем углу представлена запись светоизлучения, полученная с помощью цифрового многоканального самописца “S-Recorder-2”.

го, чтобы раскрыть временной интервал взрыва и проанализировать процесс, расчеты необходимо выполнить, применив начальные условия, соответствующие условиям времени начала взрывного процесса (давление, температура, состав газовой смеси).

Эти начальные условия представлены ниже:

$t(\text{с}) = 5.2048\text{E}-01$   $P(\text{атм}) = 7.6337\text{E}-02$   $T(\text{К}) = 1.1393\text{E}+03$   
 $\text{H}_2 = 7.8806\text{E}-01$   $\text{O}_2 = 5.3604\text{E}-02$   $\text{SO}_2 = 4.9504\text{E}-02$   
 $\text{O} = 5.0904\text{E}-04$   $\text{OH} = 5.0304\text{E}-06$   $\text{SO} = 4.3803\text{E}-03$   
 $\text{H} = 1.3201\text{E}-05$   $\text{HSO}_2 = 2.7902\text{E}-16$   $\text{HOSO} = 1.3001\text{E}-03$   
 $\text{S} = 1.6401\text{E}-05$   $\text{H}_2\text{O}_2 = 7.8606\text{E}-11$   $\text{HO}_2 = 1.6401\text{E}-06$   
 $\text{S}_2 = 9.1707\text{E}-11$   $\text{SO}_3 = 2.7202\text{E}-02$   $\text{H}_2\text{O} = 3.4203\text{E}-02$   
 $\text{N}_2 = 4.1203\text{E}-02$

Применив начальные условия, соответствующие времени  $t = 5.2048\text{E}-01$  с – начала взрыва, были получены кинетические данные по продуктам реакции окисления водорода в присутствии сернистого газа в период взрывного процесса, и на рис. 3 представлены данные для S и  $\text{S}_2$ .

Как видно из рис. 3, момент максимального значения интенсивности светоизлучения совпадает по времени со временем, когда наблюдаются

максимальная скорость расхода атомарной серы и максимальная скорость образования молекулярной серы –  $\text{S}_2$ .

Более подробный анализ показал, что во время взрыва светоизлучение возникает в результате взаимодействия SO с атомарным кислородом, которое инициирует образование элементарной серы с последующей ее димеризацией и образованием возбужденной молекулярной серы  $\text{S}_2^*$ . Это время совпадает со временем светоизлучения и подтверждается тем фактом, что реакция образования молекулярной серы протекает с большим тепловым эффектом  $\Delta H_{673} = -215000$  Дж/моль, и реакция имеет отрицательное значение  $\Delta G_{673} = -170000$  Дж/моль. Таким образом, можно с большой вероятностью предполагать, что световые вспышки возникают в результате физического процесса перехода возбужденной молекулярной серы  $\text{S}_2^*$  в нормальное состояние:



В первом приближении энергию фотона  $h\nu$  можно принять равным изменению энтальпии реакции  $\Delta H_{673}$  в пересчете на один атом элементарной серы. Исходя из этого предположения, расчетное значение частоты фотона  $\nu = 5.38\text{E}-14$  с<sup>-1</sup>, а длина волны излучаемого света  $\lambda = 560$  нм, и эти зна-

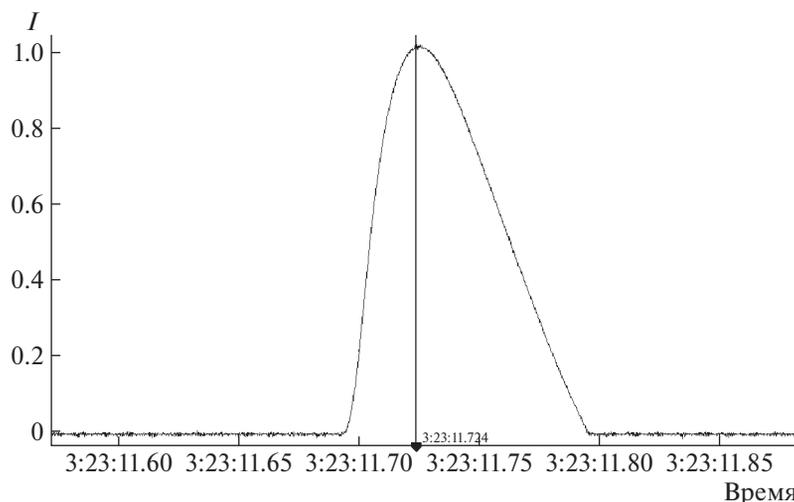


Рис. 2. Зависимость интенсивности светоизлучения от времени. Продолжительность светоизлучения приблизительно равна 0.08–0.10 с.

чения соответствуют, наблюдаемому в эксперименте, желтоватому свечению.

Таким образом, экспериментальные данные и проведенный анализ выявили основные элементарные реакции, которые ответственны за возникновение светового излучения в процессе окисления водорода в присутствии сернистого газа. Световые вспышки возникают в результате релаксации возбужденной молекулы  $S_2^*$ .

Предложенная методика для раскрытия временного интервала процесса, при использовании программы SENKIN:CHEMKIN II, может с успехом быть использована также для других

взрывных процессов, протекающих с большой скоростью в малые промежутки времени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rasmusen G.L., Glarborg P., Marshall P. // Proc. Combustion Institute. 2007. V. 31. P. 339.
2. Gimenez-Lopez J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. // Combustion and Flame. 2011. V. 158.
3. Kallend A.S. // Combustion and Flame. 1972. V. 19. № 2. P. 227.
4. Durie R.A., Smith M.Y., Johnson G.M. // Combustion and Flame. 1971. V. 17. № 2. P. 197.
5. Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 11. С. 33.
6. Манташян А.А. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 2. С. 3.
7. Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A. SENKIN: A FORTRAN Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis // Sandia National Laboratory Rep. SAND-87-8248. Available at <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>.
8. Semenov N. // Acta Physicochim. U.R.S.S. 1945. V. 20. P. 291.
9. Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G. // Symp. Int. Combust. Proc. 1973. V. 14. P. 107.
10. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. P. 847.
11. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. P. 411.
12. Pirraglia A.N., Michael J.-V., Sutherland J.W., Klemm R.B. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 282.
13. Warnatz J. Rate coefficients in the C/H/O system / Combustion Chemistry, ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag.
14. Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 2996.

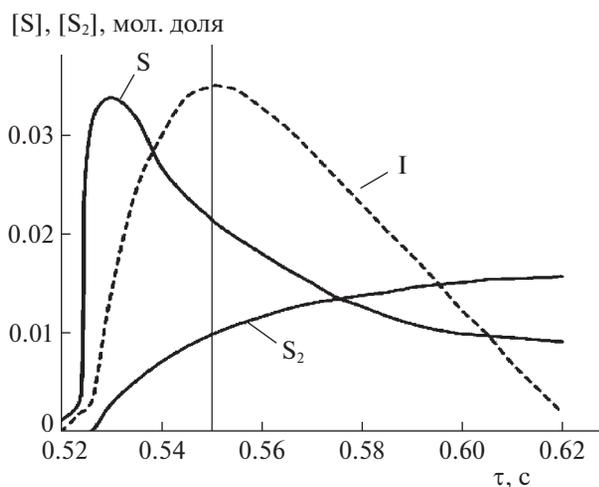


Рис. 3. Зависимости концентрации, некоторых продуктов реакции окисления водорода в присутствии сернистого газа, от времени; I — изменение интенсивности светоизлучения.

15. *Stickel R.E., Chin M., Daykin E.P. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13653.
16. *Goumri A., Rocha J.-D. R., Laakso D. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 11328.
17. *Schofield K.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. P. 25.
18. *Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 11020–11029.
19. *Singleton D.L., Cvetanovic R.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1377.
20. *Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 8271.
21. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. P. 1461.
22. *Murakami Y., Onishi S., Kobayashi T. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 10996.
23. *Du S.Y., Francisco J.S., Shepler B.C., Peterson K.A.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128.
24. *Durie R.A., Smith M.Y., Johnson G.M.* // Combustion and Flame. 1971. V. 17. № 2. P. 197.
25. *Yilmaz A., Hindiyarti L., Jensen A.D. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 6654.
26. *Naidoo J., Goumri A., Marsha P.A.* // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 1219–1225.
27. *Payne W.A., Stief L.J., Davis D.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 761.
28. *Chung K., Calvert J.G., Bottenheim J.W.* // Int. J. Chem. Kinet. 1975. V. 7. P. 161.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 544.03

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НАТИВНОГО И ПОЛИМЕРНОГО  
β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ И МЕМБРАННУЮ  
ПРОНИЦАЕМОСТЬ БАРИЦИТИНИБА

© 2023 г. Е. С. Делягина<sup>a,b</sup>, А. А. Гарибян<sup>a</sup>, И. В. Терехова<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

<sup>b</sup>Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

\*e-mail: ivt@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 17.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Исследовано влияние природного и полимерного β-циклодекстринов на растворимость и мембранную проницаемость барицитиниба – иммуномодулятора нового поколения. Обнаружено, что природный и полимерный β-циклодекстрины проявляют одинаковое солюбилизирующее действие по отношению к барицитинибу, в то время как их влияние на мембранную проницаемость лекарства является дифференцированным. Повышение растворимости барицитиниба обусловлено образованием комплексов включения, которые имеют одинаковую устойчивость, но при этом являются энтальпийно-энтропийно стабилизированными в случае природного β-циклодекстрина и энтальпийно стабилизированными в случае полимерного β-циклодекстрина. Влияние циклодекстринов на коэффициенты проницаемости барицитиниба через модельную мембрану обсуждается с точки зрения комплексобразования, изменения вязкости среды и состояния пограничного слоя воды вблизи поверхности мембраны.

**Ключевые слова:** растворимость, иммуномодулятор, барицитиниб, природный и полимерный β-циклодекстрины

**DOI:** 10.31857/S0044453723080046, **EDN:** QTSHUE

Ревматоидный артрит – это хроническое, редко приводящее к инвалидизации аутоиммунное заболевание соединительных тканей [1]. Терапия ревматоидного артрита сводится к назначению базисных противовоспалительных препаратов, прием которых приводит к замедлению прогрессирования заболевания. Барицитиниб (BCN, рис. 1а) – новый иммуносупрессивный препарат, представляющий собой ароматическое полигетероциклическое соединение, принадлежащее к классу пирроло[2,3-*d*]пиримидинов и одобренное в 2018 году для перорального лечения ревматоидного артрита у взрослых пациентов, не отвечающих на доступные методы лечения [2]. BCN – мощный селективный и обратимый ингибитор янус-киназы, которые играют важную роль в работе сигнального пути с участием цитокинов.

Согласно литературным данным [3], BCN является липофильным соединением, которое ограниченно растворимо в водной среде [4]. В литературе [5] имеются данные по растворимости BCN в растворителях, некоторые из которых используются в фармацевтике. В частности, раство-

римость BCN в ДМСО была оценена как самая высокая, а минимальная растворимость наблюдалась в воде и этаноле.

Как правило, препараты с плохой растворимостью характеризуются низкой биодоступностью, что требует введения высоких доз, которые могут приводить к неблагоприятным последствиям. В 2018 году была рекомендована доза BCN 2 мг для лечения ревматоидного артрита, но не рекомендована доза 4 мг, вызывающая серьезные побочные эффекты [6]. В связи с этим, встает необходимость поиска эффективных солюбилизаторов для улучшения биологически значимых свойств BCN.

В литературе имеется большое количество работ, направленных на проведение клинко-биологических исследований BCN, и лишь небольшое число источников посвящено поиску путей повышения растворимости и разработке систем доставки этого лекарственного соединения. В частности, на основе полимолочной и гликолевой кислот были получены наночастицы BCN с эффектом пролонгированного действия [7]. Установлено, что инкапсуляция BCN в наноча-

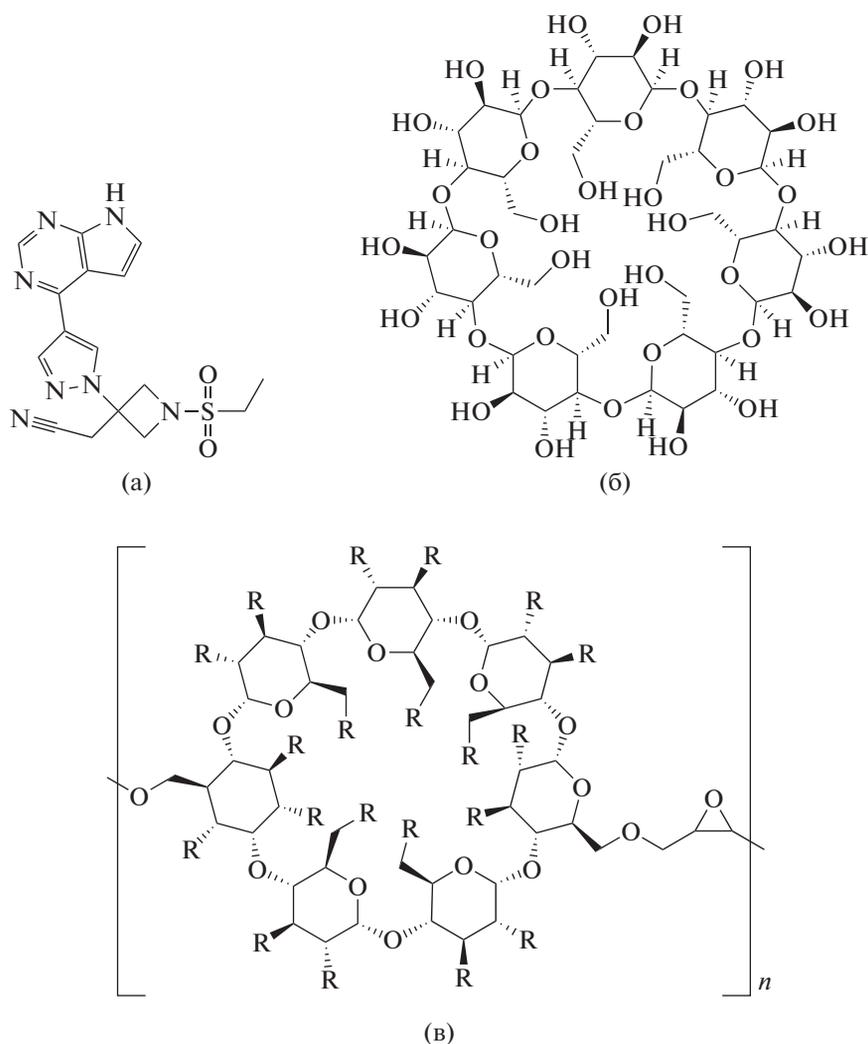


Рис. 1. Структурные формулы барицитиниба (а), нативного  $\beta$ -циклодекстрина (б) и полимерного  $\beta$ -циклодекстрина (в).

стицы приводит к замедленному высвобождению препарата, но не оказывает существенного эффекта на его растворимость. Для лечения воспалительных процессов при острых травмах спинного мозга был разработан инъекционный термочувствительный гидрогель на основе блоксополимера с содержанием ВСН [8]. Высвобождение ВСН из приготовленного гидрогеля проходило с постоянной скоростью и приводило к апоптозу нейронов и функциональному восстановлению.

В нашей предыдущей работе [4] для солюбилизации ВСН были использованы нативные циклодекстрины. Циклодекстрины (CD, рис. 16) — циклические олигосахариды, которые благодаря наличию внутренней гидрофобной полости способны образовывать внутримолекулярные комплексы включения и таким образом значительно улучшать физико-химические свойства закомплексованных соединений [9–11]. В частности,

было обнаружено, что комплексы ВСН с  $\beta$ -CD более стабильны по сравнению с комплексами, образованными  $\alpha$ -CD и  $\gamma$ -CD [4]. Полученные данные указывают на то, что размер полости  $\beta$ -CD лучше подходит для включения ВСН. Комплексообразование ВСН с  $\beta$ -CD приводило к заметному повышению растворимости лекарственного вещества. Однако, сам  $\beta$ -CD обладает ограниченной растворимостью в воде, что затрудняет его использование в фармацевтических целях. Относительно недавно были получены полимерные  $\beta$ -CD [12], преимуществом которых является более высокая растворимость в воде по сравнению с нативным  $\beta$ -CD. В ряде исследований [13–15] было показано, что полимерные  $\beta$ -CD обладают более выраженным солюбилизующим эффектом, чем природный  $\beta$ -CD. В частности, авторами работы [13] было исследовано влияние ряда новых полимерных  $\beta$ -CD на растворимость и кинетику растворения гидрокортизона. Все рас-

смастриваемые полимерные  $\beta$ -CD проявляли превосходящие солюбилизующие свойства по сравнению с нативным  $\beta$ -CD. Другим примером может быть образование комплексов включения эбселена с полимерным  $\beta$ -CD, которое приводило к повышению растворимости лекарства в 3–4 раза [14]. В работе [15] комплексообразование гиперицина с полимерным  $\beta$ -CD в стехиометрии 1 : 2 способствовало улучшению растворимости биологически активного соединения в воде. Таким образом, полимерный  $\beta$ -CD может быть использован в качестве эффективного солюбилизатора.

В данной работе исследовано солюбилизующее действие полимерного  $\beta$ -CD (poly $\beta$ -CD, рис. 1в) по отношению к VCN. С этой целью растворимость VCN была измерена в присутствии полимерного  $\beta$ -CD переменной концентрации в фосфатном буферном растворе (рН 6.8), определены термодинамические параметры комплексообразования VCN с полимерным  $\beta$ -CD и изучено влияние образования комплексов включения на коэффициенты проницаемости VCN через модельную мембрану. Проведен сравнительный анализ процессов комплексообразования VCN с природным и синтетическим полимерным  $\beta$ -циклодекстринами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные VCN, нативный  $\beta$ -CD и полимерный  $\beta$ -CD (Sigma-Aldrich, Россия). Буферные растворы были приготовлены на основе бидистиллированной воды и химически чистых  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . рН растворов контролировали с помощью рН-метра Five Easy (Mettler Toledo).

Растворимость ( $S$ ) была измерена методом изотермического насыщения. Для этого в пробирки Эппендорфа помещали избыточное количество VCN и заливали фосфатным буферным раствором (рН 6.8) с варьируемым содержанием полимерного  $\beta$ -CD (0–5 мас. %). Выбор буферного раствора с рН 6.8 основан на том, что он моделирует кислотность тонкого кишечника и согласно методическим рекомендациям используется при проведении тестов “растворение” [16]. Как известно, VCN применяется перорально, и растворение данного препарата происходит преимущественно в тонком кишечнике.

Пробирки встряхивали на шейкере (Eppendorf ThermoMixer C) при постоянной температуре (290.15, 298.15, 303.15, 310.15 К) в течение трех дней до достижения термодинамического равновесия, которое контролировали по установлению постоянного значения оптической плотности растворов за этот временной период. После этого растворы центрифугировали (Thermo Scientific

MicroCL 21R) при заданной температуре, а затем анализировали спектрофотометрически (спектрофотометр Shimadzu UV-1800). Каждое измерение проводили как минимум два раза.

Определение коэффициентов мембранной проницаемости VCN проводили с помощью диффузионной ячейки Франца вертикального типа (PermeGear, США) при температуре 310.15 К. Донорную камеру объемом 5 мл заполняли раствором VCN с варьируемым содержанием полимерного  $\beta$ -CD. Акцепторную камеру заполняли фосфатным буферным раствором (рН 7.4), который моделировал рН крови. В экспериментах использовали мембрану из регенерированной целлюлозы (Spectra/Por<sup>®</sup>), имеющую отсечку по молекулярной массе до 12 кДа. Мембрану устанавливали между донорной и акцепторной камерами диффузионной ячейки Франца. Пробы из акцепторной камеры отбирали каждые 30 мин и тут же добавляли эквивалентное количество буферного раствора. Концентрацию VCN определяли спектрофотометрически (спектрофотометр Shimadzu UV-1800). Эксперименты проводили как с перемешиванием (500 об./мин), так и без перемешивания раствора в донорной камере.

На основе полученных данных строили зависимости количества лекарственного средства ( $Q$ , моль), прошедшего через площадь поверхности мембраны ( $A$ , см<sup>2</sup>), от времени ( $t$ , с). Поток вещества ( $J$ ) рассчитывали по наклону линейной части кривой по уравнению:

$$J = \frac{dQ}{A dt} \quad (1)$$

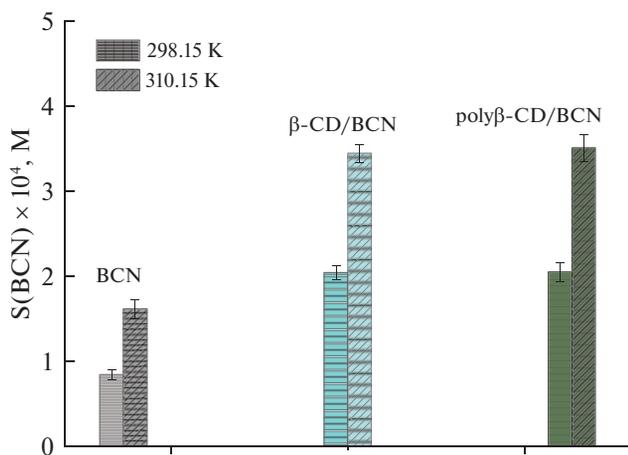
Коэффициенты проницаемости VCN ( $P_{app}$ ) рассчитывали по уравнению:

$$P = \frac{J}{C}, \quad (2)$$

где  $C$  – начальная концентрация VCN в донорной камере ( $M$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость – важнейшее свойство лекарственных препаратов, предназначенных для перорального введения. От этой характеристики напрямую зависит биодоступность лекарственного средства. VCN является амфолитом [17], проявляющим свойства слабой кислоты и слабого основания. Как было определено в нашей предыдущей работе [4], катионная форма VCN, существующая в водном растворе при рН 1–4, и анионная форма VCN, присутствующая при рН > 12, обладают большим сродством к воде как к полярному растворителю по сравнению с нейтральной формой VCN, преобладающей в достаточно широком диапазоне рН 4–12. В связи с этим, раствори-



**Рис. 2.** Растворимость BCN в присутствии природного и полимерного  $\beta$ -циклодекстринов (1 мас. %) в фосфатном буферном растворе (pH 6.8) при 298.15 и 310.15 К.

мость BCN зависит от pH среды и в интервале pH 4–12 является минимальной.

В данной работе проведено сравнительное исследование солюбилизующего действия природного и полимерного  $\beta$ -циклодекстринов по отношению к BCN в фосфатном буферном растворе (pH 6.8) при температурах 290.15–310.15 К. На основе экспериментально полученных данных были построены диаграммы, иллюстрирующие влияние природного и полимерного  $\beta$ -циклодекстринов, взятых в количестве 1 мас. %, на растворимость BCN при стандартной температуре (298.15 К) и физиологической температуре (310.15 К). Как видно из рис. 2, солюбилизующее действие обоих циклодекстринов одинаковое, наблюдается повышение растворимости в 2.5 раза при 298.15 К и в 2 раза при 310.15 К.

Зависимости растворимости BCN от молярной концентрации циклодекстринов приведены на рис. 3. Фазовые диаграммы растворимости BCN в растворах  $\beta$ -циклодекстринов линейны в рассматриваемом температурном диапазоне и по классификации Хигучи и Коннора [18] относятся к  $A_L$ -типу, который соответствует образованию водорастворимых комплексов включения. Стехиометрия образующихся комплексов BCN с нативным  $\beta$ -CD была ранее установлена методом изомолярных серий (метод Жоба) [4]. Полученные графики Жоба проявляли экстремум при молярном соотношении компонентов  $R = 0.5$ , что говорит о связывании 1 : 1 в буферном растворе pH 6.8. Таким образом, в “корзинку”  $\beta$ -CD способна включаться только одна молекула BCN.

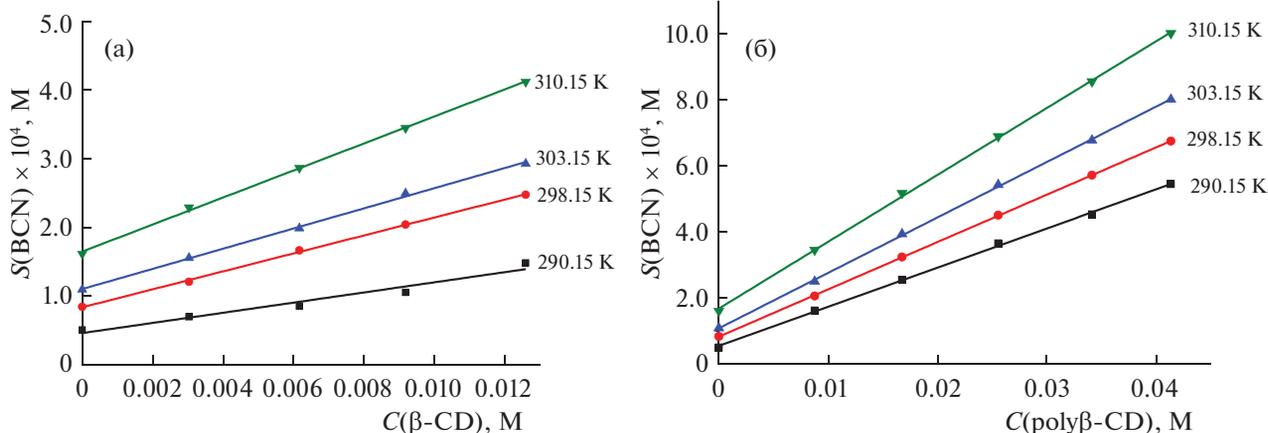
Константы устойчивости комплексов ( $K$ ) BCN с циклодекстринами можно рассчитать по наклону диаграмм растворимости [18]:

$$K = \frac{\text{slope}}{S_0(1 - \text{slope})}, \quad (3)$$

где  $S_0$  – растворимость BCN в отсутствие CD. Значения  $K$  приведены в таблице 1.

Изменение энтальпии комплексообразования определяли методом Вант-Гоффа по наклону зависимостей  $\ln K = f(1/T)$  (рис. 4). Значения  $K$  и  $\Delta_c H^\circ$  далее использовались для расчета  $\Delta_c G^\circ$  и  $T\Delta_c S^\circ$ . Термодинамические параметры комплексообразования BCN с циклодекстринами представлены в таблице 1.

Сравнительный анализ полученных термодинамических параметров комплексообразования (таблица 1) показывает, что константы устойчивости 1 : 1 комплексов BCN с природным и полимерным  $\beta$ -циклодекстринами близки. Комплексообразование BCN с циклодекстринами характеризу-



**Рис. 3.** Диаграммы растворимости BCN в присутствии нативного  $\beta$ -CD [4] (а) и полимерного  $\beta$ -CD (б) в фосфатном буферном растворе (pH 6.8) при температурах 290.15–310.15 К (молярная концентрация полимера рассчитывалась на его мономерное звено).

**Таблица 1.** Термодинамические параметры образования комплексов BCN с нативным и полимерным  $\beta$ -циклодекстринами в буферном растворе (рН 6.8) при 298.15 К

Комплекс	$K, M^{-1}$	$\Delta_c G^\circ,$	$\Delta_c H^\circ,$	$T\Delta_c S^\circ,$
		кДж/моль		
$\beta$ -CD/BCN [4]	$159 \pm 3$	$-12.6 \pm 0.2$	$-11.4 \pm 1.9$	$1.2 \pm 0.3$
poly $\beta$ -CD/BCN	$174 \pm 3$	$-12.8 \pm 0.3$	$-20.7 \pm 1.8$	$-7.9 \pm 0.9$

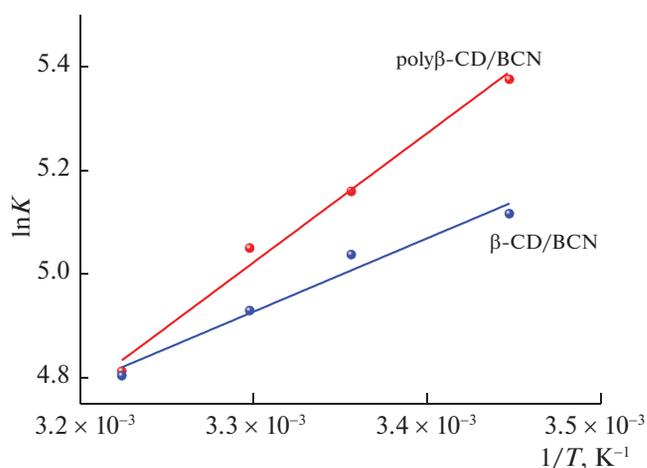
Примечание. Погрешности стандартных термодинамических функций рассчитывались как среднеквадратичное отклонение.

ется отрицательными изменениями энтальпии, причем экзотермичность связывания BCN с полимерным  $\beta$ -CD выше по сравнению с нативным  $\beta$ -CD, что может быть обусловлено стерическим фактором и определенным расположением полимерной цепочки в растворе. Как было доказано с привлечением данных  $^1H$  ЯМР в работе [4], более гидрофобный пироллопиримидиновый фрагмент молекулы BCN предпочтительнее включается в макроциклическую полость  $\beta$ -CD, при этом оставшаяся часть, сформированная полярными группами, находится снаружи и может участвовать в образовании дополнительных водородных связей с ОН-группами циклодекстрина. Поскольку полимерный  $\beta$ -CD представляет собой последовательно связанные “корзинки”, и полимерная цепочка ориентирована определенным образом в растворе, то есть основание полагать, что полярная часть молекулы BCN, которая не попадает в макроциклическую полость, взаимодействует посредством водородных связей с гидроксильными группами расположенными поблизости соседних макроциклов. Водородное связывание подтверждается отрицательными изменениями энтропии комплексообразования BCN с полимерным  $\beta$ -CD (таблица 1). Напротив,  $\Delta_c S^\circ$  положительно для комплексообразования с природным  $\beta$ -CD, что обусловлено процессами дегидратации при включении пироллопиримидинового фрагмента молекулы лекарства в макроциклическую полость и гидрофобными взаимодействиями с ней. Таким образом, комплекс BCN с  $\beta$ -CD энтальпийно-энтропийно стабилизирован, в то время как образование комплекса с полимерным  $\beta$ -CD определяется лишь энтальпийным вкладом в изменение энергии Гиббса.

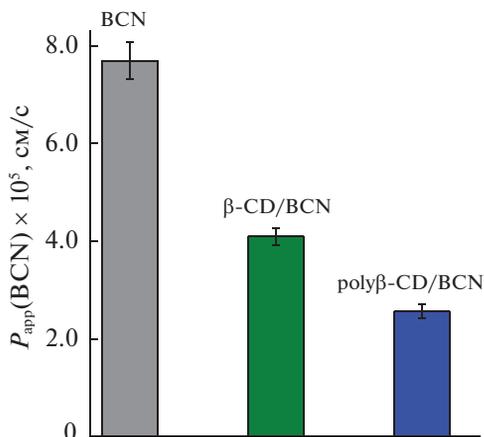
Наряду с растворимостью, проницаемость фармакологически активных ингредиентов через биологические мембраны является еще одной важной характеристикой, определяющей биодоступность перорально вводимых лекарственных форм. Коэффициент мембранной проницаемости показывает, с какой скоростью лекарственное вещество абсорбируется в желудочно-кишечном тракте и достигает большого круга кровообращения. В связи с этим, интересно проследить влияние образования комплексов включения с рассматриваемыми циклодекстринами на мем-

бранную проницаемость BCN. В экспериментах по проницаемости была использована модельная целлюлозная мембрана, имеющая молекулярную отсечку 12 кДа и допускающая диффузию BCN и его комплексов с природным  $\beta$ -CD. Однако комплексы BCN с полимерным  $\beta$ -CD не проходят через мембрану, и это было доказано с привлечением  $^1H$  ЯМР.

На рис. 5 приведены значения коэффициентов мембранной проницаемости чистого BCN, а также в присутствии природного  $\beta$ -CD и полимерного  $\beta$ -CD концентрации 1 мас. %. Как видно, введение в раствор обоих циклодекстринов приводит к понижению  $P_{app}$ , поскольку прохождение комплексов через поры мембраны затруднительно по сравнению с исходным (незакомплексованным) BCN. При использовании полимерного  $\beta$ -CD коэффициент проницаемости уменьшается в большей степени (рис. 5), что можно объяснить, во-первых, наличием длинных цепей полимера, взаимодействие с которыми препятствует проникновению BCN через поры мембраны, и, во-вторых, повышением вязкости раствора полимерного  $\beta$ -CD, которое тормозит движение молекул лекарства к поверхности мембраны.



**Рис. 4.** Зависимости  $\ln K$  от  $1/T$  для комплексов BCN с нативным и полимерным  $\beta$ -циклодекстринами, образующихся в фосфатном буферном растворе (рН 6.8).



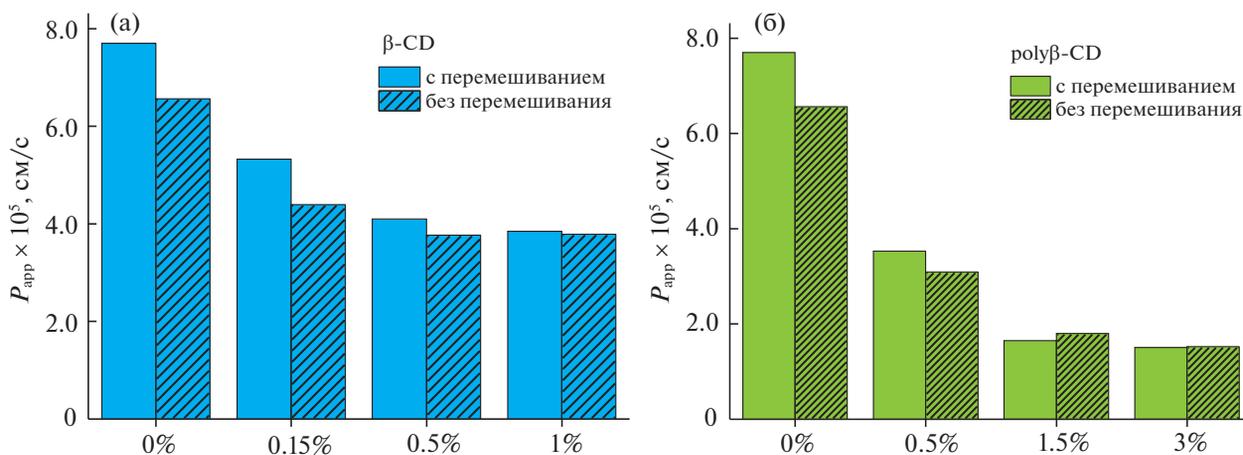
**Рис. 5.** Влияние природного и полимерного  $\beta$ -циклодекстринов (1 мас. %) на коэффициенты проницаемости барицитиниба через модельную целлюлозную мембрану (фосфатный буфер pH 7.4, температура 310.15 K).

Как известно, у поверхности мембраны формируется пограничный слой воды, и коэффициент проницаемости включает в себя прохождение лекарства через этот водный слой ( $P_{aq}$ ) и непосредственно через саму мембрану ( $P_m$ ) [19]. Циклодекстрины могут оказывать влияние на толщину пограничного слоя воды и таким образом понижать  $P_{aq}$ . Для выявления этого эффекта были проведены дополнительные эксперименты по определению  $P_{app}$  без перемешивания раствора в донорной камере ячейки Франца. Результаты для обоих циклодекстринов представлены на рис. 6. Сравнительный анализ полученных данных позволяет отметить следующее. Коэффициент проницаемости чистого VCN заметно ниже при от-

сутствии перемешивания, что свидетельствует о влиянии пограничного слоя воды у поверхности мембраны на продвижение молекул лекарства. При перемешивании раствора пограничный слой частично или полностью разрушается, за счет чего VCN проходит через мембрану быстрее. При добавлении небольших количеств циклодекстринов эта разница сохраняется, но с дальнейшим ростом концентрации как природного, так и полимерного  $\beta$ -CD она исчезает и становится в пределах погрешности эксперимента. Таким образом, с одной стороны, циклодекстрины способны разрушать пограничный слой воды и облегчать диффузию VCN, но с другой стороны, молекулам лекарства, находящимся в составе комплексов включения, сложнее проходить через мембрану. В результате, второй из перечисленных факторов становится преобладающим, и коэффициенты мембранной проницаемости уменьшаются.

Изменение коэффициентов мембранной проницаемости VCN в присутствии переменных количеств полимерного  $\beta$ -CD показано на рис. 7. Как видно из рис. 6 и 7, с ростом концентрации  $\beta$ -циклодекстринов происходит резкое понижение коэффициентов проницаемости VCN через целлюлозную мембрану, постепенно выходящее на плато. Полученные результаты согласуются с процессами комплексообразования VCN с  $\beta$ -CD. С ростом концентрации  $\beta$ -CD доля незакомплексованных молекул VCN, способных свободно проходить через мембрану, понижается, а доля молекул, связанных в комплекс с CD, увеличивается. В результате происходит ослабление концентрационного градиента и понижение коэффициентов проницаемости.

Таким образом, растворимость VCN может быть улучшена за счет образования супрамолекулярных комплексов включения с природным и



**Рис. 6.** Коэффициенты проницаемости VCN в присутствии природного (а) и полимерного (б)  $\beta$ -циклодекстринов переменной концентрации в донорном растворе с перемешиванием (500 об./мин) и без перемешивания (фосфатный буфер pH 7.4, температура 310.15 K).

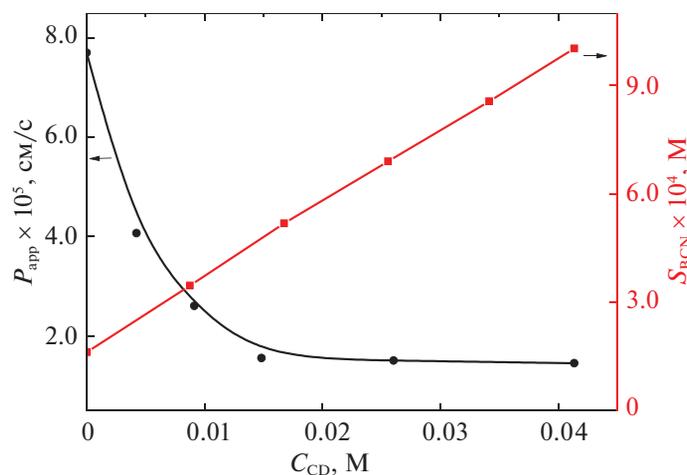


Рис. 7. Зависимости растворимости и коэффициентов проницаемости барицитиниба от концентрации полимерного  $\beta$ -CD в буферном растворе при 310.15 К.

полимерным  $\beta$ -CD. Природный и полимерный  $\beta$ -CD проявляют одинаковое солюбилизирующее действие по отношению к VCN, но их влияние на мембранную проницаемость является дифференцированным. Более заметное уменьшение коэффициентов мембранной проницаемости в присутствии полимерного  $\beta$ -CD обусловлено не только комплексообразованием, но и повышением вязкости раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-00119).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aletaha D., Neogi T., Silman A.J. et al. // *Arthritis Rheumatol.* 2010. V. 62. P. 2569. <https://doi.org/10.1002/art.27584>
2. Drug Approval Package: Olumiant (baricitinib). 2018. [https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda\\_docs/nda/2018/207924Orig1s000TOC.cfm](https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2018/207924Orig1s000TOC.cfm)
3. Olumiant product information, European public assessment report. European Medicines Agency. <https://www.ema.europa.eu/en/medicines/human/EPAR/olumiant#authorisation-details-section>.
4. Garibyan A.A., Delyagina E.S., Agafonov M.A. et al. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 360. P. 119548. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119548>
5. Alshetaili A.S. // *Z. Phys. Chem.* 2018. V. 233. <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1323>
6. FDA Briefing, Arthritis Advisory Committee Meeting document, AAC Brief NDA 207924 (2018).
7. Ansari M.J., Alshahrani S.M. // *Saudi Pharm. J.* 2019. V. 27. P. 491. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.01.012>
8. Zheng X.-Q., Huang J.-F., Lin J.-L. et al. // *Colloids Surf. B.* 2021. V. 199. P. 111532. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111532>
9. Braga S.S. // *Biomolecules.* 2019. V. 9. P. 801. <https://doi.org/10.3390/biom9120801>
10. Allahyari S., Trotta F., Valizadeh H. et al. // *Expert Opin. Drug Deliv.* 2019. V. 16. P. 467. <https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1591365>
11. Mura P. // *Int. J. Pharm.* 2020. V. 579. P. 119181. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119181>
12. Renard E., Deratani A., Volet G. et al. // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. P. 49. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00123-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00123-1)
13. Di Cagno M., Nielsen T.T., Larsen K.L. et al. // *Int. J. Pharm.* 2014. V. 468. P. 258. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.04.029>
14. Vartak R., Patki M., Menon S. et al. // *Ibid.* 2020. V. 589. P. 119863. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119863>
15. Zhang W., Gong X., Cai Y. et al. // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 95. P. 366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.020>
16. Дружининская О.В., Смахова И.Е. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. Т. 20. № 3. С. 144.
17. Amrhein J., Drynda S., Schlatt L. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. P. 6632. <https://doi.org/10.3390/ijms21186632>
18. Higuchi T., Connors K. // *Adv. Anal. Chem. Instrum.* 1965. V. 4. P. 117.
19. Dahan A., Miller J.M., Hoffman A. et al. // *J. Pharm. Sci.* 2010. V. 99. P. 2739–2749. <https://doi.org/10.1002/jps.22033>