

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 10

Октябрь 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 10, 2023

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами
термоядерных реакторов

Т. А. Шишкова, А. В. Голубева, М. Б. Розенкевич

1371

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Информационная энтропия параллельных и независимых химических реакций

А. Д. Зими́на, И. С. Шепелевич, Д. Ш. Сабиров

1393

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетические закономерности гидрирования полициклических
ароматических углеводородов на никелевых катализаторах

К. Ф. Коледина, И. М. Губайдуллин, Ш. Г. Загидуллин, С. Н. Коледин, Д. Ш. Сабиров

1398

Твердофазное взаимодействие в порошковых смесях никеля с алюминием

О. А. Шкода, О. В. Лапи́н

1406

Микроволновый синтез никельсодержащих катализаторов
для селективного гидрирования фенилацетилена до стирола

*В. С. Журавлева, А. А. Шестеркина, А. А. Стрекалова, Г. И. Капустин,
С. Ф. Дунаев, А. Л. Кустов*

1415

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Получение полиметаллических порошковых систем Fe–Ni–Co–Al
в водных растворах и их физические характеристики

А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, Е. А. Ермолаева

1421

Константы ионизации L-аланина при различных ионных силах раствора
и концентрациях аминокислоты

Г. Б. Эшова, Дж. А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода, М. А. Тоирзода

1430

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Неэмпирический анализ спин-орбитального взаимодействия
между возбужденными электронными состояниями молекулы KRb

С. В. Козлов, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров

1435

Ab initio-реконструкция межатомного потенциала для основного
электронного состояния молекулы CO

*В. В. Мешков, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров, Д. П. Усов, А. М. Рыжков,
И. М. Савельев, Ю. С. Кожедуб, Н. С. Мосягин, В. М. Шабает*

1441

Исследование спектров электронных переходов в малых кластерах
пигмента желтого светопрочного 2 “3”

А. А. Дегтярев, Д. П. Ростова, Т. П. Дьячкова, А. В. Тришина

1447

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Синтез графдинов, исследование их морфологии и сравнительный анализ
водород-адсорбционных свойств графенов и графдинов

А. П. Солдатов, А. Д. Будняк, А. Н. Кириченко, А. М. Илолов

1457

Определение констант устойчивости супрамолекулярных комплексов эфирных производных бетулина с случайно метилированным бета-циклодекстрином методом аффинного капиллярного электрофореза

В. В. Сурякова, В. А. Левданский, А. И. Рубайло

1464

Механосинтез серосодержащих нанокмполитов галогенидов серебра в среде диметилсульфоксида

Ф. Х. Уракаев, М. М. Буркитбаев

1471

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Теоретическое исследование энантиомеров 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4-диона

Э. М. Хамитов, С. Ф. Петрова, М. Г. Ильина, Т. Р. Нугуманов, А. Н. Лобов, С. П. Иванов

1481

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция пиколиновой кислоты и железа (III) сульфокатионитом Dowex 50

Г. Н. Альтишулер, Е. В. Остапова, С. Ю. Лырицков, Н. С. Захаров, О. Г. Альтишулер

1488

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Электрофоретическое разделение близких по химическим свойствам ионов, включая изотопические, в препаративных и аналитических целях

Л. Н. Москвин, М. Я. Каменцев, А. Л. Москвин, Н. М. Якимова

1494

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Электрохимические свойства N-метил-2,2'-бипиридиния иодида и N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида

А. В. Долганов, Л. А. Климаева, Е. Е. Мурюмин, С. Г. Кострюков, А. Ш. Козлов, О. В. Тарасова, А. В. Князев

1502

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

Нитродибензоилметанаты дифторида бора. Люминесценция и TD-DFT-моделирование

Е. В. Федоренко, А. Г. Мирочник, А. Ю. Белолитцев

1510

Влияние добавок муравьиной и уксусной кислот на фотокаталитическое восстановление воды частицами сульфида кадмия

О. А. Федяева, Е. Г. Пошелюжная

1521

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Термическая устойчивость порошка Al–2.3%V в сравнении с Al, применяемым на 3D-принтерах, в зависимости от скорости нагрева

В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, Н. А. Попов, М. Н. Бакланов, З. С. Винокуров, Г. А. Ким

1528

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 621.039.61

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА
С МАТЕРИАЛАМИ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

© 2023 г. Т. А. Шишкова^{a,b,*}, А. В. Голубева^a, М. Б. Розенкевич^b

^a НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

*e-mail: anfitova_t_a@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 18.04.2023 г.

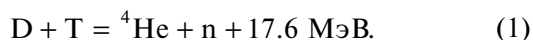
Представлено суммирование результатов исследований по изучению транспортных характеристик изотопов водорода в ряде материалов термоядерных реакторов — ферритно-мартенситных сталях, аустенитных сталях, CuCrZr-бронзе. Параметры транспорта трития в материалах получают, опираясь на экспериментально измеренные параметры переноса водорода и дейтерия в тех же материалах, в рамках классической теории диффузии. В работе обсуждается применимость такого подхода. Показано, что значительная часть экспериментальных данных не согласуется с предположениями, основанными на классической теории диффузии. Для точного предсказания потоков трития через материалы термоядерных установок требуются иные подходы.

Ключевые слова: водород, дейтерий, тритий, диффузия, растворимость, проницаемость, изотопный эффект

DOI: 10.31857/S0044453723100205, **EDN:** XZVKSX

ВВЕДЕНИЕ

В термоядерном реакторе (ТЯР) энергия будет вырабатываться в результате синтеза более тяжелых элементов из легких ядер. Проще всего осуществить реакцию на смеси тяжелых изотопов водорода



Производство в реакции (1) нейтронов с энергией 14.1 МэВ осложняет эксплуатацию термоядерного реактора, поскольку элементы конструкции внутри камеры реактора будут активированы и их обслуживание персоналом напрямую станет невозможным. Однако получаемые в реакции (1) нейтроны могут быть использованы для поддержания ядерных реакций в гибридном реакторе синтез-деление, расширяя, таким образом, возможности ядерной энергетики путем вовлечения изотопов, которые в настоящее время являются отходами при производстве ядерного топлива [1].

В термоядерных и гибридных реакторах реакция (1) будет протекать внутри вакуумной камеры в горячей плазме, изолированной от стенок камеры магнитным полем. Для того чтобы не допустить повреждение камеры при облучении поверхностей ионами пристеночной плазмы, а также в ходе срывов плазмы, стенки защищают

специальной облицовкой. Материалы корпуса вакуумной камеры называют конструкционными, а материалы защитной облицовки — обращенными к плазме.

Обращенные к плазме материалы будут подвержены воздействию значительных потоков тепла и нейтронов, образующихся в реакции (1), а также облучению ионами пристеночной плазмы (D^+ , T^+ , He^+). Стенки вакуумной камеры будут взаимодействовать с газообразной смесью дейтерия, трития и гелия. К обращенным к плазме и конструкционным материалам выдвигаются жесткие требования. Необходимо, чтобы под нейтронным облучением их активация была минимальной, и они долго сохраняли свои термомеханические свойства. Перечень материалов, рассматриваемых для применения в различных термоядерных установках, включает в себя:

— Be, W, Li, C в качестве обращенных к плазме материалов;

— аустенитные стали, низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали, сплавы ванадия в качестве конструкционных материалов;

— CuCrZr — бронзы в качестве теплоотводящего материала.

Во время работы ТЯР дейтерий и радиоактивный тритий будут взаимодействовать с обращенными к плазме и конструкционными материалами. С точки зрения экономики и радиационной безопасности потоки трития за пределы установки, в том числе сквозь материалы, необходимо контролировать и, насколько возможно, снизить. Поэтому изучению переноса водорода через материалы ТЯР уделяется особое внимание. Различия во взаимодействии изотопов водорода с материалами необходимо учитывать с точки зрения поддержания баланса топлива.

Параметры переноса изотопов водорода в материалах термоядерных реакторов становились предметом исследований во многих работах. В большинстве экспериментальных исследований использовались дейтерий и протий. Весьма ограниченное количество данных по диффузии трития в материалах ТЯР связано с его высокой стоимостью и трудностями организации работы с радиоактивным веществом. Чаще всего предположения о транспортных свойствах трития делают на основании экспериментов с протием и дейтерием.

В связи со значительным разбросом экспериментальных данных о транспорте протия и дейтерия в материалах ТЯР имеется насущная необходимость суммирования и анализа литературных данных по данному вопросу.

Растворенный в металле водород находится в междоузлиях кристаллической решетки. Перемещение растворенного водорода из одного междоузлия в другое является основным механизмом диффузии водорода в металлах и сплавах. По сравнению с другими элементами взаимодействие водорода с металлами характеризуется высокой диффузионной подвижностью. Ключевой характеристикой перемещения водорода в металле является коэффициент диффузии D , который представляет собой количественную характеристику скорости диффузии. Коэффициент диффузии отражает количество вещества, проходящее в единицу времени через участок единичной площади (например, 1 м^2) при градиенте концентрации, равном единице (1 моль/л на единицу длины) [2]. Коэффициент диффузии измеряют в $\text{м}^2/\text{с}$ или $\text{см}^2/\text{с}$. В соответствии с классической теорией диффузии предполагается, что коэффициенты диффузии различных изотопов соотносятся как корень из обратного отношения масс соответствующих изотопов. Если это соотношение выполняется, то на основании коэффициентов диффузии H и D , полученных в идентичных условиях, можно было бы предсказать коэффициент диффузии трития.

Цель данной работы — на основании доступных литературных данных ответить на вопрос, могут ли полученные из экспериментов транспортные параметры для легких изотопов водорода в металлах быть использованы для расчета соответствующих характеристик трития в рамках классической теории диффузии.

Учитывая поставленную цель, литературный поиск был сосредоточен на работах, в которых в идентичных условиях исследовались транспортные параметры различных изотопов водорода в конкретном материале.

ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФфуЗИИ

В вакуумной камере ТЯР водород будет находиться в молекулярном, атомарном и ионном состоянии. При взаимодействии газа с металлом молекулы водорода, адсорбированные на поверхности, диссоциируют на атомы, которые могут преодолеть поверхностный барьер и перейти из хемосорбированного состояния в состояние раствора в металле. Более высокие концентрации водорода в материале достигаются при ионном облучении, при котором частицы преодолевают поверхностный барьер и термализуются на некоторой глубине под поверхностью. Водород, в той или иной степени растворимый во всех металлах [3], может удерживаться в материале камеры или диффундировать по его объему. По мнению различных авторов, растворенный в кристаллической решетке водород может представлять собой отрицательные ионы, экранированные протоны, атомы [4, 5].

Достигнув предела растворимости в материале, водород образует химические соединения — гидриды — с некоторыми металлами. Способность некоторых металлов поглощать значительное количество водорода и образовывать гидриды нашла применение в системах хранения изотопов водорода в топливном цикле [6]. Однако ставя цель насколько возможно снизить захват трития в реакторных элементах и учитывая, что формирование гидридов твердых металлов сопровождается снижением пластичности и трещиностойкости, способность образовывать гидриды для материалов ТЯР является недостатком. Несмотря на то, что кандидатные материалы ТЯР (железо, вольфрам и т.д.) в реакторных условиях не будут образовывать гидриды, данный процесс должен учитываться при рассмотрении возможности ис-

пользования в контакте с тритием лития [7], ванадиевых сплавов [8], цирконий содержащих сплавов (бронзы CuCrZr) [9].

Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса [10–12]:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT), \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии при температуре T , м²/с; D_0 — предэкспоненциальный фактор, м²/с; E_D — энергия активации диффузии, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж моль⁻¹ К⁻¹; T — температура, К. При взаимодействии большинства металлов с газообразным водородом образуются твердые растворы, при этом равновесная концентрация C водорода в материалах подчиняется закону Сиверта [13]:

$$C = Sp^{1/2}, \quad (3)$$

где C — концентрация водорода в материале, моль м⁻³; S — растворимость водорода в металле, моль м⁻³ Па^{-1/2}; p — давление водорода над поверхностью металла, Па. Растворимость характеризует способность вещества к образованию твердых растворов с металлами. Температурная зависимость растворимости также аррениусовская [13]:

$$S = S_0 \exp(-E_S/RT), \quad (4)$$

где S — растворимость водорода при температуре T , моль м⁻³ Па^{-1/2}; S_0 — предэкспоненциальный фактор, моль м⁻³ Па^{-1/2}; E_S — теплота растворения, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж моль⁻¹ К⁻¹; T — температура, К.

Водород, растворенный в объеме металла, диффундирует через кристаллическую решетку до тех пор, пока не достигнет ловушки, или пока не будет достигнута поверхность, на которой атом может перейти в хемосорбированное состояние, рекомбинировать с другим атомом и десорбироваться в составе молекулы.

Коэффициент диффузии и растворимость определяют диффузионный перенос водорода через объем материала, который характеризуется проницаемостью P [13]:

$$P = DS = D_0 S_0 \exp[-(E_D + E_S)/RT], \quad (5)$$

где P — проницаемость, моль м⁻¹ с⁻¹ Па^{1/2}.

Дефекты в материале могут служить ловушками для водорода, и потому оказывают влияние на процесс переноса водорода в материале. При наличии незаполненных активных ловушек водорода экспериментально определяемый коэффициент диффузии описывает так называемый эффективный коэффициент диффузии, который

меньше нормального (истинного) коэффициента диффузии из-за захвата водорода при переносе [14].

Эффективный коэффициент диффузии D_{eff} (м²/с) описывается уравнением [15]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \frac{N_t}{N_L} \exp(-E_t/RT)}, \quad (6)$$

где D — истинный коэффициент диффузии, отражающий перемещение атомов водорода в междоузлиях кристаллической решетки, м²/с; N_t — концентрация ловушек, м⁻³; N_L — концентрация возможных мест расположения атомов в решетке, м⁻³; E_t — энергия захвата водорода ловушкой, Дж/моль.

Отличия масс изотопов водорода определяют отличия в их транспортных свойствах. Классическая теория диффузии связывает коэффициенты диффузии с частотами колебаний атомов, которые в свою очередь обратно пропорциональны квадратному корню из масс атомов [16]. Коэффициент диффузии растворенных атомов по междоузельному механизму в кубической решетке и соответствующий ему предэкспоненциальный множитель (называемый также частотным фактором) описываются следующими уравнениями [12, 17]:

$$D = ga^2 v \exp\left(\frac{S^M}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (7)$$

$$D_0 = ga^2 v \exp\left(\frac{S^M}{R}\right), \quad (8)$$

где g — геометрический фактор, который зависит от геометрии решетки и от типа междоузлий, занимаемых атомами растворенного вещества; a — параметр кубической решетки, м; S^M — энтропия междоузельной миграции, Дж моль⁻¹ К⁻¹; v — частота колебаний растворенного атома в междоузельном положении, с⁻¹; E_D — энергия активации диффузии, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж моль⁻¹ К⁻¹; T — температура, К.

По междоузельному механизму атом перемещается из одного междоузлия в соседнее с частотой [17]:

$$v = \left(\frac{E}{2m\lambda^2}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

где E — высота потенциального барьера (принимается равной энергии активации), Дж; λ — расстояние между междоузлиями, м; m — масса растворенного атома, кг.

Из уравнений (8) и (9) следует, что предэкспоненциальный множитель обратно пропорционален квадратному корню из массы атома:

$$D_0 \sim v \sim \left(\frac{1}{m}\right)^{1/2}. \quad (10)$$

Таким образом, отношение коэффициентов диффузии изотопов водорода равно квадратному корню из обратного отношения масс изотопов:

$$\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}, \quad (11)$$

где подстрочные индексы А и В относятся к различным изотопам водорода, D — коэффициент диффузии соответствующего изотопа, m — его масса.

Тогда коэффициенты диффузии для протия, дейтерия и трития связаны следующим выражением:

$$D_H = \sqrt{2}D_D = \sqrt{3}D_T, \quad (12)$$

то есть протий диффундирует в металле быстрее, чем дейтерий, а тот, в свою очередь — быстрее, чем тритий.

Классическая теория диффузии предполагает, что растворимость одинакова для трех изотопов водорода, так как определяется теплотой растворения, не зависящей от массы изотопов.

Поскольку коэффициенты диффузии и проницаемости связаны выражением (5), соотношение коэффициентов проницаемости двух изотопов также обратно пропорционально корню из соотношения их масс.

В классическом подходе предполагается, что энергия активации диффузии и проницаемости не зависит от массы изотопа, а квадратному корню из обратного отношения масс равно отношению предэкспоненциальных множителей [16]. В этом приближении величины D_A/D_B и P_A/P_B являются постоянными для материала и не зависят от температуры.

С методиками определения коэффициентов диффузии методом газовой проницаемости можно ознакомиться в [18]. В большинстве экспериментальных работ, представленных в литературе, исследуемая мембрана разделяет два вакуумных объема. В первый объем подается газообразный водород и затем поддерживается постоянное давление. Во втором объеме — приемнике — регистрируется поток изотопа водорода, проникающий сквозь мембрану. В большинстве рассмотренных ниже работ эксперименты проводили дифференциальным методом, в котором объем приемника непрерывно откачивается. В этом случае за счет поступления проникающего пото-

ка давление в камере растет до некоторой величины, после чего остается неизменным, что свидетельствует об установлении стационарного значения проникающего потока.

После достижения стационарного состояния поток диффузанта через мембрану J определяется градиентом концентрации у поверхностей:

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{L}, \quad (13)$$

где J — поток диффузанта через мембрану, ат. Н с⁻¹ м⁻²; D — коэффициент диффузии, м²/с; C_1 и C_2 — концентрации водорода у лицевой и обратной поверхностей ат. Н/м³, L — толщина мембраны, м.

Как правило, экспериментаторы стараются достичь диффузионно-ограниченный режим проникновения (diffusion-limited regime, DLR). Он имеет место, если диффузия сквозь мембраны происходит существенно медленнее, чем процессы сорбции-десорбции на поверхностях. Этот режим реализуется, если обе поверхности условно чистые, не содержат активных примесей, в первую очередь окислов. В режиме DLR стационарное значение проникающего потока $J_{ст}$ описывается следующей формулой:

$$J_{ст} = \frac{SD\sqrt{p_{вход}}}{L} = \frac{P\sqrt{p_{вход}}}{L}, \quad (14)$$

где $J_{ст}$ — стационарное значение проникающего потока через мембрану, ат. Н с⁻¹ м⁻²; $p_{вход}$ — давление газа на входной стороне мембраны, Па.

Уравнение (14) позволяет найти значение коэффициента проницаемости P .

Для определения коэффициента диффузии водорода зачастую используется метод временной задержки (так называемый метод time-lag). Для этого на временной зависимости интегрального потока определяется время запаздывания (рис. 1а).

Коэффициент диффузии рассчитывают по формуле [2]:

$$t_L = L^2/6D, \quad (15)$$

где t_L — время запаздывания, с; L — толщина мембраны, м; D — коэффициент диффузии, м²/с.

Также коэффициент диффузии можно определить по ряду особых точек на кривой зависимости проникающего потока от времени при измерении дифференциальным методом (рис. 1б): время достижения половинного значения стационарного потока, время точки перегиба, время запаздывания, время достижения стационарного потока.

По любой из особых точек можно рассчитать различными способами значение коэффициента диффузии D [2].

С учетом уравнения (5) полученные значения проницаемости и коэффициента диффузии позволяют рассчитать растворимость.

Для определения эффективного коэффициента диффузии также используют десорбционный метод (gas-phase isovolumetric desorption technique) [19]. Экспериментальная методика включает три основных этапа. Сначала образец насыщается водородом при постоянных температуре и давлении в камере известного объема до достижения стационарного (равновесного) давления. Затем достигнутое равновесие между твердой и газовой фазой нарушается путем быстрой откачки камеры с образцом. Непосредственное измерение заключается в регистрации повышения давления в камере, обусловленное десорбцией водорода из образца и характеризующее эффективный диффузионный поток.

Результаты экспериментальных исследований зачастую характеризуются значительным разбросом данных, что особенно часто наблюдается для металлов и сплавов с низкой растворимостью водорода. Это обусловлено влиянием на процесс диффузии различных параметров, в первую очередь, микроструктуры исследуемых образцов и состояния поверхностей мембраны. Настоящий обзор сосредоточен на рассмотрении результатов экспериментальных исследований. Однако следует упомянуть, что помимо экспериментальных методов, для определения транспортных параметров изотопов водорода также используется компьютерное моделирование, которое позволяет исследовать характер взаимодействия атомов водорода с модельной металлической решеткой, ограничиваясь некоторым набором параметров. Как правило, модельное описание дает упрощенное представление о дефектной структуре и химических процессах на поверхностях, но в ряде случаев позволяет удовлетворительно предсказать транспортные параметры водорода в материале. Например, в работе [20] температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода (H, D, T) в ОЦК-железе рассчитывали методом молекулярной динамики. Рассчитанная зависимость для протия согласуется с экспериментальными данными для протия в чистом рекристаллизованном железе в интервале температур 290–350 K [21].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Будучи защищенными от облучения плазмой, конструкционные материалы вакуумной камеры находятся во взаимодействии с газообразными

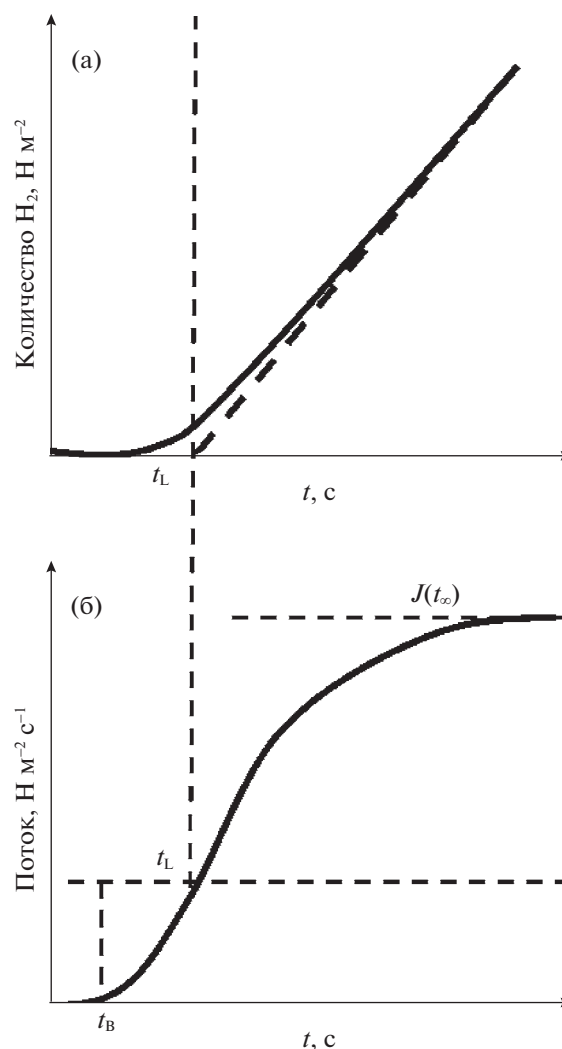


Рис. 1. Иллюстрация определения коэффициента диффузии интегральным методом (а) и дифференциальным методом (б).

дейтерием и тритием. Для высокоэнергетичных нейтральных частиц потенциальными местами проникновения к элементам, не обращенным непосредственно к плазме, являются места зазоров и портов [22].

Наиболее вероятными конструкционными материалами вакуумной камеры на данный момент являются аустенитные и ферритно-мартенситные стали. Сплавы ванадия как материалы стенки камеры ТЯР имеют существенный недостаток, связанный со способностью ванадия к поглощению водорода [23]. Поэтому в данном разделе мы ограничиваемся рассмотрением аустенитных и ферритно-мартенситных сталей, а также CuCrZr бронзы. Последнюю мы рассматриваем в силу того, что этот материал будет использован в качестве теплоотводящего внутри вакуумной камеры строящегося реактора ИТЭР и

Таблица 1. Составы ферритно-мартенситных сталей со сниженной активацией (мас. %)

Элемент	F82H [30]	Batman [30]	OPTIFER-IVb [19]	Eurofer 97 [33]	G91 [33]
C	0.09	0.12	0.12	0.11	0.08
Cr	7.8	8.67	8.3	8.82	8.6
Ni	0.04	0.02	—	—	0.09
Mo	<0.01	0.01	—	—	0.9
V	0.16	0.2	0.22	0.2	0.2
Nb	<0.01	0.002	—	—	0.07
Si	0.13	0.025	—	0.04	0.1
Mn	0.18	0.52	0.34	0.47	0.37
S	0.003	0.002	—	—	—
B	<0.001	0.0064	—	—	—
N	0.006	0.0057	0.03	0.022	0.055
P	0.004	0.006	—	—	—
O	—	—	—	0.001	—
Ta	0.02	—	0.06	0.13	—
Al	<0.01	0.0084	—	0.009	—
Cu	<0.007	0.0084	—	—	—
W	2	1.43	1.4	1.09	—
Ti	<0.02	0.07	—	0.005	—
Fe	balance	balance	balance	balance	balance

будет находиться в контакте с D-T-смесью в щелях между элементами припаянной к ней защитной облицовки.

Ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом наведенной активности

Ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом активности, наведенной нейтронным облучением, в настоящее время предлагаются к использованию в качестве конструкционных материалов ТЯР, в частности, в проекте DEMO [24, 25]. К этим сталям относятся Эк-181 (Русфер), F82H и Eurofer97, составы которых приведены в табл. 1. Эти стали имеют большую теплоемкость (почти в 3 раза [26]), меньший коэффициент термического расширения и более высокую теплопроводность в сравнении с аустенитными сталями, которые будут использованы в реакторе ИТЭР. Их достоинством является быстрый спад наведенной активности под облучением термоядерными нейтронами в сравнении с аустенитными сталями. Предполагается, что через ~100 лет после вывода установки из эксплуатации, остаточный уровень активности достигнет безопасного уровня [27].

В работах, упоминаемых в данном разделе (кроме [19]) эксперименты проводились методом газовой проницаемости. В большинстве перечисленных случаев авторы исследовали проницаемость материалов в режиме, ограниченном диффузией. В работе [19] данные получены десорбционным методом (gas-phase isovolumetric desorption technique). В табл. 2 суммированы рассмотренные в данном обзоре литературные данные о параметрах диффузии, проницаемости и растворимости изотопов водорода в сталях этого класса. Графически литературные данные из табл. 2 о температурных зависимостях коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости представлены на рис. 2–4.

В работе [28] исследовали проникновение водорода и дейтерия через ферритную сталь F82H при температурах 573–873 К и давлениях в диапазоне 10^2 – 10^3 Па. Энергии активации диффузии, проницаемости, растворимости протия и дейтерия могут считаться равными с учетом доверительных интервалов: например, энергия активации диффузии для протия составляет 8.0 ± 0.8 кДж/моль, для дейтерия — 7.8 ± 0.8 . Значения предэкспоненциальных множителей коэффициентов диффузии и проницаемости для протия также соответствуют данным,

Таблица 2. Литературные данные о параметрах взаимодействия изотопов водорода с ферритно-мартенситными сталями

Сталь	T , К	Изотоп	D_0 , 10^{-8} м ² /с	E_D , кДж/моль	P_0 , 10^{-8} моль м ⁻¹ с ⁻¹ Па ^{-1/2}	E_P , кДж/моль	S_0 , моль м ⁻³ Па ^{-1/2}	E_S , кДж/моль
F82H [28]	573–873	H	2.8 ± 0.2	8.0 ± 0.8	10.5 ± 1	41 ± 4		33 ± 4
		D	2.3 ± 0.2	7.8 ± 0.8	9.7 ± 1	44 ± 4		36 ± 4
F82H [29]	523–773	H	9.9	13.5	10.0	44.4	1.0	30.9
		D	7.2	13.5	6.8	44.4	0.94	30.9
F82H [31]	D: 523–793 P: 423–793	H	7.5	13.5	2.3	37.6	0.31	24.1
	423–523							
F82H [30]	523–743	D	10.7	13.95	3.9	40.71	0.377	26.88
Batman [30]	P: 373–743 D: 523–743	D	19	15.19	4.7	40.98	0.198	24.7
F82H [34]	490–1000	D	3.9	8.0	4.4	41.6	1.20	33.8
		T	3.3	7.8	3.4	41.0	1.13	33.0
OPTIFER-IVb [19]	423–892	H	5.489 ± 0.089	10.6 ± 0.1	1.8 ± 0.189	39.6 ± 0.6	0.328 ± 0.025	29.0 ± 0.5
		D	4.613 ± 0.098	11.3 ± 0.1	1.5 ± 0.132	40.3 ± 0.5	0.325 ± 0.026	29.0 ± 0.5
Eurofer 97 [33]	623–823	D	3.15	6	1.26	35.2	0.4	29.2
G91 [33]	623–823	D	22.8	23.4	0.664	32.4	0.0291	9.0

Исследования, представленные в работах [29] и [31], проводились на одной установке VEHICLE-1.

полученным для дейтерия, с учетом указанных авторами погрешностей.

Авторы [29] также исследовали параметры переноса водорода и дейтерия через сталь F82H. В диапазоне температур 423–773 К и давлений 10^3 – 10^5 Па были получены температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии, растворимости легких изотопов водорода. Температурные зависимости коэффициентов диффузии различны в температурных интервалах 393–523 и 523–773 К. В области низких температур энергия активации для коэффициента диффузии D_{eff} выше, что отражается в изменении угла наклона прямой на зависимости от обратной температуры в логарифмическом масштабе (рис. 2). Для интервала 523–773 К авторами были получены выражения температурных зависимостей параметров переноса. Энергии активации проницаемости водорода и дейтерия по результатам эксперимента равны в пределах экспериментальной погрешности, а отношение предэкспоненциальных коэффициентов составляет 1.47, что близко к теоретическому значению 1.41. Аналогичные результаты получены для коэффициентов диффузии — энергии активации не зависят от массы изотопа, отношение предэкспоненциальных множителей равно 1.38, что близко к отношению

предэкспоненциальных множителей для проницаемости. Как следствие, растворимость, рассчитанная как частное от проницаемости и диффузии, не зависит от массы изотопа, что согласуется с классической теорией.

Другие исследователи также наблюдали изменение температурной зависимости диффузии при температуре близкой к 523 К. В работе [30] изучалось проникновение дейтерия сквозь стали F82H и Batman в интервале температур 373–743 К. При температуре ~523 К наблюдали изменение температурной зависимости коэффициента диффузии. В области низких температур (373–523 К) энергия активации выше, чем в области высоких температур. Для более высокого диапазона температур для сталей F82H и Batman авторы привели математическое выражение температурной зависимости коэффициента диффузии. Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации диффузии представлены в табл. 2.

Изменение температурной зависимости коэффициента диффузии при данной температуре отмечено также в работе [31] (рис. 2), где представлены параметры проницаемости, растворимости и диффузии водорода в стали F82H, измеренные в диапазоне температур от 423 до 793 К. Изме-

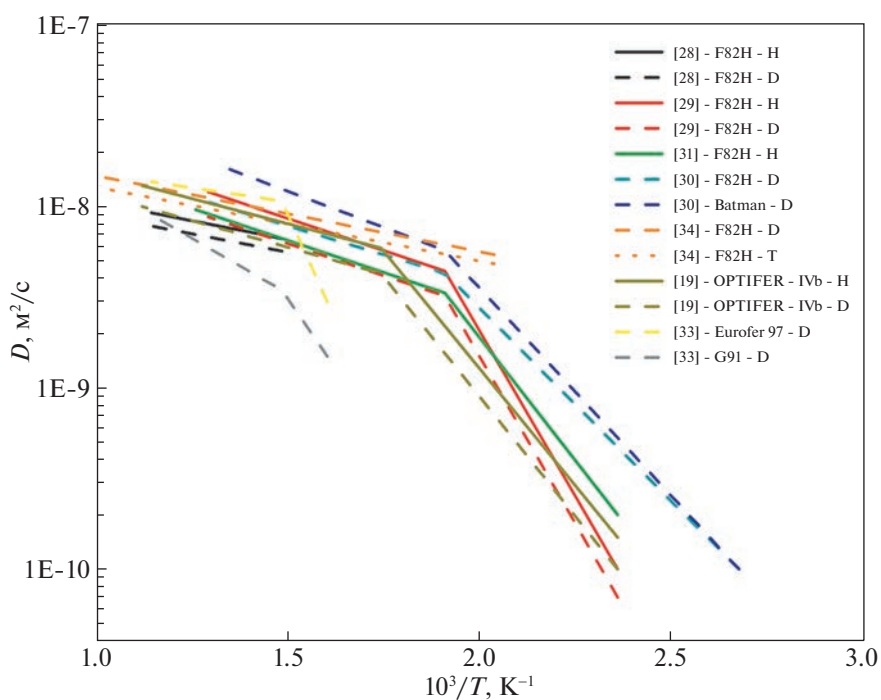


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии для ферритно-мартенситных сталей (сплошные линии — водород, пунктирные линии — дейтерий).

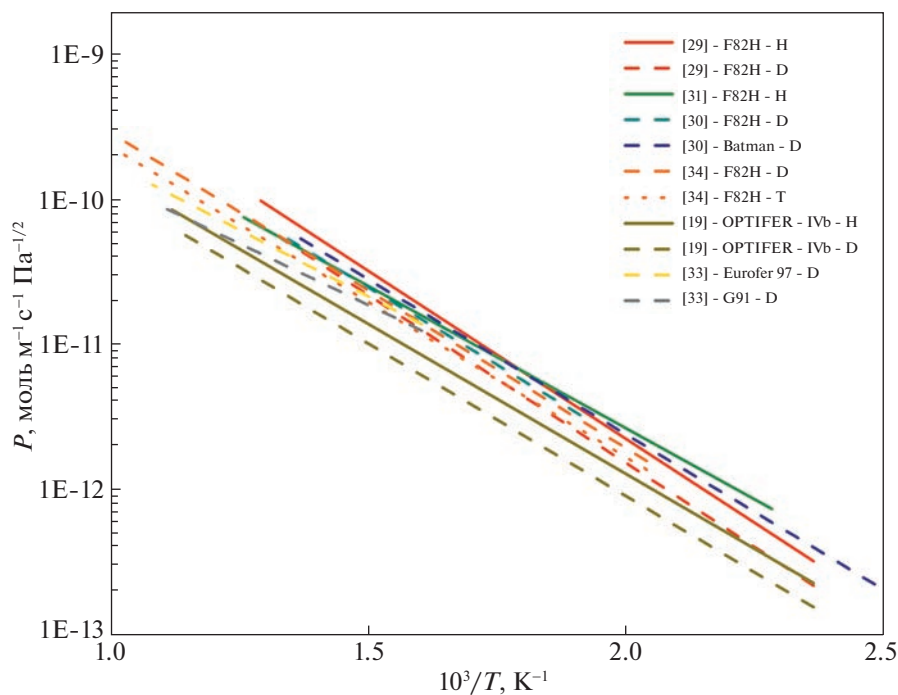


Рис. 3. Температурные зависимости проницаемости для ферритно-мартенситных сталей (сплошные линии — водород, пунктирные линии — дейтерий).

ние температурной зависимости коэффициента диффузии при ~ 573 К наблюдалось также в работе [32] для стали MANET II.

В работе [19] определены параметры диффузионного переноса водорода и дейтерия в диапазоне температур 423–892 К для мартенситной стали

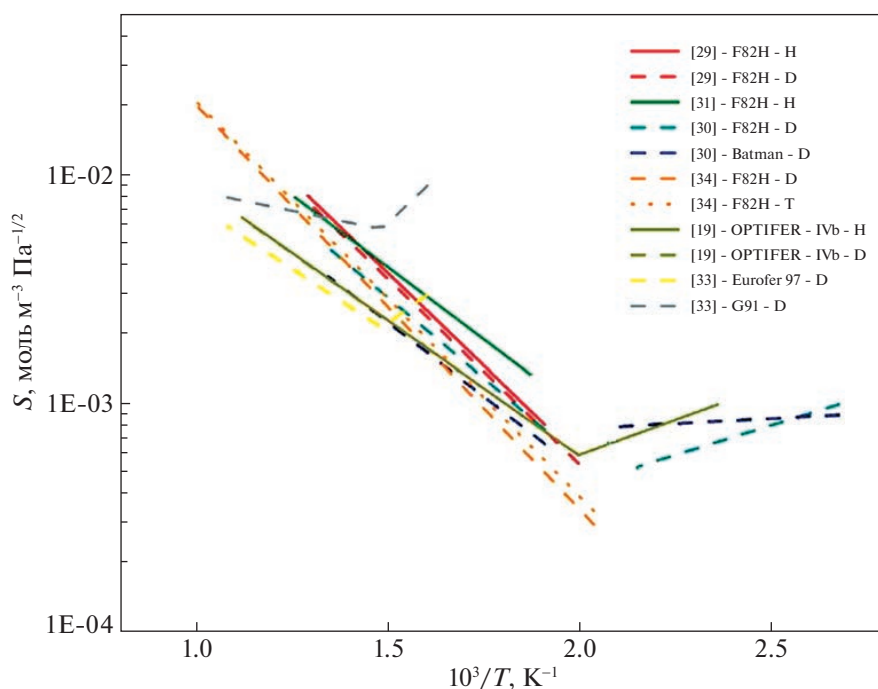


Рис. 4. Температурные зависимости растворимости для ферритно-мартенситных сталей (сплошные линии — водород, пунктирные линии — дейтерий).

OPTIFER-IVb (CrWVTa). Представленные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что растворимость не зависит от массы изотопа, в то время как отношения предэкспоненциальных множителей для коэффициентов диффузии водорода и дейтерия меньше ожидаемого значения 1.41 и составляет ~ 1.2 . В [19] для стали OPTIFER-IVb перегиб на температурной зависимости эффективного коэффициента диффузии в логарифмической шкале (рис. 2) наблюдали при температуре ~ 573 K, что, по словам авторов, обусловлено влиянием дефектов на захват водорода.

Согласно [33] для низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей Eurofer 97 и G91 температурная зависимость коэффициента диффузии дейтерия изменяется при температуре 673 K, что свидетельствует о значительном влиянии захвата водорода при более низких температурах (< 673 K).

Авторы работы [34] отмечают, что температурные зависимости коэффициентов диффузии для стали F82H меняются в зависимости от условий предварительной обработки образцов. Температурная зависимость коэффициентов диффузии хорошо описывается уравнением Аррениуса при предварительном длительном термическом воздействии, что, по мнению авторов, может быть связано со стабилизацией структуры материала (структуры дислокаций, фазового состава, содержания углерода в матрице) при отжиге. В табл. 2 представлены параметры диффузии и проницае-

мости дейтерия и трития, полученные для стали F82H при взаимодействии с газообразными дейтерием и тритием в диапазоне температур 490–1000 K и при давлениях на входной стороне мембраны в диапазоне 800–5300 Па [34]. Предварительная термическая обработка образцов включала отжиг в потоке дейтерия в течение 48 ч при 1080 K и давлениях газа 200 Па и 1×10^{-5} Па на входной и выходной сторонах образца, соответственно. Из рис. 2 видно, что полученные в [34] коэффициенты диффузии трития ниже, чем для дейтерия.

Таким образом, перегиб в экспериментальных зависимостях логарифма коэффициента диффузии при температуре близкой к 523 K наблюдали многие исследователи. Изменение наклона в зависимости коэффициента диффузии связывают с тем, что при низких температурах некоторые дефекты захватывают водород, а при высоких — соответствующие ловушки не влияют на захват водорода. При низких температурах экспериментально определяемая энергия активации соответствует сумме энергии связи водорода в дефекте и энергии активации диффузии [14]. С ростом температуры снижается влияние дефектов на удержание водорода и, следовательно, захват дефектов вносит несущественный вклад в экспериментально определяемый эффективный коэффициент диффузии. Влияние дефектов на захват водорода отображается на Аррениусовской зависимости коэффициента диффу-

Таблица 3. Отношения коэффициентов проницаемости (P_H/P_D) и диффузии (D_H/D_D) при различных температурах для стали SS 310 [41]

T, K	P_H/P_D	D_H/D_D
779	1.51	
745	1.31	
716	1.43	1.39
679	1.58	1.37
646	1.43	1.34
615	1.40	1.35
586	1.40	1.37
558	1.51	1.50
525		1.49
496	1.41	1.33
472		1.29

зии в виде излома. Таким образом, коэффициент диффузии, определяемый экспериментально при более высокой температуре, более близок к истинному.

Влияние дефектов с точки зрения проницаемости отражается только в увеличении времени задержки проницаемости и уменьшении проникающего потока на начальной стадии проникновения, поскольку заполненные в течение времени дефекты уже не являются ловушками для водорода [14]. Проницаемость определяется по установившемуся стационарному потоку, на который не оказывает влияния присутствие дефектов. Поэтому зависимость логарифма коэффициента проницаемости от обратной температуры линейна (рис. 3).

Анализируя данные по растворимости, собранные в табл. 2, можно отметить, что энергии активации растворимости для легких и тяжелых изотопов совпадают, а отношение значений предэкспоненциальных множителей близко к 1. Это согласуется с классической теорией диффузии, согласно которой растворимость не зависит от массы изотопа водорода. При этом, поскольку растворимость рассчитывается из значений коэффициентов диффузии и проницаемости, изломы на температурной зависимости коэффициента диффузии D отражаются на температурной зависимости растворимости S (рис. 4).

Аустенитные нержавеющие стали

В настоящий момент аустенитные стали — основной конструкционный материал токамаков. Эти материалы имеют в основе своей микроструктуры аустенит — гранецентрированную кубическую решетку железа. Для формирования аустенитной фазы в сплав добавляют Ni (нержавеющие стали серии 300) или Mn и N с небольшим добавлением Ni (стали серии 200). С точки зрения применения в токамаках-реакторах достоинством аустенитных сталей является то, что это не магнитные материалы. В строящемся реакторе ИТЭР в качестве основного конструкционного материала вакуумной камеры будет использована сталь SS316LN-IG (IG означает марку ИТЭР, ITER grade) класса 300 [35].

Согласно [36] коэффициенты диффузии водорода в сталях одного класса — SS304, SS316, SS316L — практически одинаковы и совпадают с данными для отечественной стали ЧС-68 того же класса [37]. Коэффициенты диффузии водорода в марганцевых сталях 21–6–9 и 21–9–9 в 2 раза ниже, чем в сталях 300 класса в идентичных условиях.

Рассмотренные в этом разделе исследования проводились методом газовой проницаемости. Авторы работы [38] сравнили коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости водорода и дейтерия в стали SS316LN с результатами работ [36, 39, 40] (стали AISI 316 IG-SS, 316L(N)-IG и 316LN соответственно). Поскольку исследования проводились в разных температурных интервалах, для сравнения использовались данные, полученные путем экстраполяции температурных зависимостей коэффициента проницаемости. Сравнение показывает, что температурные зависимости коэффициентов проницаемости, полученные в работе [38], хорошо согласуются с результатами работ [36, 39, 40] в области высоких температур.

В работе [41] представлены результаты экспериментального определения коэффициентов проницаемости и диффузии водорода и дейтерия в стали SS 310 в интервале температур 472–779 К. Рассчитанные энергии активации проницаемости и диффузии практически не зависят от массы изотопа. В табл. 3 представлены рассчитанные авторами отношения коэффициентов проницаемости и коэффициентов диффузии при разных температурах.

В работе [41] представлены результаты экспериментального определения коэффициентов проницаемости и диффузии водорода и дейтерия в стали SS 310 в интервале температур 472–779 К. Рассчитанные энергии активации проницаемости и диффузии практически не зависят от массы изотопа. В табл. 3 представлены рассчитанные авторами отношения коэффициентов проницаемости и коэффициентов диффузии при разных температурах.

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что в указанном интервале температур отношения коэффициентов проницаемости и диффузии водорода и дейтерия не зависят от температуры. Средние значения рассчитанных отношений P_H/P_D и D_H/D_D составляют 1.44 ± 0.14 и 1.38 ± 0.12 , что соответствует предсказаниям классической теории диффузии. При этом отношения предэкспоненциальных множителей коэффициентов проницаемости и диффузии составляют 1.14 и 1.61, что значительно отличается от теоретических значений. Авторы объясняют данное расхождение тем, что предэкспоненциальные множители коэффициентов проницаемости и диффузии

фузии определяются из зависимости вида $\ln P$ (или $\ln D$) = $f(1/T)$ и, как следствие, характеризуются высокой чувствительностью к экспериментальным погрешностям. Следовательно, применение отношений предэкспоненциальных множителей для анализа изотопного эффекта является необоснованным. Принимая, что средние значения P_H/P_D и D_H/D_D составляют $1.44 \pm \pm 0.14$ и 1.38 ± 0.12 соответственно, отношение растворимостей протия и дейтерия с учетом погрешности близко к единице. Следовательно, растворимость не зависела от массы изотопа водорода.

В работе [38] получены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости водорода и дейтерия в стали SS 316LN в широком температурном диапазоне 573–1123 К. Значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации, полученные из температурных зависимостей коэффициентов P , D , S для водорода и дейтерия, представлены в табл. 6. Отношение предэкспоненциальных множителей в температурных зависимостях P , D , S составляет 1.28, 1.15 и 1.11 соответственно. Используя данные величины, авторы получили температурные зависимости отношений коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости. Ниже представлены соответствующие выражения:

$$P_H/P_D = 1.28 \exp(0.9 \times 10^3/(RT)), \quad (16)$$

$$D_H/D_D = 1.15 \exp(0.3 \times 10^3/(RT)), \quad (17)$$

$$S_H/S_D = 1.11 \exp(0.6 \times 10^3/(RT)), \quad (18)$$

где R — универсальная газовая постоянная, [Дж моль⁻¹ К⁻¹]; T — температура, [К].

С ростом температуры значения отношений P_H/P_D , D_H/D_D , S_H/S_D уменьшаются. Полученные по данным уравнениям величины P_H/P_D , D_H/D_D , S_H/S_D при минимальной температуре исследуемого диапазона (573 К) составляют 1.55, 1.23 и 1.26 соответственно, а при максимальной температуре (1123 К) — 1.41, 1.19 и 1.18 соответственно. Рассчитанные авторами средние отношения коэффициентов P_H/P_D , D_H/D_D , и S_H/S_D в исследуемом интервале температур близки к значениям 1.4, 1.2 и 1.2, соответственно.

Аналогичная температурная зависимость авторами работы [38] была получена ранее для стали 316L в работе [42]. Из полученных температурных зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости были получены выражения, отражающие зависимость транспортных характеристик от массы изотопа [42]:

$$P_H/P_D = 1.15 \exp(2.3 \times 10^3/(RT)), \quad (19)$$

$$D_H/D_D = 0.90 \exp(2.4 \times 10^3/(RT)), \quad (20)$$

$$S_H/S_D = 1.29 \exp(-0.1 \times 10^3/(RT)), \quad (21)$$

Как и в [38], с ростом температуры значения отношений P_H/P_D , D_H/D_D уменьшаются. В соответствии с уравнениями (19) и (20) при температуре 1123 К значение P_H/P_D составляло 1.47, а при 623 К — 1.79, величина отношения D_H/D_D составляла 1.16 при 1123 К и 1.43 при 623 К. Отношение растворимостей S_H/S_D практически не зависело от температуры ввиду приблизительного равенства энергий растворимости водорода и дейтерия. Значения S_H/S_D составляли 1.27 при 1123 К и 1.26 при 623 К. Аналогичная температурная зависимость отношения коэффициентов проницаемости протия и дейтерия в сталях SS 304 и SS 316 была получена в работе [43]. В этой работе исследование проводилось в интервале температур 623–973 К с трубчатой мембраной. Описание экспериментальной методики представлено в работе [44]. Отношения проницаемостей были получены авторами аналогично предыдущим работам — из значений предэкспоненциальных множителей и энергий активации для индивидуальных изотопов [43]:

для стали SS 304:

$$P_H/P_D = 0.87 \exp(4.6 \times 10^3/(RT)), \quad (22)$$

для стали SS 316:

$$P_H/P_D = 1.17 \exp(1.4 \times 10^3/(RT)). \quad (23)$$

При температуре 623 К отношение P_H/P_D составляет 2.12 для стали SS 304 и 1.53 для стали SS 316, при температуре 973 К — 1.54 и 1.39, соответственно. Можно отметить, что температурная зависимость отношения коэффициентов проницаемости менее выражена для стали марки SS 316, чем для SS 304.

Из представленных температурных зависимостей коэффициентов диффузии, проницаемостей и растворимостей следует, что отношения параметров P , D и S для протия и дейтерия отличаются от ожидаемых в соответствии с классической теорией диффузии значений в большую или меньшую сторону в зависимости от температуры. Для оценки изотопных эффектов на основании данных зависимостей стоит учитывать погрешность экспериментального определения соответствующих коэффициентов и погрешность построения линейной зависимости на основании экспериментальных данных, поскольку, как было показано в работе [41] для стали SS 310, отношения коэффициентов проницаемости P_H/P_D и диффузии D_H/D_D не характеризуются зависимостью от температуры.

Несмотря на сложность работы с радиоактивным тритием, в литературе имеются экспериментальные данные о транспортных параметрах этого изотопа в аустенитных нержавеющих сталях.

Таблица 4. Отношения коэффициентов проницаемости P_H/P_T и диффузии D_H/D_T при различных температурах для стали 316L [45]

T, K	P_H/P_T	D_H/D_T
500	5.20	0.232
550	5.41	0.540
600	5.60	1.091
650	5.77	1.986
700	5.89	3.318
723	5.97	4.114

В работе [45] обсуждаются коэффициенты проницаемости, растворимости и диффузии трития в стали марки 316L, полученные из экспериментов по газовой проницаемости при различных температурах. В экспериментальном исследовании использовались образцы в виде мембраны, покрытые пленкой палладия толщиной 1 мм. Сравнивались температурные зависимости коэффициентов диффузии и проницаемости трития с литературными данными для протия. В табл. 4 представлены рассчитанные авторами значения P_H/P_T и D_H/D_T при разных температурах. Из таблицы видно, что рассчитанные отношения коэффициентов диффузии и проницаемости далеки от теоретического значения, равного квадратному корню из обратного отношения масс трития и протия. Отношение коэффициентов диффузии значительно превышает теоретическое значение 1.73

при более высоких температурах (выше 650 K), в то время как при более низких температурах величины D_H/D_T значительно ниже теоретического. Отношение коэффициентов проницаемости существенно превышает значение квадратного корня из обратного отношения масс во всем исследуемом температурном диапазоне.

На рис. 5 для большей наглядности представлено сравнение результатов работ [45] и [41], в которых изотопный эффект оценивался на основании расчета отношений коэффициентов диффузии и проницаемости для водорода и трития (дейтерия) при определенных температурах. В работе [45] с ростом температуры отношения коэффициентов проницаемости и диффузии изотопов водорода H и T возрастали, в то время как в [41] в исследуемом интервале температур отношения коэффициентов проницаемости и диффузии протия и дейтерия не зависели от температуры. В работах [38, 42, 43], где оценка температурных зависимостей P_H/P_D и D_H/D_D проводилась из расчета отношений предэкспоненциальных множителей P_0 (или D_0) и энергий активации E_P (E_D) соответствующих процессов, наблюдалась обратная зависимость изотопного эффекта от температуры. Отличие результатов работы [45] от предсказаний классической теории диффузии и тенденций, наблюдаемых в работах других авторов, — разительно. К сожалению, в работе [45] отсутствует детальное описание экспериментальной методики при исследовании проницаемости протия, что не позволяет сделать вывод о надежности результатов данной работы.

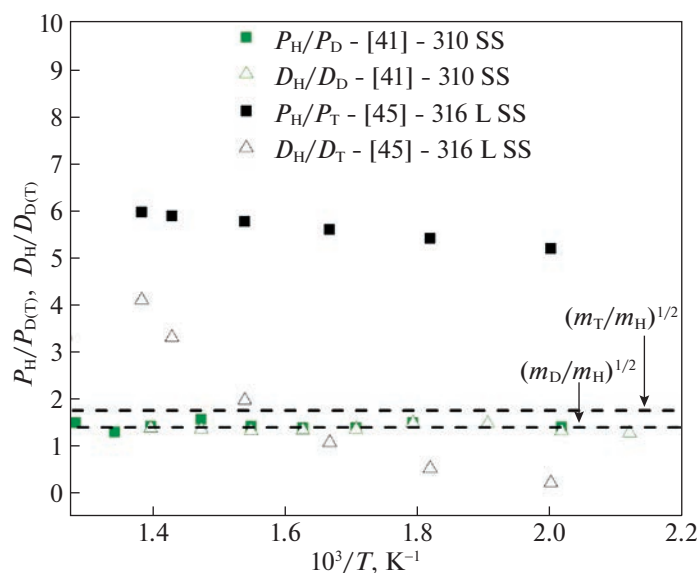


Рис. 5. Зависимости отношений коэффициентов диффузии (D) и проницаемости (P) изотопов водорода от температуры.

Таблица 5. Составы аустенитных сталей (мас. %)

Элемент	SS310 [41]	SS316LN [38]	SS316 [43]	SS304 [43]
Al	0.02	—	—	—
Cr	25.14	17.11	16.4	18
Co	0.13	—	—	—
Cu	0.15	—	—	—
Pb	<0.003	—	—	—
Mn	1.66	1.120	1.5	2
Mo	0.07	2.210	2.5	—
Ni	19.32	10.12	13.7	8
Si	0.48	0.120	0.7	1
Sn	<0.003	—	—	—
W	<0.05	—	—	—
V	0.00	—	—	—
Ti	0.03	—	—	—
S	0.010	0.021	<0.01	<0.01
N	0.076	0.016	—	—
H	0.0004	—	—	—
O	0.010	—	—	—
C	0.035	0.022	<0.05	<0.08
P	—	0.010	<0.03	<0.05
Cl	—	—	—	—
Fe	balance	balance	balance	balance

Таблица 6. Параметры взаимодействия изотопов водорода с аустенитными сталями

Сталь	T , К	Изотоп	D_0 , 10^{-7} м ² /с	E_D , кДж/моль	P_0 , 10^{-7} моль м ⁻¹ с ⁻¹ Па ^{-1/2}	E_P , кДж/моль	S_0 , моль м ⁻³ Па ^{-1/2}	E_S , кДж/моль
SS310 [41]	472–779 К	H	5.15	48.82 ± 0.92	2.83×10^{-4}	56.56 ± 2.8		
		D	3.20	48.07 ± 0.71	2.48×10^{-4}	55.84 ± 3.3		
SS316LN [38]	573–1123	H	15.9	56.5	3.47	66.6	0.22	10.1
		D	13.8	56.8	2.71	67.5	0.20	10.7
SS316LN [39]	473–673	H	25	59.7	2.7	69.4	0.11	9.7
SS316LN [40]	573–823	D	6	51	0.8	58	0.1	7
SS316LN [36]	473–707	H	4.33	51.0	1.85	60.7	0.43	9.7
316L SS [42]	623–1123	H	12.4	55.1	5.25	68.9	0.42	13.8
		D	13.8	57.5	4.56	71.2	0.33	13.7
SS316 [43]	623–973	H			4.15	67.3		
		D			3.54	68.7		
SS304 [43]	623–973	H			3.78	67.2		
		D			4.34	71.8		
SS309 [46]	475–700	D			1.2	62.3		
21-6-9 [46]	475–700	D			3.6	66.0		
A-286 [46]	475–700	D			1.4	62.1		

Примечание. Работы [42] и [38] выполнены на одной установке.

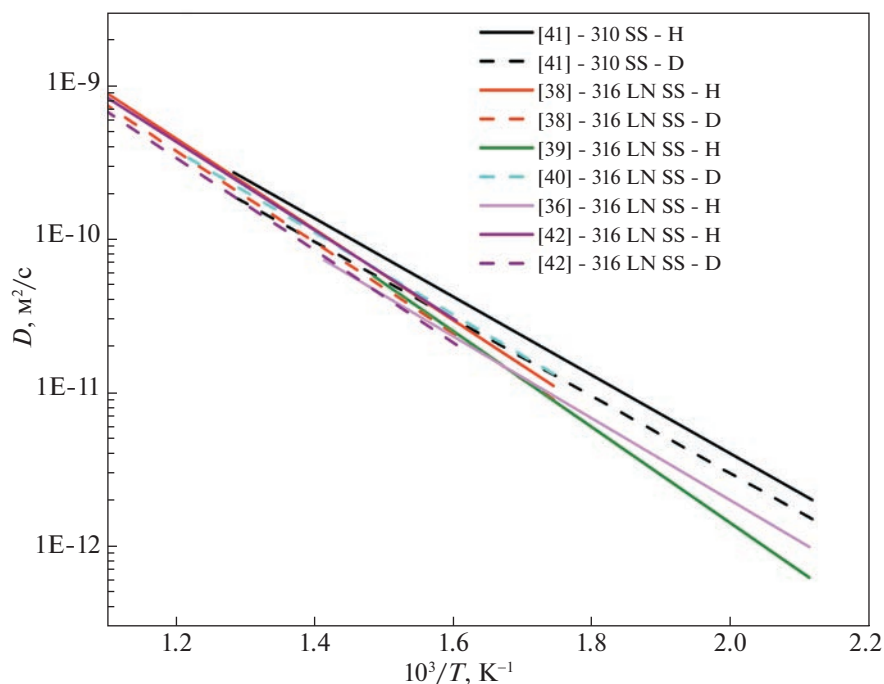


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода в аустенитных сталях.

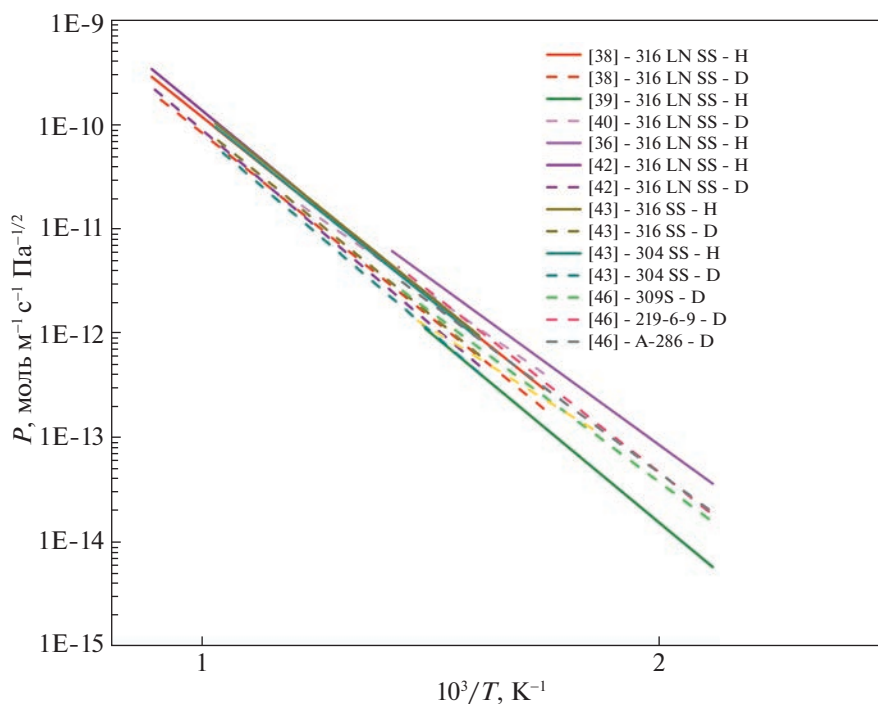


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости изотопов водорода для аустенитных сталей.

В табл. 6 суммированы данные о транспортных параметрах изотопов водорода в аустенитных сталях. Рисунки 6–8 иллюстрируют зависимости этих параметров от обратной температуры.

CuCrZr как теплоотводящий материал

Ввиду высокой теплопроводности и хорошей стойкости к нейтронному облучению бронза Cu-CrZr была выбрана для отведения тепла от обра-

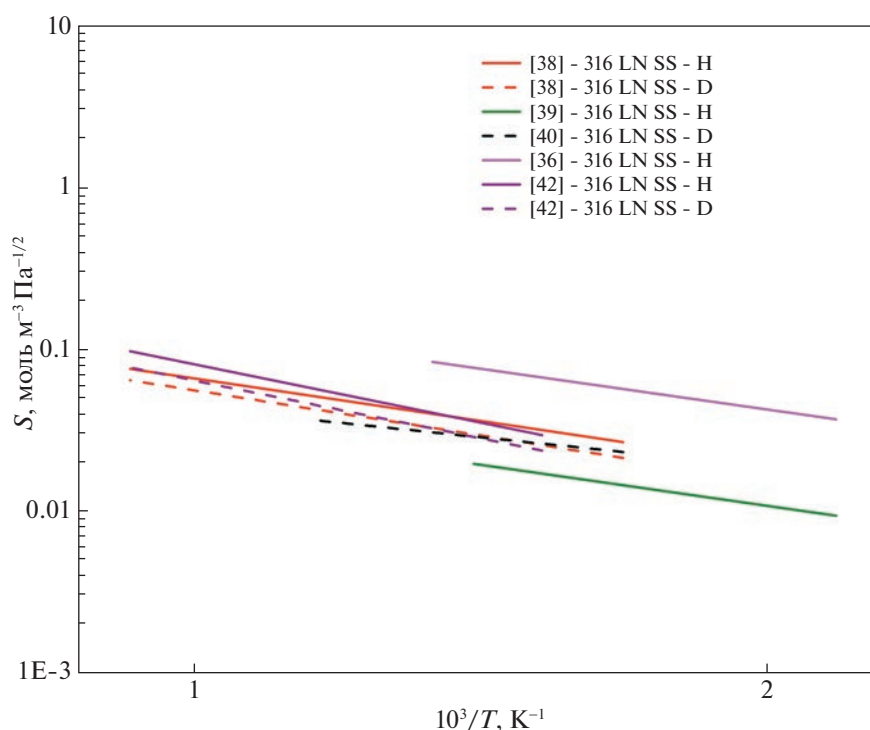


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициентов растворимости изотопов водорода в аустенитных сталях.

щенных к плазме элементов в термоядерном реакторе ИТЭР [47, 48]. Вольфрамовые защитные плитки будут соединены с CuCrZr путем пайки на тонком медном подслое. Диффузия сквозь защитные плитки вольфрама, а также контакт с тритием в зазорах защитной облицовки будут приводить к проникновению трития вглубь бронзы и далее в теплоноситель, которым будет служить вода.

Составы медных сплавов и параметры переноса изотопов водорода в них, сообщаемые разными авторами, представлены в табл. 7 и 8. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости, растворимости изотопов водорода представлены на рис. 9–11.

В [49] представлены температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости водорода и дейтерия в дисперсионно-твердеющем (precipitation hardened) сплаве Elbrodur G (Cu–0.65Cr–0.1Zr), полученные из результатов экспериментального исследования потоков, проникающих сквозь данную бронзу из газовой фазы в интервале температур 573–873 К. Отношения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости для дейтерия и протия составляли:

$$P_H/P_D = 1.35 \exp(1.0 \times 10^3 / (RT)), \quad (24)$$

$$D_H/D_D = 1.22 \exp(0.6 \times 10^3 / (RT)), \quad (25)$$

$$S_H/S_D = 1.11 \exp(0.4 \times 10^3 / (RT)). \quad (26)$$

Таблица 7. Составы медных сплавов (мас. %)

Элемент	ELBRODUR G [49]	ELBRODUR HF [50]	CuCrZr [51]	Glidcop AL 15 [51]	GlidCop Al25 [52]	ELBRODURN [53]
Cu	99.25–99.29	balance	balance	balance	balance	balance
Cr	0.57–0.60	0.47	0.6–0.9			0.65
Zr	0.11–0.12	0.19	0.07–0.15			0.05
Al ₂ O ₃	—	—	—	0.3	0.25	—
др.	0.03	<0.15	<0.15			—

Таблица 8. Параметры взаимодействия изотопов водорода с медью и сплавами

Сталь	T, K	Изотоп	$D_0, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	$E_D, \text{ кДж/моль}$	$P_0, 10^{-7} \text{ моль м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ Па}^{-1/2}$	$E_P, \text{ кДж/моль}$	$S_0, \text{ моль м}^{-3} \text{ Па}^{-1/2}$	$E_S, \text{ кДж/моль}$
Cu–0.65Cr–0.1Zr [49]	573–873	H	9000	93.6	12.7	85.7	1.41×10^{-3}	–7.9
		D	7390	94.2	9.38	86.7	1.27×10^{-3}	–7.5
ELBRODUR HF (Cu–0.65Cr–0.08Zr) [50]	553–773	H	5.7	41.22	3.3	77.51	0.9	38.58
		D	4.8	40.37	2.6	76.35	0.71	37.38
CuCrZr (0.6–0.9 wt% Cr. 0.07–0.15 wt% Zr) [51]	566–803	D	6300	97	14	83		
Glidcop AL 15 [51]	566–803	D	210	71	2.1	75		
Cu [51]	566–803	D	17	46	8.7	81		
GlidCop Al 25 [52]	573–793	H	570	76.8	5.87	80.6	6.01×10^{-3}	3.7
Cu [53, 54]	470–1200	H	6.60	37.4	66.0	92.6	5.19	55.2
ELBRODUR [53]	593–773	H	355	65.5	2.38	73.9	6.71×10^{-3}	8.4

Согласно этим зависимостям, соотношения коэффициентов диффузии, проницаемости, растворимости двух изотопов водорода возрастают с понижением температуры. При максимальной рабочей температуре (873 К) отношения P_H/P_D , D_H/D_D , S_H/S_D составляют 1.55, 1.33, 1.17 соответственно, а при минимальной температуре (573 К) – 1.67, 1.38, 1.21.

В работе [50] представлены результаты исследования проникновения водорода и дейтерия через дисперсионно-твердеющий (precipitation hardened) сплав Elbrodur HF (Cu–0.65 wt % Cr–0.08 wt % Zr) из газовой фазы в интервале температур 553–773 К. Согласно полученным температурным зависимостям коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости энергии

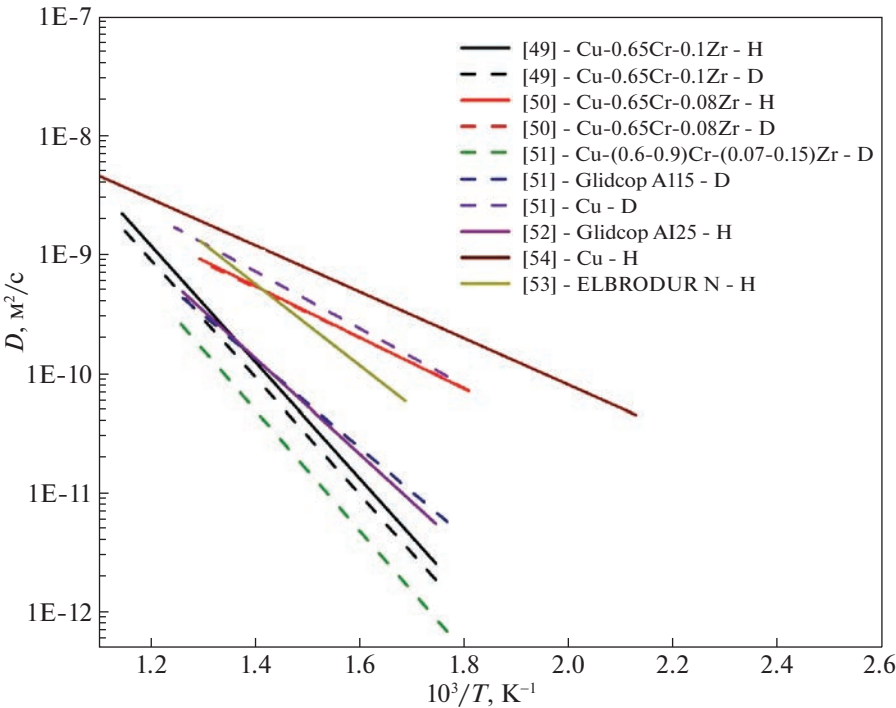


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода в меди и сплавах.

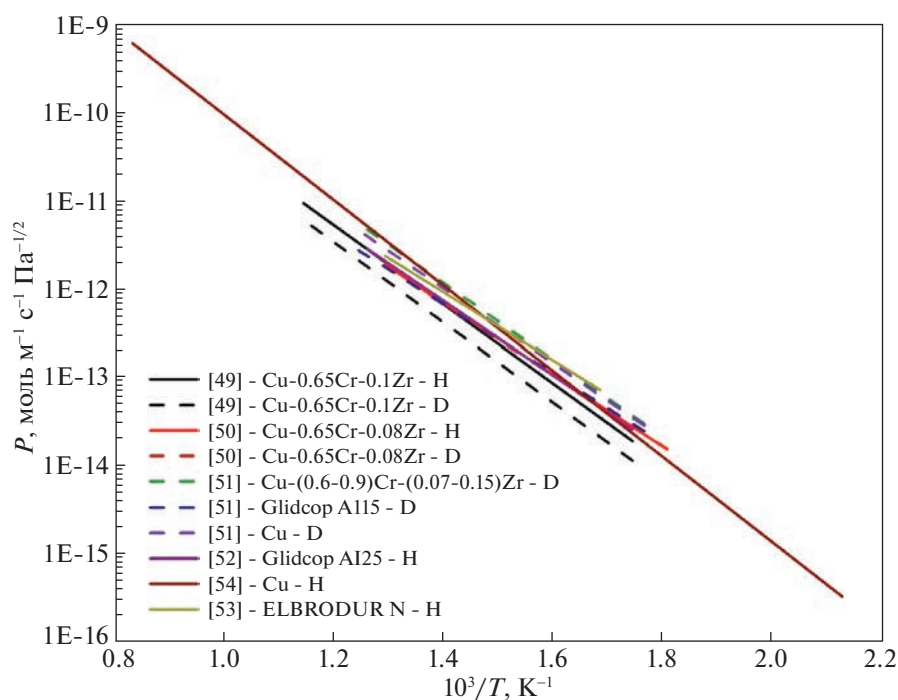


Рис. 10. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости изотопов водорода для меди и сплавов.

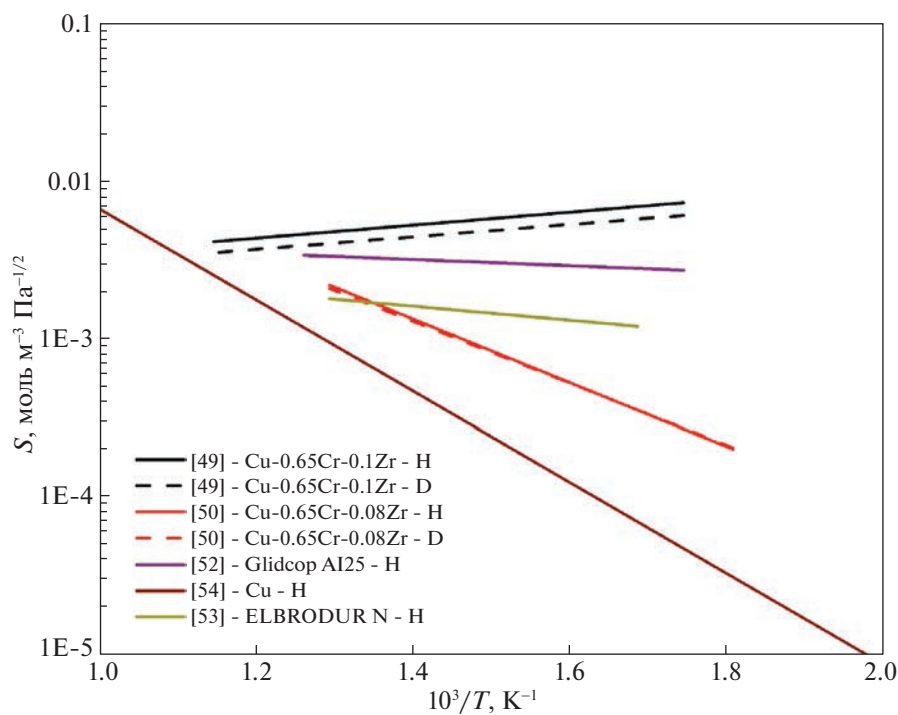


Рис. 11. Температурные зависимости растворимости изотопов водорода в меди и сплавах.

активации соответствующих процессов для протия несколько превышают энергии активации, рассчитанные для дейтерия. При этом отношения предэкспоненциальных множителей

P_H/P_D , D_H/D_D , S_H/S_D составляют 1.27, 1.19, 1.27 соответственно, что отличается от значений, предсказываемых классической теорией диффузии.

В работе [51] исследовалась проницаемость из газа медных сплавов: CuCrZr (0.6–0.9 мас. % Cr, 0.07–0.15 мас. % Zr), дисперсионно-упрочненный сплав Glidcop AL 15 (содержит 0.3 мас. % Al_2O_3). Результаты сравнивались с результатами для отожженной меди (99.9 мас. %). Полученные температурные зависимости коэффициентов проницаемости и диффузии представлены в табл. 8. Согласно представленным выражениям аррениусовских зависимостей при температуре 700 К коэффициент диффузии дейтерия в меди выше на порядок, чем в бронзе CuCrZr. Это может быть связано с присутствием в бронзе циркония, который является геттером водорода, и с большим количеством дефектов в бронзах.

Из рис. 10 видно, что, несмотря на отличия в составах сплавов, температурные зависимости проницаемости изотопов водорода, полученные разными авторами, удовлетворительно согласуются. При температуре 673 К проницаемость изотопов водорода находится в диапазоне 10^{-13} – 10^{-12} моль $\text{м}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-1/2}$. В то же время как видно из рис. 9 разброс в коэффициентах диффузии является более значительным. При температуре 673 К коэффициент диффузии водорода для бронз CuCrZr находится в диапазоне 10^{-11} – 10^{-9} $\text{м}^2/\text{с}$. Разброс данных наблюдается и для растворимости (рис. 11). Как обсуждалось выше, существенный вклад в результаты определения коэффициента диффузии вносят присутствующие в материале дефекты. Различия в методиках подготовки материалов могут обуславливать отличия в их структуре и, как следствие, отличия в коэффициентах диффузии. При этом с точки зрения определения значений проницаемости влияние дефектов не отражается на полученных результатах, поскольку в большинстве случаев они определяются по установившемуся проникающему через образец потоку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось в начале, ввиду трудностей организации работы с радиоактивным веществом количество результатов исследований взаимодействия трития с материалами ТЯР довольно ограничено. На сегодняшний день не существует достоверных справочных данных о коэффициентах диффузии и проницаемости трития в конструкционных сталях ТЯР и CuCrZr бронзах, поскольку результаты единичных экспериментов не являются достаточными.

Чтобы сделать вывод о применимости доступной информации о коэффициентах проницаемости, диффузии и растворимости легких изотопов водорода для расчета потоков трития, необходимо проанализировать имеющийся набор литера-

турных данных и установить критерии их достоверности и возможности сравнения.

Как мы видели выше, коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости, полученные разными исследователями для одного материала и одного изотопа водорода при одинаковой температуре, могут несколько различаться. Например, согласно представленным в работах [49] и [50] температурным зависимостям коэффициенты диффузии при температуре 673 К для бронзы Cu–0.65Cr–0.1Zr и сплава ELBRODUR HF (Cu–0.65Cr–0.08Zr) соответственно, составляют $\sim 5 \times 10^{-11}$ и $\sim 4 \times 10^{-10}$. Ниже рассмотрены возможные причины наблюдаемых расхождений.

Коэффициенты диффузии, растворимости, проницаемости не определяются экспериментально напрямую. В экспериментах обычно определяют временные зависимости парциальных давлений водорода, прошедшего сквозь исследуемую мембрану. Соответствующие коэффициенты получают при математической обработке экспериментальных данных, опираясь на модельные описания переноса водорода сквозь кристаллическую решетку металла. Модель классической диффузии далеко не всегда корректно описывает транспорт частиц одного вещества в объеме другого вещества [2]. Это лишь приближение, которое позволяет с какой-то точностью строить прогнозы.

Однако и экспериментальные данные, в дальнейшем используемые для нахождения транспортных параметров, например, данные о потоках водорода сквозь исследуемые мембраны, очень зависят от постановки эксперимента, используемого аналитического оборудования, способа изготовления материала, способа подготовки образцов и даже от индивидуальной истории образца. Например, наличие незначительной на первый взглядечи в вакуумной камере при нагреве исследуемой мембраны приведет к окислению поверхности, и как следствие, потоки водорода сквозь материал уменьшатся. Кроме того, исследование проницаемости материалов с медленной диффузией и низкими проникающими потоками сложно технически. В связи с этим данные, полученные разными исследователями, носят фрагментарный характер и зачастую не согласуются между собой в широком диапазоне температур, а отсутствие детального описания экспериментальной методики может скрыть причины рассогласованности с другими результатами.

Анализ литературных данных показал, что многими авторами игнорируется вопрос погрешностей получаемых транспортных параметров. Отсутствие во многих работах доверительного интервала для параметров переноса изотопов водорода осложняет анализ данных. Становится

затруднительным оценить расхождение энергий активации диффузии и проницаемости для более легкого и тяжелого изотопа. Различие энергий активации для легких и тяжелых изотопов обуславливает температурную зависимость соотношения коэффициентов диффузии, растворимости, проницаемости. Вследствие этого разница между коэффициентами проницаемости легкого и тяжелого изотопов будет различной при разных температурах.

Причинами рассогласованности данных из разных работ также могут являться отличия в структурах материалов (при одинаковом составе) и состоянии их поверхностей. Различия в методиках изготовления приводят к различиям микроструктуры материалов и, в частности, к разным концентрациям дефектов. При этом дефекты в различных материалах по-разному влияют на транспортные свойства водорода. В работе [36], где использовались образцы аустенитной нержавеющей стали разных марок (316L, 316LN, 304, 21–6–9, 21–9–9, 321), график проницаемости водорода, полученный при первом измерении, совпадает с графиками для последующих измерений. В то же время в литературе представлены примеры, согласно которым при измерении проницаемости водорода в α -Fe и низколегированных сталях график проницаемости для первого опыта явно отличается от графика, полученного во втором опыте [36]. Отличие заключается в том, что при втором измерении стационарный проникающий поток достигается быстрее и, следовательно, время задержки меньше, чем в первом опыте. Это приводит к тому, что коэффициент диффузии, полученный методом временной задержки в первом опыте, меньше, чем во втором. При этом графики третьего и четвертого опыта аналогичны графику второго опыта. Считается, что это может быть обусловлено влиянием присутствующих в материале ловушек, которые заполняются водородом во время первого опыта. Авторы работы [36] связывают совпадение первого и второго графика проницаемости с тем, что в аустенитных нержавеющих сталях влияние различных ловушек на проникновение и диффузию водорода незначительно.

Оксидные пленки на поверхностях ряда металлов обладают барьерными свойствами [55, 56]. Если трактовать перенос через окисленный образец не как проникновение сквозь многослойную мишень, а как транспорт через мембрану с постоянными по глубине транспортными параметрами, это приведет к занижению коэффициента диффузии. Работа [36] хорошо иллюстрирует влияние поверхностного оксида на результаты определения транспортных свойств. В работе показано снижение влияния поверхностных оксидных пленок на транспорт водорода при покрытии образцов с двух сторон палладием. На рис. 6 мож-

но сравнить проницаемость водорода в стали 316 LN SS из работы [36] (Fe ~65.9%), где использовалось палладиевое покрытие на образцах, с проницаемостью в образце из такой же марки стали из работы [38] (Fe ~69.3%), где палладиевое покрытие не использовалось. При температуре 573 К проницаемость водорода в покрытых палладием образцах выше почти в 2 раза, чем в образцах без покрытия, поскольку палладиевое покрытие препятствует окислению поверхностей. При температуре 773 К проницаемость водорода в покрытых палладием образцах выше в 1.3 раза. В работе [46] показано, что присутствие тонких оксидных пленок на образцах из нержавеющей стали (309S, свариваемые А-286 и 21-6-9) приводит к снижению проницаемости на два-три порядка, при этом барьерные свойства оксидных пленок на образцах могут быть сведены на нет путем осаждения палладия поверх оксида со стороны проникающего потока.

В ряде работ отсутствует описание предварительной обработки образцов, в том числе условий предварительного отжига, которые, как показано в работе [34] для ферритно-мартенситной стали F82H, влияют на результаты определения коэффициента диффузии водорода. Поверхность, структура образцов и другие особенности реальных экспериментальных измерений во многом могут определять различия транспортных параметров изотопов водорода. При этом большая рассогласованность данных именно по растворимости изотопов водорода в материалах может быть вызвана тем, что она обычно рассчитывается как отношение проницаемости и коэффициента диффузии. Таким образом, ошибки определения D и P отражаются в температурных зависимостях растворимости, характеризующих растворение атомов водорода и его изотопов в решетке металла.

Большинство рассмотренных материалов являются эндотермическими, то есть растворимость водорода увеличивается с ростом температуры. Различия в полученных выражениях температурных зависимостей коэффициентов диффузии могут быть обусловлены тем, что эксперименты проводились в различных температурных диапазонах. Так, например, для ферритно-мартенситных сталей было показано, что при температурах ниже 523–573 К значительное влияние на диффузию водорода оказывает захват водорода, что отображается на температурной зависимости коэффициентов диффузии в виде излома (изменения наклона прямой). В низкотемпературной области структура дефектов, индивидуальная для данного способа производства образца, оказывает более существенное влияние на получаемый коэффициент диффузии. Наибольшую согласованность результатов можно отметить в работах, где исследование проводи-

лось при повышенных температурах, когда влияние захвата минимально. Таким образом, экстраполяция транспортных параметров за пределы температурного интервала, в котором они были получены, приведет к ошибке из-за разной степени влияния дефектов на захват при разных температурах.

Как видно из обзора, анализ изотопного эффекта становится возможным только по результатам, полученным в рамках одной экспериментальной работы, в связи с рассогласованностью данных, сообщаемых разными авторами. Для рассмотренных конструкционных материалов, как правило, предэкспоненциальные множители коэффициентов диффузии и проницаемости для легких изотопов выше, чем для тяжелых. При этом отношение коэффициентов для легких и тяжелых изотопов зачастую отклоняется от квадратного корня из обратного отношения масс изотопов. Данные по растворимости, извлеченные из ряда работ, не всегда согласуются между собой. В целом можно отметить, что предэкспоненциальные множители в коэффициентах растворимости для легких и тяжелых изотопов равны, или $S_0(\text{H})$ несколько больше, чем $S_0(\text{D})$. В ряде случаев наблюдается зависимость энергии активации диффузии и проницаемости от массы изотопа, что не соответствует классической теории диффузии.

Известно, что на зависимость соотношения коэффициентов диффузии от температуры влияет кристаллическая структура металла [57]. Ферритно-мартенситные стали имеют ОЦК-структуру, а аустенитные стали — ГЦК-структуру [58], но на основании собранных литературных данных сложно отследить однозначное влияние структуры этих сталей на зависимости изотопного эффекта от температуры.

ВЫВОДЫ

Количество трития, удерживаемое в материалах реактора, а также проникающие через них потоки остаются одним из основных вопросов безопасности и экономики термоядерного реактора. Результаты исследований транспортных свойств изотопов водорода представлены в значительном числе работ, среди которых подавляющее большинство посвящено изучению транспорта протия и дейтерия. Распространено мнение, что на основании имеющихся данных для легких изотопов можно предсказать транспортные параметры трития в материалах. На сегодняшний день основанием для предсказания коэффициентов диффузии и проницаемости трития служит классическая теория диффузии, согласно которой отношения коэффициентов D и P двух изотопов равны корню из обратного отношения масс этих изотопов.

Необходимо отметить, что результаты исследований, полученные разными авторами на различных установках, не всегда согласуются между собой и могут отличаться на порядок и более. Наиболее удовлетворительно согласуются результаты исследований газовой проницаемости из разных работ, ввиду того, что в условиях достижения стационарного потока влияние дефектов материала не отражается на определении значений проницаемости. Параметры переноса, полученные различными авторами, для практического применения требуют учета особенностей образцов материала (обработки, состава, состояния поверхности), экспериментальной методики и особенностей установки. В связи с этим изучение изотопного эффекта является возможным исключительно на основании данных полученных для двух изотопов в рамках одной работы. Анализ литературы показал, что в различных работах соответствие экспериментально полученных транспортных свойств двух изотопов водорода классической теории диффузии выполняется с разной точностью. Прогноз транспортных параметров трития на основании данных, полученных в экспериментах с легкими изотопами водорода, носит оценочный характер. В связи с этим, экспериментальные исследования транспорта трития в материалах остаются весьма актуальными.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 “Физика изотопов водорода”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuteev B.V., Goncharov P.R. // *Fusion Science and Technology*. 2020. V. 76. № 7. P. 836. <https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1817701>
2. Бекман И.Н. Математика диффузии: учебное пособие. Москва: Издательство ОнтоПринт, 2016. 400 с.
3. Taylor Ch.N. // *Journal of Nuclear Materials*. 2022. V. 558. P. 153396. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153396>
4. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород: учебное пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2008. 286 с.
5. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Издательство Эдиториал УРСС, 1999. 203 с.
6. Glugla M., Antipenkov A., Beloglazov S., Caldwell-Nichols C. // *Fusion Eng. Des.* 2007. V. 82. № 5. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2007.02.025>
7. Михайлов В.Н., Евтюхин В.А., Люблинский И.Е. и др. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 526 с.
8. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T. // *J. of Nuclear Materials*. 2011. V. 417. № 1-3. P. 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.015>

9. *Li M., Zinkle S.J.* // Comprehensive Nuclear Materials. 2012. V. 4. P. 667.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00122-1>
10. *Dolinski Yu., Lyasota I., Shestakov A. et al.* // Ibid. 2000. V. 283–287. P. 854.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00314-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00314-7)
11. *Causey R.A.* // Ibid. 2002. V. 300. № 2–3. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00732-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00732-2)
12. *Мереп Х.* Диффузия в твердых телах: монография. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 535 с.
13. *Causey R.A., Karnesky R.A., San Marchi C.* // Comprehensive Nuclear Materials. 2012. P. 511.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00116-6>
14. *Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярмо С.С.* // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11 JUNIOR: сборник докладов Седьмой международной школы молодых ученых и специалистов. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”. 2012. С. 450.
15. *Oriani R.* // Acta Metallurgica. 1970. V. 18. № 1. P. 147.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)
16. *Marchi C.S., Somerday B.P., Robinson S.L.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.008>
17. *Wert C., Zener C.* // Physical Review. 1949. V. 76. № 8. P. 1169.
<https://doi.org/10.1103/physrev.76.1169>
18. *Лобко В.Н.* // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10. Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2011. С. 270.
19. *Esteban G.A., Perujo A., Douglas K., Sedano L.A.* // J. of Nuclear Materials. 2000. V. 281. № 1. P. 34.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00188-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00188-4)
20. *Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M.* // Ibid. 2015. Vol. 461. P. 308.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.031>
21. *Grabke H.J., Riecke E.* // Mater. Technol. 2000. V. 34. № 6. P. 331.
22. *Houben A., Scheuer J., Rasiński M. et al.* // Nuclear Materials and Energy. 2020. V. 25. P. 100878.
<https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100878>
23. *Aoyagi K., Torres E., Suda T., and Ohnuki S.* // J. of Nuclear Materials. 2000. V. 283–287. P. 876.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00140-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00140-9)
24. *Gorley M., Aiello G., Henry J., Nozawa T. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2021. V. 170. P. 112513.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112513>
25. *Компаниец Т.Н.* // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-09 JUNIOR. Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2010. С. 35.
26. *Компаниец Т.Н.* // ВАНТ. Сер. Терм. Синтез. 2009. № 3. С. 16.
27. *Колотов В.П.* Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания мало-активируемых материалов: Автореф. дис. ... доктора хим. наук: М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2007. 48 с.
28. *Kulsartov T.V., Hayashi K., Nakamichi M. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2006. V. 81. № 1–7. P. 701.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.07.019>
29. *Xu Y., Hirooka Y., Nagasaka T.* // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 125. P. 343.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.04.022>
30. *Serra E.E., Perujo A., Benamati G.* // J. of Nuclear Materials. 1997. V. 245. № 2–3. P. 108.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00021-4)
31. *Zhou H., Hirooka Y., Ashikawa N. et al.* // Ibid. 2014. V. 455. № 1–3. P. 470.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.061>
32. *Wedig F., Jung P.* // Ibid. 1997. V. 245. № 2–3. P. 138.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00014-7)
33. *Chen Z., Hu X., Ye M., Wirth B.D.* // Ibid. 2021. V. 549. P. 152904.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152904>
34. *Dolinsky Y.N., Zouev Yu.N., Lyasota I.A. et al.* // Ibid. 2002. V. 307–311. P. 1484.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01128-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01128-5)
35. *Barabash V., Peacock A., Fabritsiev S. et al.* // Ibid. 2007. V. 367–370. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.017>
36. *Xiukui S., Jian X., Yiyi L.* // Materials Science and Engineering: A. 1989. V. 36. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90857-5](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90857-5)
37. *Cherkez D.I., Golubeva A.V., Spitsyn A.V., Chernov V.M.* // Journal of Nuclear Materials. 2022. V. 571. № 1. P. 154017.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154017>
38. *Byeon W.J., Lee S.K., Noh S.J.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 15. P. 8827.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.130>
39. *Nemanič V., Žumer M., Kovač J.* // J. of Nuclear Materials. 2019. V. 521. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.043>
40. *Houben A., Engels J., Rasiński M., Linsmeier C.* // Nuclear Materials and Energy. 2019. V. 19. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.01.030>
41. *Quick N.R., Johnson H.H.* // Metallurgical Transactions A. 1979. V. 10. № 1. P. 67.
42. *Lee S.K., Yun S.-H., Joo H.G., Noh S.J.* // Current Applied Physics. 2014. V. 14. № 10. P. 1385.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.08.006>
43. *Shiraishi T., Nishikawa M., Yamaguchi T., Kenmotsu K.* // J. of Nuclear Materials. 1999. V. 273. № 1. P. 60.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00018-5)
44. *Shiraishi T., Nishikawa M., Fukumatsu T.* // Ibid. 1998. V. 254. № 2–3. P. 205.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00362-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00362-0)
45. *Shan C., Wu A., Li Y. et al.* // Ibid. 1991. V. 179–181. P. 322.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90091-K](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90091-K)
46. *Swansiger W.A., Bastasz R.* // Ibid. 1979. V. 85–86. P. 335.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90512-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90512-9)

47. *Barabash V.R., Kalinin G.M., Fabritsiev S.A., Zinkle S.J.* // Ibid. 2011. V. 417. № 1–3. P. 904.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.158>
48. *Qu D., Zhou Z., Yum Y., Aktaa J.* // Ibid. 2014. V. 455. № 1–3. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.04.026>
49. *Noh S.J., Byeon W.J., Shin H.W. et al.* // Ibid. 2016. V. 473. P. 112.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.035>
50. *Serra E., Perujo A.* // Ibid. 1998. V. 258–263. Part 1. P. 1028.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00276-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00276-1)
51. *Zhou H.-S., Liu H.-D., An Z.-Q. et al.* // Ibid. 2017. V. 493. P. 398.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.06.028>
52. *Esteban G.A., Alberro G., Peñalva I. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2009. V. 84. № 2–6. P. 757.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.12.007>
53. *Peñalva I., Alberro G., Legarda F. et al.* Interaction of Copper Alloys with Hydrogen // Copper alloys – early applications and current performance – enhancing processes. 2012. P. 31.
<https://doi.org/10.5772/34469>
54. *Reiter F., Forcey K.S., Gervasini G.* A Compilation of Tritium–Material Interaction Parameters in Fusion Reactor Materials // Report EUR 15217 EN. 1993
55. *Tanabe T., Yamanishi Y., Sawada K., Imoto S.* // J. of Nuclear Materials. 1984. V. 123. № 1–3. P. 1568.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(84\)90304-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90304-0)
56. *Lyu Y.-M., Xu Y.-P., Liu H.-D. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 33. P. 18265.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.046>
57. *Birnbaum H.K., Wert C.A.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1972. V. 76. P. 806.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19720760835>
58. *Esteban G.A., Peña A., Legarda F., Lindau R.* // J. of Nuclear Materials. 2007. V. 367–370. P. 473.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.114>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541:544.43

ИНФОРМАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ И НЕЗАВИСИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2023 г. А. Д. Зими́на^а, И. С. Шепелевич^а, Д. Ш. Сабиров^{а,*}

^а Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 450075 Уфа, Россия

*e-mail: diozno@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 13.04.2023 г.

В задачах математической химии химическая реакция представляется как трансформация одного молекулярного ансамбля в другой, а для количественного описания изменения сложности молекул часто используется информационная энтропия и связанные с ней параметры. Информационная энтропия химической реакции рассчитывается как разность значений, соответствующих ансамблю продуктов и ансамблю реагентов. Ранее нами было показано, что информационная энтропия молекулярных ансамблей зависит не только от информационной энтропии отдельных молекул, но и от кооперативной энтропии — эмерджентного параметра, возникающего при объединении молекул в ансамбль. Учет этого параметра обуславливает особенности вычисления информационной энтропии для взаимосвязанных химических реакций. В статье рассмотрены системы независимых и параллельных химических реакций и выведена аналитическая зависимость, связывающая информационную энтропию суммарного процесса с параметрами отдельных реакций.

Ключевые слова: информационная энтропия, кооперативная энтропия, молекулярный ансамбль, параллельные реакции, независимые реакции

DOI: 10.31857/S0044453723100291, **EDN:** HARXZC

ВВЕДЕНИЕ

Информационно-теоретические индексы — распространенный класс структурных дескрипторов [1–4], которые используются для количественного описания сложности строения химических соединений — молекул [5–11], кристаллов [12–21], наноструктур регулярного строения [22–26] (в том числе, дендримеров [27, 28]). Для вычисления информационно-теоретических индексов анализируется молекулярный граф химического соединения с тем, чтобы разбить множество его атомов-вершин на подмножества эквивалентных (химически идентичных) атомов, а статистические веса подмножеств используются для вычисления информационной энтропии (h). В таком подходе молекулы, содержащие большие группы химически эквивалентных атомов (например, высокосимметричные молекулы) получают меньшие значения h и наоборот [2, 4, 19].

Далее полученные дескрипторы обычно используются для поиска корреляций “структура—свойство”/“структура—активность” [4–8] и классификации молекул [29–31] и минералов [12–18]. Вместе с тем, возможно применение информационной энтропии для описания химических и фи-

зико-химических процессов [32–42]. Отметим здесь первую работу Каррмана [32] по применению информационной энтропии для анализа изменений молекулярных графов и пионерские работы Н.И. Кобозева, посвященные термодинамическим моделям процессов изменения информационной энтропии и изучению каталитических реакций с использованием информационно-теоретического аппарата [33–35]. В наших работах информационная энтропия применялась для описания процессов образования фуллеренов [9, 36] и эндофуллеренов [37, 38]. Нами было показано, что для корректного вычисления информационной энтропии химической реакции необходимо учитывать индексы h_i участников реакций, а также кооперативную энтропию (H_Ω) ансамблей продуктов и реагентов — эмерджентный параметр, отражающий факт смешения молекул и зависящий только от их размера [43–45]. Таких дополнительных слагаемых не появляется при вычислении термодинамических параметров реакции (например, теплового эффекта) [46].

Введение дополнительного слагаемого H_Ω позволяет избегать контринтуитивных оценок сложности молекулярных ансамблей [43, 44]. Отме-

тим, что аналогичное слагаемое появляется в теории квантовой информации при описании энтропии фон Неймана связанных систем [47–49]. Появление H_Ω в описании химических реакций, с одной стороны, позволяет оценить раздельно изменения молекулярной сложности, связанные с изменением размера и строения молекул [45]. С другой стороны, применение подхода к различным схемам, включающим несколько химических реакций, имеет особенности, поскольку для информационной энтропии в системе взаимосвязанных реакций в общем случае закон Гесса не выполняется [43–45]. Вместе с тем, именно анализ сложных химических превращений представляет интерес для современной цифровой химии [50, 51].

Ранее мы вывели аналитическую зависимость между элементарными стадиями простейшей каталитической реакции и ее некаталитическим вариантом [52]. Настоящая работа посвящена информационной энтропии параллельных и независимых химических реакций.

ОСНОВЫ РАЗВИВАЕМОГО ПОДХОДА

В основе подхода лежит понятие молекулярного ансамбля, введенного Уги и Гиллеспи [53], как совокупности совместно рассматриваемых молекул. Если известны значения информационной энтропии молекул ансамбля h_i и их размер (количество атомов в молекуле N_i), информационная энтропия n -молекулярного ансамбля вычисляется как [43]:

$$h_{ME} = \sum_{i=1}^n \omega_i h_i + H_\Omega, \quad (1)$$

где ω_i — доля атомов ансамбля, приходящаяся на i -ю молекулу:

$$\omega_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}. \quad (2)$$

Кооперативная энтропия рассчитывается по формуле:

$$H_\Omega = -\sum_{i=1}^n \omega_i \lg \omega_i \quad (3)$$

и отражает факт смешения молекул; $H_\Omega = 0$ для мономолекулярных ансамблей. В уравнениях (1) и (3) может использоваться логарифм по любому основанию. Удобно использовать логарифмы по основаниям 2 и e , что позволяет выразить все величины в битах и натах соответственно [2].

В развиваемом подходе химическая реакция представляется как превращение одного молекулярного ансамбля в другой, а соответствующее

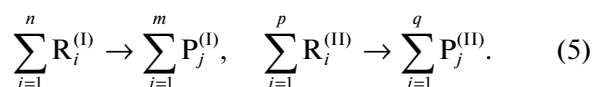
изменение информационной энтропии Δh_R есть разница между значениями h_{ME} для ансамблей продуктов и реагентов или с учетом уравнения:

$$\Delta h_R = \sum_{\text{prod}} \omega_i h_i - \sum_{\text{react}} \omega_j h_j + H_\Omega^{\text{prod}} - H_\Omega^{\text{react}}. \quad (4)$$

Особенности применения информационно-теоретического подхода к молекулам, молекулярным ансамблям и одностадийным химическим процессам изложены в наших предыдущих работах [43–45].

ВЫВОД АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ И ЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим схему из двух независимых химических реакций:



Здесь и далее величины, связанные с первой и второй реакциями, обозначаются индексами I и II; через R и P обозначены реагенты и продукты. Согласно уравнению (4) изменение информационной энтропии в реакциях (5) рассчитывается как:

$$\begin{aligned} \Delta h_{R(I)} &= \sum_{j=1}^m \omega_j^{(I)} h(P_j^{(I)}) - \sum_{i=1}^n \omega_i^{(I)} h(R_i^{(I)}) + \\ &\quad + H_\Omega^{P(I)} - H_\Omega^{R(I)}, \\ \Delta h_{R(II)} &= \sum_{j=1}^q \omega_j^{(II)} h(P_j^{(II)}) - \sum_{i=1}^p \omega_i^{(II)} h(R_i^{(II)}) + \\ &\quad + H_\Omega^{P(II)} - H_\Omega^{R(II)}. \end{aligned} \quad (6)$$

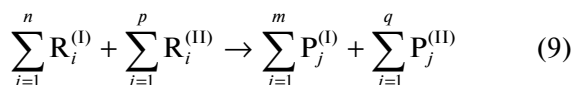
В выражениях (6) (I) и (II) указывают на то, к какому из ансамблей относятся доли ω . Например:

$$\omega_j^{(I)}(R_i^{(I)}) = \frac{N(R_i^{(I)})}{\sum_{i=1}^n N(R_i^{(I)})} \quad (7)$$

обозначает долю атомов, приходящуюся на вещество R_i в молекулярном ансамбле реагентов I-й реакции. При этом выполняются условия сохранения материального баланса:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n N(R_i^{(I)}) &= \sum_{j=1}^m N(P_j^{(I)}), \\ \sum_{i=1}^p N(R_i^{(II)}) &= \sum_{j=1}^q N(P_j^{(II)}). \end{aligned} \quad (8)$$

Суммарный процесс, включающий независимые реакции I и II:



характеризуется следующим изменением информационной энтропии:

$$\Delta h_R = \sum_{j=1}^m \omega_j h(P_j^{(I)}) + \sum_{j=1}^q \omega_j h(P_j^{(II)}) - \sum_{i=1}^n \omega_i h(R_i^{(I)}) - \sum_{i=1}^p \omega_i h(R_i^{(II)}) + H_\Omega^P - H_\Omega^R. \quad (10)$$

В выражении (10) фигурируют доли атомов, приходящиеся на молекулы участников реакции в обобщенных ансамблях продуктов и реагентов, например:

$$\begin{aligned} \omega_i(R_i^{(I)}) &= \frac{N(R_i^{(I)})}{\sum_{i=1}^n N(R_i^{(I)}) + \sum_{i=1}^p N(R_i^{(II)})} = \\ &= \frac{N(R_i^{(I)})}{\sum_{j=1}^m N(P_j^{(I)}) + \sum_{j=1}^q N(P_j^{(II)})}. \end{aligned} \quad (11)$$

Укажем здесь на различия в кооперативной энтропии для отдельных процессов (5) и суммарного процесса (9). Например, для ансамбля продуктов:

$$H_\Omega^{P(I)} = - \sum_{j=1}^m \omega_j^{(I)}(P_j^{(I)}) \log \omega_j^{(I)}(P_j^{(I)}), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} H_\Omega^P &= - \sum_{j=1}^m \omega_j(P_j^{(I)}) \log \omega_j(P_j^{(I)}) - \\ &- \sum_{j=1}^q \omega_j(P_j^{(II)}) \log \omega_j(P_j^{(II)}). \end{aligned} \quad (13)$$

Для долей, используемых в выражениях (12) и (13), верны следующие соотношения:

$$\sum_{j=1}^m \omega_j^{(I)} = \sum_{j=1}^q \omega_j^{(II)} = \sum_{i=1}^n \omega_i^{(I)} = \sum_{i=1}^p \omega_i^{(II)} = 1, \quad (14)$$

$$\sum_{j=1}^{m+q} \omega_j = \sum_{i=1}^{n+p} \omega_i = 1. \quad (15)$$

Обозначим долю атомов ансамбля участников I-й реакции в обобщенном ансамбле (аналогично — для II-й реакции) как ω_I :

$$\begin{aligned} \omega_I &= \frac{\sum_{i=1}^n N(R_i^{(I)})}{\sum_{i=1}^n N(R_i^{(I)}) + \sum_{i=1}^p N(R_i^{(II)})} = \\ &= \frac{\sum_{j=1}^m N(P_j^{(I)})}{\sum_{i=1}^m N(P_i^{(I)}) + \sum_{i=1}^q N(P_i^{(II)})}. \end{aligned} \quad (16)$$

Сравнивая выражения (7) и (11), нетрудно заметить, что

$$\omega_j = \omega_I \omega_j^{(I)}. \quad (17)$$

Ранее нами были установлены закономерности изменения кооперативной энтропии при объединении молекулярных ансамблей [47]. Используя выводы работы [47], можно установить связь между H_Ω^P из уравнения (10) и $H_\Omega^{P(I)}$ и $H_\Omega^{P(II)}$ из уравнений (6):

$$H_\Omega^P = H_\Omega^{P(I)+P(II)} + \omega_I H_\Omega^{P(I)} + \omega_{II} H_\Omega^{P(II)}. \quad (18)$$

Аналогично имеем:

$$H_\Omega^R = H_\Omega^{R(I)+R(II)} + \omega_I H_\Omega^{R(I)} + \omega_{II} H_\Omega^{R(II)}. \quad (19)$$

Из равенств (8) следует, что

$$H_\Omega^{P(I)+P(II)} = H_\Omega^{R(I)+R(II)} = -\omega_I \log \omega_I - \omega_{II} \log \omega_{II}. \quad (20)$$

Перепишем уравнение (10) с учетом выражений (17), (18) и (19):

$$\begin{aligned} \Delta h_R &= \omega_I \sum_{j=1}^m \omega_j^{(I)} h(P_j^{(I)}) + \omega_{II} \sum_{j=1}^q \omega_j^{(II)} h(P_j^{(II)}) - \\ &- \omega_I \sum_{i=1}^n \omega_i^{(I)} h(R_i^{(I)}) - \omega_{II} \sum_{i=1}^p \omega_i^{(II)} h(R_i^{(II)}) + \\ &+ H_\Omega^{P(I)+P(II)} + \omega_I H_\Omega^{P(I)} + \omega_{II} H_\Omega^{P(II)} - \\ &- H_\Omega^{R(I)+R(II)} - \omega_I H_\Omega^{R(I)} - \omega_{II} H_\Omega^{R(II)}. \end{aligned} \quad (21)$$

Сгруппировав слагаемые, с учетом равенства (20) получим:

$$\begin{aligned} \Delta h_R &= \omega_I \left[\sum_{j=1}^m \omega_j^{(I)} h(P_j^{(I)}) - \omega_I \sum_{i=1}^n \omega_i^{(I)} h(R_i^{(I)}) + \right. \\ &+ H_\Omega^{P(I)} - H_\Omega^{R(I)} \left. \right] + \omega_{II} \left[\sum_{j=1}^q \omega_j^{(II)} h(P_j^{(II)}) - \right. \\ &- \omega_{II} \sum_{i=1}^p \omega_i^{(II)} h(R_i^{(II)}) + H_\Omega^{P(II)} - H_\Omega^{R(II)} \left. \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

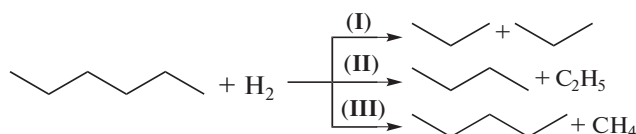


Рис. 1. Параллельные химические реакции *n*-гексана с водородом.

В квадратных скобках выражения (22) мы имеем $\Delta h_{R(I)}$ и $\Delta h_{R(II)}$ (см. уравнения (6)), и оно упрощается до:

$$\Delta h_R = \omega_I \Delta h_{R(I)} + \omega_{II} \Delta h_{R(II)}. \quad (23)$$

Рассматривая аналогичным способом систему *n* независимых химических реакций, можно получить:

$$\Delta h_R = \sum_{i=1}^n \omega_i \Delta h_{R(i)}, \quad (24)$$

где ω_i — доли атомов, приходящиеся на участников *i*-й реакции.

Система параллельных химических реакций отличается от рассмотренного выше случая только тем, что во всех реакциях исходные вещества идентичны, т.е. $R_i^{(I)} \equiv R_i^{(II)}$ в уравнениях (5). Это означает, что молекулярные ансамбли, связанные с каждой реакцией, будут иметь одинаковый размер, а соответствующие молекулярные ансамбли — одинаковые доли в обобщенном ансамбле. С учетом этого формулы (23) и (24) для системы двух и *n* параллельных химических реакций примут вид:

$$\Delta h_R = 0.5(\Delta h_{R(I)} + \Delta h_{R(II)}), \quad (25)$$

$$\Delta h_R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta h_{R(i)}. \quad (26)$$

Таблица 1. Ключевые информационно-энтропийные параметры модельных химических реакций (бит)

Уравнение реакции (обозначение)	$H_{\Omega}^{\text{react}}$	H_{Ω}^{prod}	Δh_R
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow 2C_3H_8$ (I)	0.439	1.000	0.023
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow C_2H_6 + C_4H_{10}$ (II)	0.439	0.946	−0.250
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_5H_{12}$ (III)	0.439	0.773	0.092
$2C_6H_{14} + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2C_3H_8 + C_4H_{10}$ ($\Sigma 1$)	1.439	1.973	−0.113
$3C_6H_{14} + 3H_2 \rightarrow CH_4 + C_2H_6 + 2C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12}$ ($\Sigma 2$)	2.024	2.491	−0.045

Примечание. Значения информационной энтропии молекул (h_i) для расчетов по уравнению (4) взяты из предыдущих работ [8, 43]: $H_2 = 0$, $CH_4 = 0.722$, $C_2H_6 = 0.811$, $C_3H_8 = 1.686$, $C_4H_{10} = 1.842$, $C_5H_{12} = 2.352$, $C_6H_{14} = 2.446$ бит.

Продemonстрируем выполнение последних соотношений на примере модельных химических реакций *n*-гексана с молекулярным водородом [54], сопровождающихся симметричным и несимметричным расщеплением углеродного скелета молекулы (рисунок 1). Мы рассчитали значения Δh_R по уравнению (4) для трех параллельных реакций и их сумм $\Sigma 1 = (I) + (II)$ и $\Sigma 2 = (I) + (II) + (III)$ (таблица 1). Из таблицы можно найти, что $\Delta h_{R(\Sigma 1)} = 1/2(\Delta h_{R(I)} + \Delta h_{R(II)})$ и $\Delta h_{R(\Sigma 2)} = 1/3(\Delta h_{R(I)} + \Delta h_{R(II)} + \Delta h_{R(III)})$, т.е. соотношение (26) выполняется.

Приведенный выше пример демонстрирует отличие математических операций с информационно-энтропийными параметрами реакций от термодинамических. В частности для термодинамической энтропии рассматриваемых систем реакций $\Delta S_{R(\Sigma 1)} = \Delta S_{R(I)} + \Delta S_{R(II)}$ и $\Delta S_{R(\Sigma 2)} = \Delta S_{R(I)} + \Delta S_{R(II)} + \Delta S_{R(III)}$.

Информационно-теоретические индексы планируется использовать для изучения различных, в том числе многостадийных схем синтеза [55, 56]. Обычно предполагается, что при анализе химических реакций математические операции со структурными дескрипторами аналогичны операциям с термодинамическими параметрами (см. первые работы по этой теме [32, 57]). В наших предыдущих работах [43–45] было показано, что это не так, а в настоящей — установлены правила вычисления информационной энтропии химической реакции, включающей в себя параллельные стадии. Полученные соотношения будут использованы для создания алгоритмов [58], в которых изменение структурной сложности химических систем будет учитывать и информационно-теоретические дескрипторы, и кинетические параметры стадий химического процесса (что актуально для молекул, содержащих несколько одинаковых или близких по реакционной способности центров, например, фуллеренов и их производных [59]).

Таким образом, в работе выведена формула, устанавливающая связь между информационно-энтропийными параметрами в системах параллельных и независимых химических реакций. В системе независимых реакций каждая реакция вносит вклад в общее изменение информационной энтропии, который пропорционален доле атомов, приходящихся на участников этой реакции, в суммарном молекулярном ансамбле. В случае системы параллельных реакций эти доли одинаковы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-20095 “Цифровая органическая химия — новая методология алгоритмизированной оценки хи-

мических реакций на основе информационно-энтропийных индексов”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станкевич И.М., Станкевич И.В., Зефиров Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 191–208.
2. Sabirov D.S., Shepelevich I.S. // *Entropy*. 2021. V. 23. P. 1240.
3. Barigye S.J., Marrero-Ponce Y., Pérez-Giménez F., Bonchev D. // *Mol. Divers.* 2014. V. 18. P. 673.
4. Dehmer M., Mowshowitz A. // *Inf. Sci.* 2011. V. 181. P. 57.
5. Basak S., Harriss D., Magnuson V. // *J. Pharm. Sci.* 1984. V. 73. P. 429.
6. Basak S.C. // *Big Data Analytics in Chemoinformatics and Bioinformatics with Applications to Computer-Aided Drug Design, Cancer Biology, Emerging Pathogens and Computational Toxicology*. Eds: Basak S.C., Vračko M. Elsevier, 2023. P. 3–35.
7. Bonchev D. // *Bulgar. Chem. Commun.* 1995. V. 28. P. 567.
8. Sabirov D.S. // *Comput. Theor. Chem.* 2016. V. 1097. P. 83.
9. Sabirov D.S., Shepelevich I.S. // *Comput. Theor. Chem.* 2015. V. 1073. P. 61.
10. Sabirov D.S., Ori O., László I. // *Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct.* 2018. V. 26. P. 100.
11. Augustine T., Roy S., Sahaya V.J. et al. // *Mol. Phys.* 2023. V. 121. P. e2179858.
12. Krivovichev S. // *Mineral. Mag.* 2013. V. 77. P. 275.
13. Aksenov S.M., Yamnova N.A., Borovikova E.Y. et al. // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 1760.
14. Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V. et al. // *Rep. Prog. Phys.* 2020. V. 83. P. 106501.
15. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M. // *Eur. J. Miner.* 2018. V. 30. P. 231.
16. Krivovichev S.V., Hawthorne F., Williams P.A. // *Struct. Chem.* 2016. V. 28. P. 153.
17. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M. et al. // *Mineral. Mag.* 2022. V. 86. P. 183.
18. Banaru D.A., Hornfeck W., Aksenov S.M., Banaru A.M. // *CrystEngComm*. 2023. <https://doi.org/10.1039/D2CE01542K>
19. Banaru A., Aksenov S., Krivovichev S. // *Symmetry*. 2021. V. 13. P. 1399.
20. Jacob K., Clement J., Arockiaraj M. et al. // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1277. P. 134786.
21. Plášil J. // *Eur. J. Mineral.* 2018. V. 30. P. 237.
22. Hanif M.F., Mahmood H. // *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2022. <https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2149575>
23. Sabirov D.S., Ori O., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. // *Symmetry*. 2021. V. 13. P. 1899.
24. Augustine T., Santiago R. // *Symmetry*. 2023. V. 15. P. 635.
25. Rahul M.P., Clement J. // *Eur. Phys. J. Plus*. 2022. V. 137. P. 1365.
26. Rahul M., Clement J., Singh J.J. et al. // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1260. P. 132797.
27. Sabirov D., Tukhbatullina A., Shepelevich I. // *Liquids*. 2021. V. 1. P. 25.
28. Baby A., Julietraja K., Xavier D.A. // *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2023. <https://doi.org/10.1080/10406638.2023.2179641>
29. Castellano G., Lara A., Torrens F. // *Phytochemistry*. 2014. V. 97. P. 62.
30. Castellano G., Torrens F. // *Phytochemistry*. 2015. V. 116. P. 305.
31. Sabirov D., Koledina K. // *EPJ Web*. 2020. V. 244. P. 01016.
32. Karreman G. // *Bull. Math. Biol.* 1955. V. 17. P. 279.
33. Кобозев Н.И. // *Журн. физ. химии*. 1966. Т. 40. С. 281.
34. Кобозев Н.И., Спрыхов Б.В., Рубашов А.М. // *Там же*. 1971. Т. 45. С. 86.
35. Кобозев Н.И., Спрыхов Б.В., Рубашов А.М. // *Там же*. 1971. Т. 45. С. 375.
36. Sabirov D.S., Osawa E. // *J. Chem. Inf. Model.* 2015. V. 55. P. 1576.
37. Sabirov D.S., Sokolov V.I., Terentyev O.A. // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 72230.
38. Sabirov D.S., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. // *Symmetry*. 2022. V. 14. P. 1800.
39. Feng B., Zhuang X. // *Acta Chimica Sinica*. 2020. V. 78. P. 833.
40. Champion Y., Thuriel N. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 10801.
41. Бальмаков М.Д. // *Успехи физ. наук*. 1999. Т. 169. С. 1273.
42. Кадомцев Б.Б. // *Там же*. 1994. Т. 164. С. 449.
43. Sabirov D.S. // *Comput. Theor. Chem.* 2018. V. 1123. P. 169.
44. Sabirov D.S. // *Ibid.* 2020. V. 1187. P. 112933.
45. Sabirov D.S., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. // *J. Mol. Graph. Model.* 2022. V. 110. P. 108052.
46. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
47. Sabirov D.Sh. // *Understanding Information Entropy*. Ed.: Kumar V. Nova Publishers, 2023.
48. Nielsen M.A., Chuang I.L. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, 2001. P. 822.
49. Sharma A., Thakur P., Kumar G., Kumar A. // *Modern Phys. Lett. A*. 2021. V. 36. P. 2150065.
50. Matsubara S. // *Chem. Lett.* 2021. V. 50. P. 475.
51. Grzybowski A.B., Badowski T., Molga K., Szymkuć S. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2023. V. 13. P. e1630.
52. Тухбатуллина А.А., Шепелевич И.С., Сабиров Д.Ш. // *Вестн. Башкирск. ун-та*. 2022. Т. 27. № 2. С. 349.
53. Ugi I., Gillespie P. // *Angew. Chem.* 1971. V. 10. P. 914.
54. Hunter K.C., East A.L.L. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 1346.
55. Bertz S.H. // *New J. Chem.* 2003. V. 27. P. 860.
56. Matsubara S. // *Chem. Lett.* 2021. V. 50. P. 475.
57. Жданов Ю.А. Энтропия информации в органической химии. Ростов н/Д: изд-во Ростовского ун-та, 1979. 56 с.
58. Коледина К.Ф. // *Математическое моделирование*. 2022. Т. 34. С. 97.
59. Sabirov D.S., Shepelevich I.S., Tumanskii B.L. // *Comput. Theor. Chem.* 2018. V. 1138. P. 84.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.431:519.876.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. К. Ф. Коледина^{a,b,*}, И. М. Губайдуллин^a, Ш. Г. Загидуллин^a,
С. Н. Коледин^b, Д. Ш. Сабиров^a

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

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

*e-mail: koledinakamila@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2023 г.

После доработки 26.03.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

Проведен математический анализ процесса получения высокоплотных реактивных топлив марок Т-6 и Т-8В, основанный на гидрировании полициклических ароматических (по большей части бициклических) углеводородов. Процесс проводился на пилотной лабораторной установке с использованием двух никелевых катализаторов — никеля Ренея и никеля на кизельгуре. Экспериментальные данные, полученные для температур 200–400°C, разных объемных скоростей подачи сырья, использованы для построения математической модели процесса каталитического гидрирования углеводородов, учитывающей изменение объема реакционной смеси. Наблюдается хорошее согласие полученных в рамках математической модели и измеренных концентраций моно- и бициклических ароматических углеводородов (исходные и промежуточные соединения) и нафтеннов (целевые продукты процесса). Решение обратной кинетической задачи позволило оценить кинетические параметры основных химических превращений процесса гидрирования ароматических углеводородов.

Ключевые слова: гидрирование полициклических ароматических углеводородов, никель на кизельгуре, никель Ренея, кинетические параметры, обратная задача, изменение объема реакционной смеси

DOI: 10.31857/S004445372309008X, EDN: XJOUEM

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — класс органических соединений, молекулы которых содержат два и более бензольных колец [1]. ПАУ являются компонентами тяжелых фракций нефти [2, 3], продуктами лазерного облучения углеродных материалов [4, 5], распространенными соединениями межзвездной среды [6]. С фундаментальной точки зрения, такие ароматические углеводороды интересны в аспекте поиска корреляций между химическим строением и их физико-химическими свойствами (см., например, [7–9]), а также получения новых органических и гибридных соединений с жестким углеродным каркасом, которые являются перспективными строительными блоками для наноархитектоники [10–13].

В прикладном отношении, содержание ПАУ в углеводородном сырье может быть желательным, например, при его использовании в получении кокса регулируемой структуры [2], или наоборот — при получении различных топлив наличие ПАУ

в сырье приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик. Например, одним из основных требований к высокоплотным топливам являются высокие значения плотности (но не выше плотности керосиновой фракции) и низкое содержание ароматических углеводородов. Эти требования обуславливают сложность и дороговизну технологии получения топлив [14–16].

Существующие методы получения высокоплотных топлив [14–16] основаны на гидрировании легкого каталитического газойля на никелевом катализаторе при давлении 30 МПа и димеризации циклопентадиена и этилена с последующей конверсией продуктов реакции (процесс включает в себя множество стадий, большинство из которых представляют собой периодические процессы).

Получением реактивного топлива для сверхзвуковой авиации обычно занимаются на крупных нефтеперерабатывающих заводах посредством гидрокрекинга фракций вторичного происхождения при высоких давлениях, при этом

наблюдаются высокие эксплуатационные затраты, расходуется большое количество водорода. Выработка реактивных топлив для сверхзвуковой авиации в России на сегодняшний день ограничена и составляет порядка 10 тыс. т в год. Следовательно, дополнительный способ выработки данного вида топлива, и детальное изучение альтернативных методов получения, является актуальной задачей.

Процесс каталитического гидрирования ПАУ (т.н. деароматизация) для получения высокоплотных компонентов реактивных топлив исследован на лабораторной установке с никелевыми катализаторами: никель Ренея, Kt-Ni на кизельгуре [14, 15]. Процесс показал высокий выход до 99% высокоплотных компонентов с характеристиками, удовлетворяющими требованиям к реактивным топливам. В частности, продукт характеризуется высокой плотностью (до 870 кг/м³), низким содержанием ароматических углеводородов и отсутствием серы. Основные реакции каталитического гидрирования ПАУ — гидрирование (а) моно- и (б) бициклических ароматических углеводородов. Гидрирование более тяжелых ПАУ не вносит существенного вклада в процесс, поскольку уже трициклические ароматические углеводороды в используемых фракциях нефти содержатся в следовых количествах. В дальнейшем в математических моделях такие ПАУ не учитываются. Каждый из упомянутых выше процессов гидрирования включает несколько характерных реакций. Процесс каталитического гидрирования ПАУ изучался на пилотной лабораторной установке [14, 15]. Для промышленной реализации процесса на начальном этапе необходимо создать его детализированную кинетическую модель, которая в дальнейшем будет использоваться для поиска оптимальных условий.

В настоящей работе на основе полученных ранее экспериментальных данных разработана кинетическая схема процесса каталитического гидрирования ароматических углеводородов и оценены кинетические параметры ключевых химических превращений.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для определения оптимальных технологических параметров процесса гидрирования концентратов ароматических углеводородов необходимо знать влияние каждого из них на конверсию сырья. В отдельную группу технологических параметров выделяют кинетические факторы — температуру и объемную скорость подачи сырья. Данные, полученные при исследовании этих зависимостей, позволяют рассчитывать кинетику самого процесса и необходимый объем катализатора в реакторах.

Влияние кинетических факторов на процесс гидрирования сырья изучался для двух никельсодержащих катализаторов в следующих режимах [14]:

(1) Катализатор — никель на кизельгуре: температура — 225, 250, 275, 300°C; объемная скорость подачи сырья — 0.5, 1, 1.5 ч⁻¹; давление — 6 МПа; объемное соотношение [H₂] : [сырье] = 1200.

(2) Катализатор — никель Ренея: температура — 200, 250, 275, 300, 325, 350, 400°C; объемная скорость подачи сырья — 0.5, 1, 2, 4 ч⁻¹; давление — 6 МПа; объемное соотношение [H₂] : [сырье] = 1500.

Сырьем реакции является фракция нефти с температурой кипения 220–300°C, выделенная из концентрата ароматических углеводородов C₁₀₊. Продукт гидрирования исследовался на содержание ПАУ, и рассчитывалась степень гидрирования. Содержание моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов проводилось методом жидкостной хроматографии [15].

Исходя из экспериментальных данных [14, 15], основные химические реакции процесса деароматизации — это гидрирование моноциклических ароматических углеводородов (бутилбензола) и гидрирование бициклических ароматических углеводородов (нафталина и дифенила). Данные реакции необходимо детализировать и определить кинетические параметры методом решения обратной кинетической задачи для последующего оптимального управления процессом.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Экспериментальные исследования каталитического гидрирования ароматических углеводородов проводились в реакторе непрерывного типа с различной объемной скоростью подачи сырья и при разных температурах. Изменение концентраций компонентов рассматривается относительно условного времени контакта реакционной смеси с катализатором. Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакций образуют систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) в закрытой системе по закону действующих масс:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, \quad i = 1, \dots, I; \quad (1)$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^I (y_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^I (y_i)^{\beta_{ij}}; \quad (2)$$

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right); \quad k_{-j} = A_{-j} \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right);$$

с начальными условиями: при $\tau = 0$, $y_i(0) = y_i^0$; $\tau \in [0, \tau^*]$. Здесь y_i — концентрации реагентов реакции, мол. доли; τ — условное время контакта реакционной смеси с катализатором, (кг мин)/моль; J — количество стадий; I — количество веществ; v_{ij} — стехиометрическая матрица; w_j — скорость j -й стадии, 1/мин или моль/(кг мин); k_j, k_{-j} — константы скоростей стадий (приведенные), 1/мин; α_{ij} — отрицательные элементы матрицы v_{ij} , β_{ij} — положительные элементы v_{ij} , A_j, A_{-j} — предэкспоненциальные множители, 1/мин; E_j^+, E_j^- — энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R — газовая постоянная, 2 кал/(моль К); T — температура, К, τ^* — продолжительность реакции, (кг мин)/моль.

В основе предлагаемой модели (уравнения (1) и (2)) лежит допущение выполнения уравнения Аррениуса для химических реакций, не являющихся элементарными.

В процессе гидрирования происходит изменение мольного состава — в математической модели каталитического гидрирования ПАУ учитывается это изменение [17]. Изменение объема реакционной смеси вызвано изменением количества молей. Мольный расход реакционной смеси формируется из мольных расходов компонентов. Уравнение, учитывающее изменение количества молей реакционной смеси Q , имеет вид:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \sum_{i=1}^I \frac{dy_i}{d\tau}, \quad Q(0) = Q^0; \quad (3)$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^I \left(\frac{y_i}{Q} \right)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^I \left(\frac{y_i}{Q} \right)^{\beta_{ij}}.$$

Уравнение (3) позволяет учитывать разбавление или концентрирование компонентов в каждый момент времени.

Математическое описание нестационарной реакции, протекающей с изменением объема реакционной смеси, описывается уравнениями (1)–(3).

Прямая кинетическая задача представляет собой решение СОНДУ (1)–(3) [18–20]. Для данного процесса СОНДУ имеет большую размерность и не поддается аналитическому решению. Кроме того, наличие в химических реакциях быстро и медленно протекающих химических реакций обуславливает жесткость решения прямой кинетической задачи [20, 21]. В связи с этим, необходим выбор численных методов решения прямой кинетической задачи, обеспечивающих адекватность найденного решения. Наряду с этим необходима разработка методов оценки адекватности численных решений СОНДУ для задач химической кинетики.

При решении прямой задачи химической кинетики применялся численный метод Гира переменного порядка, положительно зарекомендовавший себя для решения жестких задач, в том числе в программной среде Matlab. Сходимость и устойчивость численного метода доказана в работах [22, 23].

Для численного решения задач химической кинетики необходимо соблюдение закона сохранения вещества или неизменности общей массы системы. При решении СОНДУ закон сохранения должен выполняться в любой момент времени, то есть в любой точке дискретизации — это необходимое условие корректности решения. Выполнение закона сохранения вещества и сходимость численного метода обеспечивается выполнением балансных соотношений. Выполнение данного условия обеспечивает сходимость решения прямой кинетической задачи в целом.

Обратная задача представляет собой задачу однокритериальной оптимизации, в которой критерием оптимальности является функционал минимизации отклонения расчетных значений от экспериментальных данных по концентрациям компонентов. Функционал невязки имеет вид:

$$Z_Y = \sum_{i=1}^I \sum_{l=1}^L \frac{(y_{il}^e - y_{il}^c)^2}{y_{il}^e}, \quad (4)$$

здесь Z_Y — функционал невязки; y_{il}^e и y_{il}^c — экспериментальные и расчетные значения концентраций компонентов, L — количество точек замера по времени наблюдаемых веществ в ходе реакции.

Обратная кинетическая задача не имеет единственного решения [24, 25], поэтому численные методы решения предполагают комбинацию алгоритмов глобального и локального поисков [26, 27]. В данном исследовании применялись методы прямого поиска и генетического алгоритма при решении обратной задачи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

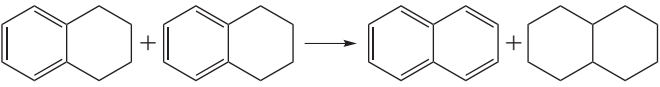
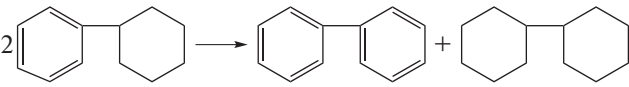
Основные химические реакции процесса гидрирования моно- и бициклических ароматических углеводородов детализированы с выделением промежуточных соединений. Детализированная схема химических превращений каталитического процесса гидрирования полициклических ароматических углеводородов приведена в табл. 1.

Согласно схеме (табл. 1) математическая модель каталитического гидрирования ароматических углеводородов представляет собой систему из 21 дифференциального уравнения с 40 кинетическими параметрами: 20 уравнений изменения концентраций веществ по формулам (1), (2) и уравнение изменения количества вещества (3).

Таблица 1. Химические превращения в процессе каталитического гидрирования ароматических углеводородов

k_j	Химическая реакция	Обозначения
k_1		$Y_1 + 3Y_2 \rightarrow Y_3$
k_2		$Y_1 + Y_2 \rightarrow Y_4 + Y_5$
k_3, k_{18}		$Y_6 + 2Y_2 \rightleftharpoons Y_7$
k_4		$Y_7 + 3Y_2 \rightarrow Y_8$
k_5, k_{19}		$Y_9 + 3Y_2 \rightleftharpoons Y_{10}$
k_6, k_{20}		$Y_{10} + 3Y_2 \rightleftharpoons Y_{11}$
k_7		$Y_{11} + Y_2 \rightarrow Y_{12} + Y_{12}$
k_8		$Y_{10} + Y_2 \rightarrow Y_4 + Y_{12}$
k_9		$Y_4 + 3Y_2 \rightarrow Y_{12}$
k_{10}		$Y_7 + Y_2 \rightarrow Y_{16}$
k_{11}		$Y_{16} + Y_2 \rightarrow Y_1$
k_{12}		$Y_{16} + Y_2 \rightarrow Y_{17}$
k_{13}		$Y_{12} \rightarrow Y_{18}$
k_{14}		$Y_{18} + Y_2 \rightarrow Y_{19}$
k_{15}		$Y_{12} + Y_2 \rightarrow Y_{20}$

Таблица 1. Окончание

k_j	Химическая реакция	Обозначения
k_{16}		$2Y_7 \rightarrow Y_6 + Y_8$
k_{17}		$2Y_9 \rightarrow Y_9 + Y_{11}$

Обозначения: Y_1 – бутилбензол, Y_2 – водород, Y_3 – бутилциклогексан, Y_4 – бензол, Y_5 – бутан, Y_6 – нафталин, Y_7 – тетралин, Y_8 – декалин, Y_9 – бифенил, Y_{10} – циклогексилбензол, Y_{11} – бициклогексил, Y_{12} – циклогексан, Y_{16} – метилиндан, Y_{17} – 1-метилоктагидро-1-инден, Y_{18} – метилциклопентан, Y_{19} – 3-метилпентан, Y_{20} – гексан.

Решение прямой и обратной кинетической задачи для каталитического гидрирования полициклических ароматических углеводородов с катализатором никель на кизельгуре и никель Ренея проводилось для всех указанных режимов.

Рассчитанные значения кинетических параметров приведены в табл. 2 и 3. Расчетные кривые изменения концентраций веществ по времени по (1) и соответствующие им экспериментальные данные приводятся на рис. 1–4.

Были рассчитаны кинетические параметры каталитического гидрирования ароматических углеводородов на катализаторе никель на кизельгуре (табл. 2). Их использование в модели позволяет получить расчетные концентрации наблюдаемых групповых компонентов смеси, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными (см., например, для температуры 225°C – на рис. 1).

На рис. 1 наблюдается расход бициклических ПАУ (Y_6 – нафталин и Y_9 – бифенил) в стадиях 3 и 5 предложенной схемы превращений (табл. 1). В то же время, наблюдается накопление целевых продуктов процесса – нафтен, к которым относятся бутилциклогексан (Y_3), декалин (Y_8), би-

циклогексил (Y_{11}), циклогексан (Y_{12}), пергидроантрацен (Y_{15}), гексагидрокси-1-метилиндан (Y_{17}), метилциклопентан (Y_{18}). В процессе с использованием в качестве катализатора никеля на кизельгуре концентрация моноциклических ароматических углеводородов с увеличением времени контакта стремится к нулю.

Расчетные оценки кинетических параметров каталитического процесса гидрирования ПАУ на никеле Ренея (табл. 3) также позволяют получать расчетные концентрации наблюдаемых групповых компонентов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными при различных температурах (приведены на рис. 2–4).

В частности, наблюдается увеличение концентрации моноциклических ароматических углеводородов (рис. 2) за счет химической реакции 11 (табл. 1), которые далее расходуются в стадиях 1 и 2, что соответствует экспериментальным данным.

С увеличением температуры до 300°C гидрирование происходит интенсивнее, чем при 200°C, соответственно происходит более быстрое уменьшение концентраций бициклических ПАУ.

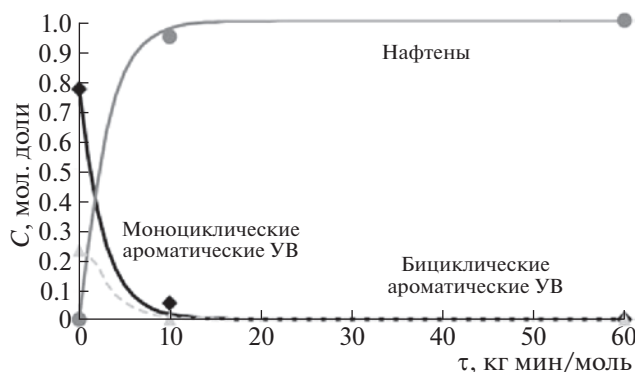


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) изменения концентраций соединений, наблюдаемых в процессе гидрирования ароматических углеводородов, катализатор – никель на кизельгуре, $T = 225^\circ\text{C}$.

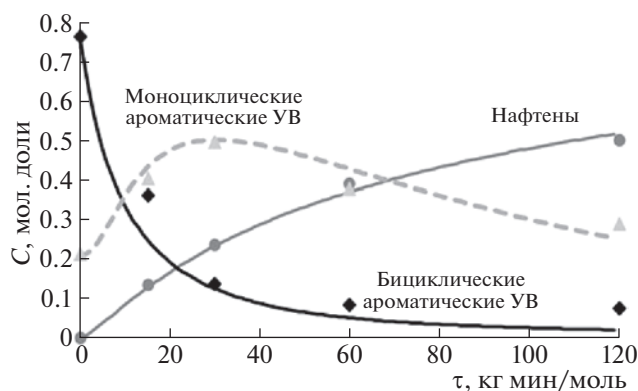


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) изменения концентраций соединений, наблюдаемых в процессе гидрирования ароматических углеводородов, катализатор – никель Ренея, $T = 200^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Оценочные кинетические параметры процесса гидрирования ароматических углеводородов, катализатор — никель на кизельгуре

Параметры	225°C	250°C	300°C	E_j	$\ln A_j^0$
k_1	9.13×10^{-1}	9.22×10^{-1}	9.38×10^{-1}	0.21	0.12
k_2	1.15×10^1	2.70×10^1	1.18×10^2	17.71	20.23
k_3, k_{18}	2.79×10^{-1}	3.33×10^{-1}	4.54×10^{-1}	3.70	2.44
	5.67×10^0	1.55×10^1	8.97×10^1	21.01	22.83
k_4	1.90×10^0	3.22×10^0	8.00×10^0	10.91	11.60
k_5, k_{19}	8.12×10^0	2.23×10^1	1.30×10^2	21.12	23.30
	2.63×10^0	4.27×10^0	9.89×10^0	10.06	11.07
k_6, k_{20}	7.80×10^0	2.16×10^1	1.27×10^2	21.23	23.37
	7.34×10^0	2.30×10^1	1.69×10^2	23.87	25.96
k_7	3.44×10^{-1}	8.46×10^{-1}	4.03×10^0	18.72	17.73
k_8	6.78×10^{-1}	1.20×10^0	3.27×10^0	11.97	11.63
k_9	6.51×10^0	1.42×10^1	5.50×10^1	16.24	18.18
k_{10}	6.83×10^0	1.35×10^1	4.48×10^1	14.31	16.29
k_{11}	7.49×10^0	1.85×10^1	8.95×10^1	18.88	20.97
k_{12}	1.16×10^0	1.47×10^0	2.23×10^0	4.97	5.14
k_{13}	4.31×10^0	1.58×10^1	1.52×10^2	27.15	28.72
k_{14}	4.34×10^0	8.02×10^0	2.33×10^1	12.79	14.31
k_{15}	8.15×10^{-1}	1.37×10^0	3.38×10^0	10.83	10.67
k_{16}	9.42×10^0	2.08×10^1	8.24×10^1	16.50	18.81
k_{17}	4.26×10^0	1.39×10^1	1.09×10^2	24.71	26.26

Таблица 3. Оценочные кинетические параметры процесса гидрирования ароматических углеводородов, катализатор — никель Ренея

Параметры	200°C	250°C	300°C	325°C	400°C	E_j	$\ln A_j^0$
k_1	3.46×10^{-3}	1.05×10^{-2}	1.58×10^{-1}	1.65×10^{-1}	1.45×10^{-1}	15.42	10.52
k_2	4.50×10^{-2}	4.92×10^{-2}	1.85×10^{-1}	1.85×10^{-1}	1.75×10^{-1}	6.75	3.68
k_3, k_{18}	7.51×10^{-1}	9.69×10^{-1}	8.43×10^{-1}	9.75×10^{-1}	9.97×10^{-1}	0.59	0.45
	4.34×10^{-1}	6.47×10^{-1}	1.00×10^1	1.00×10^1	1.00×10^1	16.30	15.26
k_4	8.37×10^{-3}	7.90×10^{-2}	1.11×10^{-1}	9.99×10^{-1}	1.10×10^0	19.43	15.14
k_5, k_{19}	8.97×10^{-1}	9.78×10^{-1}	5.69×10^0	5.69×10^0	5.79×10^0	10.18	9.82
	1.02×10^{-1}	2.73×10^{-1}	2.00×10^1	2.10×10^1	2.20×10^1	26.60	24.23
k_6, k_{20}	4.07×10^{-2}	7.85×10^{-2}	9.86×10^{-1}	1.99×10^0	3.21×10^1	31.60	27.72
	9.40×10^{-1}	2.51×10^{-1}	2.33×10^1	2.40×10^1	2.42×10^1	26.52	24.33
k_7	2.16×10^{-2}	2.77×10^{-2}	2.57×10^0	5.06×10^0	1.73×10^1	36.08	31.00
k_8	1.74×10^{-2}	2.94×10^{-1}	9.00×10^0	1.02×10^1	1.02×10^1	25.99	23.04
k_9	2.69×10^{-1}	3.47×10^{-1}	2.51×10^0	3.51×10^0	3.51×10^0	12.16	10.95
k_{10}	4.49×10^{-1}	6.62×10^{-1}	9.00×10^1	1.53×10^2	1.81×10^2	32.51	30.89
k_{11}	6.05×10^{-2}	1.96×10^{-1}	8.80×10^1	9.15×10^1	9.80×10^1	36.17	33.26
k_{12}	1.83×10^{-2}	6.14×10^{-2}	7.87×10^{-1}	1.95×10^0	2.95×10^0	24.44	20.25
k_{13}	8.89×10^{-2}	2.57×10^{-1}	1.54×10^0	2.64×10^1	2.64×10^1	28.54	25.59
k_{14}	1.86×10^{-1}	4.89×10^{-1}	7.00×10^1	7.00×10^1	1.63×10^2	34.42	32.16
k_{15}	2.39×10^{-2}	2.51×10^{-2}	1.10×10^1	1.10×10^1	1.95×10^1	37.18	32.42
k_{16}	2.21×10^{-1}	5.67×10^{-1}	6.48×10^1	1.61×10^2	1.91×10^2	34.78	32.72
k_{17}	2.26×10^{-2}	6.31×10^{-2}	9.00×10^0	9.00×10^0	1.80×10^1	32.48	28.53

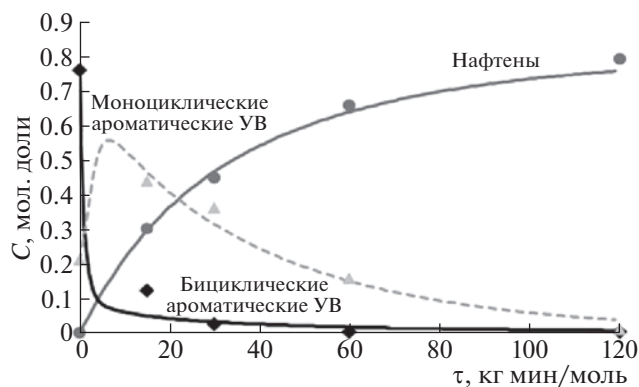


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) изменения концентраций соединений, наблюдаемых в процессе гидрирования ароматических углеводородов, катализатор — никель Ренея, $T = 300^{\circ}\text{C}$.

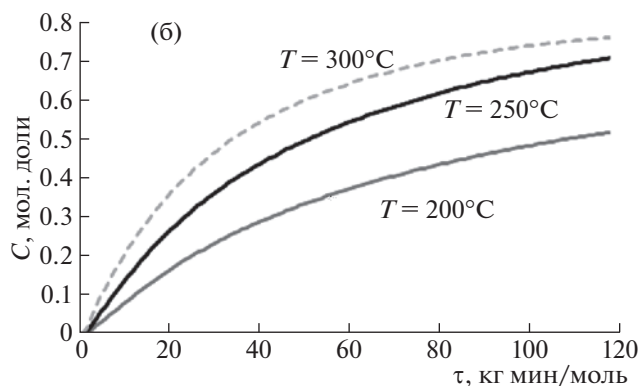
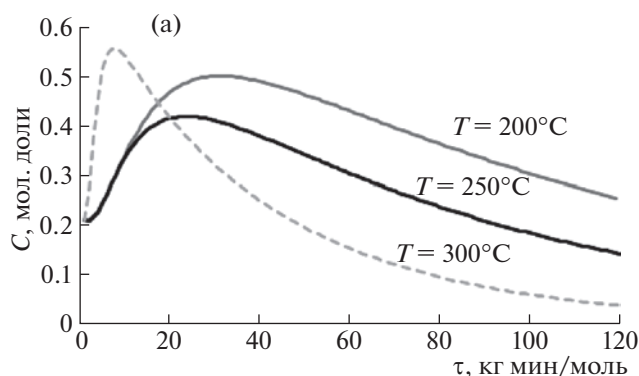


Рис. 4. Изменение концентраций компонентов реакционной смеси в процессе гидрирования ароматических углеводородов на никеле Ренея при 200, 250 и 300°C : исходные вещества — моноциклические ароматические углеводороды (а); целевые продукты — нафтенy (б).

Из рис. 4а следует, что моноциклические углеводороды накапливаются в системе и затем расходуются быстрее. Их накопление характерно для начального времени процесса, а скорость конвер-

сии может быть повышена за счет увеличения времени контакта или уменьшения объемной скорости подачи сырья. В этих случаях удастся достигнуть полного гидрирования ароматических углеводородов до нафтенy (рис. 4б).

Отметим, что химические реакции, использованные для построения кинетической модели, не являются элементарными; в схеме также не учитываются в явном виде химические превращения с участием катализатора. Полученные оценки констант и энергий активации отдельных превращений являются некоторыми эффективными величинами, характеризующими процесс с использованием данного катализатора. Эти расчетные величины используются для описания экспериментальных данных, а также для сравнительного анализа химических превращений, лежащих в основе процесса, при использовании разных катализаторов. Например, из сопоставления расчетных констант и энергий активации видно, что никель на кизельгуре и никель Ренея по-разному влияют на химические реакции (k_1, k_2, k_3). В то же время, их влияние на стадии (k_9, k_{13}) приблизительно одинаково.

Таким образом, разработана детализированная кинетическая модель процесса гидрирования полициклических ароматических углеводородов на никельсодержащих катализаторах (никеле на кизельгуре и никеле Ренея) с учетом изменения объема реакционной смеси. Математическая модель корректно описывает наблюдаемые экспериментальные закономерности и может быть использована для оценки изменения концентраций моно- и бициклических ароматических углеводородов и продуктов их гидрирования — нафтенy при разных температурах и объемных скоростях подачи сырья.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slayden S.W., Liebman J.F. // Chem. Rev. 2001. 101. P. 1541.
2. Li M., Liu D., Du H. et al. // Appl. Petrochem. Res. 2015. 5. P. 339.
3. Dolomatov M.Y., Burangulov D.Z., Dolomatova M.M. et al. // C — J. Carbon Res. 2022. № 8. P. 19.
4. Pascal R.A. // Chem. Rev. 2006. 106. 12. P. 4809.
5. Mojica M., Alonso J.A., Mendez F. // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 526.
6. Sabirov D.Sh., Garipova R.R., Cataldo F. // Mol. Astrophys. 2018. 12. P. 10.

7. *Portella G., Poater J., Bofill J.M. et al.* // J. Org. Chem. 2005. 70. P. 2509.
8. *Lukmanov T., Akhmetov A.F., Sabirov D.S.* // C – J. Carbon Res. 2022. № 8. P. 61.
9. *Sabirov D.Sh.* // Comput. Theor. Chem. 2014. 1030. P. 81.
10. *Cataldo F., García-Hernández D.A., Manchado A.* // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2015. 23. P. 760.
11. *Cataldo F., García-Hernández D.A., Manchado A.* // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2015. 23. P. 818.
12. *Sabirov D.Sh., Terentyev A.O., Cataldo F.* // Comput. Theor. Chem. 2016. 1081. P. 44.
13. *Hossain M.M., Thakur Kh., Talipov M.R. et al.* // Org. Lett. 2021. 23. 13. P. 5170.
14. *Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Загидуллин Ш.Г., Шайжанов Н.С.* // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25. № 1. С. 96.
15. *Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г., Ахметов А.В.* // Башкирский хим. журн. 2014. Т. 21. № 2. С. 94.
16. *Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г.* // Там же. 2017. Т. 24. № 1. С. 29.
17. *Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 292.
18. *Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 671.
19. *Коледина К.Ф., Коледин С.Н., Шаднева Н.А., Губайдуллин И.М.* // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 422.
20. *Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Коледин С.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1668.
21. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск: Наука. 1982. С. 379.
22. *Поллак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. С. 280.
23. *Холл Дж., Уатт Дж.* Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1979. С. 312.
24. *Raymond F.M., Bradley T.C.* // Medical Physics. 2006. V. 33. № 2. P. 342.
25. *Turanyi T., Nagy T., GyZsely I. et al.* // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. № 5. P. 284.
26. *Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. и др.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 550.
27. *Koledina K., Koledin S., Karpenko A. et al.* // J. Math. Chem. 2019. V. 57. I. 2. P. 484.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.01,53.096

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ НИКЕЛЯ С АЛЮМИНИЕМ

© 2023 г. О. А. Шкода^а, О. В. Лапшин^{а,*}

^а Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, Россия

*e-mail: ovlap@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Проведено экспериментальное исследование и сделаны теоретические оценки характеристик процессов твердофазного взаимодействия в условиях отжига при температуре $T = 693$ К порошковых смесей $3\text{Al} + \text{Ni}$ и $3\text{Ni} + \text{Al}$. Время изотермического отжига варьировалось от 1 до 400 ч. Изучено влияние исходной пористости на кинетику роста фазы Ni_2Al_3 и на объемные изменения в порошковой смеси $3\text{Al} + \text{Ni}$. Методом обратной задачи определены константы, характеризующие кинетику зарождения и рост фаз в дисперсной порошковой смеси никеля с алюминием.

Ключевые слова: порошковая смесь, твердофазное взаимодействие, алюминид никеля, отжиг, пористость

DOI: 10.31857/S0044453723100217, **EDN:** GMFHUG

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования процессов твердофазного взаимодействия в смесях порошков обусловлена задачами создания новых материалов методами порошковой технологии. В этой связи материалам на основе никеля и алюминия уделяется повышенное внимание из-за благоприятных сочетаний свойств алюминидов никеля, для которых характерны высокие значения модуля упругости и твердости, повышенная жаропрочность и высокий уровень износостойкости, стойкости к окислению (в том числе при нагреве). На основе соединения Ni_3Al разрабатываются жаропрочные материалы по свойствам не уступающие известным жаропрочным никелевым сплавам, алюминиды никеля перспективны при создании защитных покрытий [1–5], соединения NiAl_3 , Ni_2Al_3 нашли широкое применение в качестве катализаторов [3, 6, 7]. Перспективными являются слоистые композиты с интерметаллидными прослойками, для получения которых используют сварку взрывом пластин никеля и алюминия с последующей термической обработкой сварного соединения [8–12].

Свойства металлических материалов определяются их фазовым составом, распределением и морфологией фаз, а также степенью дефектности. При изменении температуры и химического состава в сплаве могут протекать фазовые превращения, приводящие к появлению одних и исчезновению других фаз. Используя закономерности

протекания процессов фазообразования можно в широких пределах изменять структуру, а, следовательно, и свойства сплавов.

Особенности реакционной диффузии в бинарных металлических системах были исследованы во многих работах [13–31]. Установлено, что в большинстве случаев при реакционной диффузии продукты химического взаимодействия образуют сплошной слой, который отличается по своему строению от исходных компонентов и разделяет оба реагента, но не прекращает дальнейшего взаимодействия [13, 32, 33]. Кинетика роста фаз NiAl_3 и Ni_2Al_3 в диффузионных парах “никель–алюминий” также была подробно изучена и описана в литературе [26, 34–37].

Но закономерности образования фаз, полученные на диффузионных парах, не могут быть полностью перенесены на аналогичные процессы, протекающие в порошковых смесях. Имеющиеся исследования процессов реакционной диффузии в порошковых системах [13, 32, 38] с использованием изотермических отжигов при различных температурах показали, что изменения толщины слоя растущей фазы со временем далеко не всегда происходят по параболическому закону, как в биметаллах. В реальной бинарной порошковой смеси процесс взаимодействия существенно усложняется.

Цель данной работы — исследование процессов фазообразования и кинетики роста фаз в дисперсной системе “никель–алюминий”.

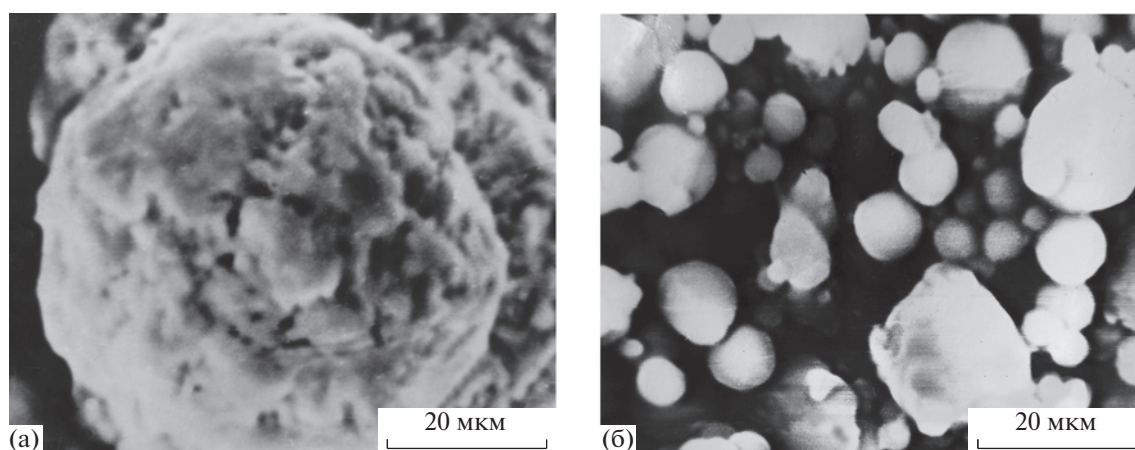


Рис. 1. Микрофотографии внешнего вида исходных порошков никеля (ПНК2К9) (а) и алюминия (АСД1) (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовая диаграмма состояния двухкомпонентной системы “никель—алюминий” исследована достаточно подробно. Из немногих разногласий, касающихся вида этой диаграммы, следует отметить определение точных границ области фазы Ni_3Al . В системе никель—алюминий образуется 4 интерметаллических соединения [39, 40]: Ni_2Al_3 (γ -фаза, 40.81 мас. % Al), NiAl_3 (β -фаза, 57.97 мас. % Al), NiAl (δ -фаза, 13.29 мас. % Al), Ni_3Al (ϵ -фаза, 13.29 мас. % Al). В литературе отмечается, что при определенных условиях дополнительно могут образоваться фазы типа Ni_3Al_4 [41] и Ni_2Al_9 [42].

В данной работе использовали порошки алюминия марки АСД1 (состав активного металла не менее 99%, размер частиц менее 30 мкм) и порошок никеля ПНК2К9 (размер частиц 45–71 мкм).

Перемешивание исходных порошков проводили в спирте. На таком виде перемешивания остановились после апробирования различных видов смешивания, таких как смешивание в ступке, в колбе, перетирание на стекле. Металлографическое исследование показало, что перемешивание в спирте приводит к более равномерному распределению частиц одного компонента в матрице другого.

Из исходных материалов прессовали образцы диаметром 1.05 см и высотой 0.8–1 см с пористостью $\eta = 12, 20, 40\%$. Затем образцы отжигали в вакуумной печи в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. при температуре 693 К (420°C). Время отжига варьировалось от 1 до 400 ч. Для этого образцы помещались в кварцевую колбу, которая устанавливалась в электропечь. Горловина кварцевой колбы с помощью вакуумного штуцера соединялась с вакуумной магистралью. Система вакуумирования состояла из диффузионного насоса Н-160 и форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ. Величина

разрежения отслеживалась с помощью лампы ПМТ-4 и вакуумметра ВИТ-3. Температура в печи регулировалась величиной напряжения, подаваемого на нагреватель с автотрансформатора и регистрировалась на контрольно-следящем приборе КСП-4, который измерял ЭДС в спае хромель-алюмелевой термопары. Данные с термопары записывались на диаграммную ленту, с помощью которой осуществлялся постоянный контроль температуры.

Отожженные образцы исследовали методами качественного и количественного рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2, методами металлографии на МИМ-7, ПМТ-3, микрорентгеноспектрального анализа (САМЕВАХ). Для количественной оценки фазового состава использовали точечный метод А.А. Глаголева [43].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы фазообразования в смесях никеля с алюминием

В работе использовали исходные порошки никеля и алюминия, внешний вид которых показан на рис. 1. На фото видно, что частицы близки к сферической форме, но частицы никеля обладают более развитой поверхностью. Из исходных порошков готовили смеси составов $3\text{Ni} + \text{Al}$ ($\text{Ni} + 13.3$ мас. % Al) и $\text{Ni} + 3\text{Al}$ ($\text{Ni} + 58$ мас. % Al).

В процессе отжига твердофазное взаимодействие начинается уже после 1–1.5 ч с появлением на границах раздела никеля и алюминия интерметаллического соединения NiAl_3 . Видно, что если частица никеля со всех сторон окружена алюминием, то в этом случае соединение NiAl_3 растет более равномерно по окружности частицы никеля. Если частица никеля граничит со своей частицей, то на границе “никель—никель” интерметаллического соединения не возникает. Из-за условий

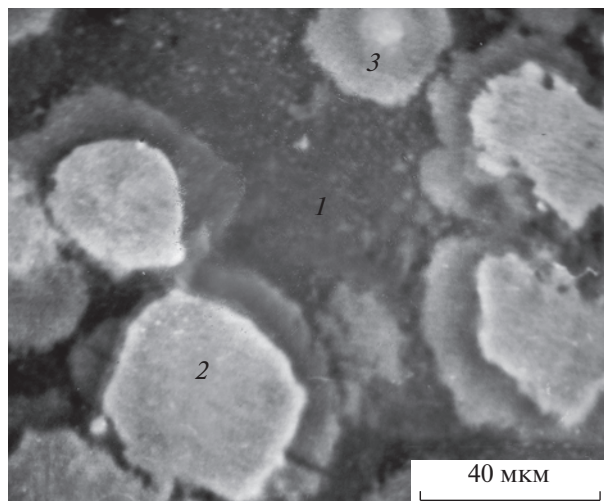


Рис. 2. Микрофотография образца состава 3Ni + Al, 1 ч отжига: 1 – Al, 2 – Ni, 3 – NiAl₃.

контакта, а также наличия микропор и микротрещин толщина слоя NiAl₃ на разных частицах имеет различную величину (рис. 2).

При увеличении времени выдержки до 2.5–5 ч на обоих составах наблюдаются продукты, состоящие из двух соединений: NiAl₃ и Ni₂Al₃. Со стороны алюминия происходит рост фазы NiAl₃, а никелевые частицы в виде слоя окружает фаза Ni₂Al₃ (рис. 3).

При дальнейшем увеличении времени отжига процесс роста фаз продолжается как на тех частицах, на которых химические соединения образовались ранее, так и на новых участках. Ко времени отжига в 20 ч продолжается рост ранее образовавшегося соединения Ni₂Al₃. При дальнейшем увеличении времени отжига количество фазы NiAl₃ начинает уменьшаться за счет ее растворения в фазе Ni₂Al₃. На фото рис. 3 видны отдельные частицы, полностью превратившиеся в соединение Ni₂Al₃, в которых присутствуют пустоты. Последнее может свидетельствовать о том, что в дисперсной системе никель–алюминий, в отличие от литых материалов, в фазе Ni₂Al₃ определенную подвижность проявляют и атомы никеля. На наш взгляд, это явление можно объяснить двумя действующими в комплексе причинами. Во-первых, увеличение скорости миграции атомов никеля в зону межчастичного контакта может быть связано с возникновением дополнительной движущей силы спекания, приобретающей в дисперсных порошковых системах значительную величину. Во-вторых, в неплотном порошковом образце образуется и пористый слой продукта реакции, в котором, по сравнению со сплошным материалом, крупным (относительно

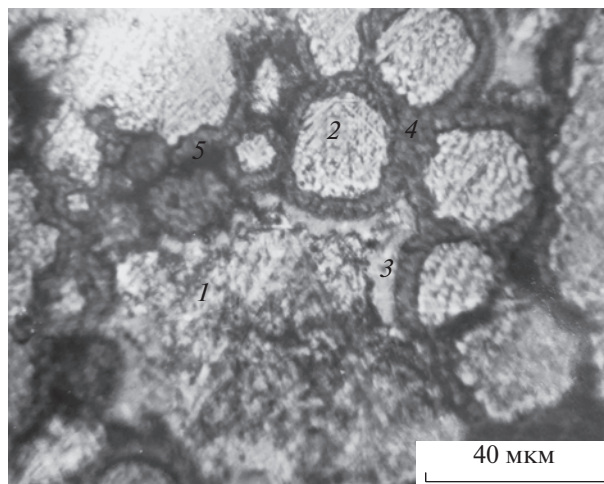


Рис. 3. Микрофотография образца состава 3Ni + Al, 5 ч отжига: 1 – Al, 2 – Ni, 3 – NiAl₃, 4 – Ni₂Al₃, 5 – пора.

алюминия) атомам никеля легче начать свою диффузию.

При достижении 100 ч отжига в обоих составах со стороны никеля появляется тонкая прослойка нового соединения NiAl (рис. 4). Но заметного роста этой фазы не наблюдается даже при достижении времени отжига в 300 ч, когда появляется последняя фаза в рассматриваемой системе – Ni₃Al (рис. 5).

На некоторых фото видно, что на границе алюминия с фазой Ni₂Al₃ образуются пустоты, которых нет на границе алюминия с фазой NiAl₃. Образование фаз NiAl и Ni₃Al осуществляется идентично в обоих составах. Фазу NiAl₃, которая хорошо визуализировалась на образцах, ото-

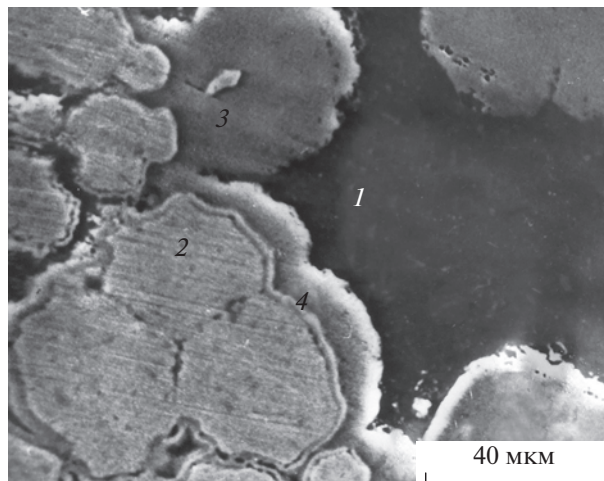


Рис. 4. Микрофотография образца состава 3Ni + Al, 100 ч отжига: 1 – Al, 2 – Ni, 3 – Ni₂Al₃, 4 – NiAl.

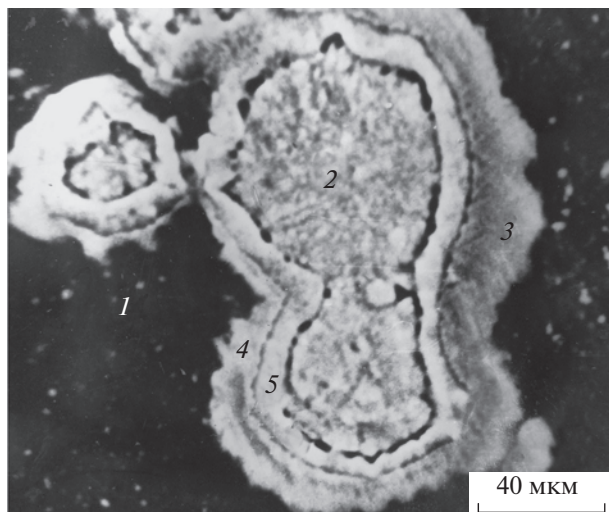


Рис. 5. Микрофотография образца состава 3Al + Ni, 300 ч отжига: 1 – Al, 2 – Ni, 3 – Ni_2Al_3 , 4 – NiAl, 5 – Ni_3Al .

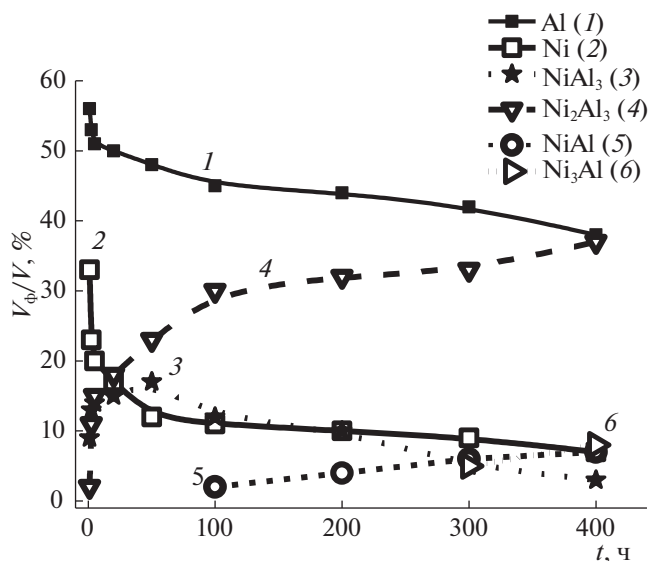


Рис. 6. Зависимости количества фаз от времени отжига в системе 3Al + Ni при $\eta = 12\%$: 1 – Al, 2 – Ni, 3 – NiAl_3 , 4 – Ni_2Al_3 , 5 – NiAl, 6 – Ni_3Al .

жжённых до 50–100 часов, при 300 часов отжига практически не видно.

На рис. 6 и 7 представлены результаты исследования зависимости объемных долей фаз V_ϕ/V (на рисунках они выражены в процентах) от времени отжига для систем 3Al + Ni (рис. 6) и 3Ni + Al (рис. 7). Здесь V_ϕ , V – абсолютные объемы фазы и конденсированного вещества в смеси (без учета пор). Доверительный интервал для экспериментальных точек не превышал $\pm 3\%$.

Для обоих исследуемых составов видна общая качественная закономерность фазообразования. Наблюдается снижение долей исходных никеля и алюминия, которое более интенсивно осуществляется до 50 ч отжига. В этот же временной интервал происходит интенсивное увеличение доли фазы Ni_2Al_3 , затем скорость ее роста замедляется. Кинетика изменения количества фазы NiAl_3 не монотонная, с наличием точки максимума в момент времени 50 ч отжига (для состава 3Al + Ni) и 100 ч отжига (для состава 3Ni + Al). Максимальное содержание фазы NiAl_3 в системе составляло примерно 16%. После прохождения точки максимума данная фаза начинает распадаться за счет поглощения другими фазами и практически полностью исчезает к 400 ч отжига.

Как показали эксперименты, основной образовавшейся в результате отжига фазой является интерметаллид Ni_2Al_3 , количество которого в смеси после 400 ч выдержки приближается для обоих составов к 40–42%. Только после 100 ч отжига появляется заметное количество фазы NiAl, а после 300 ч – фазы Ni_3Al . В целом можно кон-

статировать, что развитие процесса фазообразования в дисперсной системе “никель–алюминий” осуществляется в той же последовательности, что и в биметаллах, за исключением некоторых особенностей, связанных со спецификой порошковых систем и свойств самих порошков, и прежде всего порошков никеля. В частности, химическое взаимодействие начинается не на всех никелевых частицах одновременно. Даже при малых временах отжига встречаются как ча-

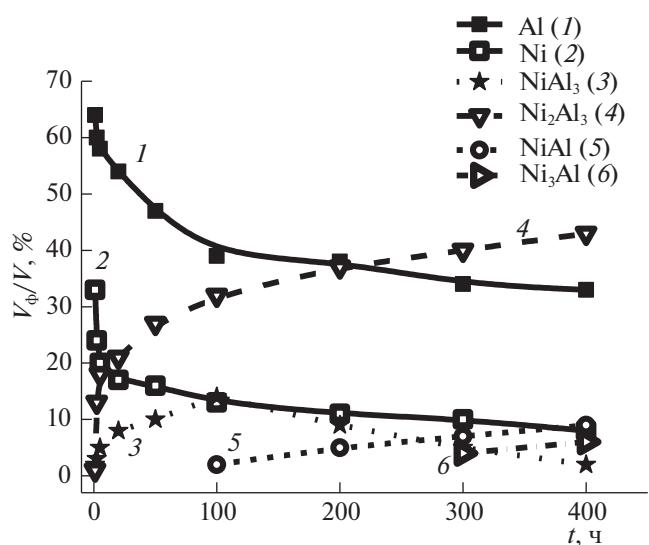


Рис. 7. Зависимости количества фаз от времени отжига в системе 3Ni + Al при $\eta = 12\%$: 1 – Ni, 2 – Al, 3 – NiAl_3 , 4 – Ni_2Al_3 , 5 – NiAl, 6 – Ni_3Al .

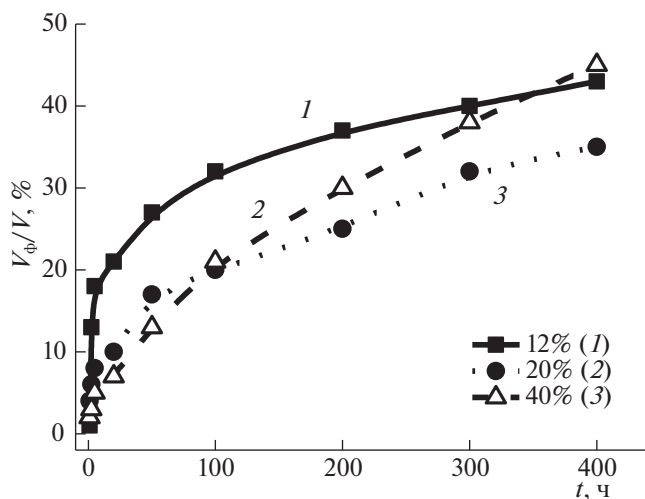


Рис. 8. Зависимости количества фазы Ni_2Al_3 смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ от времени отжига при различных значениях исходной пористости η : 1 – 12%, 2 – 20%, 3 – 40%.

стицы никеля, полностью покрытые продуктами NiAl_3 или Ni_2Al_3 , так и частицы никеля, сохранившие исходное свое состояние.

Отметим, что особенности реакционного взаимодействия в порошковых смесях обсуждались, например, в обзоре [44], где подчеркивалась исключительная роль межчастичных контактов (и возникающей вследствие этого локальной химической неоднородности) в развитии твердофазного синтеза.

Как показано в [21] в фазах между Al и NiAl движутся только атомы алюминия. В дисперсной системе наблюдается заметная подвижность и атомов никеля. Об этом свидетельствуют как наличие в центре никелевых частиц фазы Ni_2Al_3 и диффузионной пористости, так и рост, а затем растворение фазы NiAl_3 в Ni_2Al_3 . Действительно, в этом случае на границе фаз Ni_2Al_3 и NiAl_3 должна произойти реакция по схеме взаимодействия $\text{NiAl}_3 + \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3$, но тогда атомы никеля должны диффундировать к данной границе через слой продукта Ni_2Al_3 .

Влияние пористости на кинетику роста основной фазы Ni_2Al_3 в смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ демонстрирует рис. 8. В начальный момент, при малых временах отжига, в образцах с высокой плотностью ($\eta = 12\%$) наблюдается более интенсивное химическое взаимодействие (кривая 1). В менее плотных образцах образование и рост фазы происходит медленнее (кривые 2, 3). Однако с увеличением времени отжига >200 ч картина процесса претерпевает определенные изменения. Здесь, наоборот, более интенсивное фазообразование наблюдается в образцах с высокой пористостью ($\eta = 40\%$). При этом в плотных образцах рост фазо-

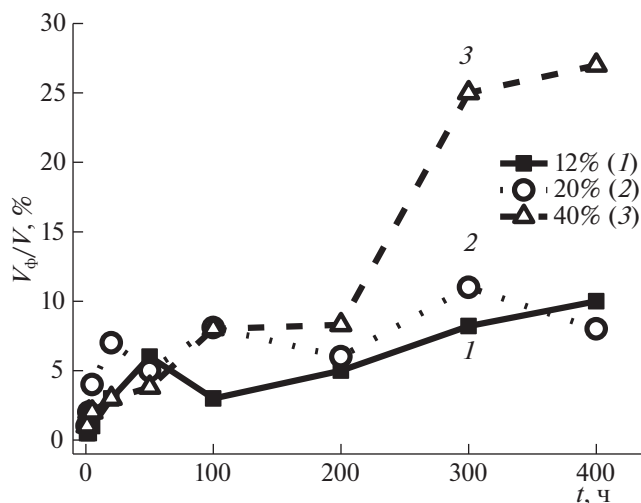


Рис. 9. Зависимости увеличения объема образцов смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ от времени отжига при различных значениях исходной пористости η : 1 – 12%, 2 – 20%, 3 – 40%.

вой прослойки замедляется, хотя в смеси остаются еще непрореагировавшие компоненты.

Исходная пористость также оказывает влияние на объемные изменения образцов после отжига. На рис. 9 представлена зависимость таких изменений от времени отжига для различной исходной пористости. Видно, что наибольшие трансформации в объеме (до 25%) происходят для образцов с максимальной исходной пористостью 40%. В плотных образцах объемные изменения не превышали 10%.

Кинетика фазообразования в смесях никеля с алюминием. Определение кинетических констант

Согласно [13], в простейшем виде кинетика роста слоя фазовой прослойки интерметаллидов может быть представлена уравнением

$$\beta_i^{n_i} = K_i(t - t_{0i}), \quad (1)$$

$i \equiv 1(\text{NiAl}_3), 2(\text{Ni}_2\text{Al}_3), 3(\text{NiAl}), 4(\text{Ni}_3\text{Al})$, для общей доли фазового превращения примем $i = s$; $\beta_i = V_{\text{ф}i}/V$ – относительная доля превращенного вещества; t – время отжига; $K_i = K_{0i} \exp(-E_i/RT)$ – константа скорости химической реакции; K_{0i} – предэкспонент; E_i – энергия активации химической реакции; n_i – показатель степени реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура отжига; t_{0i} – латентный период, определяющий время появления интерметаллидов; $t_{0s} = \min(t_{01}, t_{02}, t_{03}, t_{04})$. При этом общая доля фазового превращения β_s будет связана с долями пре-

Таблица 1. Система 3Al – Ni. Кинетические параметры фазообразования

Фаза	n_i	$\ln K_i$	$K_i, \text{ч}^{-1}$	$t_{0i}, \text{ч}$	$Z_i, \text{ч}^{-1}$
NiAl ₃ ($i = 1$) (до начала распада)	6.17 ± 1.48	-14.36 ± 3	5.8×10^{-7}	0	∞
Ni ₂ Al ₃ ($i = 2$)	2.14 ± 0.43	-7.9 ± 0.82	3×10^{-4}	0	∞
NiAl ($i = 3$)	1	—	1.9×10^{-4}	25	4×10^{-2}
Ni ₃ Al ($i = 4$)	1	—	3×10^{-4}	127	7.9×10^{-3}
Общая фазовая прослойка ($i = s$)	4.12 ± 0.62	-7.93 ± 0.7	3.6×10^{-4}	0	∞

Таблица 2. Система 3Ni–Al. Кинетические параметры фазообразования

Фаза	n_i	$\ln K_i$	$K_i, \text{ч}^{-1}$	$t_{0i}, \text{ч}$	$Z_i, \text{ч}^{-1}$
NiAl ₃ ($i = 1$) (до начала распада)	2.4 ± 0.16	-9.2 ± 0.47	10^{-4}	0	∞
Ni ₂ Al ₃ ($i = 2$)	1.56 ± 0.4	-6.9 ± 0.82	10^{-3}	0	∞
NiAl ($i = 3$)	1	—	2.4×10^{-4}	25	4×10^{-2}
Ni ₃ Al ($i = 4$)	1	—	1.9×10^{-4}	91	10^{-2}
Общая фазовая прослойка ($i = s$)	2.5 ± 0.38	-6.16 ± 0.6	10^{-3}	0	∞

вращения в отдельных фазах следующей зависимостью

$$\beta_s = \sum_{i=1}^4 \beta_i e^{-(t-t_{0i})}, \quad (2)$$

В (2) введена функция Хэвисайда

$$e(t-t_{0i}) = \begin{cases} 0, & t < t_{0i}, \\ 1, & t \geq t_{0i}. \end{cases}$$

Кусочно-постоянная функция Хэвисайда $e(t-t_{0i})$ определяет момент времени, с которого начинается учет вклада от химической реакции образования индивидуальной фазы i в общую химическую реакцию.

Введенную в (1) и (2) величину латентного периода можно найти из уравнения зародышеобразования новой фазы i [45]

$$\frac{d\phi_i}{dt} = Z_i, \quad (3)$$

ϕ_i — относительная величина зародыша; $Z_i = Z_{0i} \exp(-U_i/RT)$ — константа скорости зародышеобразования; Z_{0i} — предэкспонент; U_i — энергия активации зародышеобразования.

Интегрируя (3) по времени для изотермического приближения и преобразовав его, находим полное время зародышеобразования (величину латентного периода для фазы i), соответствующее условию $\phi_i = 1$

$$t_{0i} = \frac{1}{Z_i}. \quad (4)$$

Для нахождения констант n_i , K_i , Z_i , описывающих процессы фазообразования в порошковой смеси никеля с алюминием, приведем (1) к виду

$$\ln(t-t_{0i}) = n_i \ln \beta_i - \ln K_i. \quad (5)$$

Математическая обработка методом наименьших квадратов уравнения прямой (5) в координатах спрямления $X = \ln \beta_i$ и $Y = \ln(t-t_{0i})$ позволяет по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс X определить показатель степени n_i , а по точке пересечения прямой с осью ординат Y установить величину $\ln K_i$. Параметр β_i от времени отжига t и латентный период t_{0i} находятся из эксперимента. Для этого на рис. 6 и 7 соответствующие фазам NiAl и Ni₃Al линии 5 и 6 были продлены прямой аппроксимации до точки их пересечения с осью абсцисс. Данная точка будет соответствовать времени завершения зародышеобразования (времени появления интерметаллидов t_{03} и t_{04}).

Зная экспериментально найденную величину t_{0i} , из (4) получаем соотношение для оценки константы скорости зародышеобразования новой фазы

$$Z_i = 1/t_{0i}.$$

Решение обратной задачи с использованием (5), (6) и представленных на рис. 6 и 7 данных экспериментов позволило получить следующие результаты, которые приведены в табл. 1 и 2.

При этом для всех фаз, кроме фазы NiAl₃ (состав 3Al + Ni), в том числе и для общей фазовой прослойки условие линейности в координатах спрямления хорошо выполнялось. Константа

скорости химической реакции K имела величину порядка 10^{-4} – 10^{-3} ч $^{-1}$, а показатель степени реакции варьировался в достаточно широких пределах $n = 1$ – 4.12 .

Анализируя полученные данные можно заключить, что в целом в дисперсной системе “никель–алюминий” законы роста фазовых прослоек отличаются от параболического закона ($n = 2$), характерного для реакционной диффузии в биметаллических компактах (диффузионных парах) [13].

Проведем оценку коэффициентов диффузии D_i для интерметаллидных фаз в порошковой смеси никеля с алюминием. В этом случае константу скорости химической реакции в диффузионном приближении можно записать в виде

$$K_i = \frac{D_i}{r_*^2}. \quad (6)$$

Вычислим величину входящего в (6) размера области гетерогенности смеси r_* . Для этого структуру порошковой смеси никеля с алюминием представим в виде модельной схемы, состоящей из совокупности одинаковых элементарных сферических ячеек, в центре которых находится частица одного из компонентов. Чтобы определить, по какому компоненту рассчитывать размер ячейки, найдем объемные доли никеля v_{Ni} и алюминия v_{Al} в порошковой смеси. Опуская промежуточные выкладки, для объемных долей можно записать

$$\begin{aligned} v_{Ni} &= \frac{\mu \rho_{Al}}{\mu \rho_{Al} + (1 - \mu) \rho_{Ni}}, \\ v_{Al} &= \frac{(1 - \mu) \rho_{Ni}}{\mu \rho_{Al} + (1 - \mu) \rho_{Ni}}, \end{aligned} \quad (7)$$

$\mu = st_{Ni}a_{Ni}/(st_{Ni}a_{Ni} + st_{Al}a_{Al})$ – массовая концентрация никеля в смеси; $\rho_{Ni} = 8900$ кг/м 3 , $\rho_{Al} = 2700$ кг/м 3 – плотности никеля и алюминия; $a_{Ni} = 58.7$, $a_{Al} = 27$ – атомные массы никеля и алюминия; st_{Ni} , st_{Al} – стехиометрические коэффициенты для смеси $st_{Ni}Ni + st_{Al}Al$. Дополнительно введем обозначения: r_{Ni} , r_{Al} – средние размеры частиц никеля и алюминия в смеси.

Из (7) следует, что для состава $3Ni + Al$: $st_{Ni} = 3$, $st_{Al} = 1$, $\mu = 0.765$, $v_{Ni} = 0.497$, $v_{Al} = 0.503$. Так как здесь $v_{Ni} \approx v_{Al}$ и $r_{Ni} > r_{Al}$ (при равных объемах компонентов размер никелевых частиц больше размера частиц алюминия), то в этом случае частицы никеля будут окружены частицами алюминия, а элементарная ячейка определяется частицей никеля по формуле

$$r_* = r_{Ni}[(1 - \eta)v_{Ni}]^{-1/3}, \quad (8)$$

η – пористость порошковой смеси.

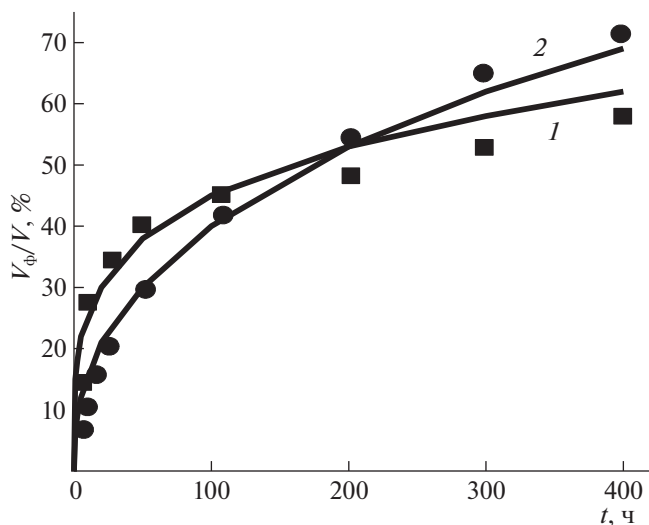


Рис. 10. Кинетические зависимости общей доли фазового превращения в процессе отжига составов $3Al + Ni$ (1, квадраты) и $3Ni + Al$ (2, окружности) при $\eta = 12\%$: сплошные линии – теоретический расчет, квадраты и окружности – данные экспериментов.

В случае состава $3Al + Ni$ величина r_* также будет определяться соотношением (8), так как здесь $st_{Ni} = 1$, $st_{Al} = 3$, $\mu = 0.42$, $v_{Ni} = 0.18 \ll v_{Al} = 0.82$ и $r_{Ni} > r_{Al}$ (малое количество частиц никеля распределено среди большого количества частиц алюминия). Полагалось, что средний размер частиц никеля в смеси $r_{Ni} \sim 50$ мкм. Проведенные расчеты размера гетерогенности смеси по формуле (8) при $\eta = 0.12$ позволяет получить следующие результаты: $r_* = 92.5$ мкм (состав $3Al + Ni$), $r_* = 65.5$ мкм (состав $3Ni + Al$).

Воспользовавшись (6) в конечном итоге получаем, что коэффициент диффузии в никель–алюминиевых интерметаллидных фазах при температуре изотермического отжига 693 К составляет величину порядка 10^{-12} – 10^{-11} см 2 /с. Эта величина несколько ниже таковой, измеренной для больших температур отжига. В частности, коэффициенты диффузии в данных фазах при температурах отжига 833–928 К имели порядок 10^{-14} – 10^{-10} см 2 /с [13].

На рис. 10 приведены зависимости общей доли фазового превращения в порошковых составах $3Al + Ni$ и $3Ni + Al$ от времени отжига. Сплошные линии – теоретический расчет, окружности и квадраты – данные экспериментов.

Видно, что до 200 ч отжига скорость фазового превращения в составе $3Al + Ni$ несколько выше, чем в составе $3Ni + Al$. Однако с продлением отжига общая доля интерметаллидов в составе с избытком никеля становится больше, чем в составе с его недостатком. При этом разница в долях пре-

вращенного вещества в данных составах является незначительной и, в основном, не превышает 10%. Как показывает рисунок, наблюдается хорошее соответствие между теоретическими расчетами и данными экспериментов.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальными и теоретическими методами исследована кинетика фазообразования в дисперсных системах $3\text{Al} + \text{Ni}$ и $3\text{Ni} + \text{Al}$ в условиях изотермического отжига порошковой смеси при температуре 693 К. Выявлено, что в процессе отжига идентифицируются все фазы, соответствующие равновесной диаграмме состояния системы никель–алюминий. Фаза Ni_2Al_3 доминирует как по скорости роста, так и по своему количеству относительно других фаз. После 50 ч отжига фаза NiAl_3 начинает поглощаться другими фазами. При этом если фазы Ni_2Al_3 и NiAl_3 появляются практически сразу в начале отжига, то заметные количества медленно растущих фаз NiAl и Ni_3Al обнаруживаются на более поздних стадиях процесса. В рассматриваемой порошковой системе выявлена заметная подвижность не только атомов алюминия, но и атомов никеля.

2. Проведено экспериментальное исследование влияния исходной пористости на кинетику роста фазы Ni_2Al_3 . Полученные зависимости свидетельствуют о наличии более сильного диффузионного торможения в плотнопрессованных образцах ($\eta = 12$ и 20%) по сравнению с пористыми ($\eta = 40\%$). В процессе отжига значительные изменения в объеме (до 25%) происходят в образцах с максимальной исходной пористостью 40%. В плотных образцах объемные изменения не превышали 10%.

3. Методом обратной задачи определены кинетические константы, характеризующие скорости зародышеобразования и роста фаз NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl , Ni_3Al , а также общей фазовой прослойки в порошковых составах $3\text{Al} + \text{Ni}$ и $3\text{Ni} + \text{Al}$. Выявлено, что при температуре отжига порошковой смеси 693 К константа скорости химической реакции в интерметаллических фазах имеет величину порядка 10^{-4} – 10^{-3} с^{-1} (соответствующие этому коэффициенты диффузии в фазах равны 10^{-12} – 10^{-11} $\text{см}^2/\text{с}$), а показатель степени реакции варьируется в достаточно широких пределах 1–4.12.

Посвящается памяти Касацкого Н.Г. и Найбороденко Ю.С., чьи идеи были положены в основу этой работы.

Выражаем благодарность Лепаковой О.К. за помощь в проведении металлографических исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН проект № 0290-2021-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Портной К.И.* // Порошковая металлургия. 1980. № 2. С. 33.
2. *Самсонов Г.В., Эпин А.П.* Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973. 399 с.
3. *Desai V.* // J. Mater. Eng. Perform. 2006. V. 58. № 1. P. 15.
4. *Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Туренко Е.И.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 5. <https://viam.ru/sites/default/files/sci-pub/2011/2011-205925.pdf>
5. *Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Бунтушкин В.П. и др.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. <https://viam.ru/sites/default/files/sci-pub/2002/2002-203530.pdf>
6. *Gabrovska M., Idakiev V., Tenchev K. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. P. 2152. <https://doi.org/10.1134/S0036024413130098>
7. *Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 726. (*Arkatova L.A., Kurina L.N., Galaktionova L.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 624.) <https://doi.org/10.1134/S0036024409040189>
8. *Ogneva T.S., Bataev I.A., Mali V.I. et al.* // Materials Characterization. 2021. V. 180. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111415>
9. *Ogneva T.S., Ruktuev A.A., Lazurenko D.V. et al.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 795. №1. P. 6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/795/1/012002>
10. *Lazurenko D., Ogneva T., Bataev I., et al.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 124. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/124/1/012132>
11. *Bataev I.A., Ogneva T., Bataev A. et al.* // Materials & Design. 2015. V. 88. P. 1082. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.103>
12. *Шморгул В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 64. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-5-64-65>
13. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск. Изд-во Том. ун-та. 1989. 214 с.
14. *Zhu P., Li J.C.M., Liu C.T.* // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 329–331. P. 57. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01549-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01549-0)
15. *Zhu P., Li J.C.M., Liu C.T.* // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 239–240. P. 532. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00627-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00627-8)
16. *Qiu X., Liu S., Guo J. et al.* // Wang Metall. Mater. Trans. A. 2009. V. 40. Iss. 7. P. 1541. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9840-2>
17. *Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H.* // Scripta Mater. 2006. V. 54. Iss. 9. P. 1715. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.032>
18. *Эмурлаева Ю.Ю., Рябинкина П.А., Лазуренко Д.В. et al.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2021. № 12. <https://doi.org/10.30906/mitom.2021.12.27-34>
19. *Kodentsov A.A.* // Diffusion Foundations. 2017. V. 13. p. 56–97. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.13.56>

20. Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 396. P. 376.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.044>
21. Biswas A., Roy S.K., Gurumurthy K.R. et al. // Acta Mater. 2002. V. 50. Iss. 4. P. 757.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00387-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00387-1)
22. Xia Z., Liu J., Zhu S. et al. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 3731.
<https://doi.org/10.1023/A:1004624012683>
23. Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 396. P. 376.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.044>
24. Srivastava V.C. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2012. V. 21. № 9. P. 1912.
<https://doi.org/10.1007/s11665-011-0114-y>
25. Huang W., Chang Y.A. // Intermetallics. 1998. V. 6. Iss. 6. P. 487.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00099-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00099-X)
26. Xiao R., Guoqing Ch., Wenlong Zh. et al. // J. Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. 2009. V. 24. № 5. P. 787.
<https://doi.org/10.1007/s11595-009-5787-9>
27. Fan Q., Chai H., Jin Z. // Intermetallics. 2001. V. 9. P. 609.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00046-2)
28. Morsi K., Shinde S., Olevsky E.A. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 17. P. 5699.
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0068-x>
29. Lucaci M., Gavriliu S., Lungu M. et al. // J. Optoelectron. Adv. M. 2004. V. 6. № 3. P. 947.
https://old.joam.inoe.ro/arhiva/pdf6_3/Lucaci.pdf
30. Mozaffari A., Hosseini M., Manesh H. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 9938.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.103>
31. Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 396. P. 376.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.044>
32. Архаров В.И., Баланаева Н.А., Богославский В.Н. Защитные покрытия на металлах. Киев: Наукова думка, 1971. С. 42.
33. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.
34. Kwiecien I., Piotr Bobrowski P., Wierzbicka-Miernik A. et al. // Nanomaterials. 2019. V. 9 (2). P. 134;
<https://doi.org/10.3390/nano9020134>
35. Jung S.B., Minamino Y., Yamane T. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 1993. V. 12. P. 1684.
<https://doi.org/10.1007/BF00418831>
36. Liu C.J., Mayer J.W. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 651.
<https://doi.org/10.1063/1.341956>
37. Khieokae M., Hanamornroongruang R., Ramasoot R. et al. // Intermetallic Compound. AMR. 2014. V. 1025–1026. P. 731.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1025-1026.731>
38. Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Шкода О.А. / Изв. вузов. Физика. 1996. № 7. С. 31–36. (Naiborodenko Yu.S., Kasatskii N.G., Shkoda O.A. // Russ. Phys. J. 1996. V.39. № 7. P. 626.)
<https://doi.org/10.1007/BF02439090>
39. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем, М.: Физматгиз, 1959, т. 1, с. 753.
40. Okamoto H. // J Phase Equilibria Diffus. 2004. 999 V. 25. № 4. P. 394.
<https://doi.org/10.1007/s11669-004-0163-0>
41. Ellner M., Kek S., Predel B. // Journal of the Less-Common Metals. 1989. V. 154. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90185-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90185-9)
42. Damle Ch., Gopal A., Sastry M. // Nano Letters. 2002. V. 2. № 4. P. 365.
<https://doi.org/10.1021/nl015676m>
43. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения. М.: Мир, 1974. С. 362
44. Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // Журн. неорганич. химии. 2021. Т. 66. № 13. С. 402. (Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. № 13. P. 433.)
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>
45. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. // ФГВ. 2000. Т. 36. № 5. С. 22. (Lapshin O.V., Ovcharenko V.E. // Combust Explos Shock Waves. 2000. V. 36. № 5. P. 571.)
<https://doi.org/10.1007/BF02699519>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.478;542.973

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ДО СТИРОЛА

© 2023 г. В. С. Журавлева^{a,b,*}, А. А. Шестеркина^c, А. А. Стрекалова^{a,d},
Г. И. Капустин^a, С. Ф. Дунаев^c, А. Л. Кустов^c

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

^b Российский технологический университет МИРЭА, 119454 Москва, Россия

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

^d Национальный технологический университет МИСИС, 119049 Москва, Россия

*e-mail: vickey.vi202@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Методом СВЧ-активации получены новые никельсодержащие катализаторы на основе фазы филлосиликатов для эффективного жидкофазного гидрирования ряда непредельных соединений до олефинов в относительно мягких условиях реакции: $T = 100\text{--}140^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1.5$ МПа, время реакции 1 ч. Сравнение методов синтеза образцов показало, что лучшие результаты по селективности образования стирола (90.1%) при конверсии фенилацетилена (89.6%) получены на никелевом катализаторе, приготовленном СВЧ-синтезом.

Ключевые слова: Ni/SiO₂ катализаторы, селективное гидрирование, фенилацетилен, микроволновый синтез, монометаллические наночастицы

DOI: 10.31857/S004445372310028X, **EDN:** PPNDUP

Селективное гидрирование различных непредельных соединений (алкинов, непредельных спиртов, ароматических соединений и т.д.) с образованием целевого продукта алкена является одним из наиболее важных типов превращений в органической химии, в частности, при получении новых химических веществ, фармацевтической продукции, биологически активных соединений, например, таких как витамины А и Е, применяемые в парфюмерии и косметологии и т.д. [1–3]. Так, например, фенилацетилен является нежелательным компонентом сырья при промышленном производстве полистирола [4]. Данный процесс в промышленности осуществляется каталитическим восстановлением алкина до соответствующего алкена на высокосодержащих Pd-системах, это обусловлено высокой адсорбционной способностью благородных металлов к водороду.

В настоящее время остро стоит задача снижения содержания благородного металла в составе катализаторов гидрирования, а также их полная замена на более доступные неблагородные металлы. Катализаторы на основе Ni вызывают повышенный интерес в связи с их природной доступностью, низкой стоимостью и высокой активностью

в ряде процессов гидрирования различных субстратов, но в то же время никельсодержащие катализаторы обладают низкой селективностью. Активность и селективность нанесенных катализаторов зависят от ряда факторов: методик синтеза, химического состава и физического состояния активных компонентов, величины удельной поверхности носителя и концентрации нанесенного металла, условий протекания процесса гидрирования органических соединений, а также от природы субстрата. В связи с чем разработка селективных никелевых катализаторов для важных процессов гидрирования остается ключевой задачей.

Традиционными способами получения катализаторов являются метод пропитки, соосаждение из растворов солей прекурсоров, гидротермальный и сольватермальный способы, осаждение из коллоидных растворов, электрохимическое осаждение и др. Однако, данные методы синтеза наноматериалов имеют ряд ограничений и недостатков, в числе которых удаление стабилизирующих органических примесей, которые могут оказывать отрицательное воздействие на активность материалов для каталитического и биосенсорного приме-

ния, трудность контроля размера и формы получаемых наночастиц [5–8]. В настоящее время перспективным методом получения как нанесенных, так и свободных биметаллических частиц является СВЧ-синтез, безусловными преимуществами которого можно отметить равномерную теплопередачу, как следствие равномерное зародышеобразование и короткое время кристаллизации частиц, а также высокая энергоэффективность, одностадийность процесса, высокий выход наноструктурированных частиц [9]. Стоит отметить, что применение СВЧ-нагрева для получения активных наночастиц является довольно новым направлением в материаловедении и в катализе и активно исследуется различными научными группами.

Среди большого многообразия различных каталитических систем на основе никеля, системы на базе филлосиликатов занимают особое место благодаря своей уникальной многослойной структуре. В отличие от нанесенных оксидов никеля и Ni^0 на носитель SiO_2 , филлосиликатная структура обладает улучшенной термической стабильностью, более высокой дисперсностью частиц никеля и большей удельной поверхностью благодаря своей слоистой структуре, что вносит вклад в повышение селективности процесса [10].

В работе [11–15] синтез нанесенных никельсодержащих катализаторов Ni/SiO_2 осуществляли методами выпаривания аммиака ($\text{Ni/SiO}_2\text{--AЭН}$), методом пропитки ($\text{Ni/SiO}_2\text{--ИМР}$) и методом осаждения ($\text{Ni/SiO}_2\text{--ДР}$). Результаты РФА показали, что в катализаторе, приготовленном методом пропитки ($\text{Ni/SiO}_2\text{--ИМР}$) была обнаружена фаза оксида никеля (NiO), а в образцах, синтезированных методами выпаривания аммиака и осаждения ($\text{Ni/SiO}_2\text{--AЭН}$ и $\text{Ni/SiO}_2\text{--ДР}$) — фаза филлосиликата никеля. Каталитическую активность полученных катализаторов исследовали в реакции гидрирования полициклических ароматических углеводородов.

Целью настоящего исследования является разработка способа получения монометаллических нанесенных никельсодержащих катализаторов на базе филлосиликатной структуры в условиях СВЧ-нагрева и исследование их каталитических свойств в селективном гидрировании фенилацетилена до стирола в сравнительно мягких условиях реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление 10% Ni/SiO_2 -катализаторов осуществляли тремя различными способами: осаждением никеля из соли нитрата никеля гидролизом мочевины как гидротермальным способом, так и в условиях СВЧ-нагрева на промышленный носитель SiO_2 (Acros Organic, 250 м²/г), а

также методом пропитки по влагоемкости носителя SiO_2 .

Методика осаждения в условиях СВЧ-нагрева заключалась в следующем: реактор представлял собой микроволновую печь Multiwave Pro (Anton-Paar, Австрия), которая оснащена четырьмя тефлоновыми стаканами автоклавного типа. В каждый стакан помещали магнитную мешалку, затем вносили по 0.5 г носителя SiO_2 (фракцией 0.2–0.4 мкм), после чего в каждый стакан добавляли равное количество готового раствора. Заранее приготовленный раствор представлял собой 0.7 мл 1 М водный раствор $\text{Ni(NO}_3)_2$ и 49.3 мл дистиллированной воды. После тщательно перемешивали и вносили 0.25 г мочевины.

Далее стаканы плотно закрывали, ставили во вкладыши и помещали в микроволновую установку. Микроволновая установка оснащена датчиком измерения температуры, мощности и давления, через который проходит каждый стакан во время синтеза. Процесс синтеза под действием микроволнового излучения проводили при 92°C, так как данная температура необходима для разложения мочевины, давление 0.9 МПа (наибольшее из 4-х стаканов), время синтеза — 5 ч, непрерывное перемешивание суспензии в каждом стакане, время выхода на режим 45 мин, мощность микроволнового излучения для нагрева температуры 92°C составляет — 100 Вт, после выхода на режим, при достижении необходимой температуры, мощность микроволнового излучения была автоматически снижена до диапазона 75 Вт и держалась при данных значениях до конца микроволнового синтеза. Аналогично был получен катализатор с содержанием Ni 5 мас. %. Образцы, полученные в условиях СВЧ-нагрева далее по тексту обозначены как 10Ni/ $\text{SiO}_2\text{--СВЧ}$.

В качестве катализаторов сравнения были подготовлены 10% Ni/SiO_2 -катализаторы методом термического гидролиза мочевины, нагрев в данном случае осуществляли с помощью магнитной печи на водяной бане. В данном случае реактор для синтеза образцов представлял собой круглодонную колбу помещенный в водяную баню с дефлегматором, который располагался между стенками реактора и водяной бани. В реактор помещали магнитную мешалку, для равномерного перемешивания суспензии, добавляли 0.7 мл 1 М раствора нитратов никеля и 49.3 мл дистиллированной декарбонизированной воды, затем вносили 2 г носителя SiO_2 фракцией 0.2–0.4 мкм и перемешивали в течение 15 минут, после ожидаемого времени добавляли навеску 0.25 г мочевины и проводили нагрев суспензии до 92°C. Далее суспензию термостатировали при постоянном перемешивании в течение 10 часов. После суспензию охлаждали до комнатной температуры. Образцы,

синтезированные методом осаждения термически гидролизом мочевины, далее в публикации названы как $10\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—O}$.

После окончания синтеза как методом СВЧ-нагрева, так и термическим нагревом полученный осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (10 000 об./мин, 15 мин), и проверяли полноту осаждения никеля из раствора на носитель. Для этого отбирали 2 мл маточного раствора и добавляли слабо концентрированный раствор аммиака. Отсутствие синего окрашивания маточного раствора после добавления 2–3 капель 1 М раствора аммиака свидетельствовало о полном осаждении никеля из раствора нитрата на поверхность носителя.

Далее образцы промывали дистиллированной водой объемом 40 мл два раза. После каждой промывки осадок отделяли центрифугированием. Полученные катализаторы сушили под вакуумом в роторном испарителе при 40°C , а затем подвергали термической обработке на воздухе при 300°C в течение 3 ч. Температура прокаливания была выбрана на основании данных, описанных в ранее опубликованной работе [16].

Также в качестве катализаторов сравнения были синтезированы никельсодержащие катализаторы методом пропитки носителя по влагоемкости. Методика синтеза представляет собой следующее: носитель SiO_2 пропитывали по каплям водным раствором прекурсора — $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в бюксе с периодическим встряхиванием образца. Затем оставляли образец на 2 ч для равномерного распределения раствора прекурсора внутри пор носителя с последующей сушкой и термообработкой. Катализаторы сушили при 90°C в течение 12 ч, а затем прокаливали в муфельной печи 3 часа при температуре 300°C . Методика данного синтеза аналогична методике [17]. Образцы, полученные методом пропитки обозначены как $10\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—П}$.

Исследование каталитической активности синтезированных катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена до стирола проводили в автоклаве при температурах $100\text{—}140^\circ\text{C}$ и давлении водорода 1.5 МПа в среде этанола при интенсивном перемешивании, мольное отношение $n(\text{ФА}) : n(\text{Ni}) = 35$ ($C(\text{ФА}) = 0.2$ М в 30 мл этанола, $m(\text{катализатора}) = 0.612$ г). Время реакции составляло 1 ч.

Физико-химическая характеристика полученных образцов была проведена с помощью рентгенофазового анализа, адсорбции N_2 , просвечивающей электронной микроскопии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные монометаллические никелевые катализаторы были исследованы в реакции

Таблица 1. Каталитические свойства синтезированных катализаторов в гидрировании фенилацетилена до стирола

№	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$S, \%$
1	$5\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—СВЧ}$	100	39.1	75.3
		120	66.3	87.2
		140	100	50.2
2	$10\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—СВЧ}$	120	89.6	90.1
3	$10\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—O}$	120	65.1	87.3
4	$5\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—П}$	120	27.1	70.5
5	$10\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—П}$	120	58	64.7

селективного гидрирования фенилацетилена с получением стирола в сравнительно мягких условиях реакции. Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 1.

Исследование влияния температуры реакции на примере катализатора $5\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—СВЧ}$ от 100 до 140°C показало, что повышение температуры приводит к резкому увеличению конверсии фенилацетилена, но одновременно с этим снижает селективность по целевому продукту до 50%. Таким образом, оптимальной температурой реакции гидрирования фенилацетилена является 120°C , в связи с чем дальнейшие исследования каталитической активности полученных образцов проводили при оптимальной температуре реакции 120°C . Влияние содержания металла в составе катализаторов для образцов, полученных методом СВЧ и пропиткой, показало, что с увеличением массового содержания Ni с 5 до 10 мас. % наблюдается значительное повышение конверсии фенилацетилена за 1 ч проведения реакции.

Основной целью работы являлось изучение влияния метода синтеза, а следовательно, и фазового состояния металла, на каталитические свойства в селективном гидрировании связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Сравнение методов получения никельсодержащих катализаторов показало, что образец, полученный в условиях СВЧ-нагрева, является более эффективным в гидрировании фенилацетилена до стирола в отличие от образца, полученного в термических условиях, за время проведения реакции конверсия фенилацетилена составила 89.6% с селективностью образования стирола 90.1%. В присутствии катализатора, полученного методом термического гидриролиза была достигнута конверсия за одинаковое время реакции всего 65.1%. Следует отметить, что нанесенная фаза оксида никеля, полученная методом пропитки, является малоселективной в гидрировании фенилацетилена, поскольку на данном образце основным продуктом реакции являлся продукт полного гидрирования — этилбензол.

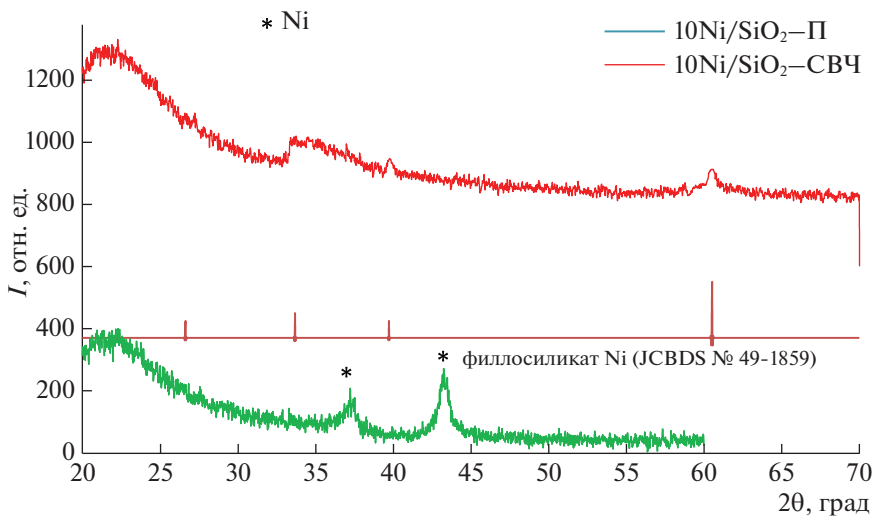


Рис. 1. Рентгенограмма Ni-содержащих образцов.

Фазовый состав синтезированных катализаторов исследовали методом РФА. На рентгенограмме обоих образцов присутствует пик при 22°, что соответствует аморфной структуре исходного носителя SiO₂. Исследование никелевого образца, полученного методом пропитки, показало образование хорошо окристаллизованных наночастиц NiO со средним размером 13 нм, о чем свидетельствует наличие основных дифракционных пиков при 37.7° и 43.3°. На рентгенограмме 10Ni/SiO₂–СВЧ образца, полученного методом СВЧ, (рис. 1), наблюдаются характеристические пики при 26.7°, 33.7°, 39.7°, 53.2° и 60.9°, которые соответствуют образованию фазы филлосиликата никеля (Ni₃Si₄O₁₀(OH)₂·5H₂O) подобной структуре минерала пимелита.

Текстурные свойства синтезированных 10Ni/SiO₂-катализаторов, полученных различными методами, были исследованы методом адсорбции-десорбции N₂ на оборудовании Micromeritics ASAP 2020 Plus при 77 К. Значения S_{уд}, объема микропор и мезопор, а также распределение пор по размерам для каждого образца представлены в табл. 2. Анализ удельной поверхности

образцов показал, что для образца, полученного методом пропитки, наблюдается снижение S_{уд} до 233 м²/г относительно исходного носителя SiO₂ (табл. 2). Вероятно, это вызвано заполнением пор раствором прекурсора металла и, следовательно, осаждением фазы оксида никеля внутри пор SiO₂. Образование небольшого объема макропор может быть вызвано частичным разрушением микро- и мезопор на стадии прокаливании.

Напротив, для образцов, полученных методом осаждения термическим гидролизом и в условиях СВЧ-нагрева, наблюдалось значительное увеличение значения S_{уд} наряду с увеличением объема микропор (табл. 2). Это явление было обнаружено в работе [18] и, вероятно, было вызвано созданием дополнительных дефектов в структуре SiO₂ из-за образования филлосиликатной фазы.

Микрофотографии ПЭМ никельсодержащих катализаторов представлены на рис. 2. Из представленных данных можно видеть, что в образцах, полученных методом термического гидролиза мочевины и СВЧ-активацией наблюдается нитевидная структура, что подтверждает образование

Таблица 2. Текстурные характеристики синтезированных катализаторов

Образец	Фазовый состав, РФА	A _{ВЕТ} , м ² /г	V _{tot} [*] , см ³ /г	V _{meso} ^{**} , см ³ /г	V _{micro} [*] , DFT см ³ /г	D _{por} [*] , микро/мезо нм
10Ni/SiO ₂ –П	NiO	233	0.800	0.721	0.003	1–2/5–35
10Ni/SiO ₂ –О	Филлосиликат Ni	276	0.721	0.645	0.014	1–2/3–30
10Ni/SiO ₂ –СВЧ	Филлосиликат Ni	282	0.855	0.839	0.016	0.9–2.0/3.4–40
SiO ₂ КСКГ	—	244	0.782	0.773	0.009	1–2/6–18

* Рассчитано из величины адсорбции при p/p° = 0.99.

** Рассчитано по разнице между общим объемом пор и суммой объема микропор по DFT и объема макропор.

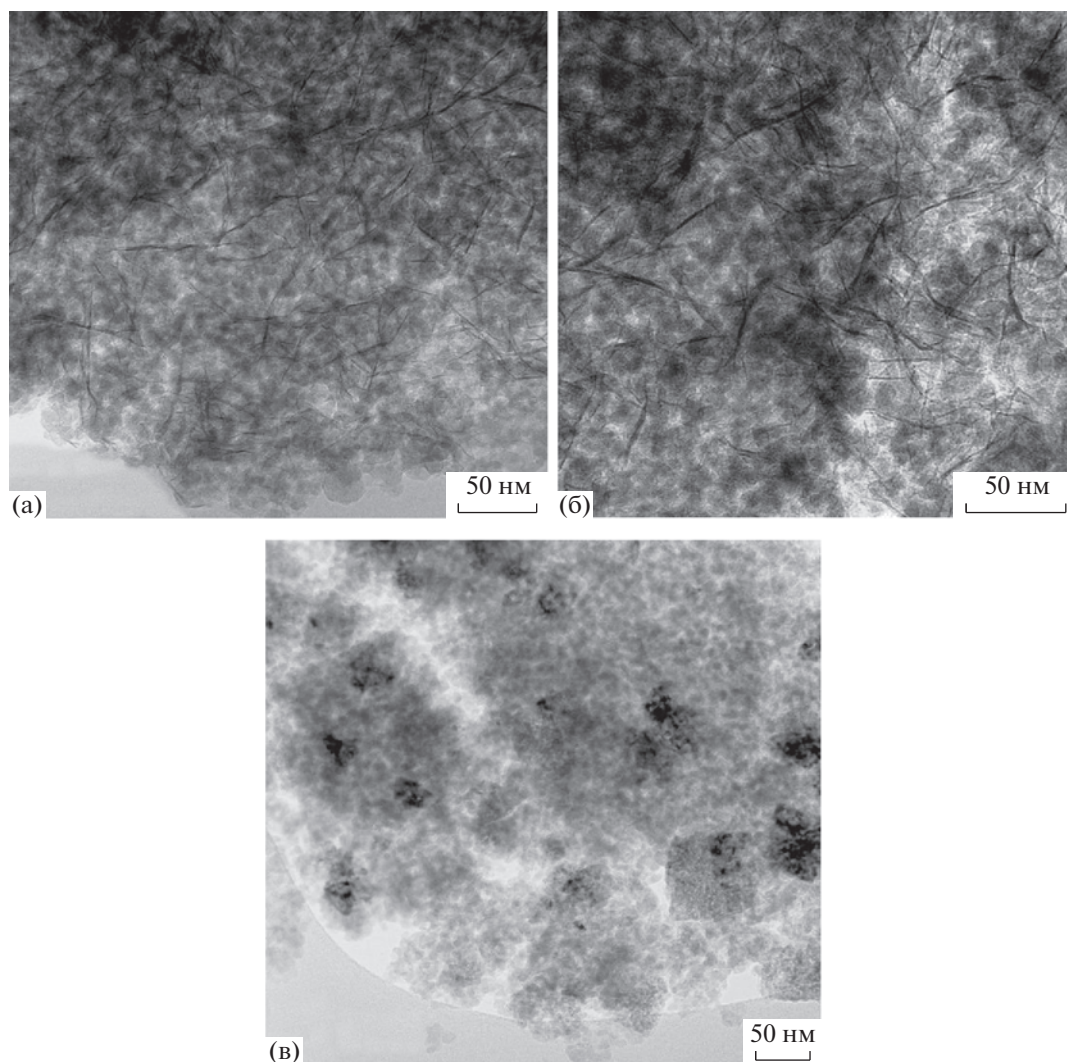


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ для никельсодержащих катализаторов, полученных термическим гидролизом (а), в СВЧ-нагреве (б) и пропиткой (в).

фазы филлосиликата никеля. В свою очередь в образце, полученном методом пропитки, визуализируются сферические наночастицы средним размером 10 нм, что согласуется со средним размером частиц, полученным методом РФА этого образца.

Таким образом, в настоящей работе показано, что получение никельсодержащих катализаторов со структурой филлосиликата никеля в условиях СВЧ-нагрева достигается за 5 ч проведения синтеза, что в 2 раза быстрее относительно традиционного термического способа синтеза. Наилучшие результаты по селективности образования стирола (90.1%) при конверсии фенилацетилена (89.6%) получены на никелевом образце, синтезированном методом СВЧ-активации прекурсора металла в присутствии мочевины с последующим прокаливанием на воздухе при температуре 300°C и содержанием активного металла 10 мас. %.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 23-73-30007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang K., Chen X., Guan J. et al. // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 176.
2. Molnár Á., Sárkány A., Varga V. // Mol. Cat. A. Chem. 2001. V. 173. P. 185.
3. Bonrath W., Medlock J., Schütz J. et al. // Hydrogenation. 2012. P. 66.
4. Kluwer A.M., Koblenz T.S., Jonishkeit T. et al. // Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15470.
5. Rahsepar M., Kim H. // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 1323.
6. Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al. // Catal. Today. 2015. V. 241. P. 246.

7. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79 (6). P. 441.
8. *Sels B.F., Kustov L.M.* // Zeolites and Zeolite-like Materials 2016. P. 1.
9. *Manjunatha C., Ashoka S., Hari Krishna R.* Chapter 1 – Microwave-assisted Green Synthesis of Inorganic Nanomaterials, Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. 2021. P. 1.
10. *Bian Z., Kawi S.* // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 3.
11. *Wang M.L., Ban X.Q., Xie L.Q. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 1989.
12. *Yu J., Yang Y.S., Chen L.F. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 277. 119273.
13. *Wang Y.L.H.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 757. 137871.
14. *Aguilar-Tapia A., Delannoy L., Loui C. et al.* // J. Catal. 2016. V. 344. P. 515.
15. *Narani A., Kannapu H.P.R., Natte K. et al.* // Mol. Catal. 2020. V. 497. 111200.
16. *Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. P. 233.
17. *Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. P. 749.
18. *H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun and Z. Liu* // Applied Catalysis A: General, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.006>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.654.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ
Fe–Ni–Co–Al В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. А. Ф. Дресвянников^{а,*}, М. Е. Колпаков^а, Е. А. Ермолаева^а

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: alfedr@kstu.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

Показана возможность получения полиметаллической дисперсной системы Fe–Ni–Co–Al в водных растворах посредством редокс-процесса, протекающего между ионами железа(III), никеля(II), кобальта(II) и микрочастицами алюминия в водных растворах. При этом в водном растворе формируется структура, представляющая собой с позиции фазового состава, механическую смесь элементных металлов. Установлено, что синтезируемая система Fe–Ni–Co–Al состоит из частиц металлического алюминия, покрытых элементными металлами (железо, никель, кобальт) с минимумом содержания оксидной фазы. Дополнительная ВЧ-модификация исследуемого образца полиметаллической системы в плазме индукционного разряда пониженного давления приводит к образованию ряда интерметаллических соединений, преимущественно CoFe (~60%) и FeNi (~15%), а также обеспечивает сфероидизацию частиц. Полученная интерметаллическая порошковая композиция потенциально пригодна для использования в технологиях аддитивного производства.

Ключевые слова: алюминий, металлы семейства железа, плазма, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0044453723100072, **EDN:** TQMNAS

В настоящее время актуальным вопросом является получение интерметаллидов на основе алюминия и металлов семейства железа. Этот процесс осуществим при использовании прекурсоров интерметаллидов – полиметаллических систем, полученных различными методами. Сочетание интерметаллических сплавов с элементными металлами позволяет получать композиционные материалы, обладающие комплексом высоких механических свойств, и может быть предложено в качестве решения проблем производства и обработки, связанных со склонностью интерметаллических соединений к низкотемпературному растрескиванию. Интерметаллиды обеспечивают высокие прочностные характеристики материала, а пластичный металл повышает показатели трещиностойкости и ударной вязкости.

Изготовление деталей из интерметаллических соединений возможно методами литья или порошковой металлургии. Однако, в этом случае затраты на производство высоки, а конфигурация конечного изделия не может быть очень сложной из-за использования в этих способах специальной формы-основы [1]. Среди новых методов аддитивные технологии продемонстрировали хороший потенциал для изготовления деталей близ-

ких к конечной форме (без геометрических ограничений) из интерметаллических соединений благодаря возможностям в разработке новых сплавов [2].

При выборе технологических параметров процесса селективного лазерного сплавления рассматривают группы аналогичных материалов, в том числе никель, кобальт, алюминий и их сплавы [3]. Физические, химические и магнитные свойства сплавов Fe–Ni–Co широко исследуются [4], в том числе на основе системы Fe–Ni–Co–Al [5].

Сплавы, содержащие ферромагнитные элементы (Fe, Co и Ni), проявляют функциональные свойства, включая магнитомягкие и электрические [6]. В частности, некоторые сплавы, фазовый состав которых характеризуется наличием ГЦК- и ОЦК-фаз, обладают хорошими магнитными и механическими свойствами [7], что позволяет использовать их в новых магнитомягких материалах трансформаторов, электродвигателей и генераторов. Алюминий улучшает механические [8] и магнитные свойства [9] сплавов на основе элементов семейства железа.

Сплавы Co–Fe–Ni могут быть получены с помощью различных методов синтеза, таких как ме-

ханическое сплавление [10], ультразвуковое облучение [11], золь–гель-метод [12], электроосаждение [13], литье металлов под давлением [14].

На основе сплавов, состоящих из железа, кобальта и никеля с различным атомным соотношением, разработаны нанокатализаторы для электроокисления этиленгликоля в безмембранных топливных элементах [15]. Тройной сплав FeCoNi, полученный электроосаждением, может использоваться в качестве катализатора выделения кислорода при электролизе воды [16].

В работе [3] образцы магнитных сплавов Co–Fe и Ni–Fe с градиентным составом получали лазерным спеканием элементарных порошков Fe, Co и Ni.

При этом традиционно применяют порошки металлов, полученные металлургическими методами. Также создаются малозатратные способы получения металлопорошковых композиций [17], в том числе, и на основе восстановления ионов металлов до элементного состояния в водных растворах [18, 19].

Предпочтительная форма частиц порошка, предназначенного для использования в технологиях аддитивного производства, сферическая. Поэтому необходимой составляющей производства металлопорошковых композиций для аддитивных технологий является процесс сфероидизации частиц.

Целью работы является изучение возможности получения металлопорошковой композиции Fe–Ni–Co–Al путем осаждения железа, никеля и кобальта в определенном соотношении на поверхности дисперсного алюминия с последующей сфероидизацией частиц ВЧ-плазмой пониженного давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с узкофракционированными образцами дисперсного алюминия (85 ± 15 мкм, чистота не менее 99.0%) с удельной поверхностью $260 \text{ см}^2/\text{г}$. В качестве реактивов использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , NiCl_2 (квалификации “ч.д.а.”). Мольное соотношение исходного дисперсного алюминия и прекурсора во всех экспериментах составляло 1.5 : 1.

Кинетику процесса изучали методом отбора проб через фиксированные промежутки времени и их последующего анализа методом рентгенофлуоресцентного анализа. Полноту выделения металла оценивали по изменению концентрации ионов соответствующих элементов в растворе. Погрешность эксперимента определяется использованными методами анализа и не превышает 5%.

Электрохимические измерения проводили в процессе восстановления ионов металлов дис-

персным алюминием в стеклянном термостатируемом сосуде. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве индикаторного – платиновый проволоочный электрод. Исследования выполняли с помощью импульсного потенциостата Р-301М. Значения потенциала платинового электрода в реакционной смеси приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Часть полученного дисперсного материала дополнительно обрабатывали в диффузном разряде высокочастотной индукционной плазмы на установке ВЧИ. Обработку проводили при кратковременном (не более 0.1 с) контакте частиц с плазмой при пролете через ВЧ-разряд, образованный кольцевым током в плазмотроне. Частота разряда – 1.76 МГц, расход аргона – 0.04 г/с, давление в разряде – 30 Па, мощность генератора по постоянному току – 4.8 кВт, время обработки навески порошка (35 г) – 10 мин.

Микросъемку частиц синтезированных образцов проводили на электронных сканирующих микроскопах EVEX Mini-SEM SX-3000 (Carl Zeiss) и AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss) с совмещенным рентгеновским спектральным микроанализатором.

Образцы исследовали также рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра S1 TITAN (Bruker) на предмет получения информации об элементном составе. Фазовый состав образцов определяли посредством дифрактометра ДРОН-7 в геометрии Брегга–Брентано (тетра-2тета), излучение CuK_α (CuK_α с бета-фильтром, режим трубки 40 кВ/25 мА). Обработку спектра осуществляли с использованием программы MAUD v.2.33.

Информацию о распределении частиц по размерам получали посредством лазерного анализатора Mastersizer 2000 (Malvern). Диспергирование и подачу образца через зону измерения проточной кюветы осуществляли при помощи модуля диспергирования Hydro 2000S со встроенной мешалкой (2500 об./мин) и ультразвуковым титановым зондом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совместное выделение металлов семейства железа на дисперсном алюминии в водных растворах носит сложный характер и определяется в случае применения фиксированного по составу и размерам частиц образца дисперсного алюминия только концентрацией ионов этих металлов в растворе.

Содержание алюминия в таких композициях можно легко регулировать с помощью дополнительной обработки концентрированным раствором гидроксида натрия, при этом происходит

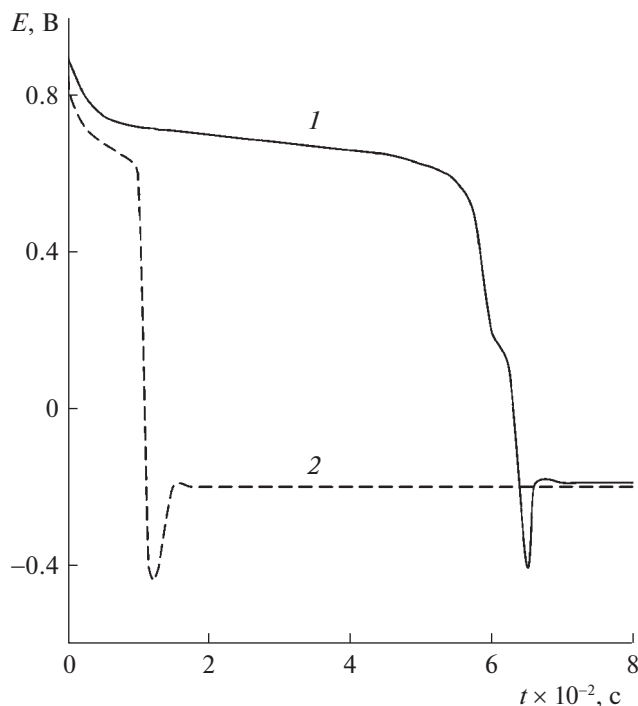


Рис. 1. Зависимости потенциала платинового электрода от времени в реакционной смеси при осаждении металлов семейства железа на дисперсном алюминии в водных растворах: 1 – 0.4 М FeCl₃ + 0.5 М CoCl₂ + 0.4 М NiCl₂; 2 – 0.7 М FeCl₃ + 0.6 М CoCl₂ + 0.7 М NiCl₂.

растворение алюминия и его количество может быть уменьшено до десятых долей процента по массе. Если полученный при восстановлении на алюминии металлический осадок не подвергать обработке раствором щелочи, то со временем в нем формируется аморфная фаза псевдобемита и кристаллическая фаза байерита, которые образуются из метастабильных продуктов окисления алюминия [20]. Выделяющийся при контакте с жидкой средой водород, перемешивая суспензию и насыщая реакционную смесь, создает восстановительную среду и способствует сохранению металлических фаз в элементном состоянии. Присутствие водорода в осадках также препятствует их окислению в процессе термического воздействия.

Сравнение хронопотенциограмм платинового электрода (рис. 1), полученных в процессе совместного осаждения металлов семейства железа на частицах дисперсного алюминия, указывает на существенное влияние концентрации исходных реагентов на индукционный период активации алюминия и скорость протекания процесса в целом. Потенциал платинового электрода, после резкого снижения в направлении отрицательных значений, довольно быстро смещается в сторону более положительных величин, а затем стабили-

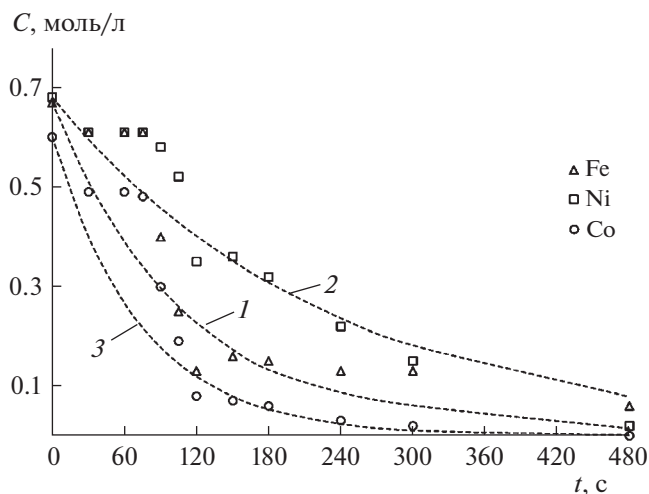


Рис. 2. Кинетические кривые совместного выделения железа (1), никеля (2) и кобальта (3) из водного раствора (0.7 М Fe(III) + 0.6 М Co(II) + 0.7 М Ni(II)) на дисперсном алюминии. Точки – результат эксперимента, линии – результат расчета.

зируется (рис. 1). Это указывает на полное блокирование осажденным металлом поверхности частиц алюминия.

Следует заметить, что исследуемый редокс-процесс сопровождается достаточно сильным разогревом реакционной смеси (до 90–95°C), что также вносит вклад в изменение потенциала платинового электрода.

Кинетические кривые совместного выделения металлов группы железа указывают (рис. 2) на взаимное влияние ионов железа, кобальта и никеля на процессы осаждения металлов. Наблюдается снижение скорости восстановления ионов Ni(II) и рост скорости восстановления ионов Co(II). В литературе соосаждение ионов железа, кобальта и никеля известно, как “аномальный” процесс [21], при котором скорость осаждения более электроотрицательных элементов (Fe и Co) выше, чем более благородного (Ni).

В ранних исследованиях anomalous осаждение объясняется образованием гидроксида железа, который предотвращает восстановление ионов никеля [22]. Однако, поскольку anomalous осаждение также наблюдалось при очень низких значениях pH [23], такая причина признана маловероятной. В более современной модели [22] предполагается, что скорость восстановления ионов железа выше скорости выделения ионов никеля, и, таким образом, многие участки поверхности покрываются железом, что, в свою очередь, препятствует осаждению никеля. Anomalous соосаждение железа и кобальта рассмотрено в работе [24]. Установлено, что в присут-

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Al

Элемент	Содержание, мас. %
Fe	40.72 ± 0.25
Co	32.02 ± 0.22
Ni	25.85 ± 0.25
Al	0.81 ± 0.23
Σ(S, P, Hf, Pb, Ti)	0.60 ± 0.22

ствии ионов железа происходит ингибирование образования зародышей кобальта, но не изменения скорости осаждения.

Сопряженные реакции восстановления ионов Fe(III), Ni(II), Co(II) могут быть описаны кинетическими уравнениями первого порядка (рис. 2)

$$C(\text{Fe}^{3+}) = C_0(\text{Fe}^{3+})\exp(-kt),$$

$$C(\text{Ni}^{2+}) = C_0(\text{Ni}^{2+})\exp(-kt),$$

$$C(\text{Co}^{2+}) = C_0(\text{Co}^{2+})\exp(-kt).$$

Сопоставление хронопотенциограммы (рис. 1), полученной на платиновом электроде в реакционной смеси, с кинетическими кривыми (рис. 2) показало, что в течение первых 90 с электродный потенциал незначительно и плавно уменьшается, а степень выделения металлов почти не меняется. Длительность этого индукционного периода в значительной степени зависит от содержания исходных компонентов в растворе и обусловлена, в первую очередь, наличием на поверхности частиц алюминия оксидной пленки. Кроме того, суще-

ственного снижения потенциала электрода не происходит до начала выделения Ni(0).

Из табл. 1, в которой представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца системы Fe–Ni–Co–Al, следует, что количественный состав исследуемого объекта представлен элементными металлами: Fe, Ni, Co, Al, а также незначительным количеством примесей, изначально входящих в состав исходных реагентов. Соотношение содержания металлов группы железа в образце соответствует теории аномального соосаждения — при эквимольном соотношении ионов железа, никеля и кобальта в растворе содержание более активного элемента (Fe) в осадке выше, нежели остальных. Низкое содержание алюминия обусловлено особенностью процесса — металлы осаждаются на поверхности частиц алюминия таким образом, что алюминий остается в виде “ядра” сформированной частицы и в ряде случаев недоступен для рентгеновского излучения.

Согласно результатам рентгеновского фазового анализа, дисперсный образец, полученный в водном растворе состава 0.7 М FeCl₃ + 0.6 М CoCl₂ + 0.7 М NiCl₂ на микрочастицах алюминия, в основном состоит из кристаллитов металлов семейства железа и алюминия (рис. 3а), фактически представляющих собой механическую смесь металлов с небольшим количеством оксидной фазы. Образец Fe–Ni–Co–Al, подвергнутый модификации ВЧ-разрядом, содержит значительное количество интерметаллидов CoFe и FeNi (рис. 3б). Интерметаллиды образуются при нагревании синтезированного порошкового продукта в процессе обработки высокочастотной плазмой, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Анализ рентгеновской дифрактограммы

Таблица 2. Результаты анализа рентгеновской дифрактограммы модифицированного ВЧ разрядом образца

Фаза	Содержание, мас. %	ОКР, нм	Микро-напряжения, %	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
CoFe	59.35 ± 16.88	94.18	2.104 × 10 ^{−3}	Pm-3m (221)	0.286	—	—
FeNi	15.35 ± 6.64	99.88	1.891 × 10 ^{−2}	P4/mmm (123)	0.253	—	0.338
Al _{18.5} Co _{7.75} Ni	9.89 ± 3.85	99.92	1.304 × 10 ^{−5}	Pnmm (59)	2.317	3.242	0.410
Al _{0.13} Co _{0.87}	5.55 ± 0.35	99.92	2.248 × 10 ^{−3}	Fm-3m (225)	0.358	—	—
Ni	4.39 ± 1.33	99.81	5.574 × 10 ^{−5}	Fm-3m (225)	0.352	—	—
FeNi ₃	4.16 ± 2.43	99.70	1.296 × 10 ^{−3}	Pm-3m (221)	0.355	—	—
Al	1.31 ± 1.05	100.07	3.321 × 10 ^{−4}	Fm-3m (225)	0.405	—	—

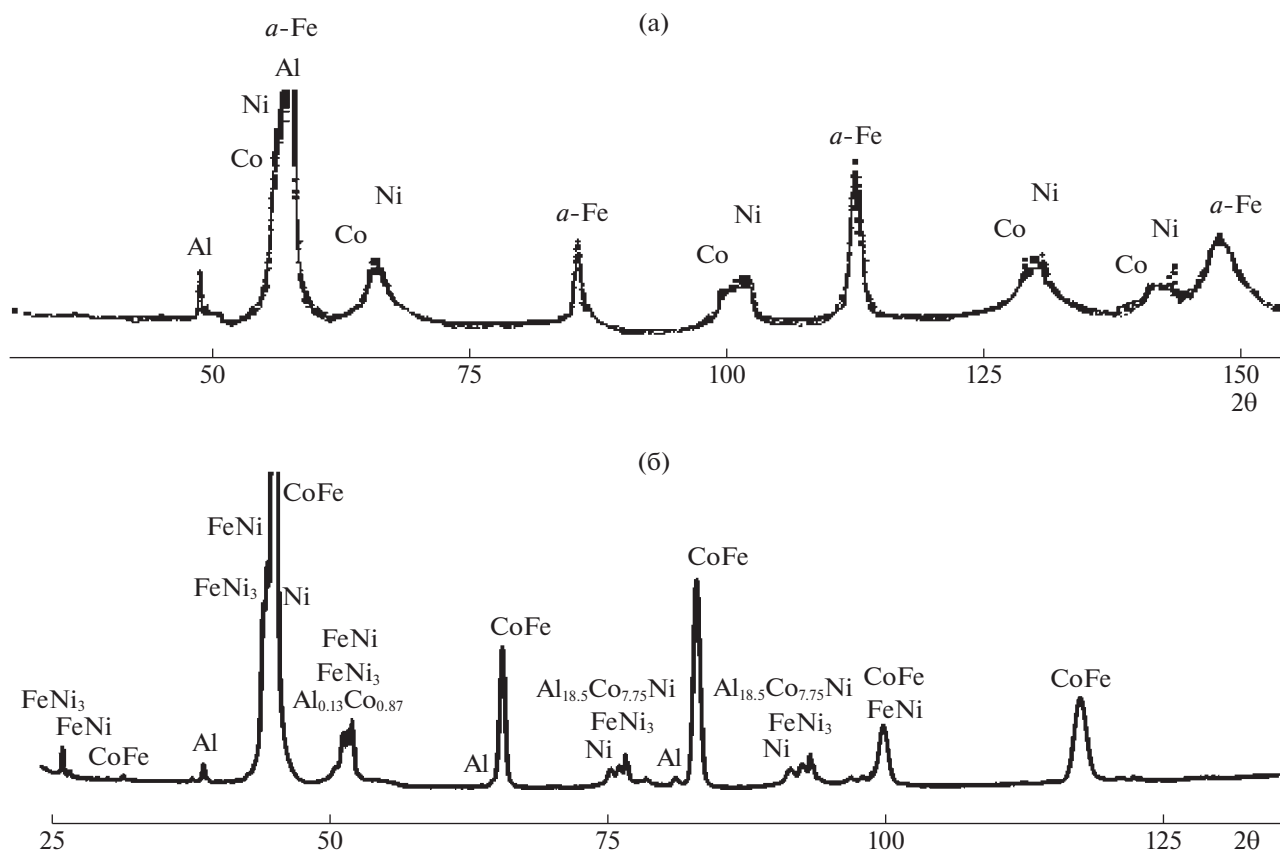


Рис. 3. Дифрактограммы дисперсных образцов: осадок из раствора 0.7 М FeCl₃ + 0.6 М CoCl₂ + 0.7 М NiCl₂ (а), после ВЧ-обработки (б).

ВЧ-модифицированного образца показал (табл. 2), что основную долю (~94%) составляют интерметаллические соединения различного состава, а доля элементарных металлов (Ni и Al) незначительна.

Свойства поликристаллического материала существенно зависят от размера ОКР и от микронапряжений, возникающих в кристаллитах. По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитаны значения микронапряжений, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметры элементарных ячеек (табл. 2). На размеры ОКР и микронапряжения влияют условия получения. Исследуемый образец характеризуется относительно низкими значениями микронапряжений (1×10^{-5} – $2 \times 10^{-2}\%$) в отличие от частиц порошка Fe, измельченного в шаровой мельнице (0.34–0.74%) [25]. Микронапряжения возникают как следствие неоднородности свойств материала, а их источниками являются несовершенства кристаллического строения (линейные, точечные дефекты и т.п.). Слабые микроискажения свидетельствуют о высоком уровне бездефектности ВЧ-модифицированного образца, что может положительно сказаться на его применении в аддитивных технологиях.

Размеры ОКР всех фаз близки и достигают предела наноразмерности (100 нм), что указывает на однородное нанокристаллическое структурное состояние образца.

Полученный в результате окислительно-восстановительного процесса осадок представляет собой мелкокристаллический порошок (рис. 4а), состоящий из частиц с размерами от 50 до 100 мкм. ВЧ-модифицированный образец системы Fe–Ni–Co–Al представлен частицами сферической формы с несколько более гладкой поверхностью, на которой присутствует относительно небольшое число зародышей (рис. 4б). Обработка полиметаллического порошка в плазме электрических разрядов инертных газов позволяет снизить энергию поверхности частиц, а также обеспечивает сфероидизацию частиц [26]. Насыпная плотность полученной порошковой полиметаллической системы составляет 1.26 г/см³.

Рентгеновский спектральный микроанализ поверхности ВЧ-модифицированного образца позволил установить (табл. 3), что количество осажденных элементарных металлов (железо, никель, кобальт) в пределах фиксированного электронным лучом локального участка достигает

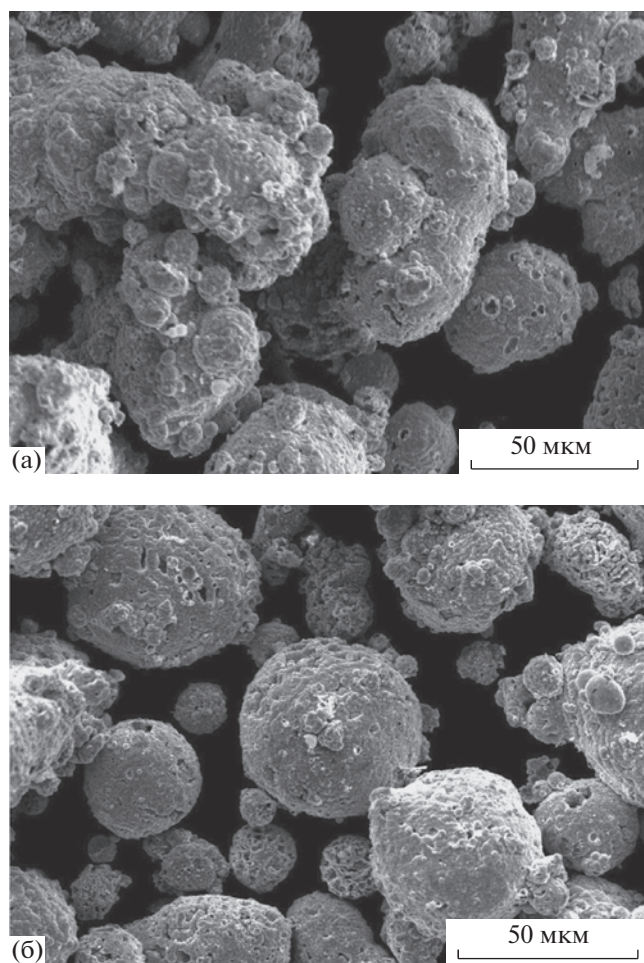


Рис. 4. Микрофотографии частиц дисперсных образцов: (а) осадок из раствора $0.7 \text{ M FeCl}_3 + 0.6 \text{ M CoCl}_2 + 0.7 \text{ M NiCl}_2$, (б) после ВЧ-обработки.

96%. Также, в исследуемом образце обнаружено содержание некоторого количества алюминия, незначительное количество хлора, наличие которого обусловлено методом получения образцов в

Таблица 3. Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности участка образца после ВЧ-обработки

Элемент	Содержание, мас. %
Fe	43.95 ± 2.41
Co	30.81 ± 1.12
Ni	21.08 ± 2.26
Al	1.09 ± 0.64
O	2.86 ± 0.35
Cl	0.21 ± 0.02

водных хлоридсодержащих растворах, и кислорода, присутствие которого связано с наличием оксидной пленки на поверхности трансформируемых частиц алюминия. Распределение указанных элементов по поверхности образца представлено на рис. 5. Продемонстрированная картина свидетельствует о достаточно равномерном распределении осажденных металлов по поверхности образца. Алюминий на поверхности частиц практически не фиксируется, за исключением отдельной частицы оксида алюминия. Это, по-видимому, связано с тем, что выделение элементарных металлов (железа, никеля, кобальта) протекает на поверхности микрочастиц алюминия, образуя слой, практически полностью ее блокирующий.

Результаты гранулометрического анализа дисперсного алюминия и ВЧ-модифицированного образца системы Fe–Ni–Co–Al представлены на рис. 6. Обнаружено, что основная часть полученных частиц имеет меньший средний диаметр ($\sim 73 \text{ мкм}$), чем средний диаметр частиц исходного порошка алюминия ($\sim 93 \text{ мкм}$). При этом характер распределения частиц по размерам сохраняется, но смещается в сторону меньших размеров. Это обстоятельство указывает на возможность получения синтезируемых частиц необходимого диаметра путем использования соответствующей фракции алюминиевого порошка с учетом уменьшения размеров частиц в ходе редокс-процесса.

Таким образом, установлено, что процесс получения полиметаллической системы Fe–Ni–Co–Al в водных растворах протекает путем взаимодействия между ионами железа(III), никеля(II), кобальта(II) и микрочастицами алюминия по аномальному механизму в течение короткого времени (3–5 мин) и сопровождается разогревом реакционной смеси до температуры $90\text{--}95^\circ\text{C}$. Косвенно о полноте протекания процесса (степени выделения металла) можно судить по зависимости потенциала платинового электрода, погруженного в реакционную смесь, от времени.

Результатом редокс-процесса является полиметаллическая система Fe–Ni–Co–Al, состоящая из соответствующих элементарных металлов. Дополнительная ВЧ-модификация исследуемого образца полиметаллической системы в плазме индукционного разряда пониженного давления приводит к образованию ряда интерметаллических соединений, преимущественно – CoFe ($\sim 60\%$) и FeNi ($\sim 15\%$), а также обеспечивает получение частиц сферической формы (сфероидизацию).

Полученная интерметаллическая порошковая композиция характеризуется сфероподобной формой частиц, определенным и регулируемым соотношением интерметаллидных и металлических фаз и потенциально пригодна для использования в технологиях аддитивного производства.

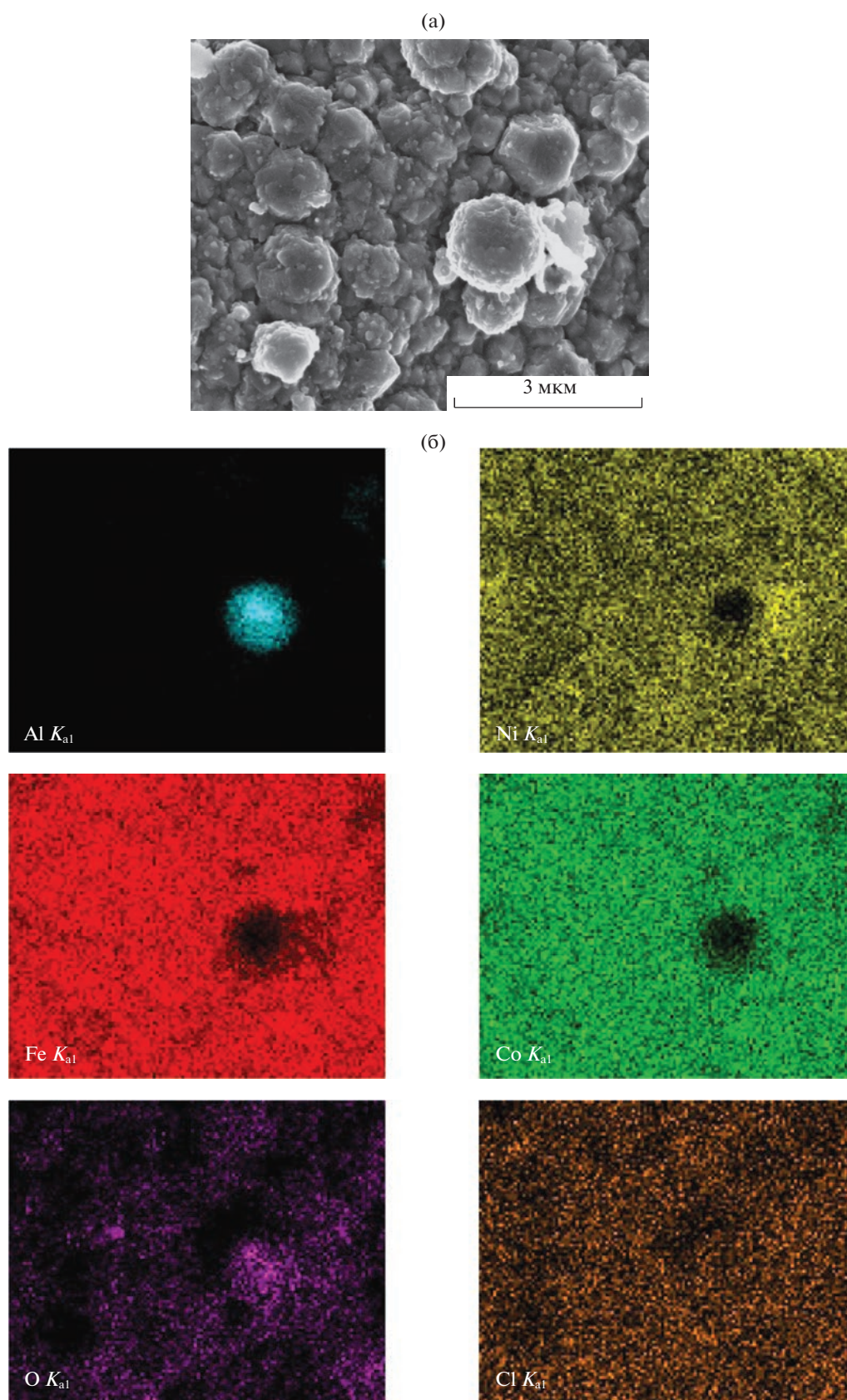


Рис. 5. Микрофотография (а) и результаты рентгеновского спектрального микроанализа (б) поверхности образца после ВЧ-обработки.

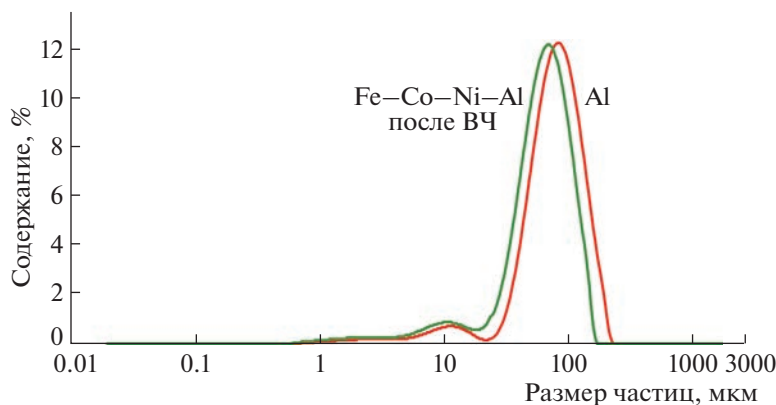


Рис. 6. Распределение частиц дисперсной системы Fe–Co–Ni–Al и дисперсного Al по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Нanomатериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lasalmonie A. // *Intermetallics*. 2006. V. 14. № 10–11. P. 1123.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.064>
2. Liu W., Dupont J.N. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2003. V. 34. P. 2633.
<https://doi.org/10.1007/s11661-003-0022-3>
3. Chaudhary V., Nartu M.S.K.K.Y., Mantri S.A. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 823. 153817.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153817>
4. Paganotti A., Bessa C.V.X., Silva C.C.S. et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 261. 124215.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124215>
5. Tanaka Y., Kainuma R., Omori T., Ishida K. // *Mater. Today: Proc.* 2015. V. 2. P. S485.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.333>
6. Tan X., Tang Y., Tan Y. et al. // *Intermetallics*. 2020. V. 126. 106898.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106898>
7. Li P., Wang A., Liu C.T. // *Ibid.* 2017. V. 87. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.04.007>
8. Agustianingrum M.P., Yoshida S., Tsuji N., Park N. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 781. P. 866.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.065>
9. Zuo T.T., Li R.B., Ren X.J., Zhang Y. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. V. 371. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.023>
10. Betancourt-Cantera L.G., Sánchez-De Jesús F., Bolarín-Miró A.M. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. № 6. P. 14969.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.068>
11. Shafi K., Gedanken A., Prozorov R. et al. // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. № 2. P. 332.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0052>
12. Solanki V., Lebedev O.I., Seikh M.M. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 420. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.087>
13. Csik A., Vad K., Tóth-Kádár E., László P. // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 1289.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.04.027>
14. Zhang Y., Ma R., Feng S. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 497. 165982.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165982>
15. Gayathri A., Kiruthika S., Selvarani V. et al. // *Fuel*. 2022. V. 321. 124059.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124059>
16. Wang Z., Cheng L., Zhang R. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 857. 158249.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158249>
17. Коч К., Овидько И.А., Сил С., Венрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / Пер. с англ. под ред. М.Ю. Гуткина. М.: Физматлит, 2012. 447 с. [Koch C., Ovid'ko I.A., Seal S., Veprek S. *Structural Nanocrystalline Materials. Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. 2007. 364 p.]
18. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 2. С. 321. [Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 80. № 2. P. 254.
<https://doi.org/10.1134/S0036024406020245>
19. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 6. С. 823. [Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E., Ermolaeva E.A. // *Ibid.* A. 2020. V. 94. № 6. P. 1098.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420060084>

20. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 2. С. 177. [Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. № 2. P. 155. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11176-005-0190-5>]
21. Tseng Y.-T., Wu G.-X., Lin J.-C. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 885. 160873. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160873>
22. Torabinejad V., Aliofkhazraei M., Assareh S. et al. // Ibid. 2016. V. 691. P. 841. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329>
23. Hessami S., Tobias C.W. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. P. 3611. <https://doi.org/10.1149/1.2096519>
24. Bertazzoli R., Pletcher D. // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. № 5. P. 671. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80237-T](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80237-T)
25. Martinez-Blanco D., Gorria P., Blanco J.A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 335213. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/33/335213>
26. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Миронов М.М. // Физика и химия обраб. матер. 2010. № 3. С.58. [Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E., Mironov M.M. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2012. V. 3. № 3. P. 193. <https://doi.org/10.1134/S2075113311030075>]

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.722+546.723+661.741.1

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ L-АЛАНИНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ
СИЛАХ РАСТВОРА И КОНЦЕНТРАЦИЯХ АМИНОКИСЛОТЫ

© 2023 г. Г. Б. Эшова^{a,*}, Дж. А. Давлатшоева^b, М. Рахимова^a,
Ф. Мираминзода^a, М. А. Тоирзода^c

^a Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
734025, Душанбе, Республика Таджикистан

^b Таджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан

^c Педагогический институт, Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: eshova81@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Методом потенциометрии при температуре 298.15 К, при различной ионной силе раствора ($\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$) изучены процессы ионизации аланина. При трех концентрациях аланина рассчитаны термодинамические значения констант ионизации кислоты. Для расчета коэффициентов активностей ионов применялись различные эмпирические и полуэмпирические уравнения на основе второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля. Рассчитаны величины pK_{a1} и pK_{a2} при 298.15 К, при ионной силе раствора 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 моль/л и концентрации $1.0\text{--}3.0 \times 10^{-3}$ моль/л с доверительной вероятностью $P = 0.95$.

Ключевые слова: потенциометрия, аланин, концентрация, констант ионизации, ионная сила, pH, цвиттер-ион

DOI: 10.31857/S0044453723100084, **EDN:** TQOWHK

Аланин (α -аминопропионовая кислота) — одна из аминокислот, играющая большую роль в обмене веществ; входит в состав различных белков, встречается и в свободном состоянии. Аланин является простейшей оптически активной аминокислотой; большинство других природных аминокислот можно рассматривать как производные аланина, в которых один водородный атом у третьего углеродного атома цепи заменен на тот или иной радикал. В зависимости от положения аминогруппы в углеводородной цепи относительно карбоксильной группы различают α -, β -, γ - и другие аминокислоты. Они играют очень важную роль в жизни организмов, т.к. все белковые вещества построены из аминокислот [1–3]. Аланин относится к группе моноаминокарбоновых кислот, его химическая формула $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—COOH}$. Это бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, а температура плавления равна 295–316°C. Высокое значение температуры плавления аланина, и вообще аминокислот связано амфотерностью их структуры, т.е. в своей молекуле содержат положительный и отрицательный заряд. Так формулу аланина бо-

лее правильно следует представить, как $^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ [3].

Ионное равновесие аланина в водных растворах в зависимости от pH среды имеет три формы: катионная, цвиттерионная и анионная, т.е. имеются равновесия протонирования при кислотном титровании и ионизации при титровании щелочами. Катионная форма может доминировать только в кислой области, в слабокислых и нейтральных средах в растворах доминирует цвиттерионная, а ближе к щелочной среде увеличиваются молярные доли анионной формы. Согласно таким физико-химическим свойствам аминокислот обычно в литературе приводятся два значения констант для аминокислот: pK_{a1} и pK_{a2} . В [3, 4] приведены данные двух констант аланина: $pK_{a1} = 3.56$ и $pK_{a2} = 10.34$ методом калориметрии, $t = 25^\circ\text{C}$, $pK_{a1} = 2.22$ и $pK_{a2} = 9.97$ методом потенциометрии при $t = 20^\circ\text{C}$.

Из приведенных данных видно, что численные значения констант ионизации аланина зависят от температуры, ионной силы и концентрации кислоты, поэтому эти результаты относятся к концентрационным константам ионизации.

Таблица 1. Титрование аланина раствором HClO_4 и расчет величины $\text{p}K_{\text{a1}}$ при 298.15 К, $I = 1.0$, концентрации 0.002 М с доверительной вероятностью $P = 0.95$

V , мл	pH	$C_{\text{кис}}$	$C_{\text{сол}}$	$\text{p}K_{\text{a1}}$	$\text{p}K_{\text{a1}}(1)$	$\text{p}K_{\text{a1}}(2)$	$\text{p}K_{\text{a1}}(3)$
0	5.58	0	0.0032	0	0	0	0
1.5	3.02	0.000255	0.002909	1.962	2.156	1.916	1.916
3.0	2.87	0.000467	0.002667	2.113	2.307	2.067	2.067
4.5	2.77	0.000646	0.002462	2.189	2.383	2.143	2.143
6.0	2.69	0.0008	0.002286	2.234	2.429	2.188	2.188
7.5	2.63	0.000933	0.002133	2.271	2.465	2.225	2.225
9.0	2.57	0.00105	0.002	2.290	2.484	2.244	2.244
10.5	2.53	0.001153	0.001882	2.317	2.511	2.271	2.271
12.0	2.50	0.001244	0.001778	2.345	2.539	2.299	2.299
13.5	2.47	0.001326	0.001684	2.366	2.56	2.320	2.320
15.0	2.47	0.0014	0.0016	2.412	2.606	2.366	2.366
Среднее значение $\text{p}K_{\text{a1}}$				2.249	2.444	2.204	2.204
				2.25 ± 0.05		2.2	2.2

Таблица 2. Титрование аланина раствором NaOH и расчет величины $\text{p}K_{\text{a2}}$ при 298.15 К, $I = 1.0$ концентрации 0.002 М с доверительной вероятностью $P = 0.95$

V , мл	pH	$C_{\text{щел}}$	$C_{\text{сол}}$	$\text{p}K_{\text{a2}}$	$\text{p}K_{\text{a2}}(1)$	$\text{p}K_{\text{a2}}(2)$	$\text{p}K_{\text{a2}}(3)$
0	5.51	0.0028	0	0	0	0	0
1.5	7.70	0.002545	0.000291	8.642	8.836	8.616	8.616
3.0	7.98	0.002333	0.000533	8.621	8.815	8.595	8.595
4.5	8.23	0.002154	0.000738	8.695	8.889	8.669	8.669
6.0	8.39	0.002	0.000914	8.729	8.924	8.704	8.704
7.5	8.51	0.001867	0.001067	8.753	8.947	8.727	8.727
9.0	8.70	0.00175	0.0012	8.863	9.058	8.838	8.838
10.5	8.78	0.001647	0.001318	8.877	9.071	8.851	8.851
12.0	8.86	0.001556	0.001422	8.899	9.093	8.873	8.873
13.5	8.92	0.001474	0.001516	8.908	9.101	8.882	8.882
15.0	8.96	0.0014	0.0016	8.902	9.096	8.876	8.876
Среднее значение $\text{p}K_{\text{a2}}$				8.789	8.983	8.763	8.763
				8.79 ± 0.04		8.76	8.76

Целью работы является определение константы ионизации аланина при 298.15 К и различных ионных силах. Данная информация о константах ионизации используется в дальнейшем при исследовании процессов комплексообразования в системах $\text{Fe(0)}-\text{Fe(II)}-\text{L-Ala}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}-\text{L-Ala}-\text{H}_2\text{O}$ и расчеты

ионного равновесия по программе Excel при данных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

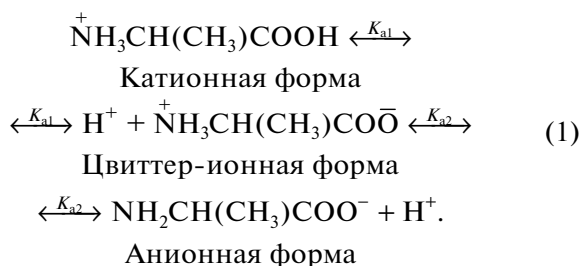
Ионная сила достигалась добавлением рассчитанного количества перхлората натрия (NaClO_4 ,

моль/л). Константы ионизации были определены методом рН-метрического титрования, способ расчета и статистической обработки результатов эксперимента описан в работе [5], а расчеты ионного равновесия выполнены по программе Excel [6].

Результаты рН-метрического титрования, расчет величины pK_{a1} и pK_{a2} при 298.15 К, $I = 1.0$, концентрации 0.002 М с доверительной вероятностью $P = 0.95$ приведены в табл. 1 и 2. Экспериментально величина pK_{a1} была определена титрованием хлорной кислотой, а pK_{a2} — титрованным раствором NaOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании вышеизложенного можно предположить, что в водных растворах аланина (рис. 1) в зависимости от изменения кислотности среды могут протекать следующие ионные равновесия:



Необходимо сказать, что при вычислении различных констант устойчивости комплексов 3d-металлов с участием аминокислот в качестве лиганда, величины pK_a ионизации играют существенную роль. В тех условиях, когда реакции не подчиняются закону действующих масс в расчетах необходимо внести поправку на активность, что является довольно сложной задачей. Константы ионизации, полученные экспериментальным путем с применением стеклянного электрода обозначаются как K_{am} . Эта величина постоянна лишь для концентрации ионизированных частиц, для которых были измерены величины рН при титровании [7]. Выражение для констант ионизации равновесий катионной и цвиттер-ионной формы аланина можно выразить следующим образом:

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-][\text{H}^+]}, \quad (2)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-][\text{H}^+]}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются основными уравнениями для вычисления констант ионизации кислот. Если учесть, что при бесконечном разбавлении концентрационные константы приближаются к термодинамическим величинам, т.к. при

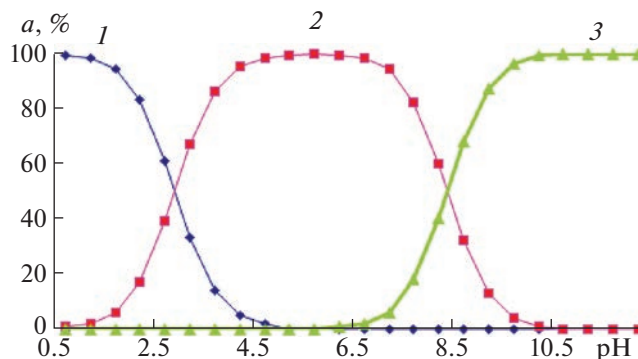


Рис. 1. Диаграмма распределения формы аланина. 1 — катионная форма, 2 — цвиттер-ионная форма, 3 — анионная форма.

этом согласно теории Дебая—Хюккеля [4], усредненный коэффициент активности иона $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, а $a_{\pm} \rightarrow C_{\pm}$. При этом, чтобы сохранить постоянство коэффициентов активностей все измерения проводят при постоянной ионной силе, I . Ионная сила раствора вычисляется согласно следующему уравнению:

$$I = 1/2(\sum C_+ Z_+^2 + \sum C_- Z_-^2), \quad (4)$$

где, C_+ и C_- — молярная концентрация ионов, а Z — их степень окисления.

Из уравнений (2) и (3) при условии, что кислота является слабой и равновесная концентрация аниона равна общей концентрации кислоты, для расчета pK_{a1} и pK_{a2} имеем следующие выражения:

$$pK_{a1} = \text{pH} + \lg C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}}, \quad (5)$$

$$pK_{a2} = \text{pH} + \lg C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}}. \quad (6)$$

Фактически согласно уравнениям (5) и (6) мы находим величины смешанных констант, которые в таблицах обозначены как pK_{am1} и pK_{am2} . Это связано с измерениями значения рН стеклянным электродом, а остальные концентрационными выражениями.

Чтобы получить термодинамические значения констант ионизации кислоты для расчета коэффициентов активностей ионов применяются различные эмпирические и полуэмпирические уравнения, согласно электростатической теории Дебая—Хюккеля для сильных электролитов. Эти уравнения для процесса ионизации кислот принимают следующие выражения:

$$pK_a^T = \text{pH} + \lg[\text{HA}]/[\text{A}^-] + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (7)$$

$$pK_a^T = \text{pH} + \lg[\text{HA}]/[\text{A}^-] + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) + B'I. \quad (8)$$

Таблица 3. Значения pK_{a1} аланина с доверительной вероятностью $P = 0.95$ при 298.15 K

[Ala]	I	$pK_{a1} = pK_{am1}$	$pK_{a1}(1)$	$pK_{a1}(2)$	$pK_{a1}(3)$
0.001	0.10	2.50 ± 0.01	2.61	2.58	2.53
	0.25	2.76 ± 0.08	2.90	2.84	2.78
	0.50	2.76 ± 0.09	2.93	2.81	2.76
	0.75	2.39 ± 0.07	2.57	2.39	2.37
	1.00	2.22 ± 0.08	2.41	3.17	3.17
0.002	0.10	2.38 ± 0.04	2.49	2.47	2.41
	0.25	2.53 ± 0.06	2.67	2.61	2.55
	0.50	2.53 ± 0.05	2.70	2.58	2.53
	0.75	2.49 ± 0.04	2.67	2.49	2.46
	1.00	2.20 ± 0.09	2.40	2.16	2.16
0.003	0.10	2.19 ± 0.04	2.30	2.28	2.22
	0.25	2.59 ± 0.04	2.73	2.67	2.61
	0.50	2.43 ± 0.03	2.60	2.48	2.43
	0.75	2.27 ± 0.05	2.46	2.28	2.25
	1.00	1.87 ± 0.05	2.07	1.83	1.83

Таблица 4. Значения pK_{a2} аланина с доверительной вероятностью $P = 0.95$ при 298.15 K

[Ala]	I	$pK_{a2} = pK_{am2}$	$pK_{a2}(1)$	$pK_{a2}(2)$	$pK_{a2}(3)$
0.001	0.10	9.46 ± 0.01	9.56	9.54	9.49
	0.25	8.97 ± 0.1	9.11	9.06	9.00
	0.50	8.77 ± 0.02	8.94	8.83	8.78
	0.75	8.69 ± 0.07	8.87	8.71	8.68
	1.00	8.89 ± 0.05	9.09	8.87	8.87
0.002	0.10	9.56 ± 0.02	9.66	9.64	9.59
	0.25	9.21 ± 0.01	9.35	9.30	9.24
	0.50	9.22 ± 0.03	9.39	9.28	9.24
	0.75	8.86 ± 0.02	9.04	8.88	8.85
	1.00	9.48 ± 0.05	9.67	9.45	9.45
0.003	0.10	9.63 ± 0.02	9.73	9.71	9.66
	0.25	9.33 ± 0.01	9.47	9.42	9.36
	0.50	9.22 ± 0.03	9.39	9.28	9.23
	0.75	9.04 ± 0.05	9.23	9.06	9.04
	1.00	9.45 ± 0.03	9.64	9.42	9.42

Уравнения (7) и (8) получены на основе второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля, где постоянные 0.505 и 1.6 рассчитаны для одно-одновалентного электролита, которые за-

висят от диэлектрической постоянной и температуры растворителя. В то же время, физическое представление возникновения ионного облака в растворах электролитов намного сложнее, так как нельзя рассматривать растворитель как некую макроскопическую среду, в которой распределено ионное облако как молекулярная система [8]. Очевидно, эти факты являются одной из причин ограниченности применения уравнения Дебая–Хюккеля к менее разбавленным растворам.

В случае с аланином этот факт подтверждается. В качестве примера, в табл. 2 и 3 приведены результаты титрования аланина с концентрацией 0.002 M растворами хлорной кислоты и едкого натрия при 298.15 K и доверительной вероятности $P = 0.95$. Аналогичные титрования аланина были проведены также для других концентраций и при различных ионных силах.

В этих таблицах pK_{am1} и pK_{am2} – значения константы ионизации аланина, определенные экспериментально, а $pK_{a1}(1)$, $pK_{a1}(2)$, $pK_{a2}(1)$ и $pK_{a2}(2)$ – рассчитанные теоретически с помощью второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля. Величины $pK_{a1}(3)$ и $pK_{a2}(3)$ – рассчитаны с помощью предложенного нами эмпирического выражения. Эти уравнения выражаются следующим образом:

$$pK_{a1}(1) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (9)$$

$$pK_{a1}(2) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.24I, \quad (10)$$

$$pK_{a1}(3) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.24I^{1/2}, \quad (11)$$

$$pK_{a2}(1) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (12)$$

$$pK_{a2}(2) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.22I, \quad (13)$$

$$pK_{a2}(3) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.22I^{1/2}. \quad (14)$$

Из результатов, приведенных в табл. 2 и 3 видно, что наиболее близкие значения расчетных величин к экспериментальным значениям pK_{a1} и pK_{a2} имеют величины констант ионизации аланина, полученные расчетными уравнениями (11) и (14). Эмпирические уравнения (11) и (14) от уравнений Дебая–Хюккеля (10) и (13) отличаются тем, что в этих выражениях коэффициенты 0.24 и 0.22 умножаются не на величину ионной силы, а на величину корня квадратного от ионной силы. Анализ результатов показал, что такая закономерность практически сохраняется для всех трех концентраций аланина, т.е. 0.001, 0.002 и 0.003 M

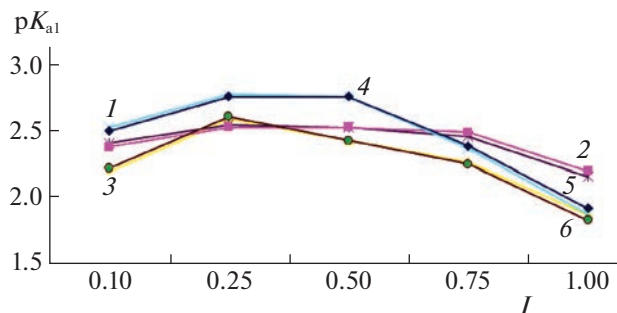


Рис. 2. Зависимости pK_{a1} аланина от ионной силы; 1–3 – экспериментальные кривые, 4–6 – расчетные; $[Ala] = 0.001$ (1,4), 0.002 (2,5), 0.003 М (3,6).

при ионных силах равных 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 и 1.00.

Полученные конечные результаты для трех концентраций аланина и во всем выбранном интервале ионных сил приведены в табл. 3 и 4. Из этих данных можно заключить, что величины pK_{a1} и pK_{a2} , рассчитанные с помощью уравнений $pK_{a1}(3)$ и $pK_{a2}(3)$ дают наиболее близкие значения констант к экспериментально найденным величинам.

Эти величины находятся в пределах погрешностей экспериментальных измерений и расчетов. Влияние ионной силы на величины констант ионизации аланина можно наглядно представить на графиках зависимости pK_{a1} и pK_{a2} от I , которые приведены на (рис. 2, 3), что подтверждают близость термодинамических констант к экспериментально найденным величинам.

Таким образом, полученные результаты показывают, что влияние ионной силы на процессы ионизации имеет сложную зависимость от коэффициента активностей взаимодействующих ионов. На величину константы ионизации оказывают влияние физико-химические свойства кислоты как электролита, а также природа растворителя. Растворители отличаются диэлектрической постоянной, структурой, наличием или отсутствием водородных связей и дипольным моментом. Поэтому не имеется единой закономерности вида графика зависимости величины pK_{ai} от ионной силы для всех карбоновых кислот.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

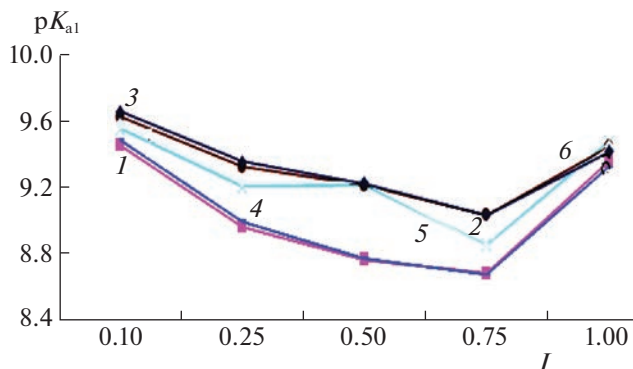


Рис. 3. Зависимости pK_{a2} аланина от ионной силы; 1–3 – экспериментальные кривые, 4–6 – расчетные; $[Ala] = 0.001$ (1,4), 0.002 (2,5), 0.003 М (3,6).

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института при Таджикском национальном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erensoy H., Alkaya D.B., Seyhan S.A. // Ovidius University Annals of Chemistry. 2022. V. 33. № 2. P. 99.
2. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Бычкова С.А. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 3. С. 95.
3. Сырвая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А. и др. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т, Том. 1. Х.: Шедра садиба плюс, 2014. С. 12.
4. Кочергина Л.А., Платонычева О.В., Дробилова О.М. и др. // Журн. неорганич. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 377. (Kochergina L.A., Platonycheva O.V., Drobilova O.M. et al. // Rus. J. Of Inorganic Chemistry 2009. V. 54. № 2. P. 332.) <https://doi.org/10.1134/S0036023609020302>
5. Рахимова М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Душанбе: Эр-граф, 2013. 34 с.
6. Уокенбах Д. Формулы в Excel 2013. М.: Диалектика, 2019. 720 с.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии / Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. (в 2-х томах) Том I. М.: Техносфера, 2003. С. 70.
8. Rakhimova M., Eshova G.B., Davlatshoeva D.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. Т. 94. № 8. P. 1560. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080233>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.174.2

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ВОЗБУЖДЕННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ
СОСТОЯНИЯМИ МОЛЕКУЛЫ KRb

© 2023 г. С. В. Козлов^а, Е. А. Пазюк^а, А. В. Столяров^{а,*}

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

*e-mail: avstol@gmail.com

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

В рамках скалярно-релятивистского и векторно-релятивистского приближения выполнены альтернативные неэмпирические расчеты тонкой структуры для всех синглетных и триплетных состояний молекулы KRb, сходящихся к первым двум возбужденным диссоциационным пределам. Построенные для чисто случая связи “а” и “с” по Хунду адиабатические межатомные потенциалы и соответствующие матричные элементы спин-орбитального взаимодействия как функции межъядерного расстояния молекулы позволили количественно объяснить асимметрию тонкого $\Omega = 0^{+/-}, 1, 2$ -расщепления, экспериментально обнаруженную для $d^3\Pi_Q$ -состояния KRb.

Ключевые слова: квантовохимическое моделирование, спин-орбитальные взаимодействия, возбужденные электронные состояния, молекула KRb

DOI: 10.31857/S0044453723090091, EDN: XJPAUO

ВВЕДЕНИЕ

Современная экспериментальная спектроскопия малых (двухатомных) молекул высокого и сверхвысокого разрешения в газовой фазе направлена, прежде всего, на исследование энергетических и радиационных свойств возбужденных ровибронных состояний. Однако, извлечение достоверной информации об отдельных молекулярных уровнях тонкой структуры из прецизионных спектральных данных, до сих пор, остается нетривиальной задачей, так как требует квантово-механического моделирования структурно-динамических свойств молекул на беспрецедентно высоком (в идеале экспериментальном) уровне точности и детализации.

С теоретической точки зрения адекватное описание и достоверное прогнозирование свойств возбужденных электронных состояний требует явного учета неадиабатических взаимодействий и построения спектроскопических моделей, которые позволяют учесть большинство внутримолекулярных возмущений с помощью минимального набора физически значимых параметров, однозначно связанных с электронным строением (структурными параметрами) молекулы [1]. Необходимость выхода за рамки традиционного для молекулярной спектроскопии адиабатического приближения была успешно продемонстрирована

на примере поиска оптимальных методов лазерного синтеза ультрахолодных ($T \sim 1$ мК) ансамблей гомоядерных и гетероядерных димеров щелочных металлов, включая молекулу KRb [2], так как подавляющее число применяемых методов лазерной сборки и охлаждения основаны на многоступенчатых циклах оптической конверсии молекул с участием, так называемых, “промежуточных” возбужденных ровибронных состояний [3–7].

Уникальная близость первых энергий возбуждения атомов K и Rb в 4^2P - и 5^2P -состояниях соответственно, обуславливает чрезвычайно высокую плотность взаимно возмущенных ровибронных уровней различной мультиплетности (рис. 1). Детальный анализ энергетических и радиационных свойств этого массива электронно-возбужденных состояний требует разработки новых методов неадиабатического анализа, в полной мере учитывающих как сильные локальные, так и относительно слабые регулярные спин-орбитальные (СО) взаимодействия.

Наиболее строгий учет неадиабатических взаимодействий базируется на решении системы связанных радиальных уравнений (колебательных каналов) (СКК) [1]. При рассмотрении регулярных возмущений, вызванных взаимодействием с большим (в пределе бесконечном) числом удаленных электронных состояний, часто ис-

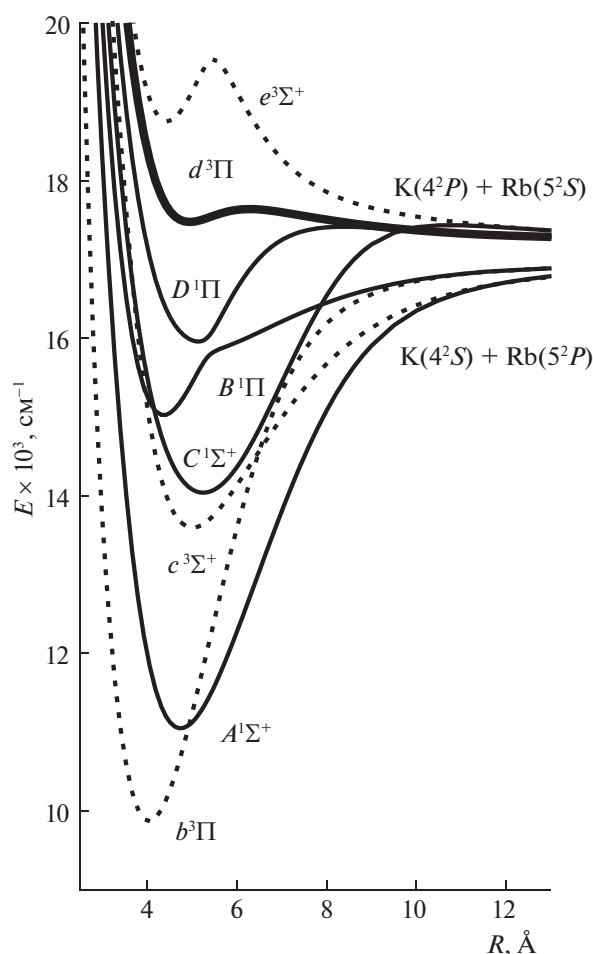


Рис. 1. Функции межъядерного расстояния скалярно-релятивистских (СР) энергий для всех синглетных и триплетных $2S+1|\Lambda|$ -термов молекулы KRb, сходящихся к первым двум возбужденным нерелятивистским диссоциационным пределам.

пользуется редуцированный вариант метода СКК [8], который позволяет эффективно учесть это влияние путем модификации как диагональных, так и недиагональных матричных элементов исходной матрицы потенциальной энергии с помощью контактных преобразований Ван-Флека. Очевидно, что для реализации СКК-подхода необходим неэмпирический (*ab initio*) расчет не только кривых потенциальной энергии рассматриваемых электронных состояний, но и матричных элементов внутримолекулярных (спин-орбитальных, электронно-вращательных и т.д.) взаимодействий между ними как явных функций межъядерного расстояния R .

Наиболее простым и распространенным методом первоначального учета релятивизма в электронном гамильтониане молекулы является, так называемое, скалярно-релятивистское (СР) приближение, в рамках которого спин-орбитальное взаимодействие рассматривается как возмуще-

ние. Альтернативным подходом к более строгому моделированию релятивистских эффектов является прямое включение СО-взаимодействий в электронный гамильтониан молекулы. Этот, так называемый, векторно-релятивистский (ВР) подход наиболее целесообразен в случае “тяжелых” молекул, когда влияние СО-взаимодействий становится доминирующим эффектом.

В данной работе продемонстрирована возможность использования обоих подходов для анализа энергетического расщепления между Ω -компонентами триплетного $d^3\Pi$ -состояния молекулы KRb (рис. 1 и 2). Тонкая структура ровибронных термов слабосвязанного $d^3\Pi$ -состояния была экспериментально исследована в работе [9] для всех квазисвязанных уровней с очень низким значением вращательного квантового числа. Авторам удалось измерить энергию расщепления $\Omega = 0^{+/-}$, 1, 2 компонент $d^3\Pi$ -состояния как функцию колебательного квантового числа $v = 0-5$. При этом было однозначно установлено неэквидистантное расщепление между компонентами $\Omega = 0^{+/-}$ и $\Omega = 1$ и компонентами $\Omega = 1$ и $\Omega = 2$ ($\Delta E_{1-0} \neq \Delta E_{2-1}$), хотя аналогичного расщепления между компонентами $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 0^-$ экспериментально обнаружено не было. Анализ и интерпретации этого факта и посвящена данная работа. Для этого были выполнены две серии альтернативных (в рамках чистого “а”- и “с”-случая связи по Хунду) неэмпирических расчетов кривых потенциальной энергии и спин-орбитальных матричных элементов для всех синглетных и триплетных состояний, сходящихся к $K(4^2S) + Rb(5^2P)$ и $K(4^2P) + Rb(5^2S)$ диссоциационным пределам молекулы KRb (см. рис. 1).

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ KRb

Скалярно-релятивистский (нерелятивистский) расчет электронной структуры KRb в интервале межъядерных расстояний от 2.2 до 35 (Å) был проведен в программном комплексе MOLPRO [10]. Для описания валентных и субвалентных электронов атомов K и Rb были использованы девятиэлектронные эффективные псевдопотенциалы ЕСР (согласованные по энергии или по форме) в сочетании с независимыми от углового момента остожно-поляризационными потенциалами (СРР). Оптимизация начальных хартри–фоковских молекулярных орбиталей (МО) осуществлялась в рамках метода многоконфигурационного самосогласованного поля на всех явно рассматриваемых $(1+1)$ валентных и $(8+8)$ субвалентных электронов молекулы в полном активном пространстве с равновесным усреднением суммарной энергии синглетных и триплетных состояний (SA-CASSCF).

Далее для учета динамической составляющей электронной корреляции был использован метод конфигурационного взаимодействия (CI), реализованный только на двух валентных электронах. Оставшиеся 16 субвалентных электронов молекулы были распределены по дважды занятым МО. Подробное описание методики может быть найдено в работах [11, 12]. В рамках данного скалярно-релятивистского (CP) подхода, который соответствует чистому “а”-случаю связи по Хунду, были получены не только функции потенциальной энергии (рис. 1), но и R -зависимые функции электронных диагональных и недиагональных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия между всеми рассмотренными электронными состояниями.

В векторно-релятивистском (BP) варианте расчета, который соответствует чистому “с”-случаю связи по Хунду, функции потенциальной энергии состояний, сходящихся к первым трем нерелятивистским диссоциационным пределам молекулы KRb, были получены в рамках многоконфигурационного метода связанных кластеров в пространстве Фока с промежуточным гамильтонианом (Intermediate Hamiltonian Fock-Space Relativistic Coupled Cluster) с помощью модифицированной программной пакета DIRAC [13]. Электронная структура обоих атомов K и Rb была аппроксимирована релятивистскими (двухкомпонентными) эффективными остоновыми потенциалами (RECP), дополненными соответствующими гауссовыми наборами [13–15]. Необходимые молекулярные спиноры были получены методом Хартри–Фока для системы с закрытой оболочкой – двукратно ионизованного катиона KRb^{++} . В модельное пространство были включены 36 пар спиноров с наименьшей энергией, все явно рассматриваемые электроны (9 + 9) были коррелированы. Для подавления численных неустойчивостей, вызванных вторгающимися состояниями, использовался метод динамического сдвига знаменателя [13] с параметром затухания $m = 3$ и значениями сдвига $s = -0.3$ и -0.6 а.е. для одночастичных и двухчастичных возбуждений соответственно. Более подробное описание использованной ИН-FS-RCCSD процедуры расчета можно найти в работах [16–18].

Для сопоставления результатов CP- и BP-расчетов удобно использовать квантовые числа Ω и Λ , так как $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ – компоненты мультиплетных $^{2S+1}|\Lambda|$ CP-состояний должны соответствовать BP-термам. Кроме того, для состояний с $\Omega = 0$ важна еще и четность/нечетность электронной волновой функции, поэтому одному скалярно-релятивистскому $d^3\Pi$ -состоянию соответствуют четыре BP-терма с $\Omega = 0^+, 0^-, 1$ и 2 (рис. 2).

Энергии и волновые функции колебательных (без учета вращения) уровней электронных

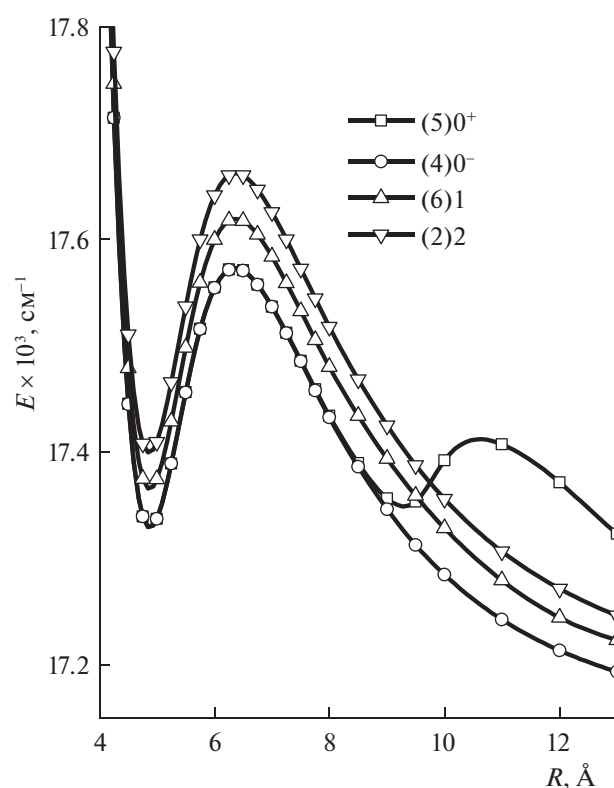


Рис. 2. Функции межъядерного расстояния векторно-релятивистских (BP) энергий для $\Omega = 0^+, 0^-, 1, 2$ электронных термов молекулы KRb, принадлежащие триплетному CP-состоянию $d^3\Pi$ (см. рис. 1).

CP/BP-термов с адиабатическими межъядерными потенциалами $V_{\Lambda/\Omega}(R)$ были получены при решении радиального (1D) уравнения Шредингера [19]:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_{\Lambda/\Omega}(R) \right) \chi_v = E_v \chi_v, \quad (1)$$

где μ – приведенная масса молекулы, а E_v и χ_v – энергии и волновые функции колебательных уровней v соответственно.

Очевидно, что в BP-представлении спин-орбитальное взаимодействие учитывается неявным образом, а соответствующие энергии колебательных уровней для различных Ω -компонент интересующего нас $d^3\Pi$ -состояния получаются из численного решения (1) с потенциалами $V_{\Omega}(R)$ (рис. 2). Тогда, величина СО-расщепления между Ω -компонентами $d^3\Pi$ -состояния непосредственно определяется как разность энергий колебательных уровней с одним и тем же квантовым числом v , посчитанных для различных $V_{\Omega}(R)$ -потенциалов. Разницы BP-энергий, рассчитанные между $\Omega = 0^+, 0^-, 1, 2$ -компонентами, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Разность энергий ΔE (в см^{-1}) между колебательными $\nu = 0-5$ уровнями $\Omega = 0^+, 0^-, 1, 2$ тонких компонент $d^3\Pi$ -состояния, определенные из спектров фотоассоциации ультрахолодных атомов K и Rb [9], а также рассчитанные в настоящей работе как в скалярно-релятивистском (СР-ТВ), так и векторно-релятивистском (ВР) приближении для молекулы KRb

$\Delta E(d^3\Pi_1 - d^3\Pi_{0^\pm})$				$\Delta E(d^3\Pi_2 - d^3\Pi_1)$			
ν	Эксперимент [9]	СР-ТВ 1-0 ⁺ /1-0 ⁻	ВР 1-0 ⁺ /1-0 ⁻	ν	Эксперимент [9]	СР-ТВ	ВР
0	37.5	38.1/38.2	35.9/36.1	0	34.0	35.6	33.6
1	37.2	38.7/38.7	36.3/36.5	1	34.8	36.1	34.0
2	38.0	39.3/39.4	36.8/37.0	2	35.4	36.7	34.4
3	38.5	40.0/40.2	37.3/37.5	3	(36.2) ^a	37.4	34.8
4	40.2	40.9/41.2	37.8/38.1	4	36.3	38.2	35.3
5				5	(37.4) ^a	39.4	35.9

^a Соответствующие линии в спектре фотоассоциации оказались очень слабыми, и их положение поэтому было не точно измерено.

Влияние спин-орбитальных взаимодействий на энергии регулярно возмущенных мультиплетных СР-состояний были оценены в рамках невырожденной теории возмущений (ТВ). Так, в первом порядке ТВ-величина эквидистантного СО-расщепления колебательных уровней $d^3\Pi$ -состояния на компоненты $\Omega = 0^{+/-}, 1, 2$ -компоненты определялась как среднее значение

$$E_{d^3\Pi}^{(1)}(\nu) = \langle \chi_\nu | \xi_{d^3\Pi} | \chi_\nu \rangle_R, \quad (2)$$

где $\xi_{d^3\Pi}(R)$ — функция диагонального СО-взаимодействия $d^3\Pi$ -состояния.

Во втором порядке ТВ поправка (сдвиг) к энергии $d^3\Pi$ -состояния за счет регулярного СО-взаимодействия с близко лежащими синглетными и триплетными i -состояниями рассчитывалась с помощью приближенного колебательного правила сумм [20]:

$$E_{d^3\Pi}^{(2)}(\nu) = \left\langle \chi_\nu \left| \sum_i f_{d^3\Pi-i}^{so} \right| \chi_\nu \right\rangle_R, \quad (3)$$

$$f_{d^3\Pi-i}^{so} = \frac{|\xi_{d^3\Pi-i}|^2}{\Delta U_{d^3\Pi-i}}, \quad (4)$$

где $\xi_{d^3\Pi-i}(R)$ — функции недиагональных матричных элементов СО-взаимодействия, а $\Delta U_{d^3\Pi-i}(R)$ — разности адиабатических потенциалов взаимодействующих состояний.

В соответствии с правилами отбора для оператора СО-взаимодействия [21], триплетное $d^3\Pi$ -состояние связано с синглетными $A^1\Sigma^{+-}, C^1\Sigma^{+-}, B^1\Pi$ - и $D^1\Pi$ - и триплетными $c^3\Sigma^{+-}, e^3\Sigma^{+-}$ -состояниями. Все ненулевые парциальные вклады в энергию $d^3\Pi$ -состояния, вычисленные согласно выражению (3), а функции $f_{d^3\Pi-i}^{so}$ в зависимости от

R представлены на рис. 3. Соответствующие суммарные спин-орбитальные сдвиги энергий $\Delta E(\nu) = E_{d^3\Pi}^{(1)} + E_{d^3\Pi}^{(2)}$ вычислены по формулам (2)–(4) и представлены в таблице 1 для сопоставления с их ВР и экспериментальными аналогами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения причин асимметрии энергетического сдвига $\Omega = 0^{+/-}, 1, 2$ -компонент триплетного $d^3\Pi_\Omega$ -состояния (таблица 1) важно понять, что согласно строгому правилу отбора $\Delta\Omega = 0$, положение $d^3\Pi_{\Omega=0^+}$ -компоненты смещается исключительно за счет взаимодействия с синглетными $A^1\Sigma^{+-}$ и $C^1\Sigma^{+-}$ -состояниями, а на энергию $d^3\Pi_{\Omega=0^-}$ -компоненты оказывают влияние только триплетные $c^3\Sigma^{+-}$ и $e^3\Sigma^{+-}$ -состояния. Сдвиги уровней центральной $d^3\Pi_{\Omega=1}$ -компоненты определяются взаимодействием как с триплетными $c^3\Sigma^{+-}$ и $e^3\Sigma^{+-}$, так синглетными $B^1\Pi$ - и $D^1\Pi$ -состояниями, при этом энергия $d^3\Pi_{\Omega=2}$ -компоненты остается без изменений. Именно разницей в величине поправок $E_{d^3\Pi-i}^{(2)}$ ((3), (4) и рис. 3) объясняется асимметричный характер расщепления наблюдаемого для $d^3\Pi_\Omega$ -компонент [9].

Из выражений (3), (4) ясно, что поправка второго порядка $E_{d^3\Pi}^{(2)}(\nu)$ определяется не только энергетическим фактором (близостью функций межатомных потенциалов), но и абсолютной величиной электронного матричного элемента СО-взаимодействия. Очевидно, что далеко не всегда ближайшие по энергии состояния оказывают максимальный эффект на сдвиг энергии. Так, например, роль регулярного СО-взаимодей-

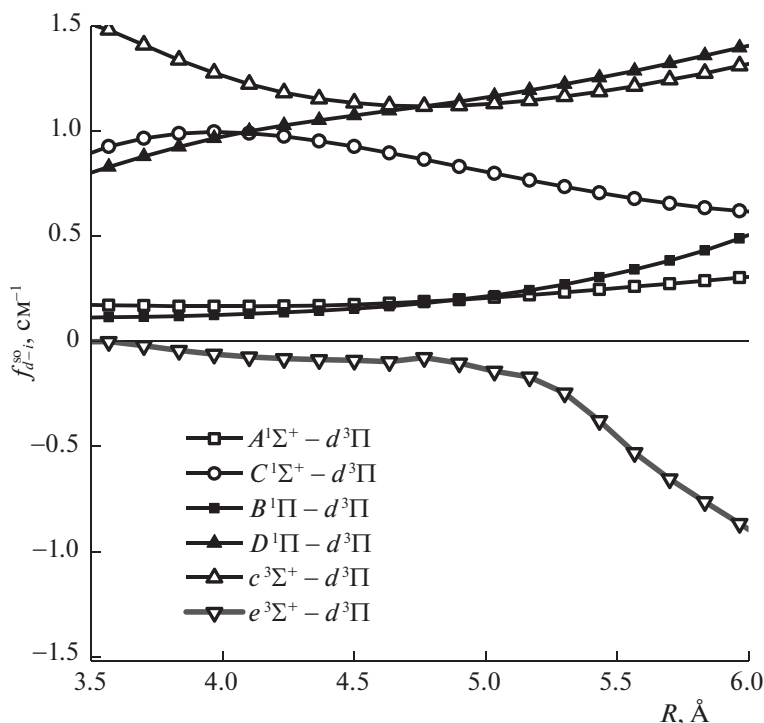


Рис. 3. Зависимости от межъядерного расстояния энергетических поправок второго порядка теории возмущений, учитывающие попарно спин-орбитальное взаимодействие $d^3\Pi$ -состояния с близко лежащими синглетными и триплетными CP -состояниями молекулы KRb (см. рис. 1).

ствия $d^3\Pi$ -состояния с вышележащим $e^3\Sigma^+$ -состоянием (см. рис. 1) незначительна (см. функцию f_{d-e}^{so} на рис. 3) именно из-за малости величины матричного элемента спин-орбитального взаимодействия.

Сравнительный анализ теоретических и экспериментальных результатов, собранных в таблице 1, показывает, что альтернативные подходы, использованные в настоящей работе для систематического неэмпирического моделирования спин-орбитального взаимодействия между возбужденными состояниями молекулы KRb , позволяют воспроизвести наблюдаемые энергетические разности между колебательными уровнями $\Omega = 0^+$, 0^- , 1 и 2 компонент $d^3\Pi_\Omega$ -состояния с погрешностью в 1–2 см^{-1} . Оба теоретических подхода воспроизводят экспериментально обнаруженную асимметрию (приблизительно в 2.5–3.0 см^{-1}) расщепления между $\Omega = 0^{+/-}$ – $\Omega = 1$ и $\Omega = 1$ – $\Omega = 2$ компонентами $d^3\Pi_\Omega$ -состояния на экспериментальном уровне точности, которая составляет порядка $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$ [9]. При этом, рассчитанные из первых принципов расщепления между компонентами $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 0^-$ тонкой структуры $d^3\Pi_\Omega$ -состояния не превышают 0.1–0.3 см^{-1} для всех наблюдаемых колебательных уровней, что объясняет невозможность их обнаружения при разре-

шении спектров фотоассоциации, полученных в работе [9].

В то же время ВР-вариант расчета кривых потенциальной энергии для чистого “с”-случая связи по Хунду однозначно предсказывает (см. рис. 2) наличие второго неглубокого минимума на потенциале $(5)0^+$ -состояния в районе $R = 9 \text{ (Å)}$. Вторым минимумом дополнительно поддерживает $v = 0-2$ слабосвязанных (ван-дер-ваальсовых) колебательных уровня [9], а его появление обусловлено сильным СО-взаимодействием между $d^3\Pi$ - и $C^1\Sigma^+$ -состояниями, пересекающихся друг с другом в CP -приближении. Таким образом, локальное $C^1\Sigma^+ \sim d^3\Pi_{\Omega=0^+}$ СО-взаимодействие ответственно за резкую асимметрию функций потенциальной энергии $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 0^-$ -компонент $d^3\Pi_\Omega$ -состояния при больших межъядерных расстояниях (рис. 2). В этой области R -методы невырожденной теории возмущений (ТВ) перестают работать и необходимо использовать более строгий и универсальный метод связанных колебательных каналов.

Исследование выполнено в рамках гостем № 121031300176-3 и № 121031300173-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пазюк Е.А., Пупышев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1461.
2. Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 10. С. 1001.
3. Krens R., Friedrich B., Stwalley W.C. // Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications. CRC press, 2009.
4. Kim J.-T., Kim B., Stwalley W.C. // Analysis of the Alkali Metal Diatomic Spectra. Morgan & Claypool Publishers, 2014.
5. Tamanis M., Ferber R., Zaitsevskii A. et al. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 17. P. 7980.
6. Kruzins A., Klincare I., Nikolayeva O. et al. // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. № 4. P. 042509.
7. Wang D., Qi J., Stone M., Nikolayeva O. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 24. P. 243005.
8. Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 4. С. 445.
9. Kim J.-T., Wang D., Eyler E., Gould P., Stwalley W. // New J. Phys. 2009. V. 11. № 5. P. 055020.
10. Werner H., Knowles P., Knizia G., Manby F. et al. MOL-PRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs. 2010; <http://www.molpro.net>.
11. Alps K., Kruzins A., Tamanis M. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 14. P. 144310.
12. Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. № 4. P. 042510.
13. Zaitsevskii A.V., Mosyagin N.S., Stolyarov A.V., Eliav E. // Ibid. 2017. V. 96. P. 022516.
14. Mosyagin N.S., Zaitsevskii A., Titov A.V. // Int. Rev. At. Mol. Phys. 2010. V. 1. P. 63.
15. Mosyagin N., Oleynichenko A., Zaitsevskii A. et al. // JQSRT. 2021. V. 263. P. 107532.
16. Znotins A., Kruzins A., Tamanis M. et al. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 042507.
17. Zaitsevskii A., Eliav E. // Int. J. Quant. Chem. 2018. V. 118. P. e25772.
18. Kozlov S., Bormotova E., Medvedev A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 2295.
19. Abarenov A.V., Stolyarov A.V. // J. of Physics B. 1990. V. 23. P. 2419.
20. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Pupyshev V.I. // Chemical Physics Letters. 1994. V. 228. № 1–3. P. 219.
21. Lefebvre-Brion H., Field R.W. // The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition. Academic Press, 2004.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.183

***Ab initio*-РЕКОНСТРУКЦИЯ МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА
ДЛЯ ОСНОВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ СО**© 2023 г. В. В. Мешков^a, Е. А. Пазюк^a, А. В. Столяров^{a,*}, Д. П. Усов^b, А. М. Рыжков^{b,c},
И. М. Савельев^b, Ю. С. Кожедуб^b, Н. С. Мосягин^c, В. М. Шабаев^{b,c}^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^b Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, 199034 Санкт-Петербург, Россия^c Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ “Курчатовский институт”,
188300 Гатчина, Россия

*e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Многоконфигурационными методами самосогласованного поля (MC-SCF), конфигурационного взаимодействия (MR-CI+Q) и усредненного функционала связанной пары (MR-ACPF) вычислена энергия основного состояния молекулы монооксида углерода на подробной сетке и в широком интервале межъядерных расстояний $0.1 < R(\text{Å}) < 17.0$. Скалярная релятивистская поправка систематически учтена с помощью эффективного гамильтониана Дугласа–Крола–Гесса (DKN) второго порядка. Квантово-электродинамическая (QED) поправка к масс-инвариантному потенциалу оценена впервые с помощью модельного одноэлектронного оператора, который строился независимо для каждого атома. Расчеты проводились с использованием семейства корреляционно-согласованных aug-cc-pwCVnZ-DK ($n = 3, 4, 5$) базисов для обоих атомов, с последующей экстраполяцией к полному базису в рамках эмпирической трехточечной схемы. Результирующий потенциал оказался очень близок к его полуэмпирическому аналогу вблизи положения равновесия и на диссоциационном пределе. Ожидается, что наиболее значимое уточнение *ab initio* потенциала соответствует промежуточной области $2.0 < R(\text{Å}) < 4.5$, где надежные экспериментальные данные пока отсутствуют.

Ключевые слова: неэмпирические расчеты электронной структуры, межатомный потенциал, релятивистская и квантово-электродинамическая поправка, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044453723100163, EDN: PVMOAL

ВВЕДЕНИЕ

Монооксид углерода (СО) является одной из наиболее прочных (благодаря “тройной” химической связи) и одной из самых распространенных (после молекулярного водорода) двухатомных молекул, обнаруженных во Вселенной [1]. Основное $X^1\Sigma^+$ -электронное состояние СО характеризуется резко меняющейся от межъядерного расстояния R -функцией дипольного момента [2], которая обуславливает наличие у СО не только чисто вращательных, но и интенсивных колебательно-вращательных переходов (включая высокооборотные) [3]. Соответствующие им микроволновые и инфракрасные спектры легко наблюдаются как в поглощении, так в испускании и активно используются в различных диагностических задачах современной астрономической, аэрономической и лабораторной аналитической спектроскопии [4].

Несмотря на острую необходимость в достоверном знании структурно-динамических параметров для всех (включая радиоактивные) изотопомеров молекулы СО в широком диапазоне ее колебательно-вращательного возбуждения, доступные сейчас спектральные данные весьма фрагментарны, и ограничены колебательными уровнями с квантовыми числами $v < 41$ даже для наиболее распространенного изотопомера $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. В то же время, пролонгированный из “валентной” в дальнедействующую (локализованную вблизи энергии диссоциации D_e) область полуэмпирический потенциал $U_{\text{эмп}}(R)$ из работы [5] уверенно предсказывает наличие дискретных уровней энергии для $v > 80$. Таким образом, существует пробел в энергетических и радиационно-столкновительных данных для высоко возбужденных уровней $X^1\Sigma^+$ состояния СО, который соответствует промежуточной области адиабатического потенциала [6]: $E(v = 41) < U(R) < D_e$.

Квантово-химический расчет межатомного потенциала для основного электронного состояния молекулы CO из первых принципов (*ab initio*) осложнен тем фактом, что если при малых и промежуточных межъядерных расстояниях, локализованных вблизи точки равновесия электронную волновую функцию системы можно приближенно считать одноконфигурационной, то при увеличении расстояния между ядрами волновая функция молекулы постепенно (плавно) распадается на множество конфигураций, причем, на больших R (вблизи порога диссоциации) количество доминирующих конфигураций вновь заметно сокращается, что позволяет надежно рассчитывать электронные энергии CO в дисперсионной области, учитывая, при этом, небольшое число ведущих конфигураций [7].

Влияние релятивистских взаимодействий на межатомный потенциал и дипольный момент основного состояния CO исследовалось недавно в работе [8] в относительно узком интервале межъядерных расстояний вблизи точки положения равновесия R_e . Было показано, что релятивистская поправка, рассчитанная различными высокоточными методами квантовой химии, не превышает 60 см^{-1} в районе R_e , а величина Лэмбовского сдвига [9], оцененная простым масштабированием одноэлектронного Дарвинского термина, не превышает (в точке R_e) нескольких обратных сантиметров.

В настоящей работе мы попытались реконструировать межатомный потенциал для $X^1\Sigma^+$ -состояния молекулы CO, прежде всего, в области межъядерных расстояний $0.8 < R(\text{\AA})$ и $R(\text{\AA}) > 2.1$ вдали от положения равновесия R_e , где достоверные спектроскопические данные до сих пор отсутствуют. Для этого мы провели многоконфигурационные неэмпирические расчеты электронной структуры молекулы CO в широком интервале $0.1 < R(\text{\AA}) < 17.0$. Расчеты включали экстраполяцию к бесконечному базису, а также учитывали влияние скалярно-релятивистского и квантово-электродинимического (QED) взаимодействия из первых принципов.

СХЕМА И РЕЗУЛЬТАТЫ НЕЭМПИРИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ CO

В настоящей работе неэмпирический расчет масс-инвариантного Борн-Оппенгеймеровского (БО) потенциала для $X^1\Sigma^+$ состояния молекулы CO был последовательно выполнен с помощью многоконфигурационного метода самосогласованного поля (MC-SCF), конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений и поправкой Давидсона (MR-

CISD+Q), а также усредненного функционала связанной пары (MR-ACPF). Во всех электронных расчетах скалярная релятивистская поправка была учтена с помощью эффективного гамильтониана Дугласа–Крола–Гесса (DKH) второго порядка. Использовалось активное пространство (reference space), в котором молекулярные орбитали (МО) $1-3\sigma$ полностью заполнены во всех конфигурациях 6 электронами, а оставшиеся 8 электронов распределены между орбиталями $4-6\sigma$, $1-2\pi_x$ и $1-2\pi_y$. Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета MOLPRO [10].

На первом этапе вычислений оптимизированные МО строились методом MC-SCF с целью получить электронную энергию в виде максимально гладкой функции от R во всей области рассматриваемых межъядерных расстояний. Расчет MC-SCF в асимптотической области $R(\text{\AA}) > 5.5$ усложнялся тем, что состояния симметрии $(1,2)\Sigma^+$ и 1Δ , сходящиеся к одному пределу диссоциации и принадлежат к одному и тому же неприводимому представлению a_1 точечной группы C_{2v} . Этот факт приводит к смешению различных МО на больших межъядерных расстояниях, где соответствующие электронные термы становятся квазивырожденными. В этом случае, для получения потенциала с правильной и гладкой асимптотикой был использован метод MC-SCF со статическим (независящим от R) усреднением по трем $(1,2)\Sigma^+$ и 1Δ состояниям с равными весами [11, 12].

Если при больших межъядерных расстояниях энергии всех трех $(1,2)\Sigma^+$, 1Δ молекулярных термов стремятся к одной величине D_e , то при уменьшении R , потенциальные кривые быстро расходятся и в области минимума основного состояния R_e оказываются далекими друг от друга. Очевидно, что использование метода MC-SCF, усредненного по нескольким состояниям, в этой области R не имеет физического смысла, а на практике приводит к появлению нефизических разрывов на результирующей потенциальной кривой. По этой причине вес электронно-возбужденных состояний в MC-SCF расчете необходимо плавно уменьшать при уменьшении R , чтобы, с одной стороны, получить правильную асимптотику потенциала при $R \rightarrow +\infty$ [11]:

$$U_{\text{LR}}(R) = D_e - C_5/R^5 - C_6/R^6 - C_8/R^8, \quad (1)$$

а с другой обеспечить численную устойчивость задачи в области малых, равновесных и промежуточных межъядерных расстояний.

В данной работе веса для состояний $(2)\Sigma^+$ и $(1)\Delta$ оставались фиксированными (равными единице), а динамический вес основного состо-

яния $(1)X^1\Sigma^+$ зависел от R согласно эмпирической формуле

$$w(R) = 1 + 120/R^5, \quad (2)$$

которая была подобрана так, чтобы вес основного состояния был бы максимален, но при этом не нарушалось бы асимптотическое поведение потенциала (1), которое целиком определяется дисперсионным взаимодействием ${}^3P(C) + {}^3P(O)$ атомов на далеких расстояниях [11]. Использование весовой формулы (2) полностью устраняет проблемы со сходимостью метода MC-SCF и приводит к “почти” гладкому потенциалу во всех рассматриваемых областях R .

Полученные в методе MC-SCF оптимизированные МО были использованы затем для расчета энергии динамической корреляции многоконфигурационными методами CI и ACPF. Однако, оказалось, что CI- и ACPF-расчеты имеют разрывы в дальнедействующей области при $R(\text{Å}) > 4$. Для устранения этого артефакта активное пространство в методе MC-SCF было ограничено конфигурациями, имеющими вес более 0.01 (это примерно 100 конфигураций). Данное ограничение практически не влияет на финальные энергии, но приводит к принципиально более гладкому поведению искомого потенциала. Далее, в каждой точке R , в автоматическом режиме (с помощью специально написанного скрипта) была установлена степень влияния конфигурационного состава волновой функции, получаемой в методе MR-CI, на стабильность вычисляемых энергий путем последовательного исключения части конфигураций из активного пространства. В результате было обнаружено, что удаление всего лишь нескольких минорных конфигураций, приводит к существенному уменьшению числа и амплитуды разрывов в корреляционной энергии как функции R .

Окончательный вариант скалярно-релятивистских расчетов был выполнен с использованием корреляционно-согласованных атомных базисов семейства *aug-cc-pwCVnZ-DK* ($n = 3, 4, 5$) [13]. Данные базисы оптимизированы для выполнения ДКН расчетов и допускают экстраполяцию к полному базисному набору (CBS), которая была выполнена с использованием эмпирической формулы:

$$E_n = E_{\text{CBS}} + A \exp(-Bn), \quad (3)$$

где E_n — энергия, полученная при использовании базиса с кардинальным числом n , E_{CBS} — экстраполированная к CBS энергия, а A и B — константы, которые вместе с E_{CBS} , можно найти, решая систему из трех линейных уравнений.

Сходимость MR-CISD+Q- и MR-ACPF-расчетов, полученных с использованием базисов *aug-cc-pwCVnZ-DK* (совместно с их экстраполя-

Таблица 1. Энергии диссоциации D_e и равновесные межъядерные расстояния R_e , рассчитанные в настоящей работе MR-CISD-Q и MR-ACPF методами для $X^1\Sigma^+$ -состояния молекулы CO. Полуэмпирические значения D_e и R_e составляют 90678.2 см^{-1} и 1.128217 Å соответственно [5]

Базис	MR-ACPF		MR-CISD-Q	
	R_e (Å)	D_e (см^{-1})	R_e (Å)	D_e (см^{-1})
VTZ	1.133	88715	1.133	88924
VQZ	1.130	90101	1.130	90329
V5Z	1.129	90507	1.129	90741
CBS	1.129	90674	1.129	90910

цией к CBS), к высокоточному эмпирическому $U_{\text{эмп}}(R)$ потенциалу из работы [5] в окрестности минимума $X^1\Sigma^+$ состояния молекулы CO представлена в таблице 1 и альтернативно, в графической форме, на рис. 1 и 2, где энергия отсчитана от величины энергии диссоциации D_e .

Отличие MR-CISD+Q/CBS и MR-ACPF/CBS поточечных функций от эмпирического потенциала $U_{\text{эмп}}(R)$ [5] в более широкой области межъядерных расстояний $0.8 < R(\text{Å}) < 4.5$ дополнительно представлено на рис. 3. Сравнение результирующих *ab initio* потенциалов с дисперсионным

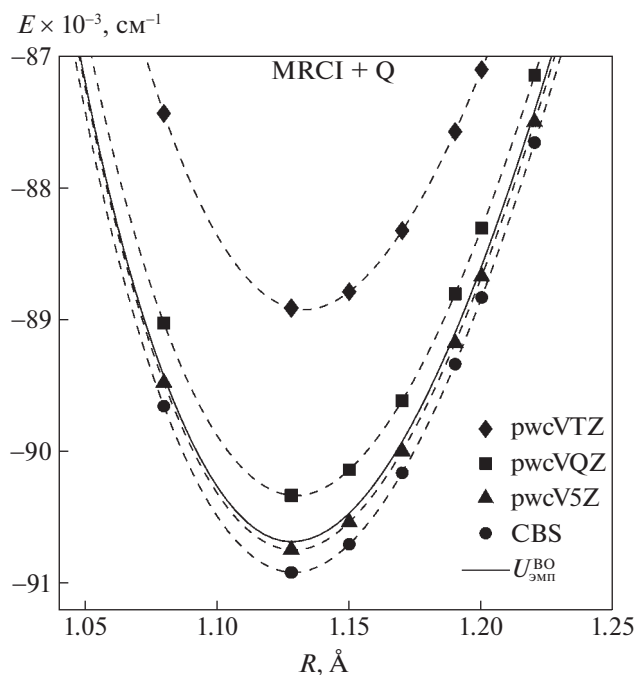


Рис. 1. Результаты MR-CISD+Q/*aug-cc-pwCVnZ-DK*/CBS-расчетов в сравнении с масс-инвариантной (борн-оппенгеймеровской) частью эмпирического потенциала $U_{\text{эмп}}$, взятого из работы [5], в окрестности R_e основного состояния молекулы CO.

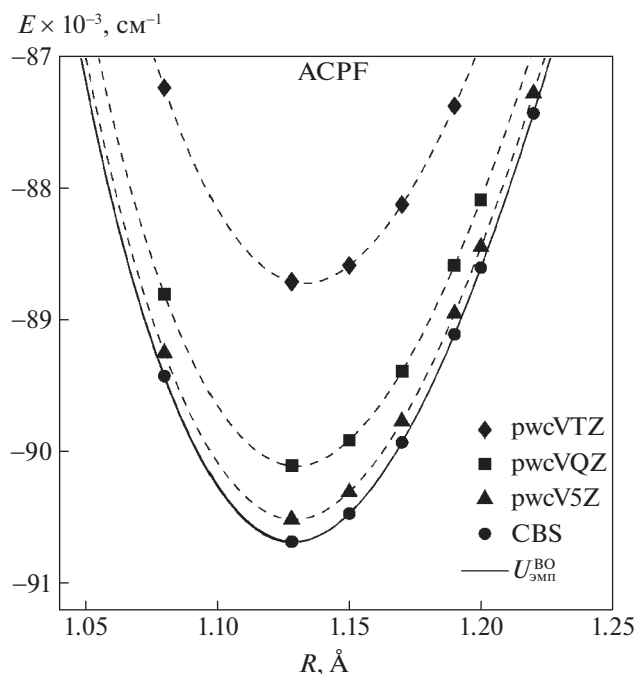


Рис. 2. Энергии MR-ACPF/aug-cc-pwCVnZ-DK/CBS-расчетов в сравнении с эмпирическим потенциалом $U_{\text{эмп}}$ [5] вблизи минимума $X^1\Sigma^+$ -состояния молекулы CO. Экстраполированный согласно (3) CBS-потенциал визуально совпадает с $U_{\text{эмп}}$ -функцией в этой энергетической шкале.

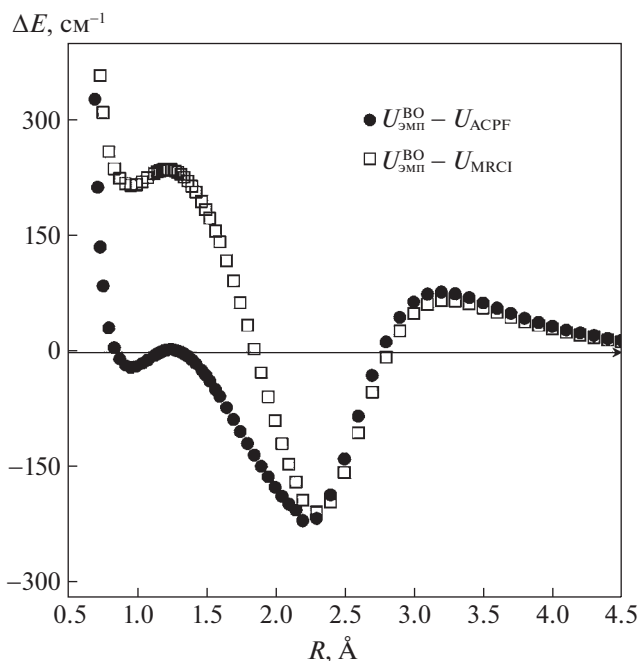


Рис. 3. Разность между эмпирическим потенциалом $U_{\text{эмп}}$ основного состояния молекулы CO [5] и его настоящими MR-CISD+Q/CBS- и MR-ACPF/CBS-аналогами в “валентной” (вблизи минимума) и промежуточной (пока недоступной для эксперимента) области межъядерных расстояний.

потенциалом $U_{\text{LR}}(R)$, рассчитанным согласно (1), дано на рис. 4.

Для изучения квантово-электродинамических (QED) поправок к электронной энергии молекулы CO были проведены расчеты, основанные на методе модельного QED-оператора [14, 15]. Данный одноэлектронный оператор независимо строится для каждого атома в виде суммы операторов вакуумной поляризации и собственной энергии. Оператор вакуумной поляризации, в свою очередь, описывается суммой локальных потенциалов Юлинга и Вичманна–Кролла, а оператор собственной энергии аппроксимируется суммой короткодействующего квазилокального и нелокального потенциалов. Молекулярный QED-оператор представлен как суперпозиция атомных. Данное приближение является обоснованным, так как QED-оператор имеет малый радиус действия и сосредоточен во внутренней “остовной” области атома, а нас интересует диапазон межъядерных расстояний $R(\text{Å}) > 0.6$, ответственный за образование так называемой “химической” связи в молекуле.

Непосредственно квантово-химический расчет проводился с использованием двухкомпонентного гамильтониана с обобщенным релятивистским эффективным потенциалом остова (RECP) [16]. Данный метод прекрасно себя заре-

комендовал, так как позволяет описать взаимодействие с исключаемыми из расчета внутренними “остовными” электронами, учесть с хорошей точностью релятивистские поправки, взаимодействие Брейта и модельный QED-оператор, не проводя при этом полный четырехкомпонентный расчет. В случае атомов углерода и кислорода использовалась нелокальная формулировка RECP-потенциала с нулевым остовом, а QED-поправку можно было получить, вычитая результаты двух расчетов с RECP, построенным с учетом QED-эффектов, и с аналогичным RECP без их учета. Расчеты проводились методом Дирака–Фока, программой DIRAC [17] и библиотекой LIBGRPP [18], которая необходима для учета нелокальной части потенциала. Рассчитанная QED-энергия как функция межъядерного расстояния представлена на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате систематических *ab initio* MR-CISD+Q/CBS- и MR-ACPF/CBS-расчетов электронной структуры, выполненных с использованием иерархического семейства атомных базисов aug-cc-pwCVnZ-DK (где $n = 3, 4$ и 5) для обоих атомов, на подробной сетке по R и в широком интервале межъядерных расстояний $0.1 < R(\text{Å}) <$

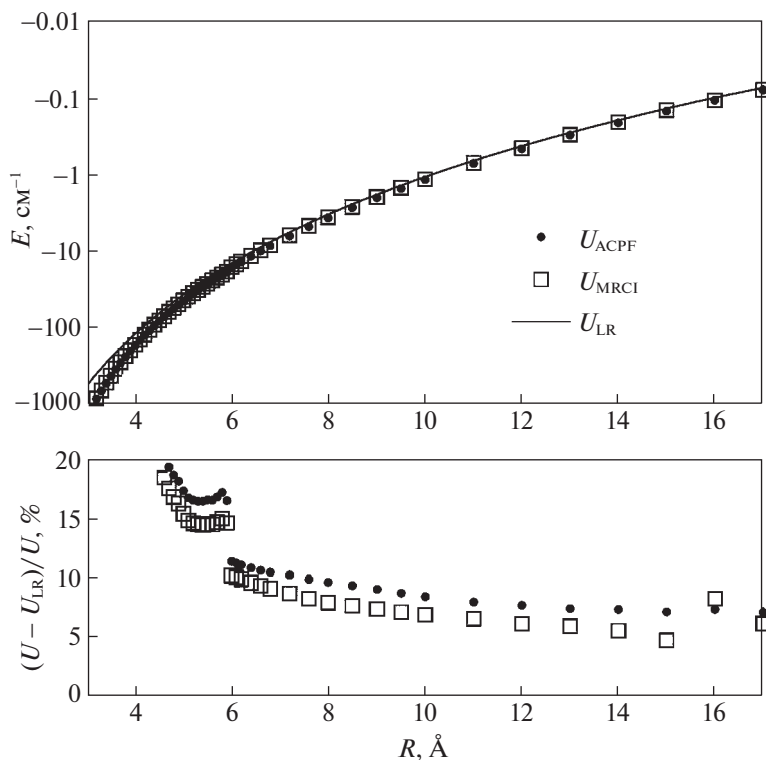


Рис. 4. Разность энергий между дальнедействующим дисперсионным потенциалом U_{LR} (заданного с помощью (1)) основного состояния молекулы CO [11] и его MR-CISD+Q/CBS- и MR-ACPF/CBS-аналогами, вычисленными при больших межъядерных расстояниях. Величина “разрыва” *ab initio*-потенциалов, наблюдаемого в районе $R(\text{Å}) = 6$ не превышает 1 см^{-1} .

< 17.0 , для основного $X^1\Sigma^+$ -состояния молекулы CO удалось построить “почти” гладкий (с разрывами $< 1 \text{ см}^{-1}$) масс-инвариантный БО потенциал, который включает в себя также скалярно-релятивистскую и квантово-электродинамическую поправку из первых принципов.

Таблица 1 и рис. 1, 2 однозначно демонстрируют сходимость *ab initio* энергий к высокоточному полуэмпирическому потенциалу $U_{\text{эмп}}$ [5], по крайней мере, в равновесной области межъядерных расстояний. Более того, результирующий MR-ACPF/CBS-потенциал (см. рис. 2 и 3) практически совпал с $U_{\text{эмп}}$ вблизи точки равновесия. Такое совпадение вряд ли стоит считать чисто случайным, так как аналогичный результат был уже получен ранее в работе [7], но при использовании совершенно других базисных наборов и методик CBS-экстраполяции. Полученные *ab initio*-потенциалы также очень хорошо описывают асимптотическое поведение дисперсионной энергии взаимодействия атомов углерода и кислорода на далеких расстояниях (см. рис. 4). Наибольшее отклонение настоящих *ab initio*-потенциалов от полуэмпирической функции [5] наблюдается в промежуточной области $2.0 < R(\text{Å}) < 4.5$, где экспериментальные данные, до сих пор,

отсутствуют. Но именно в этой, недоступной пока для эксперимента области межъядерных расстояний следует ожидать наиболее заметное уточнение межатомного потенциала.

Из рис. 5 видно, что настоящая QED-поправка имеет неглубокий минимум в окрестности равновесного расстояния молекулы, величина которо-

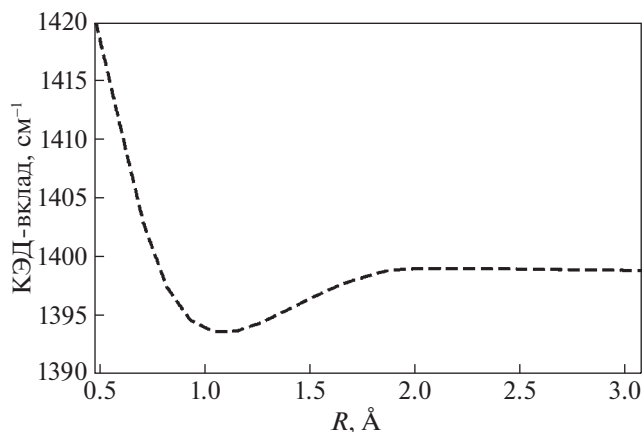


Рис. 5. Вклад квантово-электродинамической поправки в энергию основного состояния молекулы CO.

го составляет около 5 см^{-1} относительно диссоциационного предела молекулы, равного сумме атомных QED-вкладов. Полученное вблизи R_e значение QED удивительно хорошо согласуется с полуэмпирической величиной Лэмбовского сдвига в $3\text{--}4\text{ см}^{-1}$, которая была оценена ранее [8] простым масштабированием одноэлектронного Дарвинского терма.

Результаты настоящих расчетов доступны в табличной (machine-readable) форме по требованию от авторов.

Исследование выполнено за счет средств междисциплинарного гранта РНФ № 22-62-00004. Работа Н.С.М. по генерации новых версий RECP, учитывающих QED-эффекты для атомов углерода и кислорода, была выполнена в НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ при поддержке гранта РНФ № 20-13-00225.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Combes F. // Annu. Rev. Astron. Astrophys. 1991. Т. 29. С. 195.
2. Meshkov V.V., Ermilov A.Yu., Stolyarov A.V. et al. // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2022. V. 280. № April. P. 108090.
3. Medvedev E.S., Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Gordon I.E. // Journal of Chemical Physics. 2015. V. 143. № 15. P. 154301.
4. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al. // J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2022. V. 277. P. 107949.
5. Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Ermilov A.Yu. et al. // Ibid. 2018. V. 217. P. 262.
6. Пазюк Е.А., Пуньшев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1461.
7. Ushakov V.G., Meshkov V.V., Ermilov A.Yu. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. V. 22. № 21. P. 12058.
8. Коновалова Е.А., Демидов Ю.А., Столяров А.В. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 4. С. 451.
9. Pyrkko P., Dylla K.G., Csaszar A.G. et al. // Phys. Rev. A. 2001. Т. 63. № 2. С. 024502.
10. Werner H., Knowles P., Knizia G., Manby F. et al. MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs. 2010; <http://www.molpro.net>.
11. Bussery B., Rosenkrantz M.E., Konowalow D.D., Aubert-Frécon M. // Chem. Phys. 1989. V. 134. P. 7.
12. Rosenkrantz M.E., Bohr J.E., Konowalow D.D. // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 82. P. 153.
13. Peterson K.A., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 10548.
14. Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A. // Phys. Rev. A. 2013. Т. 88. № 1. С. 012513.
15. Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A. // Comp. Phys. Communications. 2015. Т. 189. С. 175.
16. Titov A.V., Mosyagin N.S. // Intern. J. of Quantum Chemistry. 1999. Т. 71. № 5. С. 359.
17. Saue T. // J. Chem. Phys. 2020. Т. 152. № 20. С. 204104.
18. Oleynichenko A.V., Zaitsevskii A., Mosyagin N.S. et al. // Symmetry. 2023. Т. 15. № 1. С. 197.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАЛЫХ
КЛАСТЕРАХ ПИГМЕНТА ЖЕЛТОГО СВЕТОПРОЧНОГО 2 “3”© 2023 г. А. А. Дегтярев^{а,*}, Д. П. Ростова^а, Т. П. Дьячкова^а, А. В. Тришина^а^а Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, Россия

*e-mail: ad.dycost@gmail.com

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

Проведены расчеты электронных спектров поглощения в видимой области кластеров пигмента желтого светопрочного 2 “3”, содержащих 1, 2 и 4 молекулы. Для оптимизации геометрии использованы методы PBEh-3с и B3LYP-D4/def2-SVPD. Результаты, полученные методом B3LYP-D4/def2-SVPD, лучшим образом коррелируют с экспериментальными данными. Расчеты спектральных характеристик осуществлялись методами TD-DFT и sTD-DFT с функционалом PBE0 и базисным набором def2-SVPD. Посредством анализа естественных переходных орбиталей (NTO) и изменения электронной плотности при образовании возбужденных состояний исследуемых кластеров показано, что основной вклад в спектральные линии видимого диапазона дает перенос плотности с ароматических колец на нитрогруппу и сопряженную систему связей в центре молекулы. При этом для кристаллического состояния вещества все возбужденные состояния являются делокализованными и основной вклад в межмолекулярный перенос электронной плотности вносит образование экситонов.

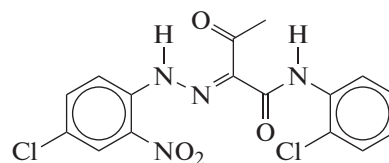
Ключевые слова: пигмент желтый светопрочный 2 “3”, спектр в видимой области, TD-DFT, sTD-DFT, молекулярный кластер

DOI: 10.31857/S0044453723100059, **EDN:** IHRLJV

При производстве лакокрасочной продукции иногда возникает необходимость изменения оттенка товарного пигмента в соответствии с запросами потребителя. Эта задача может быть решена либо колеровкой основного пигмента вспомогательными, либо функционализацией исходного пигмента для получения батохромного или гипсохромного сдвига основной полосы поглощения. Первый способ проще с позиции расчетов, однако связан с трудностями изменения технологической схемы и аппаратного оформления производства, а также с подбором смачивателей, флокулянтов и других вспомогательных компонентов, обеспечивающих устойчивость полипигментных суспензий в связующем. Второй способ лишен указанных недостатков, однако требует надежного способа прогнозирования силы батохромного или гипсохромного эффекта при введении функциональных групп в молекулу исходного пигмента.

Целью настоящей работы явилось моделирование спектра пигмента желтого светопрочного 2 “3” для определения влияния хромофорных и ауксохромных групп при возбуждении молекулы и оценки адекватности прогнозирования колористических характеристик пигмента.

Пигмент желтый светопрочный 2 “3” (CAS 6486-23-3) относится к классу азопигментов и широко применяется в полиграфической и лакокрасочной промышленности, в производстве строительных материалов, карандашей и пигментных паст для текстильной печати. Для получения диазосоставляющей и азосоставляющей при его синтезе используются 4-хлор-2-нитроанилин и 2-хлоранилид ацетоксусной кислоты соответственно [1]. Структурная формула пигмента желтого светопрочного 2 “3”, согласно [2], имеет следующий вид:



Заметим, что в молекуле пигмента отсутствует азогруппа ($-\text{N}=\text{N}-$) в явном виде. Происходит ее изомеризация в гидразонную группу $-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-$, что позволяет молекуле быть планарной (и, возможно, облегчает перераспределение электронной плотности между ароматическими ядрами).

Как правило, интенсивность полос поглощения органических пигментов в оптических спектрах определяется, главным образом, дипольным моментом $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода [3], который, в свою очередь, зависит от взаимного расположения π - и π^* -орбиталей в молекуле. Этим обусловлены высокие требования к точности определения геометрии молекулы при расчетах.

Поскольку органические пигменты практически не растворимы в воде и других растворителях, в связующем они находятся в виде отдельных или агрегированных кристаллов. В этом случае на спектральные характеристики влияние будут оказывать также межмолекулярные взаимодействия в кристалле, наиболее важными из которых являются поляризация отдельных молекул под действием общего электростатического поля кристалла либо отдельных, ближайших молекул, и межмолекулярный перенос энергии возбуждения.

Перенос энергии возбуждения возможен в общем случае за счет трех механизмов: индуктивно-резонансного, обменно-резонансного и экситонного.

В нашем случае наибольшее внимание следует уделить обменно-резонансному и экситонному механизмам.

Первый из них осуществляется за счет перекрывания граничных молекулярных орбиталей донора и акцептора энергии, эффективен на расстояниях до 10–15 Å [4, 5] (обычно 1–3 Å) и вероятность переноса пропорциональна степени перекрытия граничных орбиталей. Так как граничные орбитали для данного типа веществ это π и π^* , локализованные на кратных связях и ароматических фрагментах, данный механизм вполне вероятен при небольшом расстоянии между ароматическим кольцами либо кратными связями соседних молекул.

Второй осуществляется за счет образование связанной пары донор–акцептор (электрон–дырка). Для данного механизма характерно расщепление уровней энергии влекущее за собой расщепление и уширение и/или сдвиг полос в спектре. При этом важное значение имеет взаимная ориентация дипольных моментов донора и акцептора, которая влияет на “тушение” одной из полос, приводящее к гипсохромному либо батохромному эффекту. Максимальный гипсохромный эффект наблюдается при параллельных диполях (“сэндвичевая” ориентация молекул), максимальный батохромный при диполях, лежащих на одной линии (ориентация “голова к хвосту”) [3].

Индуктивно-резонансный механизм в основном характерен для больших гибких молекул (часто встречающихся в биологических системах) и для данного пигмента рассматриваться не будет.

На основании этого нами была поставлена задача моделирования спектров вертикального возбуждения в отдельной молекуле пигмента желтого светопрочного 2 “3” и кластерах, включающих несколько молекул с взаимным расположением, соответствующим кристаллической структуре. Кроме того для оптимизации геометрии молекул было использовано несколько методов расчета и определен наиболее адекватный из них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллическая решетка пигмента желтого светопрочного 2 “3” характеризуется орторомбической сингонией (группа симметрии $Pbca$) и имеет следующие параметры: $a = 13.24 \pm 0.073$ Å, $b = 30.206 \pm 0.118$ Å, $c = 8.333 \pm 0.025$ Å [6]. Число операций симметрии в группе $Pbca$ равно 8, чем определяется количество формульных единиц в элементарной ячейке ($Z = 8$).

Учет влияния кристаллической структуры на электронный спектр осуществлялся с помощью кластеров, включающих две и четыре молекулы пигмента.

Обменно-резонансный механизм наиболее вероятен при расположении молекул друг над другом (наибольшее сближение орбиталей), экситонный может иметь место как при расположении друг над другом, так и при расположении молекул в одной плоскости. Чтобы при моделировании можно было учесть оба данных механизма, было построено два кластера с $n = 2$ и два с $n = 4$ молекулами пигмента. Структура полученных кластеров показана на рис. 1.

Для оптимизации геометрии использовались популярные методы теории функционала плотности (DFT) с низкой вычислительной стоимостью: PBEh-3c [7] и B3LYP-D4/def2-SVPD [8–10]. Первый из них представляет собой гибридный вариант функционала PBE с включением поправок на дисперсионное взаимодействие и ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE). Второй функционал также является глобально гибридным, в нем используется поправка Гримме на дисперсионное взаимодействие D4. В обоих методах применяется двухэкспоненциальный базисный набор семейства Карлсруэ.

Для расчета спектральных характеристик использовался классический метод TD-DFT [11] и его упрощенная версия sTD-DFT [12], оптимизированная для больших систем. Метод TD-DFT является достаточно точным, но вычислительные затраты при его использовании быстро растут с размером системы, в то же время sTD-DFT показывает хорошие результаты даже для малых систем, если в возбуждении преобладают валентные переходы, а не ридберговские состояния [13], что

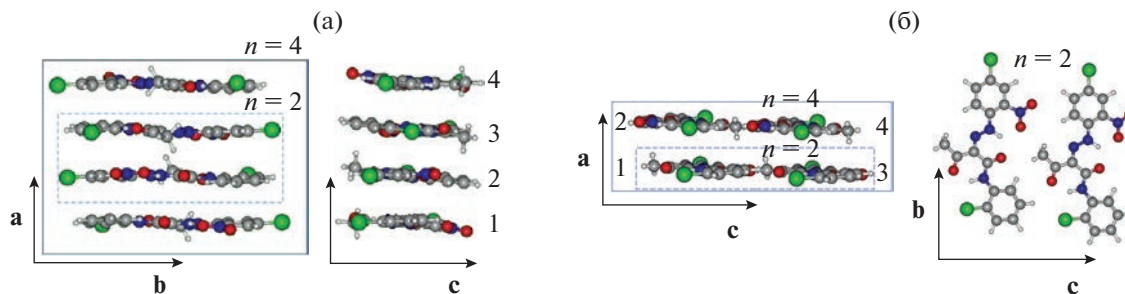


Рис. 1. Структура кластеров пигмента, полученных с помощью операций симметрии группы $P6_3$ над одиночной молекулой и последующей оптимизации геометрии (B3LYP-D4/def2-SVPD), показаны направления векторов трансляции а – расположение молекул друг над другом; б – расположение молекул в одной плоскости ($n = 2$) и комбинированное расположение молекул ($n = 4$).

характерно для большинства органических красителей и пигментов.

В качестве функционала был выбран глобально гибридный PBE0 [14], как показывающий адекватные результаты на широком классе органических соединений, в том числе пигментах и красителях. Так в работе [15] исследовался переход $\pi \rightarrow \pi^*$ для соединений из основных классов обладающих хромофорной активностью, средняя абсолютная погрешность длины волны перехода $S_0 \rightarrow S_1$ для набора производных азобензола составила 27 нм (и 22 нм – для всего тестового набора). В другой работе та же величина для тестового набора красителей составила 0.22 эВ [16]. В работе [17] максимальная ошибка расчета длины волны перехода $S_0 \rightarrow S_1$ для азоалканов с использованием данного функционала составила 0.2 эВ. В работах [18, 19] моделировался межмолекулярный перенос энергии возбуждения с использованием функционала PBE0 и он был признан достаточно адекватным для исследования данных процессов.

Размер базисного набора влияет на качество предсказания полос поглощения тем больше, чем более высокоэнергетический переход изучается [20]. При этом было показано, что добавление диффузионных функций вносит больший вклад в точность вычислений чем увеличение валентно-расщепленной части (def2-SVPD дает лучшие результаты чем def2-TZVP) [21], однако для полос, находящихся в видимой области спектра такие различия как правило достаточно малы (1–3 нм [22]). На основании этого нами был выбран базисный набор def2-SVPD.

Все расчеты проводились в пакете ORCA 5 [23]. Для полученных спектров использовался гауссов профиль линии с шириной на полувысоте 10 нм в программном комплексе Gabedit [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки различия в геометрии, полученной разными методами использовалось средне-квадратичное отклонение координат от экспериментальных (RMSD). В табл. 1 также приведены рассчитанные значения межплоскостного расстояния между молекулами, экспериментально определенное значение которого ($a/4$) составляет 3.31 Å.

Из данных табл. 1 видно, что оба метода дают очень близкие результаты расчета геометрии с немного меньшим RMSD для метода B3LYP-D4/def2-SVPD. Исключение составляет кластер 2б (расположение молекул в одной плоскости), для которого метод PBEh-3с искажает планарность системы, в связи с чем RMSD возрастает более чем в 4 раза. Однако для кластера 4а PBEh-3с дает более близкие к экспериментальным межплоскостные расстояния, в связи с чем было принято решение сделать дополнительное тестирование адекватности расчетной геометрии путем сравнения спектров для экспериментальной и оптимизированных геометрий. Стоит также заметить что кластер 4б гораздо ближе к экспери-

Таблица 1. Сравнение геометрии исследуемых молекулярных структур, полученных разными методами расчета

n	Межплоскостное расстояние, Å		RMSD, Å	
	PBEh-3с	B3LYP	PBEh-3с	B3LYP
1	—	—	0.170	0.163
2а	3.01	3.06	0.334	0.324
2б	—	—	0.791	0.172
4а	3.26	3.19	2.277	2.215
4б	3.09	3.04	0.329	0.300

Обозначения: n – число молекул, а, б – кластеры, приведенные на рис. 1а и 1б соответственно.

Таблица 2. Сравнение длин волн наиболее интенсивных электронных переходов для геометрий, полученных различными методами

Кластер	Переход	Длина волны, нм		
		PBEh-3с	B3LYP	Эксперимент
1	$S_0 \rightarrow S_1$	408.5	427.8	435.6
2a	$S_0 \rightarrow S_4$	387.2	400.4	400.0
4a	$S_0 \rightarrow S_4$	423.6	443.1	437.6
	$S_0 \rightarrow S_8$	394.2	416.3	407.2
4б	$S_0 \rightarrow S_{12}$	386.8	403.6	402.6
	$S_0 \rightarrow S_{14}$	379.4	396.2	394.8

ментальной геометрии чем 4а, что объясняется стабилизацией положения молекул вдоль вектора $\mathbf{c}$ (рис. 1) за счет взаимодействия с соседними молекулами в той же плоскости. Для кластера 4а такой стабилизации нет и наблюдается дрейф молекул в сторону образования вертикально выровненной “пачки”.

Для кластера 2б наблюдалось явное искажение геометрии при оптимизации методом PBEh-3с, таким образом, он будет исключен из сравнения, результаты которого представлены в табл. 2.

Сравнение спектров, полученных посредством TD-DFT для оптимизированных разными методами структур, показывает высокую чувствительность длины волны электронного перехода к геометрии системы. Даже одиночная молекула, для которой двумя методами получена сходная геометрия, характеризуется различающимися почти на 20 нм значениями длины волны первого перехода.

На основании табл. 2 можно сказать что оптимизация методом B3LYP дает более близкие к полученным с использованием экспериментальной геометрии длины волн наиболее интенсивных электронных переходов, чем оптимизация с использованием PBEh-3с. Для дальнейших расчетов будем использовать геометрии кластеров, полученных методом B3LYP-D4/def2-SVPD.

Рассчитанные оптические спектры кластеров исследуемого пигмента представлены на рис. 2, 3.

Для бимолекулярных кластеров наблюдается сдвиг и расщепление исходной полосы с “тушением” одной из полос. Для кластера 2а интенсивность более длинноволновой полосы (421.9 нм) практически равна нулю, для 2б более длинноволновая полоса (476.1) хотя и имеет меньшую интенсивность, но все еще достаточно заметна. Наблюдение данных эффектов, характерно для образования экситона.

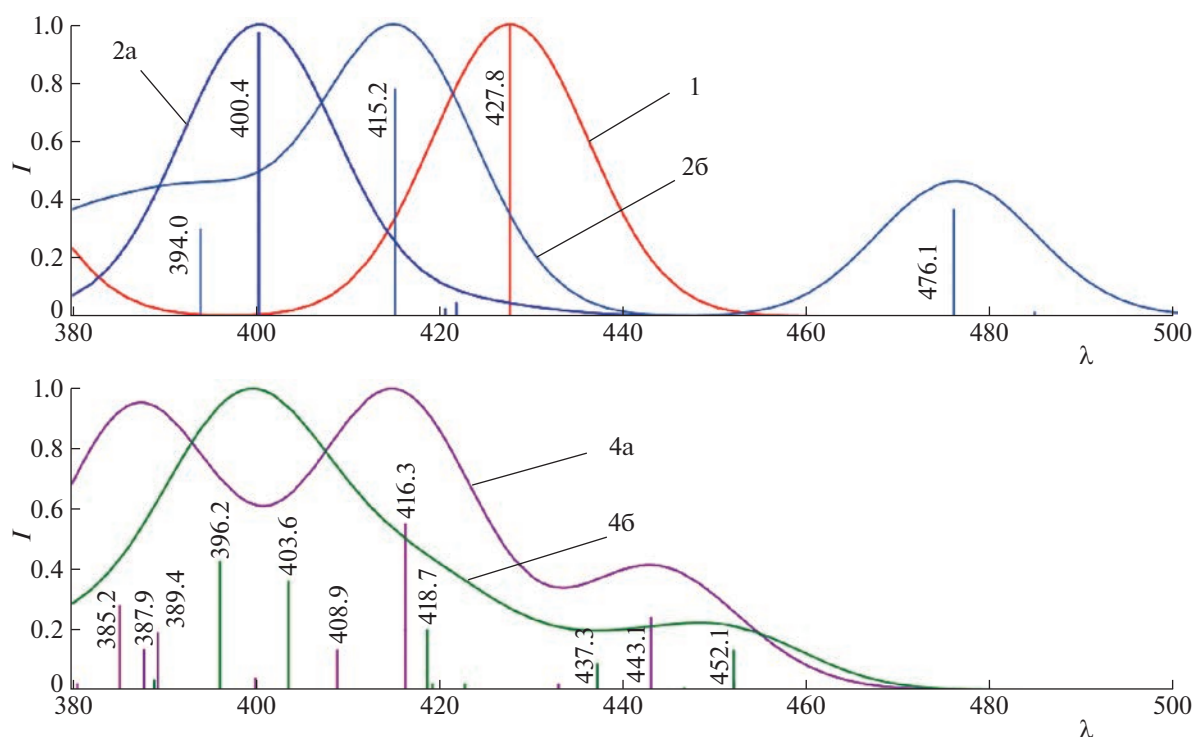


Рис. 2. Спектры электронных переходов пигмента желтого светопрочного 2 “3”, рассчитанные методом TD-DFT. Обозначения см. табл. 2..

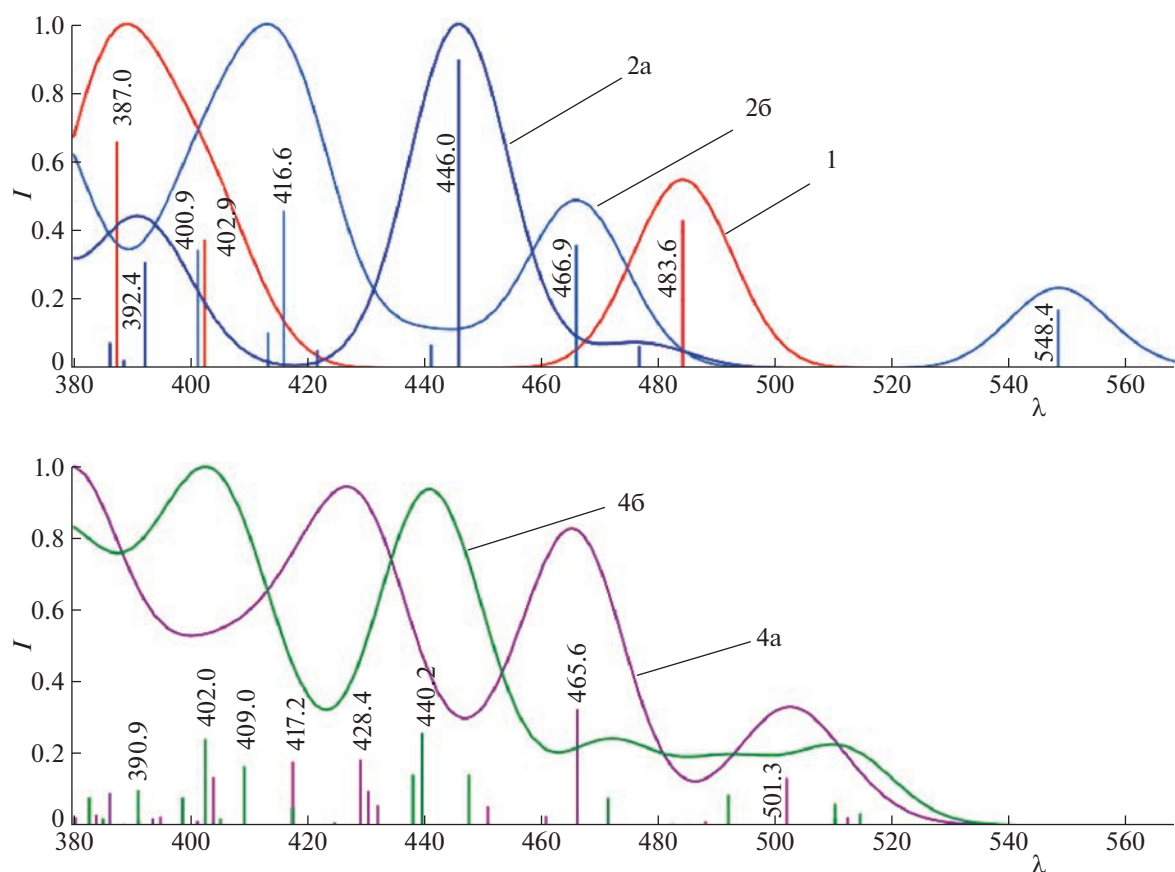


Рис. 3. Спектры электронных переходов пигмента желтого светопрочного 2 “3”, рассчитанные методом sTD-DFT.

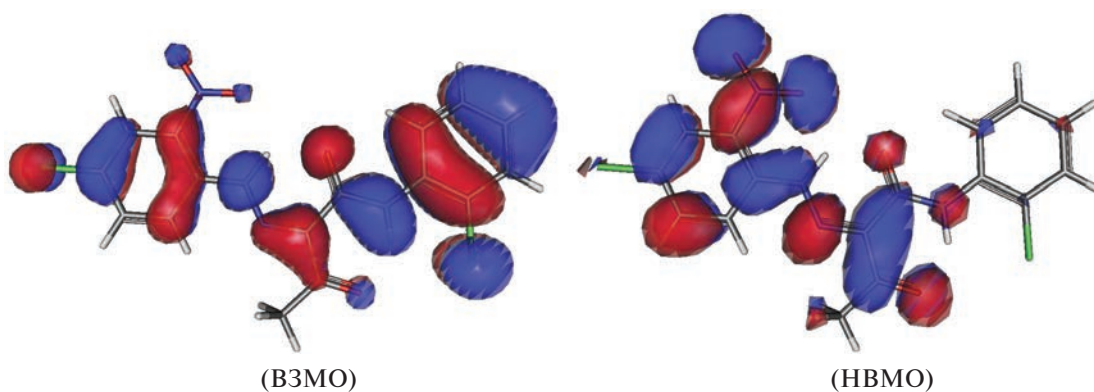


Рис. 4. Граничные орбитали одиночной молекулы пигмента желтого светопрочного 2 “3”, изоповерхности показаны при охвате 90% электронной плотности орбитали.

Для спектров, рассчитанных методом sTD-DFT наблюдается сдвиг всех полос в длинноволновую область: одиночная молекула 427.8 → 483.6 нм, кластер 2а 400.4 → 446 нм, кластер 2б 415.2 → 466.9 нм, кластер 4а 416.3 → 465.6 нм и 385.5 → 428.5 нм, кластер 4б 396.2 → 440.2 нм.

Рассмотрим возможность обменно-резонансного механизма переноса заряда, для этого опре-

делим локализацию граничных орбиталей (верхней занятой, ВЗМО и нижней вакантной, НВМО), которые ответственны за образование первого возбужденного состояния (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что значительная часть граничных орбиталей локализована на ароматических кольцах, ВЗМО на азосоставляющей, НВМО на диазосоставляющей. Симметрия кластера

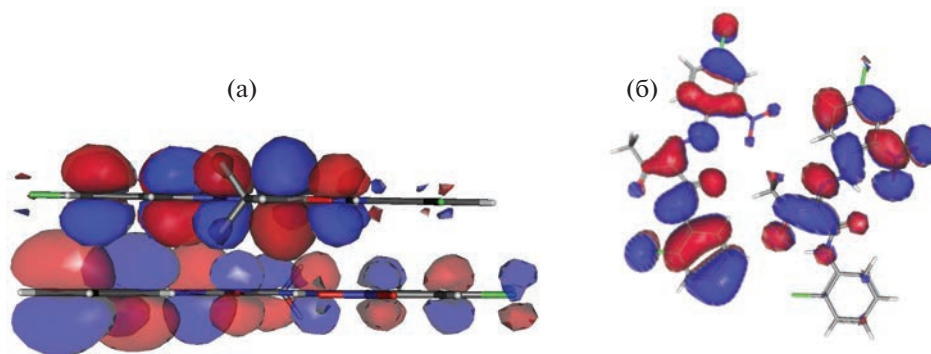


Рис. 5. Расположение граничных орбиталей отдельных молекул в кластерах 2а (а) и 2б (б), изоповерхности показаны при охвате 90% электронной плотности орбитали.

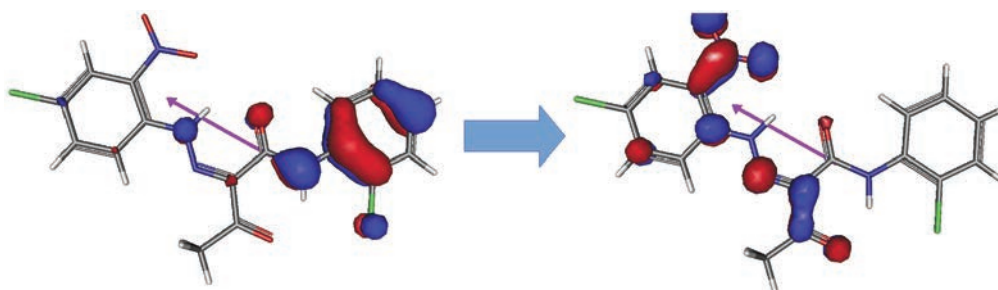


Рис. 6. Орбитали (NTO) перехода $S_0 \rightarrow S_1$ в одиночной молекуле пигмента желтого светопрочного 2 “3”, стрелкой показан дипольный момент перехода, изоповерхность при 0.05 а.е.

2а близка к операции инверсии (C_i) и поэтому для данного кластера ВЗМО одной молекулы будет достаточно близко к НВМО другой (рис. 5а). В то же время кластер 2б, получаемый операцией трансляции не будет характеризоваться таким близким расположением граничных орбиталей соседних молекул (рис. 5б).

Таким образом, обменно-резонансный механизм переноса заряда может быть эффективен в направлении вектора трансляции **a** и малоэффективен в других направлениях.

Для дальнейшей оценки эффектов, возникающих в бимолекулярных кластерах рассмотрим образование возбужденного состояния в терминах естественных переходных орбиталей (NTO) [25, 26].

Для одиночной молекулы переход $S_0 \rightarrow S_1$ в NTO представлен на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что при образовании возбужденного состояния происходит перенос электронной плотности с ароматического кольца азосоставляющей и групп -NH- на нитрогруппу (с частичным оттоком в орто- и пара-положения бензольного кольца) и систему сопряженных связей в центре молекулы $-N=C-CH(CH_3)=O-$. При этом азогруппа, вопреки привычным пред-

ставлениям, не выполняет роль хромофорной, а участвует в образовании сопряженной системы связей, облегчающей перенос заряда между ароматическими системами.

Рассмотрим NTO для бимолекулярных кластеров. Для кластера 2б наиболее интенсивные полосы, соответствующие состояниям S_2 (476.1 нм) и S_4 (415.2 нм), отвечают за перенос заряда внутри молекул, практически идентичный одиночной молекуле (рис. 7). При этом вектор момента перехода в обоих случаях смещается ближе к соседней молекуле без изменения угла. Анализ электронной плотности перехода (transition density) показывает, что возбуждение одной молекулы поляризует соседнюю, и различие в поляризуемых фрагментах обуславливает различие в энергии возбужденных состояний.

Делокализованное возбужденное состояние в данном кластере имеется (S_1 , 484.9 нм), оно связано с перекрестным переносом заряда с нитрогруппы одной молекулы на систему сопряженных связей и противоположное от нитрогруппы бензольное кольцо другой молекулы. Данное состояние имеет достаточно большое расстояние между центрами переноса зарядов, но малое количество перенесенного заряда, что обусловлено слабым перекрыванием орбиталей соседних молекул. Из

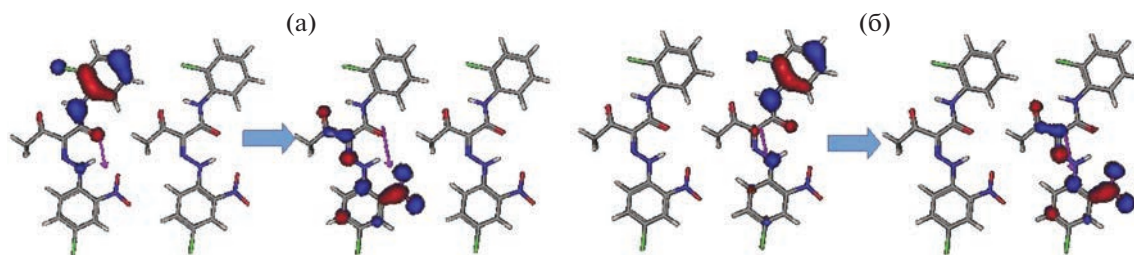


Рис. 7. Орбитали (NTO) переходов $S_0 \rightarrow S_2$ (а) и $S_0 \rightarrow S_4$ (б) в кластере 26 пигмента желтого светопроочного 2 “3”, стрелкой показан дипольный момент перехода, изоповерхность при 0.05 а.е.

этого следует малый дипольный момент переноса и соответственно слабая интенсивность.

Для кластера 2а ввиду близкого расположения орбиталей отдельных молекул все возбужденные состояния оказались делокализованы. Анализ электронной плотности перехода показал, что для первых четырех возбуждений перенос заряда внутри кластера соответствует схеме рис. 8.

Для состояний S_1 и S_3 наблюдается практически полное взаимогашение дипольных моментов перехода и нулевая интенсивность, состояние S_2 (421.9 нм, рис. 2) хотя и имеет сонаправленные дипольные моменты, однако его интенсивность много ниже чем S_4 , из-за двух факторов: меньшее расстояние между центрами переноса заряда для S_2 и более легкий перенос через систему сопряженных связей для S_4 чем через перекрывание орбиталей для S_2 . Таким образом на графике спектра заметна лишь одна линия переноса 400.4 нм, соответствующая образованию возбужденного состояния S_4 .

В спектре кластера 4а (рис. 2) заметную интенсивность имеют 6 полос. Все возбужденные состояния связанные с этими полосами делокализованы. Проведем анализ переходов, соответствующих данным возбужденным состояниям на основании электронной плотности перехода. Нумерация молекул в кластере 4а соответствует рис. 1, схема переноса показана на рис. 9.

Образование состояния S_4 (443.1 нм) сопровождается внутримолекулярным переносом электронной плотности в молекулах 2 и 3 (аналогично состоянию S_4 для кластера 2а) и дополнительно межмолекулярным переносом $4 \rightarrow 1$ (с нитрогруппы и карбонильных атомов кислорода на аналогичные группы). Переход на S_8 (416.3 нм) имеет похожую природу (внутримолекулярный), но в отличие от S_4 происходит во внешних молекулах 1 и 4, практически не затрагивая внутренние молекулы. Переход на S_9 (408.9 нм) межмолекулярный, заключается в переносе электронной плотности с нитрогруппы молекулы 2 на нитрогруппу молекулы 3, и противоположно направленный перенос с системы со-

пряженных связей молекулы 3 на аналогичную структуру молекулы 2. Состояния S_{15} (389.4 нм), S_{16} (387.9 нм) и S_{18} (385.2 нм) образуются по схожим механизмам, основу каждого из них составляет перенос аналогичный образованию состояния S_4 в кластере 2а. При образовании состояния S_{15} молекулы 1 и 4 практически не задействованы (хотя незначительная поляризация данных молекул все же наблюдается), S_{16} включает симметричные переносы в молекулах $1 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 1$, дипольные моменты которых взаимно гасятся, а S_{18} включает перенос, аналогичный S_9 , но между молекулами 1 и 4.

Суммируя можно сказать что в кластере 4а по сравнению с 2а:

- переход с делокализованным состоянием на двух соседних молекулах (400.4 нм) сместился в коротковолновую область и расщепился на три полосы (389.4, 387.9 и 385.2 нм);
- появился аналогичный переход с участием более удаленных молекул (1 и 4), который имеет наибольшую интенсивность (416.3 нм);
- переход с переносом заряда между молекулами увеличился в интенсивности и стал заметен в спектре (408.9 нм).

Для кластера 4б все возбужденные состояния имеющие заметную интенсивность также делокализованы. Всего таких состояний пять, рассмотрим перенос электронной плотности, происходящий при образовании данных состояний. Схема переноса показана на рис. 10.

Состояние S_2 (452.1 нм) образуется при сонаправленном переносе электронной плотности в молекулах 1 и 4 и сопровождается дополнительным переносом с молекулы 2 на 3. Образование S_6

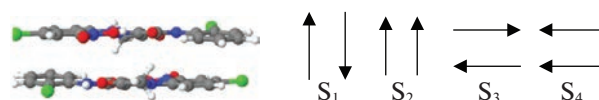


Рис. 8. Схема переноса заряда в кластере 2а при образовании возбужденных состояний $S_1 - S_4$.

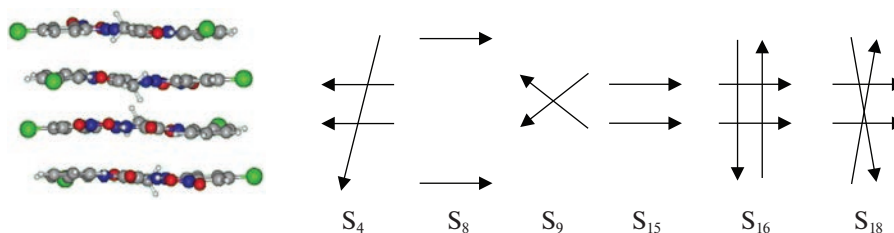


Рис. 9. Схема переноса заряда в кластере 4а при образовании возбужденных состояний.

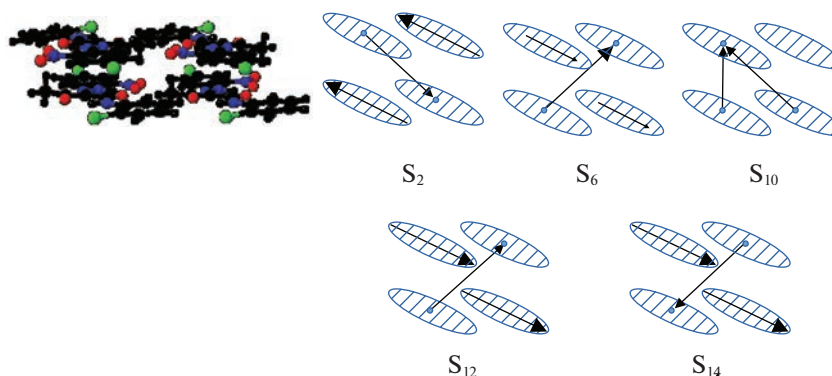


Рис. 10. Схема переноса заряда в кластере 4б при образовании возбужденных состояний.

(437.3 нм) сопровождается межмолекулярным переносом с молекулы 1 на 4 и уступающим по интенсивности внутримолекулярным переносом в молекулах 2 и 3. При образовании S_{10} (418.7 нм) имеет место перенос с нитрогрупп молекул 1 и 3 на нитрогруппу молекулы 2. S_{12} (403.6 нм) и S_{14} (396.2 нм) образуются при сонаправленном переносе электронной плотности в молекулах 2 и 3, при этом в S_{12} происходит дополнительный перенос от молекулы 1 к молекуле 4, а в S_{14} от молекулы 4 к молекуле 1.

Переходов, полностью аналогичных S_4 кластера 2а обнаружено не было, однако был обнаружен переход состоящий из двух S_4 , с противоположно направленными диполями (S_{13} , 397.5 нм), парный ему переход с сонаправленными диполями имеет более высокую энергию и находится в ближнем УФ-диапазоне.

Суммируя можно сказать что в кластере 4б по сравнению с 2а и 2б:

- не наблюдается изолированных переходов, характерных для 2б;
- появились делокализованные состояния с направлением вектора между центрами диполей по диагонали кластера (коллинеарных с вектором трансляции $a/4 \pm c$);
- делокализованные состояния с направлением вектора между центрами диполей коллинеарным с вектором трансляции a (только такие могут

присутствовать в кластерах 2а и 4а) трансформировались в четырехмолекулярный экситон.

По направлениям векторов между центрами диполей рассмотренные делокализованные состояния с ненулевой интенсивностью можно разделить на:

- коллинеарные вектору трансляции a (2а: S_4 , 4а: S_8 , S_{15});
- коллинеарные вектору трансляции a , но имеется дополнительный перенос заряда (4а: S_4 , S_{16} , S_{18});
- коллинеарные вектору трансляции $a/4 \pm c$ (4б: S_2 , S_{12} , S_{14});
- остальные (центры векторов совпадают: S_9 (4а), либо несимметричные: S_6 , S_{10} (4б)).

Возникновение переходов с несимметричным переносом заряда в бездефектных кристаллических структурах нам представляется менее вероятным чем образование экситонов, так что в дальнейшем большее внимание будет уделено последним.

Выделим эффекты кристаллической структуры, которые могут быть учтены в рассматриваемых кластерах:

- образование экситонов с вектором между центрами диполей $a/4$ (385.2–389.4 нм в кластере 4а);

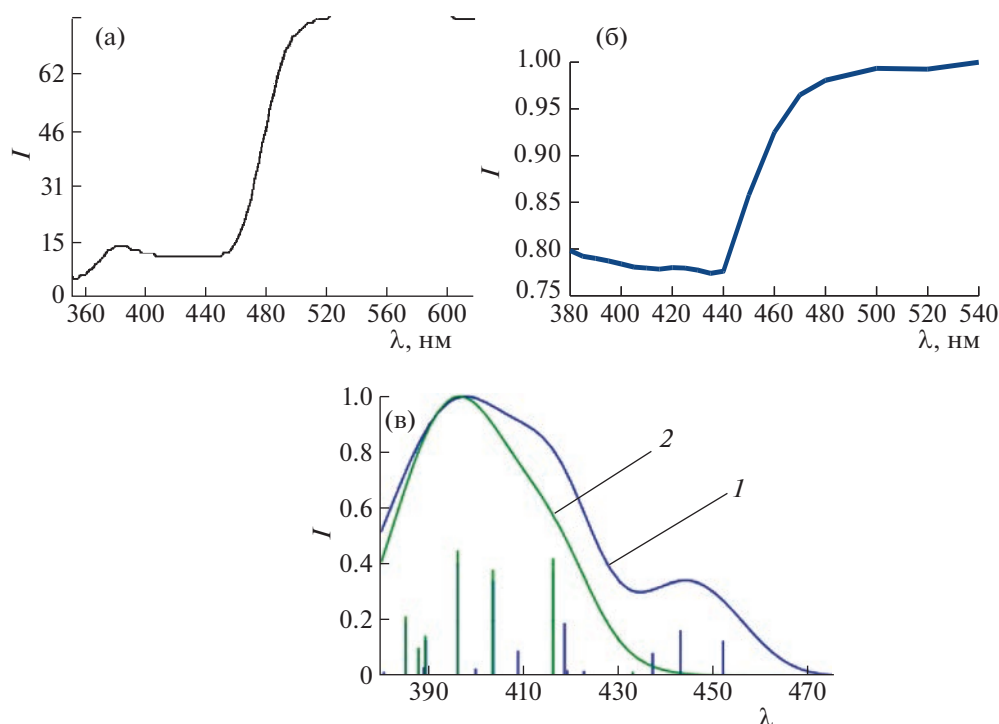


Рис. 11. Спектры пигмента желтого светопрочного 2 “3”: а — диффузного отражения в связующем (ПФ-060), полученного на спектрофотометре Color-eye 7000a; б — поглощения в суспензии этилового спирта, полученного на спектрофотометре СФ-46; в — расчетный для четырехмолекулярных кластеров, суммарный (*I*) и учитывающий только полосы экситонов (2).

- образование экситонов с вектором между центрами диполей $3a/4$ (416.3 нм в кластере 4а);
- образование экситонов с вектором между центрами диполей $a/4 \pm c$ (396.2–403.6 нм в кластере 4б).

А также эффекты, которые могут появиться в кластерах большего размера:

- образование экситонов с вектором между центрами диполей коллинеарным вектору трансляции a большего размера (a , $7/4a$, $2a$ и т.д.);
- образование экситонов с вектором между центрами диполей коллинеарным вектору трансляции $k_1(a/4) \pm k_2c$ (k_1 и k_2 — натуральные числа), частный случай которого ($k_1 = k_2 = 1$) был рассмотрен в кластере 4б;
- образование экситонов с вектором между центрами диполей с участием вектора трансляции b ;
- образование экситонов большего размера, включающих 4 и более молекул.

Вклад от неучтенных эффектов попробуем оценить на основании сравнения с экспериментальным спектром исследуемого пигмента.

Для sTD-DFT длины волн переходов на 45–55 нм выше, чем при использовании классического TD-DFT для всех кластеров. При $\lambda = 400$ нм данная погрешность эквивалентна ~ 0.34 эВ, что

выше погрешности как TD-DFT (0.2–0.3 эВ, согласно [12]) так и постхартрифовских методов (STEOM-DLPNO-CCSD, 0.1 эВ [25]). В целом ошибка метода sTD-DFT носит систематический характер и возможно устранима подбором эмпирических коэффициентов сдвига длин волн, однако это выходит за рамки данной работы.

Для сравнения с экспериментальными данными выберем 2 расчетных спектра: сумма всех линий в кластерах 4а и 4б; сумма линий, соответствующих образованию экситонов в кластерах 4а и 4б (рис. 11в).

Экспериментальные спектры имеют довольно широкую полосу поглощения 380–440 нм (рассеяния в связующем до 460 нм), которые очевидно не являются одиночными, а представляют собой набор близлежащих линий. Также на экспериментальном спектре поглощения отсутствуют интенсивные линии выше 440 нм.

Расчетный спектр, учитывающий только полосы соответствующие образованию экситонов хорошо соответствует экспериментальному на диапазоне длин волн 380–420 нм, но не имеет полос на диапазоне 420–440 нм. Расчетный спектр, построенный по сумме всех линий кластеров 4а и 4б лучше соответствует экспериментальному, однако тоже имеет пониженную интенсивность на

диапазоне 420–440 нм и повышенную в районе ~450 нм.

Различия в диапазоне 420–440 нм могут быть объяснены как образованием экситонов с большим расстоянием между центрами диполей, так и участием колебательно-вращательных уровней в формировании спектра. За увеличение интенсивности поглощения в районе 450 нм отвечают несимметричные переходы, которые возможны только в приповерхностных молекулах либо на дефектах кристаллической решетки. Данные переходы возможны в реальных кристаллах, однако имеют меньшую интенсивность, чем следует из расчета на небольших кластерах.

Таким образом, исследованы оптические спектры молекулярных кластеров пигмента желтого светопрозрачного 2 “3”, содержащих 1, 2 и 4 молекулы. Показано, что возбуждение одиночной молекулы лишь очень приблизительно описывает спектральные характеристики пигмента, которые во многом обусловлены формированием делокализованных возбужденных состояний. Спектральные характеристики исследуемых кластеров очень чувствительны к методу оптимизации геометрии и для данного случая наилучшие результаты были получены при использовании теории функционала плотности B3LYP-D4/def2-SVPD. Использование комбинации четырехмолекулярных кластеров хорошо объясняет коротковолновую область спектра в видимом диапазоне (380–420 нм), но недооценивает поглощение в полосе 420–440 нм. Возбужденное состояние, отвечающее за оптические свойства в видимой области, связано с переносом электронной плотности с ароматических колец на нитрогруппу и сопряженную систему связей в центре молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лантев Н.Г., Богословский А.М. Химия красителей. М.: Химия, 1970. 424 с.
2. Whitaker A. // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 1983. V. 163. P. 19. <https://doi.org/10.1524/zkri.1983.163.14.19>
3. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 3. Л.: Химия, 1974. 464 с.
4. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Т. 4. Л.: Химия, 1975. 488 с.
5. Ибраев Н.Х., Селиверстова Е.В., Артюхов В.Я. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 9. С. 9.
6. Whitaker A. // J. of the Society of Dyers and Colourists. 1983. V. 99. P. 121.
7. Grimme S., Brandenburg J.G., Bannwarth C., Hansen A. // J. of Chemical Physics. 2015. V. 143. № 5. P. 054107. <https://doi.org/10.1063/1.4927476>
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev B. 1988. V. 37. P. 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
9. Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A. // J. of Chemical Physics. 2019. V. 150. № 15. P. 154122. <https://doi.org/10.1063/1.5090222>
10. Rappoport D., Furche F. // Ibid. 2010. V. 133. № 13. P. 134105–11. <https://doi.org/10.1063/1.3484283>
11. Runge E., Gross E.K.U. // Physical Review Letters. 1984. V. 52. № 12. P. 997. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.52.997>
12. Bannwarth C., Grimme S. // Computational and Theoretical Chemistry. 2014. V. 1040–1041. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.02.023>
13. De Wergifosse M., Seibert J., Grimme S. // The J. of Chemical Physics. 2020. V. 153. № 8. P. 084116. <https://doi.org/10.1063/5.0020543>
14. Perdew J.B., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 22. P. 9982. <https://doi.org/10.1063/1.472933>
15. Jacquemin D., Perpète E.A., Scuseria G.E. et al. // J. of Chemical Theory and Computation. 2008. V. 4. № 1. P. 123. <https://doi.org/10.1021/ct700187z>
16. Jacquemin D., Planchat A., Adamo C., Mennucci B. // J. of Chemical Theory and Computation. 2012. V. 8. № 7. P. 2359. <https://doi.org/10.1021/ct300326f>
17. Jacquemin D., Perpète E.A., Ciofini I., Adamo C. // Theoretical Chemistry Accounts. 2008. V. 120. № 4–6. P. 405. <https://doi.org/10.1007/s00214-008-0424-9>
18. Han J., Liu X., Sun C. et al. // RSC Advances. 2018. V. 8. № 52. P. 29589. <https://doi.org/10.1039/c8ra05812a>
19. Tsai H.-H.G., Sun H.-L.S., Tan C.-J. // The J. of Physical Chemistry A. 2010. V. 114. № 12. P. 4065. <https://doi.org/10.1021/jp100022y>
20. Mahamiya V., Bhattacharyya P., Shukla A. // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 48261. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06373>
21. Rappoport D., Furche F. // The Journal of Chemical Physics. 2010. V. 133. № 13. P. 134105. <https://doi.org/doi:10.1063/1.3484283>
22. Mera-Adasme R., Xu W.-H., Sundholm D., Mendizabal F. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. V. 18. № 40. P. 27877. <https://doi.org/doi:10.1039/c6cp04627d>
23. Neese F. // WIREs Comput Mol Sci. 2017. V. 8. № 1. P. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
24. Allouche A.R. // J. of Computational Chemistry. 2011. V. 32. P. 174. <https://doi.org/10.1002/jcc.21600>
25. Berraud-Pache R., Neese F., Bistoni G., Izsák R. // J. Chem. Theory Comput. 2020. V. 16. № 1. P. 564. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00559>
26. Martin R.L. // The J. of Chemical Physics. 2003. V. 118. № 11. P. 4775. <https://doi.org/10.1063/1.1558471>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 549.212+544.023.2+544.72.023.22+544.723.5+544.723.2

СИНТЕЗ ГРАФДИНОВ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МОРФОЛОГИИ
И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОДОРОД-АДСОРБЦИОННЫХ
СВОЙСТВ ГРАФЕНОВ И ГРАФДИНОВ

© 2023 г. А. П. Солдатов^{а,*}, А. Д. Будняк^а, А. Н. Кириченко^б, А. М. Илолов^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

^б Частное учреждение Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом”

“Проектный центр ИТЭР”, Москва, Россия

*e-mail: Soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Графдины (ГД) являются двухмерной углеродной наноструктурой, содержащей атомы углерода с sp - и sp^2 -гибридизацией, причем sp -гибридизированные атомы образуют сопряженные связи, входящие в состав линейных цепей, соединяющих 6-членные углеродные циклы. Результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рамановской спектроскопии показали, что ГД имеют однородную поверхность и содержат сопряженные $-C\equiv C-C\equiv C-$ связи. Исследована водород-адсорбционная способность ГД и проведен сравнительный анализ адсорбции водорода в ГД, графенах, графеновых нанотрубках и графеновых структурах, сформированных на цеолитах. Показано существенное влияние подложки, на которой формируется углеродная наноструктура, на ее адсорбционную способность. Рассмотрена возможность и перспективность синтеза графенов на катализаторах для повышения их эффективности в процессах гидрирования.

Ключевые слова: графдиновые наноструктуры, синтез наноразмерных графдинов (ГД), исследование их морфологии, строение графдина, ацетиленовые связи в ГД, адсорбция водорода в углеродных наноструктурах, влияние морфологии и подложки

DOI: 10.31857/S0044453723100229, EDN: PNXVFH

В 1968 г была опубликована работа [1], в которой было предсказано существование новых аллотропных форм углерода. В 1987 г. выходит публикация [2], авторы которой предсказывают существование новой наноструктуры углерода — графдина и оценивают ее термодинамические и электронные свойства, показывая, в частности, что энергия образования ее кристаллической формы составляет 12.4 ккал/моль, что существенно меньше, чем для других углеродных структур, содержащих ацетиленовые связи. В теоретическом исследовании [3] было показано, что графдин наиболее стабильная углеродная наноструктура, содержащая две ацетиленовые связи и имеющая теплоту образования 18.3 ккал/г-атом С. Была проведена оценка электронной структуры, мобильности носителей заряда и механических свойств, результаты которой показали, что графдин должен обладать хорошими газоразделительными и водород-адсорбционными свойствами. В 2000 г. были впервые получены молекулярные сегменты графдина [4] и только в 2010 г. он был

успешно синтезирован путем перекрестной (cross-coupling) реакции на поверхности медной фольги [5]. Было показано, что пленка графдина толщиной ~1 мкм обладает превосходными полупроводниковыми свойствами. В следующем году, по аналогичной методике, в пористом оксиде алюминия с диаметром пор 200 нм, были получены графдиновые нанотрубки [6]. Эти работы положили начало достаточно интенсивному и всестороннему исследованию графдиновых структур (методы синтеза, механические и электрические свойства, морфология, допирование различными элементами и т. д. [7–33]). Необходимо отдельно отметить публикацию [34], в которой описан синтез и характеристики новой структуры — графтетрайна (graphtetrayne), которая аналогична графдину, но в мостиковых соединениях между углеродными кольцами содержит не две, а четыре ацетиленовые связи. Однако среди всего многообразия публикаций, работ, посвященных адсорбции водорода в ГД практически нет, хотя следует отметить одну теоретическую работу

[35], в которой рассмотрена возможность реализации данного процесса. В связи с этим, целью настоящей работы является синтез, исследование морфологии и оценка водород-адсорбционных свойств графдинов, а также сравнительный анализ адсорбции водорода и его реакционной активности в ГД, графенах, графеновых нанотрубках и графеновых структурах, сформированных на цеолитах, что представляет перспективный подход в создании новых каталитических систем для реакций гидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГД был проведен по схеме, описанной в [5], путем взаимодействия раствора гексакиса в ТГФ с тетра-*n*-бутиламмоний фторидом (1М в ТГФ) с образованием гексаэтинил бензола, раствор которого в пиридине, в присутствии медной фольги, являющейся катализатором и подложкой для формирования ГД, в результате cross-coupling реакции, формирует на ее поверхности графдиновые наноструктуры. Использовали круглые образцы фольги диаметром 12–30 мм, которые последовательно обрабатывали ультразвуком в 1М HCl, ацетоне и этаноле в течение 15 мин, сушили аргоном и немедленно загружали в реактор для синтеза.

Морфологию графдинов исследовали с использованием полевых эмиссионных растровых электронных микроскопов марки JSM-4300F и 6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) JED-2300F фирмы JEOL (Япония). Прибор 6700F был оснащен так называемым “холодным” катодом, что позволило в условиях высокого вакуума (порядка 10^{-8} Па) получать изображение микрорельефа поверхности с разрешением 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. Просвечивающую электронную микроскопию проводили на приборе JEM-2010 с EDS приставкой (элементный анализ).

Рентгеновские фотоэлектронные спектрометры снимали на приборе PHI5500VersaProbeII, имевшем в качестве источника возбуждения монохроматизированное Al K_{α} -излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощность –50 Вт, диаметр 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности. Энергии связи, $E_{\text{св}}$, фотоэлектронных линий $1s$ определяли по спектрам высокого разрешения (ВР), снятым при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг. Спектры ВР Cu_{2p_3} снимали при энергии пропускания анализатора 46.95 эВ и плотности сбора данных 0.2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Калибровка

шкалы энергии связи, $E_{\text{св}}$, проведена по $\text{Au}4f - 83.96$ эВ и $\text{Cu}_{2p_3} - 932.62$ эВ.

Рамановские спектры были получены с помощью спектрометра In Via Raman Microscope (производства компании Renishaw, Великобритания) со встроенным микроскопом. Спектры были получены с использованием решетки 1200 штр/мм и объектива $\times 50$ в геометрии обратного рассеяния: лазерный луч фокусировался на объекте той же линзой, которая собирала рассеянное от объекта излучение. Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния использовался лазер с длиной волны 785 и 532 нм. Для обработки спектров использовалось оригинальное программное обеспечение от производителя спектрометра WiRe 5.3. Производилось сглаживание спектров и вычитание фона.

Насыщение ГД водородом проводили при давлении 9.2–12.2 МПа в течение 20–24 ч при комнатной температуре.

Десорбцию водорода из ГД осуществляли в автоклаве, в атмосфере азота, без избыточного давления. Образцы нагревали до температуры 450°C, поскольку была вероятность хемосорбционного механизма адсорбции водорода [36], и выдерживали в течение 45 мин. “Чистый” объем автоклава (без учета объема термопары и помещаемого образца) составлял 135.0 см³.

Определение количества адсорбированного водорода проводили с использованием хроматографического анализа. Для этого газ из автоклава, после десорбции водорода из ГД, собирали в вакуумированную газовую пипетку, которую предварительно дважды продували азотом. Количество поглощенного водорода определяли методом газо-адсорбционной хроматографии с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий. Разделение проводили на колонке с молекулярными ситами NaX (2 м $\times$ 4 мм), температура термостата колонок – 50°C, термостата детектора – 120°C, ток моста – 120 мА. Объем проб составлял 250 мкл. Ошибка определения – $\pm 5.0\%$ относительных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано изображение пленки графдина на медной подложке с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). При небольшом увеличении (рис. 1 а, б) морфология пленки достаточно однородна и непрерывна, хотя присутствуют неоднородности и шероховатости, которые повторяют рельеф подложки. Это свидетельствует о достаточной гибкости графдиновой пленки. При высоком увеличении (рис. 1 в, г) на изображении некоторых образцов появляется ячеистая структура: темные фрагменты ГД, разделены более светлыми тонкими фрагмента-

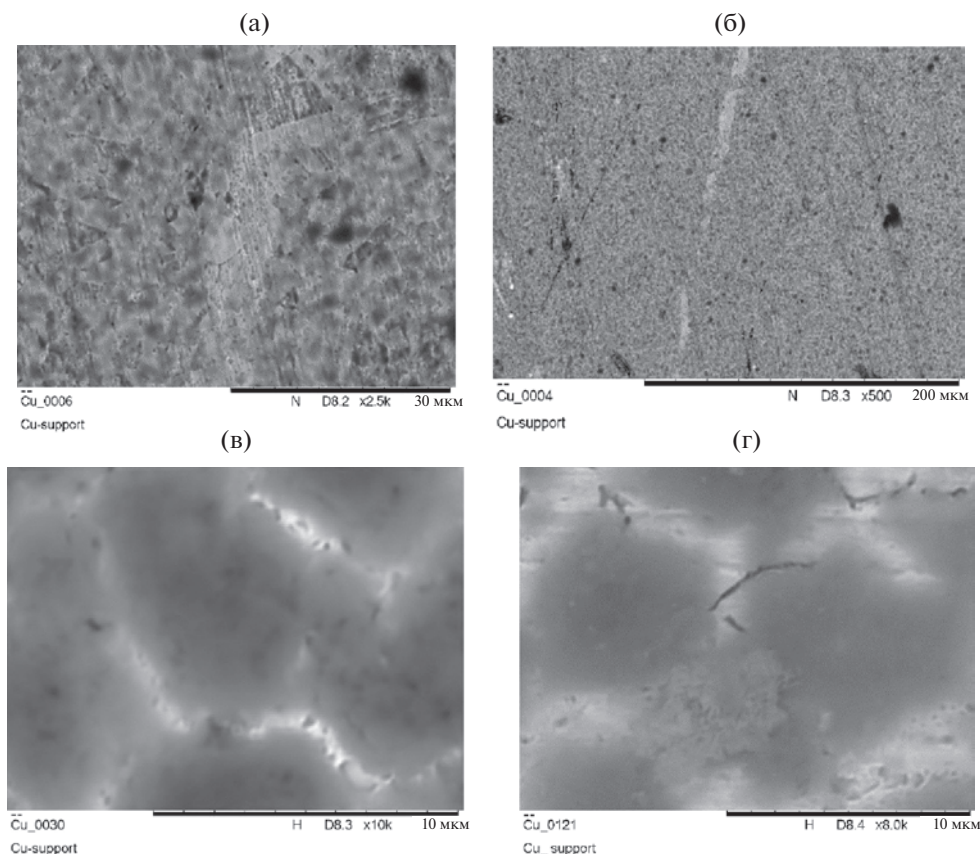


Рис. 1. СЭМ-изображения графдиновых пленок, синтезированных на медной фольге при невысоком (а, б) и высоком разрешении (в, г).

ми, причем именно на этих фрагментах присутствуют явно разупорядоченные участки ГД. Вероятно, эти дефекты морфологии связаны с микро-рельефом медной фольги.

На рис. 2 приведены результаты ПЭМ высокого разрешения и дифракции электронов для графдиновых пленок, сформированных на фольге. Рисунки 2 а и б иллюстрируют морфологию, показывая, что синтезированные графдины не имеют дефектов и дислокаций. В то же время, на рис. 2б наблюдается область разупорядоченной структуры. Изображение HRTEM, совместно с ее рисунком быстрого преобразования Фурье (FFT) (рис. 2в), показывает, что ГД представляет собой монокристалл. Это подтверждается дифракцией электронов (рис. 2в), которая показывает высокую кристалличность полученных ГД.

В обзорном РФЭС-спектре, приведенном на рис. 3а, видно преобладание пика $C1s$ при 284.5 эВ, который идентичен энергии связи для орбитали $C1s$. Наличие пика $O1s$ при 532.2 эВ обусловлено адсорбцией воздуха в графдине. Применение к полученным спектрам процедуры вычитания фона Ширли, а также с использованием смешанных функций Лоренца и Гаусса, $1C$ пик может быть в

основном развернут на три под-пика при 284.6, 285.4 и 287.0 эВ, которые соответствуют $C1s$ -орбитали $C=C$ (sp^2), $C\equiv C$ (sp) и $C-O$ соответственно (рис. 3б).

На рис. 4 даны рамановские спектры графдина до и после обработки с использованием оригинального программного обеспечения. На спектрах видны четыре пика при 1373, 1588, 1918 и 2136 cm^{-1} соответственно. Пик при 1588 cm^{-1} соответствует рассеянию первого порядка колебательных состояний E_{2g} , наблюдаемых для совпадающей по фазе удлинительной вибрации sp^2 -углеродных связей в ароматических кольцах, являющейся красным смещением, сравнимым с G -полосой графита [37]. Пик при 1373 cm^{-1} относится к поперечной вибрации sp^2 углеродных связей в ароматических кольцах, являющейся гипсохромным сдвигом, сравнимым с D -полосой графита [38], которая ассоциируется со структурными дефектами, аморфным углеродом и нарушением вибрации симметрии [24]. Отношение интенсивностей пика при 1373 cm^{-1} и пика при 1588 cm^{-1} составляет 0.67, что свидетельствует о достаточно неплохой упорядоченности графдина и относительно небольшой дефектности, а также

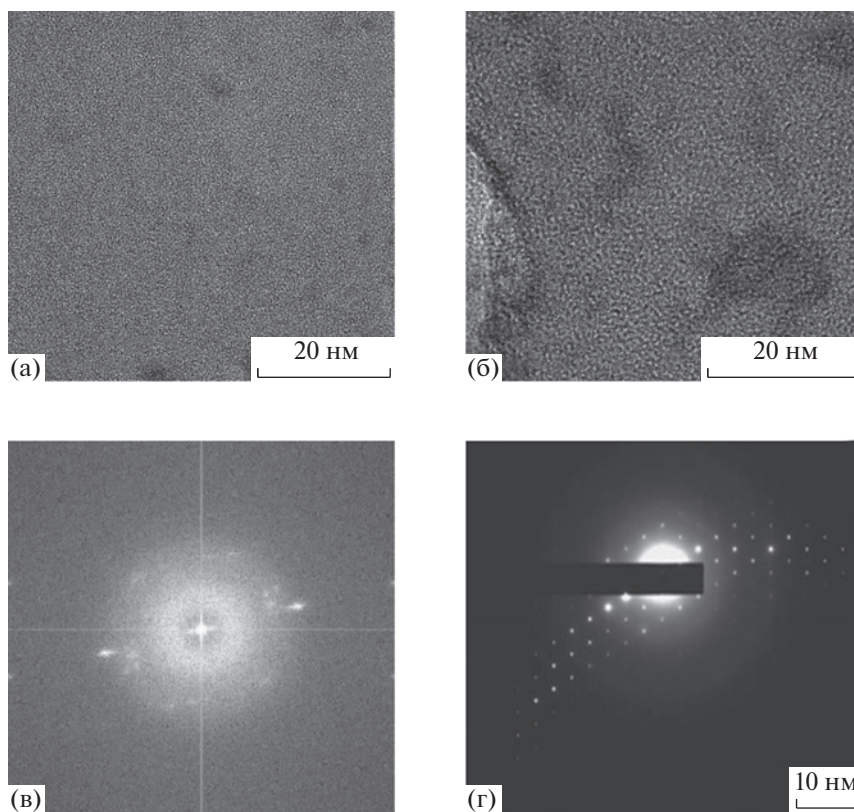


Рис. 2. Результаты ПЭМ высокого разрешения (а), после фильтрации методом Винера (б) и дифракции электронов (в) для графдиновых пленок, сформированных на медной фольге (г).

о его полислоистости [39]. Тем не менее, с полной уверенностью можно утверждать, что в синтезированных графдинах присутствуют нарушения их структуры, которые могут быть в виде вкрапления графитоподобных образований, локальной разупорядоченности и т.п. Пики при 1918 и 2136 см^{-1} относятся к колебаниям сопряженных тройных связей ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$).

Исследованию адсорбции водорода в углеродных наноструктурах посвящено весьма значительное количество работ, которые были отмечены в [40]. Несомненно, что способность адсорбировать водород у ГД, или отсутствие таковой, представляет значительный интерес.

Было проведено насыщение водородом, при давлении 12.1 МПа, 22 образцов фольги диаметром 18 мм и 19 образцов с $D = 24$ мм, с синтезированными на их поверхности ГД. После проведения десорбции, отбора газа из автоклава и его хроматографического анализа присутствия водорода, и даже его следов, не обнаружено.

В связи с этим, интересно провести сравнительный анализ результатов по адсорбции водорода в графенах (Г), ориентированных углеродных нанотрубках из графенов (ОУНТГ), синтезированных в порах мембран, цилиндрических и пла-

нарных графеновых наноструктурах (ЦПГНС), сформированных на цеолитах ЦВМ и ЦВН и ГД. Образование на цеолитах цилиндрических и планарных графенов вполне объяснимо, поскольку в их матрицах присутствуют как плоские участки, так и каналы различной формы. Следует отметить, что во всех случаях насыщение углеродных структур водородом проводили при комнатной температуре. В [36, 40, 41] проведено изучение адсорбции водорода в отмеченных структурах и установлено, что только ОУНТГ и ЦПГНС способны аккумулировать и сохранять H_2 . При этом показано, что адсорбция в ОУНТГ протекает по диссоциативному механизму, а в ЦПГНС по двум механизмам — хемосорбции и ассоциативной адсорбции, причем десорбция водорода из ОУНТГ происходит при 175°C, а из ЦПГНС при 450°C (хемосорбция) и при 250°C.

В таблице 1 приведены суммированные из [40, 36] результаты по адсорбции водорода в ОУНТГ и ЦПГНС, из которых видно, что графеновые структуры, синтезированные на цеолитах, аккумулируют $\sim$ в 2–2.5 раза больше водорода, чем ОУНТГ. Таким образом, очевидно влияние подложки, на которой сформированы Г, на их адсорбционные свойства. Графены, синтезированные на поверхности типичных катализато-

ров, цеолитов, имеющих большую площадь поверхности, содержащей активные центры, обладают значительно более высокой адсорбционной способностью к водороду. Помимо этого, адсорбированный водород имеет чрезвычайно высокую реакционную способность. В [43, 44] проведены исследования по созданию наноразмерных мембранных реакторов (НРМР) нового поколения с аккумулированным водородом, в которых выполнено некаталитическое гидрирование дещена-1 и нафталина водородом, адсорбированным в ОУНТГ, показавшее, что конверсия дещена-1 в декан начинает протекать при 250°C, а энергия активации этой реакции составляет 94.5 кДж/моль. Гидрирование нафталина протекает при 370°C с образованием 1,2,3,4-тетрагидронафталина, причем уже при 330°C в реакционной смеси присутствовали следовые количества тетралина. Для этой реакции энергия активации — 123.5 кДж/моль. Отметим: энергия активации реакций некаталитического гидрирования олефинов, в частности этилена, молекулярным водородом составляет ~180 кДж/моль, при этом на платиновом катализаторе, одном из лучших для этого процесса, — 40 кДж/моль [45], а в нашем случае — 94.5 кДж/моль.

Приведенные результаты позволяют считать, что, если, при проведении реакций гидрирования, на поверхности катализатора, будут синтезированы моно- или двухслойные ЦПГНС, это практически не уменьшит его активности. В то же время, водород, адсорбированный в ЦПГНС, и, обладающий чрезвычайно высокой реакционной способностью [43, 44], будет участвовать в реакции гидрирования наряду с водородом, активированным катализатором. Будет реализован эффект синергизма, что значительно повысит эффективность процесса, возможно, его селективность и другие технические показатели.

Проведен синтез графдина на медной фольге. С применением методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рамановской фотоэлектронной спектроскопии исследована его морфология. Показано, что графдин содержит мостиковые структуры, имеющие сопряженные ацетиленовые связи. Установлено, что насыщение графдина водородом, при комнатной температуре и давлении 12.1 МПа, не приводит к его ад-

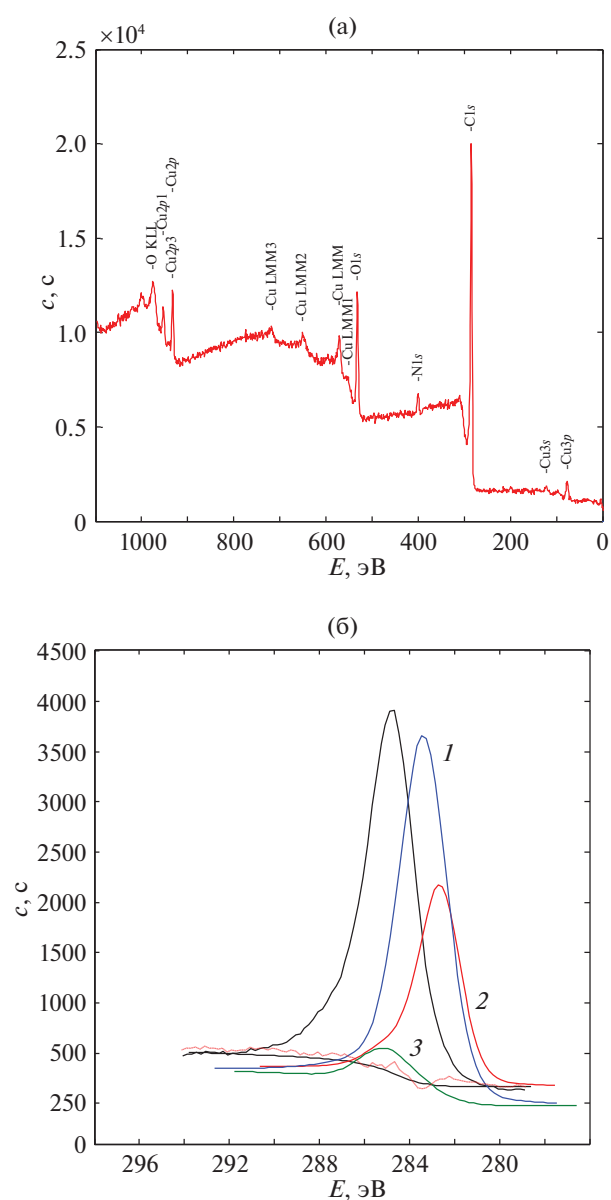


Рис. 3. Обзорный РФЭС-спектр графдина, синтезированного на медной фольге (а) и спектр графдина: синяя кривая (1) — C—C (sp), красная (2) — C—C (sp^2), зеленая (3) — C—O (б).

сорбции. В то же время, с большой долей вероятности, можно считать, что графдиновые нанотрубки (ГНТ), синтезированные в порах

Таблица 1. Среднее количество водорода, аккумулированное в ОУНТГ ($[H_2]_{\text{ОУНТГ}}$) и его адсорбция в ЦПГНС по ассоциативному ($[H_2]_{\text{ЦПГНС (I)}}$) и хемосорбционному ($[H_2]_{\text{ЦПГНС (II)}}$) механизмам [40, 42]

№	Адсорбент	$[H_2]_{\text{ЦПГНС (I)}}$	$[H_2]_{\text{ЦПГНС (II)}}$	$[H_2]_{\text{ЦПГНС (средн.)}}$	$[H_2]_{\text{ОУНТГ}}$
		см ³ /г			
1	ЦПГНС на ЦВМ	53.9	21.9	75.9	27.0
2	ЦПГНС на ЦВН	47.9	19.5	67.4	

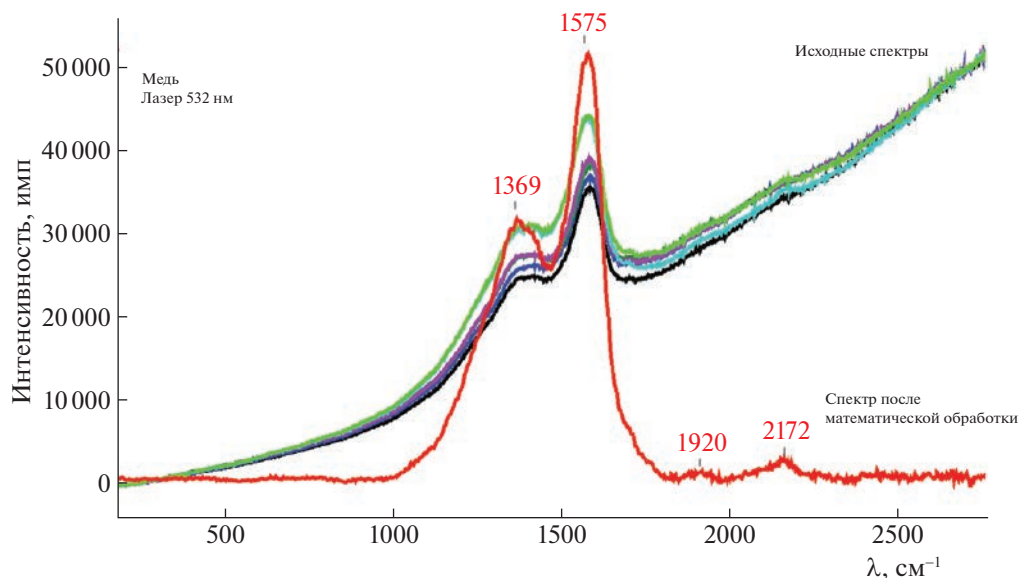


Рис. 4. Рамановский спектр графдина.

мембран или графдиновые системы на поверхности катализаторов, будут адсорбировать водород. Однако, поскольку конечной целью наших исследований является создание системы катализатор—углеродная наноструктура, приводящей к интенсификации процессов гидрирования, использование для этого графдиновых структур является бесперспективным, в связи со сложностями их синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balaban A.T., Rentia C.C., Ciupitu E. // *Rev. Roum. Chim.* 1968. V. 13. P. 231.
- Baughman R., Eckhardt H., Kertesz M. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 11. P. 6687.
- Ivanovskii A.L. // *Prog. Solid State Chem.* 2013. V. 41. № 1. P. 1.
- Wan W.B., Brand S.C., Pak J.J. et al. // *Chem. A Eur. J.* 2000. V. 6. № 11. P. 2044.
- Li G.X., Li Y.L., Liu H.B. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 3.
- Li G., Li Y., Qian X. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 2611.
- Zhou J., Gao X., Liu R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 24. P. 7596.
- Yang N., Liu Y., Wen H. et al. // *Nano.* 2013. V. 7. № 2. P. 1504.
- Huang C., Zhang S., Liu H. et al. // *Nano Energy.* 2015. V. 11. P. 481.
- Kuang C., Tang G., Jiu T. et al. // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 4. P. 2756.
- Gao X., Zhou J., Du R. et al. // *Adv. Mater.* 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201504407>
- Li J., Xu J., Xie Z. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1800548.
- Si H-Y., Mao C-J., Zhou J-Y. et al. // *Carbon.* 2018. V. 132. P. 598.
- Yao Y., Jin Z., Chen Y. et al. // *Ibid.* 2018. V. 129. P. 228.
- Shekar S.C., Swath R.S. // *Ibid.* 2018. V. 126. P. 489.
- Li C., Lu X., Han Y. et al. // *Nano Research.* 2018. V. 11. № 3. P. 1714.
- Pan Y., Wang Y., Wang L. et al. // *Nanoscale.* 2015. V. 7. P. 2116.
- Kan X., Ban Y., Wu C. et al. // *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 2018. V. 10. № 1. P. 53.
- Mortazavi B., Makaremi M., Shahrokhi M. et al. // *Carbon.* 2018. V. 137. P. 57.
- Dong Y., Zhao Y., Chen Y. et al. // *J. of Materials Sci.* 2018. V. 53. № 12. P. 8921.
- Huoliang Gu. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 23. P. 8679.
- Yuncheng Du. et al. // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. № 2. P. 459.
- Yang Z. et al. // *Comput. Mater. Sci.* 2019. V. 160. P. 197.
- Zuo Z., Li Y. // *Joule.* 2019. V. 3. P. 899.
- Hui L., Xue Y., Yu H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 10677.
- Guo J., Shi R.C., Wang R. et al. // *Laser Photonics Rev.* 2020. V. 14. P. 1900367.
- Yin C., Li J.Q., Li T.R. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. <https://doi.org/10.1002/adfm>
- Guo J., Shi R.C., Wang R. et al. // *Laser Photonics Rev.* 2020. V. 14. P. 1900367.
- Yan H., Yu P., Han G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2019. V. 58. P. 746.
- Zhou J.Y., Xie Z.Q., Liu R. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 2632.

31. *Ly J.X., Zhang Z.M. Wang J. et al.* // WACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 32.
32. *Zuo Z., Shang H., Chen Y. et al.* // Chem. Commun. (Camb.). 2017. V. 53. P. 8074.
33. *Li R., Sun H., Zhang Ch. et al.* // Carbon. 2022. V. 188. P. 25.
34. *Gao J., Li J., Chen Y. et al.* // Nano Energy. 2018. V. 43. P. 192.
35. *Yang Z., Zhang Y., Guo M. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 160. P. 197.
36. *Солдатов А.П., Бондаренко Г.Н., Сорокина Е.Ю.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 306. [*Soldatov A.P., Bondarenko G.N., Sorokina E.Yu.* // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 2. P. 282.]
37. *Tuinstra R., Koenig J.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126.
38. *Estrade-Szwarckopf H.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 1713.
39. *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.
40. *Солдатов А.П.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 483. [*Soldatov A.P.* // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2020. V.94. № 4. P. 663.]
41. *Солдатов А.П., Кириченко А.Н., Татьянанин Е.В.* // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1038.
42. *Солдатов А.П.* // Там же. 2019. Т. 93. № 3. С. 398. [*Soldatov A.P.* // Ibid. 2019. V. 93. №3. P. 494.]
43. *Солдатов А.П.* // Там же. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1207. [*Soldatov A.P.* // Ibid. 2014. V. 88. № 8. P. 1388.]
44. *Солдатов А.П.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 897. [*Soldatov A.P.* // Ibid. 2017. V. 91. № 5. P. 931.]
45. *Токабе И.К.* Катализаторы каталитические процессы. М.: Наука, 1993.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.545,54.04

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ЭФИРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА С РАНДОМНО
МЕТИЛИРОВАННЫМ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДОМ
АФФИННОГО КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

© 2023 г. В. В. Сурсякова^{a,*}, В. А. Левданский^a, А. И. Рубайло^{a,b}

^a Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*e-mail: viktoria_vs@list.ru

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

С применением аффинного капиллярного электрофореза впервые определены константы устойчивости комплексов включения ряда эфирных производных бетулина с рандомно метилированным β-циклодекстрином в среде 0.0100 М тетрабората натрия с рН 9.18 (ионная сила 0.0200 М) при 25°C. Логарифмы констант устойчивости 1 : 1 комплексов 3,28-дифталата, 3,28-дисульфата и 3,28-дисукцината бетулина с 95% доверительным интервалом составили 4.64 ± 0.05 , 4.78 ± 0.02 и 4.94 ± 0.02 . Десятичные логарифмы констант устойчивости 1 : 2 комплексов 3,28-дифталата и 3,28-дисульфата бетулина составили 7.91 (6.66–8.19) и 8.02 (7.63–8.23). Установлено, что 3,28-дисукцинат бетулина образует только 1 : 1 комплекс. Полученные константы устойчивости 1 : 1 комплексов в общем случае выше, чем комплексов этих же соединений с β-циклодекстрином (β-ЦД), и ниже, чем таковые для диметил-β-ЦД, γ-ЦД и (2-гидроксипропил)-γ-ЦД комплексов.

Ключевые слова: комплексы включения, тритерпеноиды лупанового ряда, капиллярный электрофорез, константа связывания, константа образования, константа ассоциации

DOI: 10.31857/S0044453723100230, EDN: PTZXWM

В последние десятилетия наблюдается рост числа исследований, посвященных разработке и применению систем для доставки лекарств. Одними из наиболее часто используемых “наноконтейнеров” являются циклодекстрины (ЦД) — природные макроциклы на основе α-, 1,4-связанных D-глюкопираноз [1]. Молекулы с 6, 7 и 8 остатками глюкозы называются α-, β- и γ-ЦД. Чаще всего такие системы используются для повышения растворимости и биодоступности соединений с плохой растворимостью в воде. Не стали исключением и бетулин и его производные — пентациклические тритерпеноиды лупанового ряда — благодаря широкой распространенности в природе (содержание бетулина в бересте достигает 30%), наличию ряда полезных свойств (противовирусная, противораковая и др.) и плохой растворимости в воде [2]. Комплексообразование бетулина и его производных с ЦД было изучено различными методами, такими как УФ спектрофотометрия [3], высокоэффективная жидкостная хроматография [4, 5], аффинный капиллярный электрофорез (АКЭ) [6–16], комбинация метода

растворимости с УФ-спектрофотометрией [17, 18] и с капиллярным зонным электрофорезом [6, 19–21].

Комплексы эфирных производных бетулина с ЦД были исследованы преимущественно в среде 0.0100 М тетрабората натрия с рН 9.18 при 25°C (ионная сила 0.0200 М) методом АКЭ [8–16]. Самый распространенный вариант АКЭ заключается в регистрации электрофореграмм исследуемых соединений с применением ряда фоновых электролитов с варьируемым содержанием ЦД [12, 22, 23]. Константы устойчивости рассчитываются из следующих уравнений, учитывающих только образование 1 : 1 или одновременно 1 : 1 и 1 : 2 комплексов:

$$v_i \mu_{\text{эфф},i} = \frac{\mu_B + \mu_{11} \beta_{11} [\text{ЦД}]_i}{1 + \beta_{11} [\text{ЦД}]_i}, \quad (1)$$

$$v_i \mu_{\text{эфф},i} = \frac{\mu_B + \mu_{11} \beta_{11} [\text{ЦД}]_i + \mu_{12} \beta_{12} [\text{ЦД}]_i^2}{1 + \beta_{11} [\text{ЦД}]_i + \beta_{12} [\text{ЦД}]_i^2}, \quad (2)$$

$$v_i = t'_i / t^0,$$

где v_i — поправка на изменение вязкости фонового электролита, $\mu_{\text{эфф},i}$ — эффективная электрофоретическая подвижность, μ_B , μ_{11} и μ_{12} — ионные подвижности эфирного производного бетулина, 1 : 1 и 1 : 2 комплекса, β_{11} и β_{12} — константы устойчивости 1 : 1 и 1 : 2 комплексов, $[ЦД]$ — концентрация ЦД в фоновом электролите (приравнивается к общей концентрации $C_{ЦД}$ в фоновом электролите, поскольку обычно она много больше концентрации исследуемых соединений, подроб-

ности можно найти в [10]), t_i' и t^0 — времена миграции ДМСО пика, полученные при 0 кВ и приложении гидродинамического давления 100 мбар в фоновых электролитах с добавкой ЦД и без нее. Существуют три способа линеаризации уравнения (1) [23], однако, ранее было показано [24], что наиболее точным методом для расчета констант устойчивости является метод нелинейной регрессии непосредственно из уравнения (1). Кроме того, в работах [12, 25] показано, что линеаризационные способы “у-обратной величины” и “двойных обратных величин” не позволяют выявить наличие 1 : 2 комплексов и эти способы не рекомендуется использовать. Обычно десятичные логарифмы констант устойчивости ЦД-комплексов находятся в диапазоне 1–4, особенности применения метода АКЭ для определения более высоких значений констант устойчивости подробно рассмотрены в работе [10]. Среди этих особенностей: необходимость использовать минимально возможную концентрацию аналитов в пробах (например, такую, которая приводит к электрофоретическим пикам с отношением сигнал/шум около 10), использовать в расчете электрофоретических подвижностей не время миграции в максимуме пика, а параметр a_1 функции Хаархоффа-Ван-дер Линде (ХВЛ, Haarrhoff–Van der Linde function), а также не рассчитывать электрофоретическую подвижность для пиков с искаженно-треугольной формой (и таким образом не использовать в расчетах эти данные).

Было установлено, что константы устойчивости 1 : 1 комплексов эфирных производных бетулина с ЦД слабо зависят от типа эфирного производного и существенно зависят от типа ЦД, т.е. устойчивость комплекса определяется именно бетулиновым фрагментом в молекуле. Логарифмы констант связывания для этих комплексов с γ -ЦД и (2-гидроксипропил)- γ -ЦД (ГП- γ -ЦД) достигают 7 [9, 10, 14], в то время как для β -ЦД [11], ГП- β -ЦД [12] и диметил- β -ЦД (ДМ- β -ЦД) [15] — 4–5. Кроме того, было найдено, что эфирные производные бетулина образуют с β -ЦД и его производным помимо 1 : 1 комплексов еще и 1 : 2 комплексы (за исключением, 3,28-дисукцината бетулина с ДМ- β -ЦД). В связи с этим было бы интересно определить константы устойчивости

комплексов эфирных производных бетулина с случайно метилированным β -циклодекстрином (РАМЕБ); в литературе нет сведений об исследовании этих комплексов каким-либо методом.

Цель данной работы заключалась в определении констант устойчивости комплексов включения ряда эфирных производных бетулина с РАМЕБ методом АКЭ (рис. 1). Измерения также проводились в среде 0.0100 М тетрабората натрия с рН 9.18 при 25°C, поскольку было показано [14], что при рН 6 и ниже ДФБ и ДСкБ, являющиеся амфифильными соединениями и слабыми кислотами, представлены в растворах преимущественно в виде мицелл. Это ведет к сильному уширению электрофоретических пиков и затрудняет определение констант устойчивости комплексов этих производных бетулина с циклодекстринами методом АКЭ. На примере β -ЦД комплексов ДФБ, ДСкБ и ДСБ было показано [15], что значения констант устойчивости не зависят от того, какой фоновый электролит используется: 10 мМ тетраборат натрия или фосфатный буфер с такой же ионной силой (0.0200 М). Однако первый фоновый электролит удобнее использовать на практике из-за меньшего времени измерения и большего срока хранения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производные бетулина получены как описано в [26–28]. Метил- β -циклодекстрин (средняя молекулярная масса 1310) был приобретен в Acros Organics (Belgium). В работе использовали реактивы марки ч.д.а. или выше. Растворы готовили из деионизованной воды, полученной от системы очистки воды Direct Q3 (Millipore, France), и фильтровали через 0.45 мкм фильтры, если не указано иначе. В качестве фонового электролита использовали 10 мМ тетраборат натрия с рН 9.18 (ионная сила 0.0200 М [10]) с добавками 0–10 мМ РАМЕБ. В качестве маркера электроосмотического потока (ЭОП) применяли 0.001% диметилсульфоксид (ДМСО). Раствор ДСБ с концентрацией 1 г/л готовили путем растворения точной навески натриевой соли ДСБ в 10 мМ тетраборате натрия и не фильтровали. Растворы ДФБ и ДСкБ с концентрациями 0.1 и 0.7 г/л готовили путем перемешивания навесок этих соединений в растворе 10 мМ тетрабората натрия в течение трех суток [20] с последующим фильтрованием через 0.45 мкм фильтры. Для ДФБ и ДСкБ точную концентрацию в полученных после фильтрования растворах устанавливали на базе площадей электрофоретических пиков и градуировочных зависимостей. Последние строили как концентрационные зависимости площадей электрофоретических пиков от образцов, полученных путем разбавления этанольных растворов. Этанольные растворы ДФБ и ДСкБ готовили путем

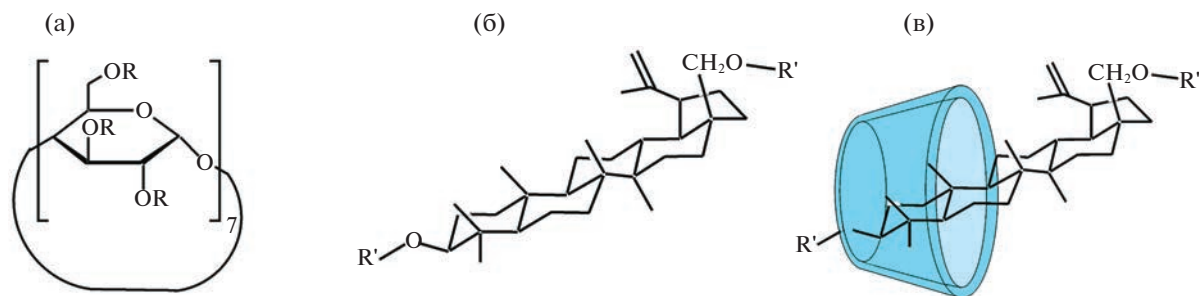


Рис. 1. Структурные формулы РАМЕБ (а), исследованных производных бетулина (б) и возможная схема супрамолекулярного 1 : 1 комплекса (производное бетулина : РАМЕБ) (в). R = H или CH₃. R' = –COC₆H₄COOH для 3,28-дифталата бетулина (ДФБ), –COCH₂CH₂COOH для 3,28-дисукцината бетулина (ДСкБ) и –SO₃H или –SO₃Na для 3,28-дисульфата бетулина (ДСБ).

растворения точных навесок в этиловом спирте и не фильтровали. Образцы для ввода в капилляр готовили путем разбавления концентрированных растворов соответствующим фоновым электролитом. При определении констант устойчивости концентрация аналитов в пробах была подобрана таким образом, чтобы отношение сигнал/шум для электрофоретических пиков, зарегистрированных с применением фонового электролита без добавки ЦД, было около 10, т.е. 0.002, 0.02 и 0.07 мМ для ДФБ, ДСБ и ДСкБ.

Измерения выполняли на системе капиллярного электрофореза с диодно-матричным детектором Agilent 7100 (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Применяли немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм, общей и эффективной длиной 80.5 и 72 см. Температуру капилляра поддерживали равной $25 \pm 0.04^\circ\text{C}$. Детектирование осуществляли в УФ-области при 200 нм. Использовали напряжение +30 кВ. Образцы в капилляр вводили гидродинамически при давлении 50 мбар в течение 5 с. Все эксперименты проводили в 3–5 параллелях. В начале каждого дня капилляр промывали 0.1 М NaOH в течение 10 мин, дважды водой по 5 мин, затем 10 мин фоновым электролитом. Между съемками капилляр промывали фоновым электролитом в течение 3 мин.

Эффективную электрофоретическую подвижность из экспериментальных данных рассчитывали следующим образом:

$$\mu_{\text{эфф},i} = \frac{I_{\text{эфф}}}{U} \left(\frac{1}{a_{i,i} - t_{\text{кор}}} - \frac{1}{t_{\text{ЭОП},i} - t_{\text{кор}}} \right),$$

$$t_{\text{кор}} = (t_{\text{окон}} + t_{\text{нач}})/2,$$

где I и $I_{\text{эфф}}$ — общая и эффективная длина капилляра, U — напряжение, $a_{i,i}$ — центр пика ХВЛ функции для i пика [29], $t_{\text{кор}}$ — поправка времени для учета того, что напряжение прикладывается не моментально и не с нулевого момента време-

ни, $t_{\text{ЭОП}}$ — время миграции маркера ЭОП (нейтрального соединения — ДМСО), $t_{\text{нач}}$ — время, с которого начинает прикладываться напряжение (0.01 мин), $t_{\text{окон}}$ — время, при котором напряжение достигает заданного значения (0.18 мин).

Константы устойчивости комплексов, ионные подвижности и 95% доверительные интервалы находили методом нелинейной регрессии, используя программы MS Excel и OriginPro 8.1 (OriginLab Corporation, Northampton, USA). Параметр a_1 ХВЛ функции для электрофоретических пиков находили с применением программы CEval (Prague, Czech Republic) [30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были зарегистрированы электрофореграммы ДФБ, ДСкБ и ДСБ с применением фоновых электролитов с добавлением 0–10 мМ РАМЕБ. На рис. 2 приведены примеры полученных электрофореграмм. Поскольку при pH 9.18 кислотные группы полностью диссоциированы (рис. 1б), исследованные производные бетулина представлены в виде двухзарядных анионов и на электрофореграммах при положительной полярности регистрируются после пика нейтрального соединения (ДМСО). При низком содержании РАМЕБ в фоновом электролите электрофоретические пики исследуемых производных бетулина имели треугольную форму, и электрофоретическая подвижность рассчитывалась не через время миграции в максимуме пика, а используя a_1 параметр функции Хаархоффа–ван дер Линде [10]. Рисунок 2 на примере пика ДСБ при 0.01 мМ содержании РАМЕБ в фоновом электролите иллюстрирует, что отличие этих временных параметров может быть довольно значительно (вертикальная пунктирная линия показывает время, равное параметру a_1). Пик ДФБ выглядит более симметричным, чем пики ДСБ и ДСкБ, поскольку концентрация ДФБ в пробе ниже из-за более высокой чувствительности детектирования, а треугольность

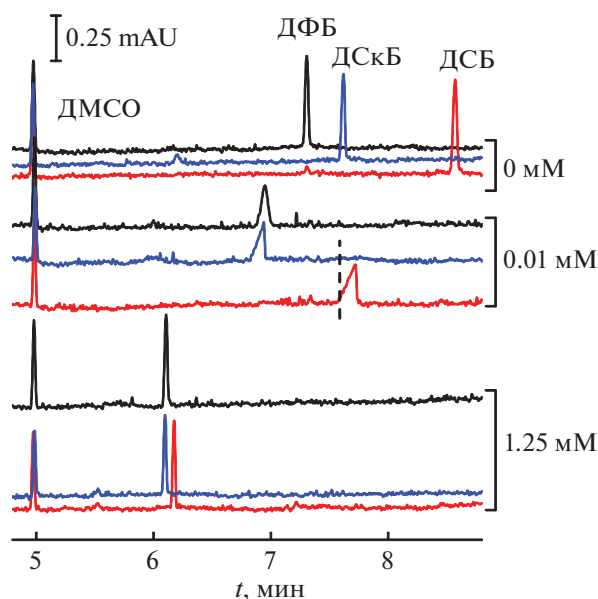


Рис. 2. Примеры электрофореграмм, зарегистрированных с применением фоновых электролитов, содержащих 0, 0.01 и 1.25 мМ РАМЕБ. mAU — миллиединицы поглощения. Вертикальная пунктирная линия соответствует времени, равному параметру a_1 ХВЛ-функции.

пиков в свою очередь зависит от концентрации аналита [10].

На основе полученных электрофореграмм были рассчитаны электрофоретические подвижности и построены концентрационные зависимости этих подвижностей, скорректированных на изменение вязкости (рис. 3). В рамках 1 : 1 взаимодействия хорошо описываются только данные для ДСкБ (рис. 3а). Такая ситуация может быть связана с тем, что расположение молекулы ДСкБ внутри полости метилированных производных β -ЦД неблагоприятно для образования 1 : 2 комплексов. Для ДФБ и ДСБ наблюдается явное (большее экспериментальной ошибки в измерении электрофоретических подвижностей) отклонение экспериментальных точек от теоретических зависимостей, учитывающих образование только 1 : 1 комплексов. Отклонение достигает 1.5 и 5% для ДФБ и ДСБ, притом, что погрешность измерения электрофоретических подвижностей не превышает 0.4–0.7%. Поэтому для ДФБ и ДСБ экспериментальные данные были обработаны с учетом образования 1 : 1 и 1 : 2 комплексов. Рассчитанные константы устойчивости с 95% доверительным интервалом приведены в таблице 1. На рис. 4 представлены диаграммы распределения форм исследованных производных бетулина в зависимости от отрицательного логарифма концентрации ЦД. Видно, что для ДФБ и для ДСБ доля и 1 : 1 и 1 : 2 комплексов довольно значительна при концентрациях РАМЕБ выше 0.1 мМ.

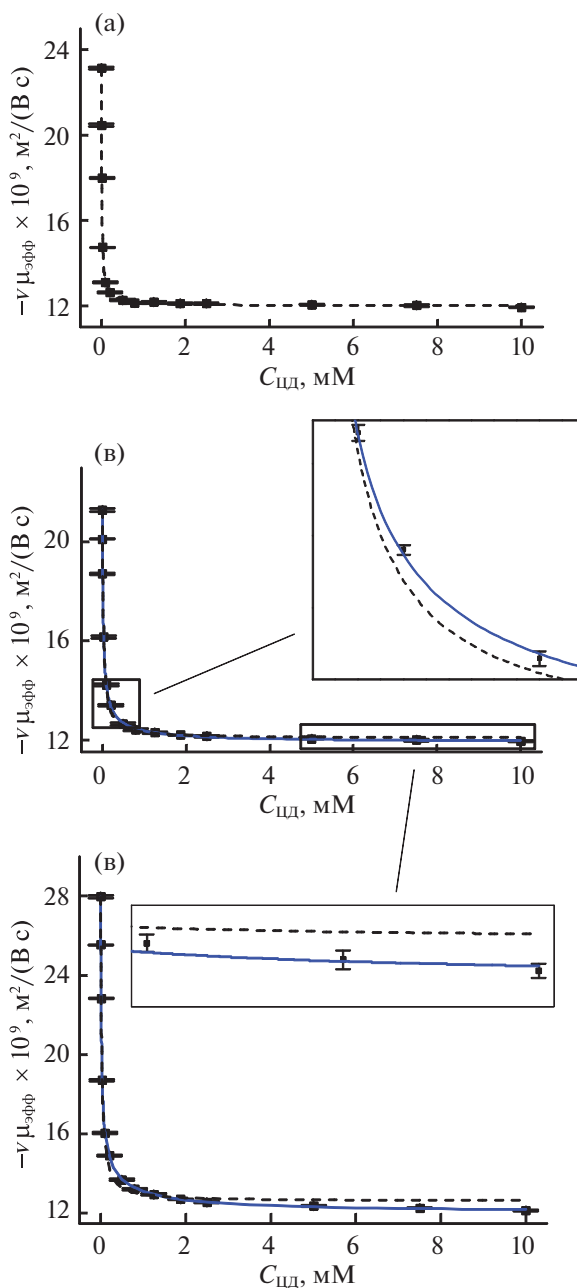


Рис. 3. Зависимости эффективной электрофоретической подвижности ДСкБ (а), ДФБ (б) и ДСБ (в), скорректированной на изменение вязкости, от концентрации РАМЕБ в фоновом электролите. Пунктирной и сплошной линиями обозначены теоретические кривые, учитывающие образование только 1 : 1 комплексов, уравнение (1), и образование одновременно 1 : 1 и 1 : 2 комплексов, уравнение (2).

Используемый РАМЕБ также является практически диметилированным производным: степень замещения водорода в гидроксильных группах β -ЦД, рассчитанная исходя из молекулярной массы РАМЕБ, заявленной производителем (1310), и молекулярной массы β -ЦД (1135), со-

Таблица 1. Десятичные логарифмы констант устойчивости и ионные подвижности для ЦД комплексов эфирных производных бетулина в среде 0.0100 М тетрабората натрия с рН 9.18 при 25°C (ионная сила 0.0200 М). В скобках или после “±” указаны границы 95% доверительного интервала

Соединение/ЦД	$\lg \beta_{11}$	$\lg \beta_{12}$	Ионные подвижности ($10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В с})$)			Ссылка
			$-\mu_{\text{В}}$	$-\mu_{11}$	$-\mu_{12}$	
ДФБ/РАМЕБ	4.64 ± 0.05	7.91 (6.66–8.19)	21.28 ± 0.06	13.0 ± 0.6	11.90 ± 0.08	Это исследование
ДСБ/РАМЕБ	4.78 ± 0.02	8.02 (7.63–8.23)	27.97 ± 0.08	14.7 ± 0.6	12.0 ± 0.2	
ДСкБ/РАМЕБ	4.94 ± 0.02	—	23.15 ± 0.06	11.99 ± 0.02	—	
ДФБ/ДМ-β-ЦД	4.98 (4.95–5.01)	7.52 (7.26–7.68)	21.3 ± 0.1	13.7 ± 0.1	11.2 ± 0.3	[15]
ДСБ/ДМ-β-ЦД	4.97 (4.89–5.03)	8.24 (6.82–8.52)	28.0 ± 0.2	14.3 ± 0.9	11.5 ± 0.3	[15]
ДСкБ/ДМ-β-ЦД	5.25 ± 0.02	—	23.1 ± 0.1	11.55 ± 0.04	—	[15]
ДФБ/β-ЦД	4.25 (4.16–4.32)	7.27 (6.73–7.50)	21.2 ± 0.1	14.8 ± 0.7	12.6 ± 0.1	[11]
ДСБ/β-ЦД	4.04 (4.00–4.08)	5.91 (4.60–6.20)	27.8 ± 0.1	16.7 ± 0.2	13.7 ± 1.9	[11]
ДСкБ/β-ЦД	4.38 (4.26–4.48)	7.58 (6.90–7.84)	23.1 ± 0.1	15.8 ± 1.0	12.8 ± 0.1	[11]
ДФБ/ГП-β-ЦД	4.85 (4.73–4.95)	8.56 (7.75–8.82)	21.3 ± 0.1	14.4 ± 1.1	11.3 ± 0.1	[12]
ДСБ/ГП-β-ЦД	4.61 (4.57–4.64)	7.11 (6.57–7.34)	28.1 ± 0.1	14.9 ± 0.4	11.6 ± 0.6	[12]
ДСкБ/ГП-β-ЦД	4.92 (4.86–4.97)	8.54 (8.23–8.72)	23.2 ± 0.1	14.5 ± 0.6	11.39 ± 0.09	[12]

ставляет около 1.8 на один остаток глюкозы или 12.5 на 1 молекулу этого ЦД. Как видно из таблицы 1, значения констант устойчивости этих 1 : 1 комплексов ниже почти в 2 раза ($\lg \beta_{11}$ меньше на

0.2–0.3 логарифмические единицы), чем константы 1 : 1 комплексов ДМ-β-ЦД (гептакис-(2,6-ди-О-метил)-β-ЦД со степенью замещения 14.5 метильных групп на одну молекулу ЦД или

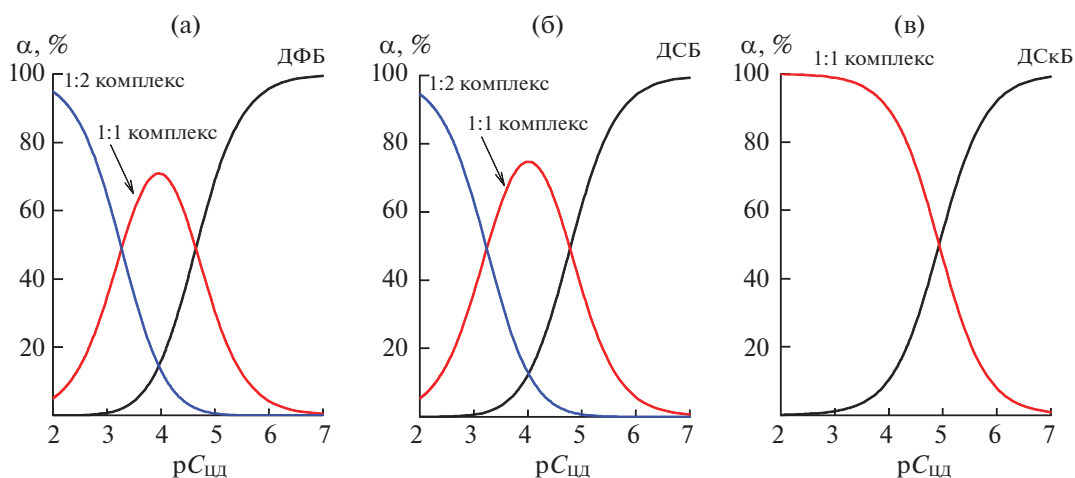


Рис. 4. Диаграмма распределения форм ДФБ (а), ДСБ (б) и ДСкБ (в) в зависимости от концентрации РАМЕБ в среде 0.0100 М тетрабората натрия с рН 9.18 (ионная сила 0.0200 М) при 25°C.

2.1 на один остаток глюкозы). Константы связывания для 1 : 2 комплексов определяются с большей погрешностью и не отличаются в пределах ошибки для комплексов метилированных производных ЦД.

Полученные константы устойчивости 1 : 1 комплексов выше в 2–5 раз, чем таковые β -ЦД комплексов этих же соединений (таблица 1). При сравнении с данными для ГП- β -ЦД наблюдается более сложная картина: для ДФБ полученная в данной работе β_{11} ниже в 1.6 раза, чем константа для ГП- β -ЦД, в то время как для ДСБ значение β_{11} в 1.5 раза выше, а для ДСкБ значения β_{11} в пределах ошибки одинаковые. Интересно, что именно для РАМЕБ производного характерны различающиеся в пределах ошибки значения констант связывания для всех трех изученных производных бетулина. Причем для ДСкБ наблюдается наивысшее значение, потом идет ДСБ, а затем ДФБ. Для β - и ГП- β -ЦД-комплексов ДСБ характерно наименьшее значение β_{11} , а значения для ДФБ и ДСкБ этих ЦД комплексов в пределах ошибки одинаковые. Что касается β_{12} , то для ДФБ их значения для разных ЦД-комплексов в пределах ошибки одинаковые, а для ДСБ для РАМЕБ комплексов выше, чем β_{12} для β -ЦД и ГП- β -ЦД комплексов почти на два и один порядок, соответственно.

Таким образом, впервые определены константы устойчивости 1 : 1 и 1 : 2 комплексов ряда эфирных производных бетулина с РАМЕБ методом АКЭ. В общем случае константы устойчивости 1 : 1 комплексов этих производных бетулина выше, чем константы β -ЦД комплексов и ниже, чем константы устойчивости ДМ- β -ЦД, γ -ЦД и ГП- γ -ЦД комплексов. Полученные результаты представляют интерес для оптимизации процессов микрокапсулирования производных бетулина за счет получения комплексов включения (комплексов “хозяин–гость”) с случайно метилированным β -ЦД для повышения биодоступности этих фармакологически активных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0012, номер регистрации 121031500209-6 в ЕГИСУ НИОКТР) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crini G. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10940. <https://doi.org/10.1021/cr500081p>
2. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 1. Tolstikov G.A., Flekhter O.B., Shultz E.E. et al. // Chem. Sustainable Develop. 2005. V. 13. P. 1.
3. Sbârcea L., Ledeti A., Udrescu L. et al. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2019. V. 138. P. 2787. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08359-6>
4. Claude B., Morin Ph., Lafosse M., Andre P. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1049. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.133>
5. Fontanay S., Kedzierewicz F., Duval R.E., Clarot I. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2012. V. 73. P. 341. <https://doi.org/10.1007/s10847-011-0063-y>
6. Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В. и др. // Докл. АН. 2015. Т. 461. № 1. С. 41. Popova O.V., Sursyakova V.V., Burmakina G.V. et al. // Dokl. Chem. 2015. V. 461. № 1. P. 67. <https://doi.org/10.1134/S0012500815030039> <https://doi.org/10.7868/S0869565215070154>
7. Ren T., Xu Z. // Electrophoresis. 2018. V. 39. P. 1006. <https://doi.org/10.1002/elps.201700408>
8. Sursyakova V.V., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 325. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.092>
9. Sursyakova V.V., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // Electrophoresis. 2020. V. 41. P. 112. <https://doi.org/10.1002/elps.201900347>
10. Sursyakova V.V., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // Anal. Bioanal. Chem. 2020. V. 412. P. 5615. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02777-4>
11. Sursyakova V.V., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2020. V. 13. № 4. P. 534. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0203>
12. Sursyakova V.V., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // Electrophoresis. 2021. V. 42. P. 700. <https://doi.org/10.1002/elps.202000189>
13. Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. // J. Sep. Sci. 2021. V. 44. № 22. P. 4200. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100507>
14. Sursyakova V.V., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // Electrophoresis. 2022. V. 43. P. 535. <https://doi.org/10.1002/elps.202100173>
15. Sursyakova V.V., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // J. Sep. Sci. 2022. V. 45. № 19. P. 3745. <https://doi.org/10.1002/jssc.202200453>
16. Sursyakova V.V., Maksimov N.G., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2023. V. 103. № 3–4. P. 109. <https://doi.org/10.1007/s10847-023-01182-5>
17. Buko V., Zavadnik I., Palecz B. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 309. art. № 113118. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113118>
18. Dehelean C.A., Soica C., Peev C. et al. // Farmacia. 2011. V. 59. № 1. P. 51.
19. Popova O.V., Sursyakova V.V., Burmakina G.V. et al. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2016. V. 9. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-2-171-176>
20. Sursyakova V.V., Maksimov N.G., Levitskiy V.A., Rubaylo A.I. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2018. V. 160. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.07.038>

21. *Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I.* // Electrophoresis. 2019. V. 40. P. 1656.
<https://doi.org/10.1002/elps.201800516>
22. *Olabi M., Stein M., Wätzig H.* // Methods. 2018. V. 146. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2018.05.006>
23. *Dubský P., Dvořák M., Ansorge M.* // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408. P. 8623.
<https://doi.org/10.1007/s00216-016-9799-y>
24. *Bowser M.T., Chen D.D.Y.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 197.
<https://doi.org/10.1021/jp982917e>
25. *Bowser M.T., Chen D.D.Y.* // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 3261.
<https://doi.org/10.1021/ac9713114>
26. *Levdanskii V.A., Levanskii A.V., Kuznetsov B.N.* // Chem. Nat. Compounds. 2017. V. 53 P. 310.
<https://doi.org/10.1007/s10600-017-1976-5>
27. *Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.* Способ получения дифталата бетулинола: патент 2614149 РФ // Оpubл. 23.03.2017.
28. *Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.* Способ получения дисукцината бетулинола: патент 2638160 РФ // Оpubл. 12.12.2017.
29. *Le Saux T., Varenne A., Gareil P.* // Electrophoresis. 2005. V. 26. P. 3094.
<https://doi.org/10.1002/elps.200500029>
30. *Dubský P., Ördögová M., Malý M., Riesová M.* // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1445. P. 158.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.004>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.13, 546.571, 546.05, 53.091

МЕХАНОСИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2023 г. Ф. Х. Уракаев^{a,b,*}, М. М. Буркитбаев^{b,**}

^a Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^b Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040 Алматы, Казахстан

*e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

**e-mail: Mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.edu.kz

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

На примере превращений в системе $S-AgNO_3-NH_4X-NH_4NO_3$, где $X = Cl, Br, I$, показана возможность получения наночастиц и нанокмпозитов с контролируемым размером частиц и содержанием компонентов в ходе механической обработки с добавлением небольших количеств жидкости, в которой растворимы прекурсоры. Получение наночастиц в среде диметилсульфоксида (ДМСО) достигается не прямой механической активацией, а в результате обычной (непрерывный процесс растворения-кристаллизации) или реакционной (непрерывный процесс растворения прекурсоров и их реакции с последующей кристаллизацией целевого продукта) кристаллизации. Первый вариант реализуется при получении наночастиц серы (наносера), второй — галогенидов серебра. Проведен ме-ханохимический синтез серосодержащих нанокмпозитов S/AgX с контролируемым содержанием серы. Заранее заданное содержание наносеры в нанокмпозитах обеспечивается в ме-ханохимическом реакторе путем растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в ДМСО. Предложенное техническое решение позволило получить нанокмпозиты S/AgX обработкой прекурсоров $AgNO_3, NH_4X, NH_4NO_3$ (разбавитель), коммерческой серы и малых добавок ДМСО в шаровых планетарных мельницах с различной фурнитурой. Водорастворимые компоненты продукта ме-хано-синтеза легко отмываются.

Ключевые слова: ме-хано-синтез, сера, галогениды серебра, диметилсульфоксид, ме-ханохимическая перекристаллизация, наночастицы, нанокмпозиты

DOI: 10.31857/S0044453723100254, EDN: PONFHC

В литературе описано много примеров ме-ханохимических превращений, которые реализу-ются при добавлении небольших количеств жид-кости, и даже введен специальный термин — Liquid Assisted Grinding (LAG) [1–5]. Обычно жидкость обеспечивает саму возможность пре-вращения, либо влияет на его скорость, либо на состав продуктов. Труднее найти примеры, когда добавление жидкости использовалось для кон-тролирования размера частиц и состава продукта ме-хано-синтеза. При этом механизмы влияния жидкости на ме-ханохимические превращения остаются дискуссионными, а во многих работах и вовсе не обсуждаются [6–8].

Тема настоящей работы также не связана с широко известным явлением “перекристаллиза-ции” в процессе механической активации твердо-фазных систем [9–17]. Внимание акцентируется только на возможности получения наночастиц и нанокмпозитов обычной и/или реакционной перекристаллизацией исходных кристаллических

прекурсоров при их обработке в шаровой плане-тарной мельнице с добавлением малых количеств жидкого ДМСО — растворителя прекурсоров [18].

Возможность “перекристаллизации” с приме-нением жидкостей в процессе механической ак-тивации твердофазных систем, помимо LAG, упоминалась в литературе и ранее, но в других ас-пектах. Так, образование дефектов в кристалли-тах оксида цинка (ZnO) при его мокром измель-чении обусловлено повышением растворимости ZnO до определенного уровня с последующим процессом протекания перекристаллизации [19]. Есть способы получения наночастиц карбоната кальция путем измельчения отходов раковин моллюсков *Tapes japonica* в растворах гипохлорита натрия с образованием разных фаз $CaCO_3$, свя-занных с механической активацией арагонита и растворением-перекристаллизацией кальцита [20, 21]. Это и ме-ханохимический метод получе-ния из цеолитов путем перекристаллизации на-ночастиц морденита ($18SiO_2 : 12NaOH : 780H_2O$)

с восстановлением измельченного образца в гидротермальном растворе основного силиката [22]. Так в случае лечения остеопороза дан механохимический подход для получения новых твердых форм ралоксифена гидрохлорида — производного бензотиофена с низкой биодоступностью из-за его плохой растворимости в воде, основанный как на “сухом” измельчении, так и на измельчении с добавлением жидкостей [23]. Кроме того, изучено влияние добавления растворителей и времени измельчения на образование тройной соли нейлона 524Т. Обнаружено, что образование соли при измельчении с помощью растворителя следует механизму растворения-перекристаллизации [24]. Авторами данной статьи описан механизм кристаллогидратного механосинтеза наносеры [25] и нанокристаллов сульфида меди [26, 27] из таких прекурсоров, как ацетат меди, кристаллогидрат сульфида натрия, лимонная кислота и пентагидрат тиосульфата натрия, с использованием устойчивых к износу мелющих тел.

Настоящая работа относится к области механохимического синтеза, в частности к получению серосодержащих нанокомпозиций галогенидов серебра S/AgX [28, 29], где X = Cl, Br, I, с контролируемым и регулируемым содержанием серы. Целью является систематическое изучение для внедрения в исследовательскую практику метода “механохимической перекристаллизации” на примере изучения твердофазной системы S—Ag—NO₃—NH₄X—NH₄NO₃ с малыми добавками фазы растворителя — ДМСО [18], широко используемого для растворения компонентов этой системы [30–32]. При этом контролируемое содержание серы в S/AgX и стабилизация размера образующихся наночастиц обеспечиваются величиной исходной массы порошкообразной серы и значительными добавками в эту систему водорастворимого порошкового разбавителя — инертной добавки или нецелевого продукта реакции [33].

Наиболее близкими к предлагаемому методу “механохимической перекристаллизации” являются растворные методы получения наносеры [30, 31] и нанокомпозиций S/AgX [28, 29, 32] с применением ДМСО. Недостатком этих методов является невозможность синтеза S/AgX с контролируемым содержанием серы. Заданное содержание наносеры в нанокомпозитах обеспечивается процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в универсальном апротонном растворителе ДМСО [18] в механохимических реакторах [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Диметилсульфоксид, (CH₃)₂SO, с содержанием основного вещества ≥99.5% был приобретен в

BioChemica, AppliChem GmbH, Дармштадт, Германия, нитраты серебра и аммония (AgNO₃, NH₄NO₃), галогениды аммония (NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I) и сера (S) — в Sigma Aldrich, Германия. Для промывки использовали воду, очищенную системой Smart2Pure, Thermo Scientific, США.

Характеристика образцов

Фазовый состав приготовленных образцов, размеры блоков когерентного рассеяния (размеры кристаллитов) и микроискажения решетки определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием медного излучения ($\lambda = 0.15405$ нм). Для обработки рентгенограмм использовали базу данных ICCD-PDF2 версии 2016. Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали на спектрометре Solver Spectrum (NT MDT Instruments, Россия) с применением дифракционной решетки 1800/500, обеспечивающей спектральное разрешение 1 см⁻¹. Для КР-спектроскопии возбуждение колебательных мод осуществлялось гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм, а полученные спектры обрабатывались с помощью программы Origin Lab.

Морфологию, размер и элементный состав наночастиц измеряли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI, Нидерланды), оборудованном энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). Для анализа смесь 1 г образца и 40 мл воды обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Образец полученной суспензии наносили на кремниевую подложку для образцов СЭМ.

Снимки наночастиц серы получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-1400 (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Форму и размеры наночастиц определяли непосредственно на месте расположения микроскопа путем УЗИ-растворения продукта механосинтеза водой. Полученную взвесь коллоидной серы немедленно наносили пипеткой на покрытую коллодием медную сетку для образцов ПЭМ, и как можно скорее получали изображения наносеры.

Механохимический синтез образцов

Процесс механической активации производили в барабанах шаровых планетарных мельниц и Пульверизетте 5 (Fritsch, Германия) с фурнитурой мелющих тел из карбида вольфрама (1-барабанная Пульверизетте 6 объемом 250 мл) и фурнитурой из нержавеющей стали (4-барабанная Пульверизетте 5 с объемами 1 л). Измельчение проводилось на воздухе с использованием шаров диаметром 10 мм при отношении веса шаровой

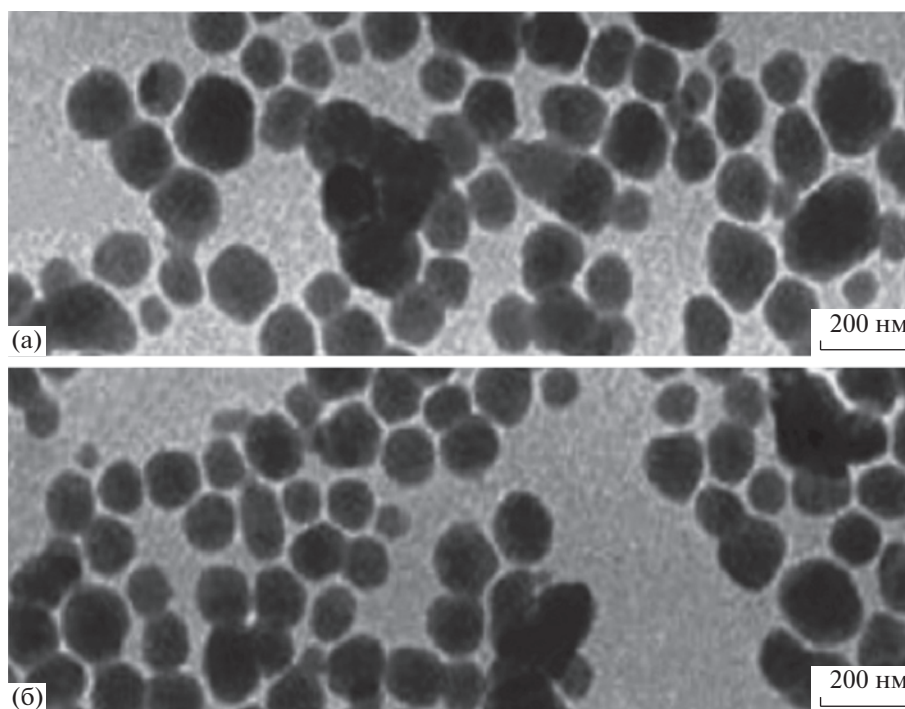
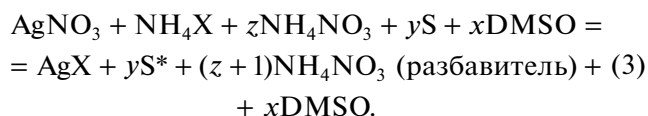
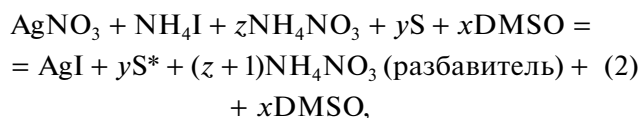
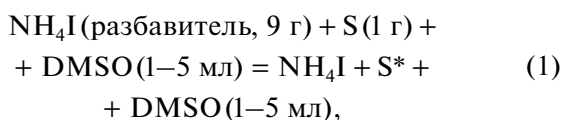


Рис. 1. ПЭМ-изображения водной суспензии эксперимента по “механохимической перекристаллизации” серы (1 г) и разбавителя иодида аммония (NH_4I , 9 г) с добавлением ДМСО: 1 (а), 5 мл (б).

загрузки (600 г) к навеске порошковой смеси (10 г) равной 60. Оппозитные частоты вращения водила и барабанов составляли 350 мин^{-1} при времени механической активации 30 мин. Синтез наносеры (S^*) и наноконпозитов $\gamma \text{ S}^*/\text{AgX}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I , методом “механохимической перекристаллизации” проводили по следующим реакциям (S — исходная сера; S^* — сера перекристаллизованная из ДМСО):



Для проведения реакций (1), (2) применялась Пульверизетте 6, а для реакции (3) — Пульверизетте 5. Содержание $y\text{S}^*$ в S^*/AgX было взято равным около 50 мас. %. Преимущества выбранных для изучения реакций: растворимость прекурсоров в ДМСО; отсутствие воды (например, нет

кристаллогидратов) как в исходных прекурсорах, так и в продуктах, за исключением их незначительного увлажнения из-за гигроскопичности ДМСО [35–37]; легкость, простота и высокая скорость реализации.

Образцы S^*/AgX , после трехкратной УЗИ-отмывки водорастворимых компонентов механосинтеза водой, центрифугирования и сушки выделенного целевого продукта в течение суток при 70°C , исследовали методами РФА, КР-спектроскопии и СЭМ—ЭДС.

Суть нашего подхода показана на рис. 6 в разделе Примечание. (Примечание). На этой схеме представлены примеры приготовления наносеры по реакции (1) на мельнице Пульверизетте 6 (рис. 6а), и наноконпозитов S^*/AgI (рис. 6б, рис. 7) и S^*/AgX (рис. 6б,в) путем реализации реакций (2) и (3) на мельницах Пульверизетте 6 и Пульверизетте 5. Рисунок 6в отражает и процессы/действия, происходящих во время и после измельчения. Добавление универсального растворителя ДМСО [18] и нейтральных разбавителей (NH_4I и NH_4NO_3) позволяет стабилизировать размер образующихся наночастиц серы и галогенидов серебра в среде ДМСО [31, 33].

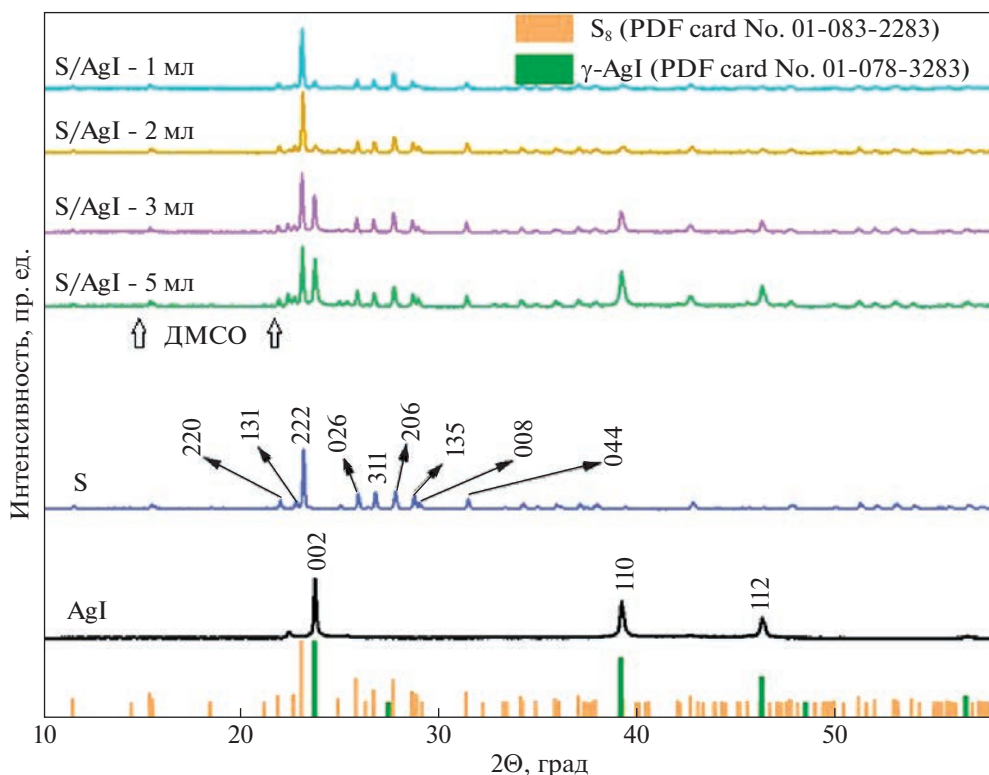


Рис. 2. Результаты РФА образцов нанокompозитов S^*/AgI , полученных на мельнице Пульверизетте 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление наносеры и нанокompозитов S^*/AgI

Сначала по реакции (1) (рис. 6а) был проведен процесс механохимической перекристаллизации серы в ДМСО с инертным разбавителем NH_4I для доказательства перехода серы в наноразмерное состояние. ПЭМ-снимки частиц серы показаны на рис. 1. Их размеры находятся в диапазоне 20–160 нм (средний размер ~100 нм) и слабо зависят от количества ДМСО. Аналогично из прекурсоров $AgNO_3$ (~1.7 г), NH_4I (~1.5 г), NH_4NO_3 (разбавитель ~4.5 г), серы (~2.3 г) и ДМСО (1–5 мл) на мельницах Пульверизетте 6 (рис. 7) и Пульверизетте 5 (рис. 2) были получены нанокompозиты S^*/AgI .

Прокомментируем показанные на рис. 7 данные РФА для нанокompозитов AgI/S^* . На рис. 7а зелеными указателями обозначены линии AgI , которые относятся к стабильной гексагональной фазе $\beta-AgI$ и метастабильной кубической фазе $\gamma-AgI$. На рис. 7а преобладают линии $\beta-AgI$, а на рис. 7б преобладают линии $\gamma-AgI$. Основные линии серы, обозначенные желтыми указателями на рис. 7а, относятся к наиболее стабильной орторомбической α -фазе серы (S_8), как и на рис. 7б.

Обработка данных РФА с применением программы построений Вильямсона–Холла [38–40]

показана на рис. 8. Графические версии этих построений на рис. 8а–г позволяют найти значения размеров кристаллитов D вдоль указанных отрезков оси y , а величины микроискажений решеток ϵ по значениям тангенсов углов наклона прямых. Рассчитанные значения D показывают наличие наноразмерных блоков когерентного рассеяния частиц серы и иодида серебра, а таковые по ϵ также указывают на присутствие значимой дефектной структуры вследствие механического воздействия на кристаллиты. Повторные данные РФА (рис. 2) согласуются и дополняют результаты, показанные на рис. 6 для присутствия фаз в S^*/AgI , и на рис. 8 по $D \sim 20$ нм и $\epsilon \sim 0.2\%$ (значения, близкие к этим, были получены из данных РФА и для $S^*/AgCl$ и $S^*/AgBr$ из рис. 9). Также видно, что количество ДМСО и замена мельницы мало влияют на результаты.

Соотношение компонентов, фазовый и элементный состав нанокompозитов AgI/S^* были также подтверждены данными КР-спектроскопии, показанными на рис. 3. Видно, что существенной разницы в спектрах образцов рис. 3а и рис. 3б нет. Согласно анализу образцы представлены линиями иодида серебра [41]: пик суперпозиции при $\sim 75\text{ см}^{-1}$ и пик с небольшим плечом при волновом числе 105 см^{-1} ; это хорошо согласу-

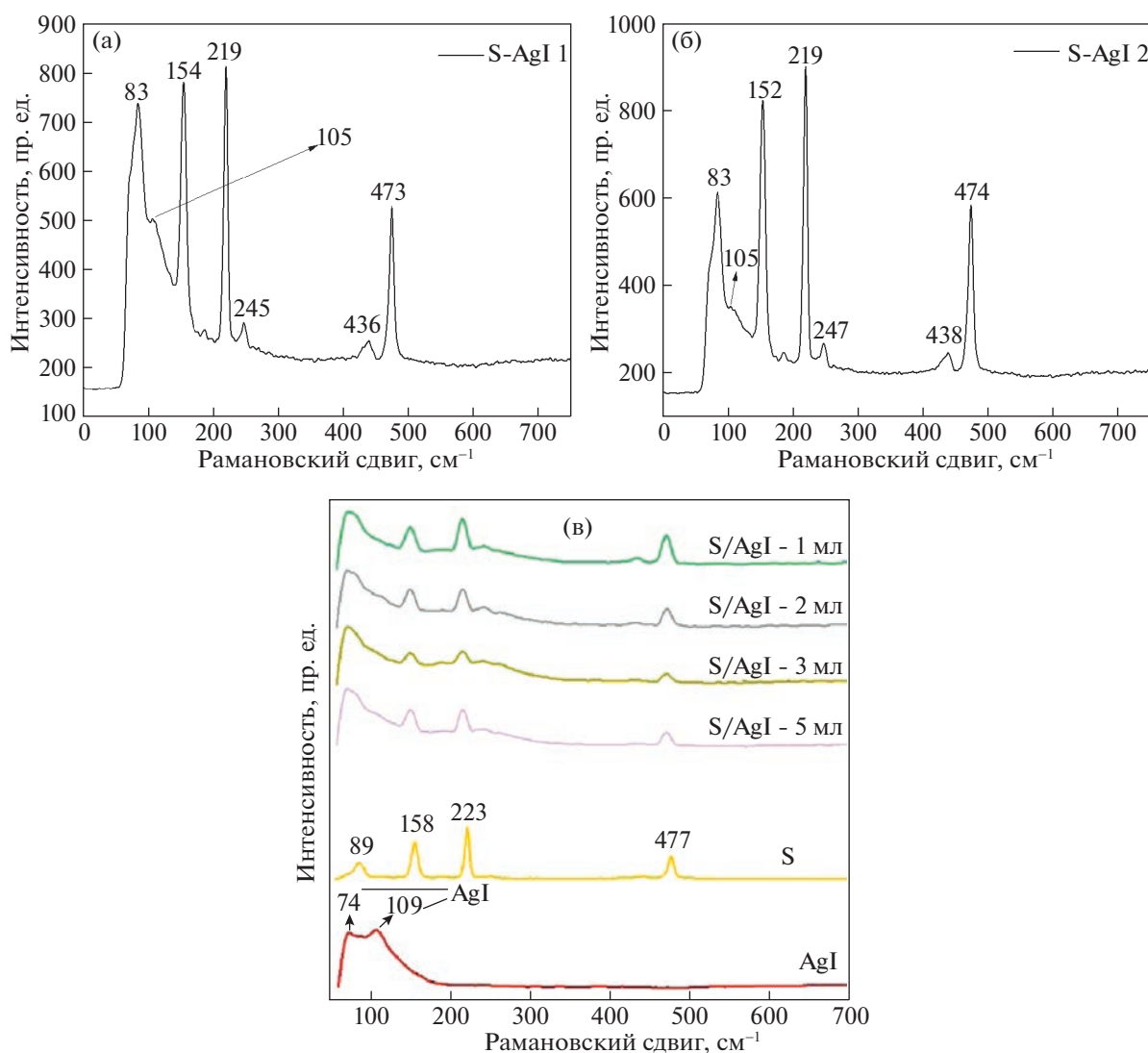


Рис. 3. Данные КР-спектроскопии для наноконпозитов S^*/AgI , полученных на мельнице Пульверизетте 6 с добавками ДМСО: 5 мл (а), 1 мл (б); и для Пульверизетте 5 (в).

ется с данными для чистого AgI , в которых индексируются два пика при 74 и 109 cm^{-1} (рис. 3в).

Другие волновые числа на рис 3а,б, равные 83, 153, 219 и 474 cm^{-1} , соответствуют сере в модификации S_8 [42]. Незначительный, но заметный пик при $\approx 246 cm^{-1}$ относят к внутримолекулярным колебания S_8 , а пик при $\approx 437 cm^{-1}$ относят как к межмолекулярным колебаниям S_8 , так и к началу процесса полимеризации S_8 [42]. Четыре четких пика при 89, 158, 223 и 477 cm^{-1} на рис. 3в относятся к механически активированной чистой сере, и по сравнению с рис. 3а,б они смещаются до 83, 153, 219 и 474 cm^{-1} соответственно.

Морфологию и размер частиц S^*/AgI измеряли также посредством СЭМ (рис. 4, 5а). Снимок СЭМ на рис. 4 показывает, что композит S^*/AgI

составлен из множества форм и размеров частиц. При более детальном и увеличенном рассмотрении этого изображения можно установить, что они представляют собой агломераты более мелких частиц и, кроме того, на их поверхности обнаруживаются отложения наносеры. Элементный состав AgI/S^* был измерен с помощью СЭМ-ЭДС (рис. 5б,в), из которых видно, что как интенсивность линии серы (б), так и атомное содержание серы (в) близки к таковым для Ag и I . Подобные СЭМ-изображения также имеются для $S^*/AgCl$ и $S^*/AgBr$.

Данные РФА и КР-спектроскопии для наноконпозитов $S^/AgCl$ и $S^*/AgBr$*

Выше мы обсуждали результаты исследования синтезированных по реакциям (2) и (3) нанокон-

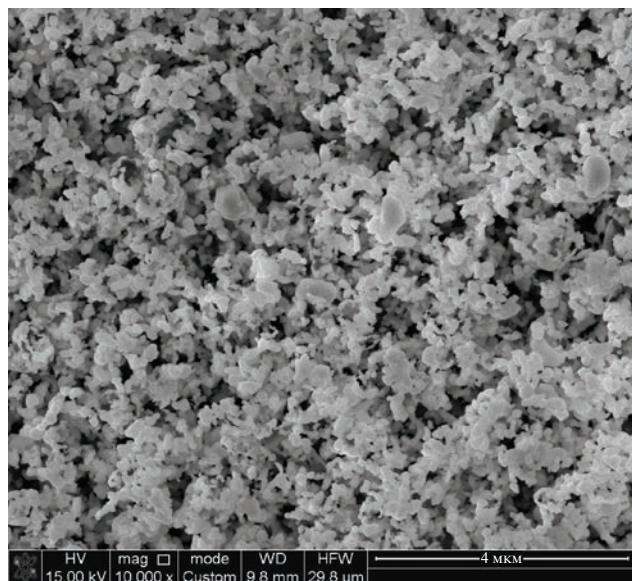


Рис. 4. Снимок СЭМ нанокompозита S*/AgI, полученного с добавлением 1 мл ДМСО.

позитов S*/AgI на мельницах Пульверизетте 6 (WC-фурнитура) и Пульверизетте 5 (Fe-фурнитура). Ниже даны обработанные результаты РФА (рис. 9) и КР-спектроскопии (рис. 10) заявленных на мельнице Пульверизетте 5 синтезов нанокompозитов S*/AgI по реакции (3) и/или рис. 6в.

РФА синтезированных в среде ДМСО (1–5 мл) S*/AgCl и S*/AgBr, а также только серы (α -форма) и соответствующих кубических фаз AgCl и AgBr, представлены на рис. 9а, б, и они дополняют и подтверждают данные рис. 7, 3 и рис. 2.

Отметим, что КР-спектры на рис. 3 и рис. 10 для S*/AgX всегда показывают комбинацию пиков AgX и S с неизменным положением, и имеет место их сильное наложение [28, 29, 31, 41, 42]. По данным спектра для образцов S*/AgCl (рис. 10а) можно выделить три моды при 75, 86 и 240 см^{-1} для чистого AgCl. Пики при волновых числах 75 и 240 см^{-1} относятся к AgCl, а пик при 86 см^{-1} характерен для элементарного Ag, который может образовываться под действием лазера из-за фоточувствительности AgCl и его распада [41]. Спектры КР для чистого AgBr (рис. 10б) представлены тремя характерными пиками примерно при 70, 130 и 180 см^{-1} . Пики при 70 и 130 см^{-1} можно отнести к колебаниям решетки Ag. Пик при 180 см^{-1} обусловлен растяжением связи Ag–Br, что перекликается с результатами для AgCl с учетом разницы в массах атомов.

Предлагаемое нами техническое решение позволяет получать серосодержащие нанокompозиты S*/AgX (X = Cl, Br, I) путем однократной механической активации на шаровых планетарных мельницах прекурсоров AgNO_3 , NH_4X , NH_4NO_3 (разбавитель [33]) и коммерческой серы в малых количествах жидкой фазы универсального апротонного растворителя прекурсоров ДМСО [18, 31]. Заранее заданное содержание наносеры в нанокompозитах обеспечивается непрерывным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) серы в среде ДМСО в механохимических реакторах [34].

Таким образом, впервые систематически изучен и внедрен в исследовательскую практику метод “механохимической перекристаллизации” в твердофазных системах с небольшими добавками жидкой фазы диметилсульфоксида – растворите-

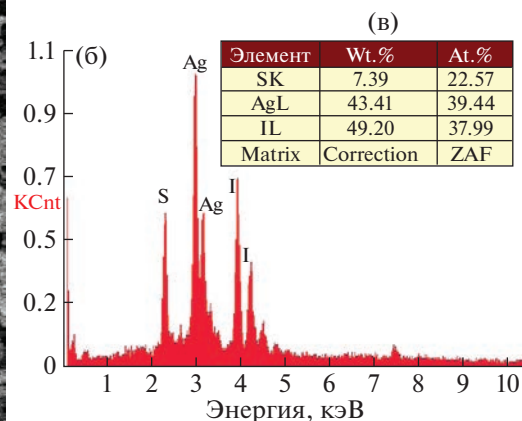
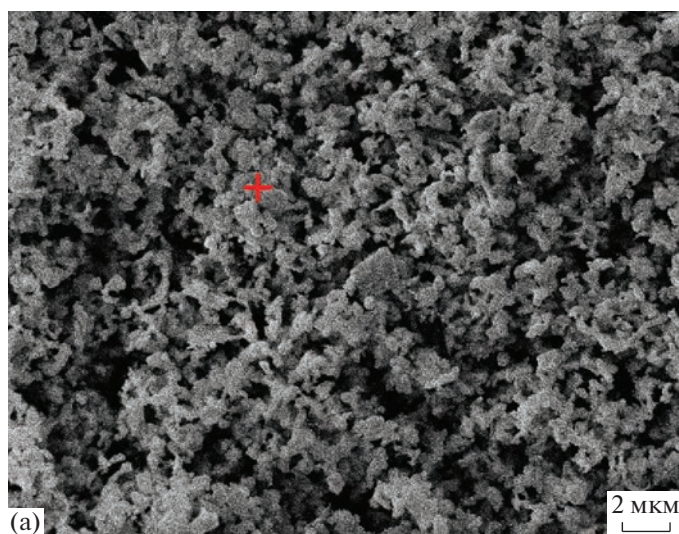


Рис. 5. СЭМ-изображение S*/AgI, полученного с добавлением 5 мл ДМСО: исследуемая область применения ЭДС отмечена крестиком (а); результат определения элементного состава (б), таблица содержания элементов (в).

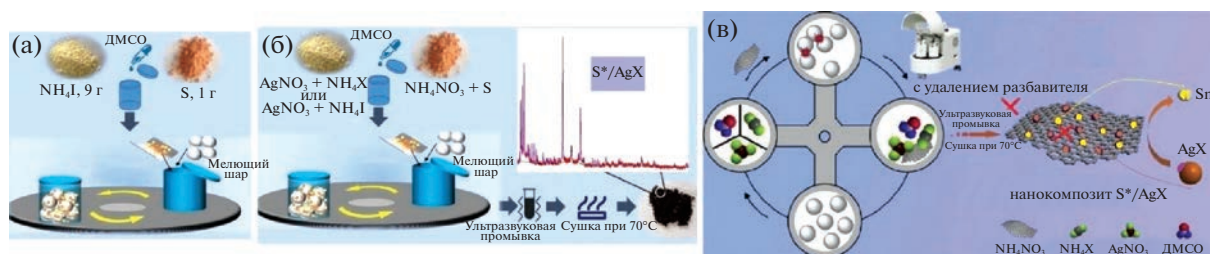


Рис. 6. Техническое обеспечение получения целевых продуктов по реакциям (1)–(3) механохимической перекристаллизацией в ДМСО с применением планетарных мельниц. Пульверизетте 6 – наносера с выбором в качестве разбавителя йодистого аммония (а). Пульверизетте 6 – наносера с выбором в качестве разбавителя йодистого аммония (а). Пульверизетте 5 – нанокompозиты S*/AgX или S*/AgI при выборе в качестве разбавителя нецелевого продукта реакций (2) и (3) – нитрата аммония (б). Пульверизетте 5 – получение нанокompозитов S*/AgX с обеспечением УЗИ-отмывки водорастворимых продуктов механосинтеза водой и сушки целевого продукта (v).

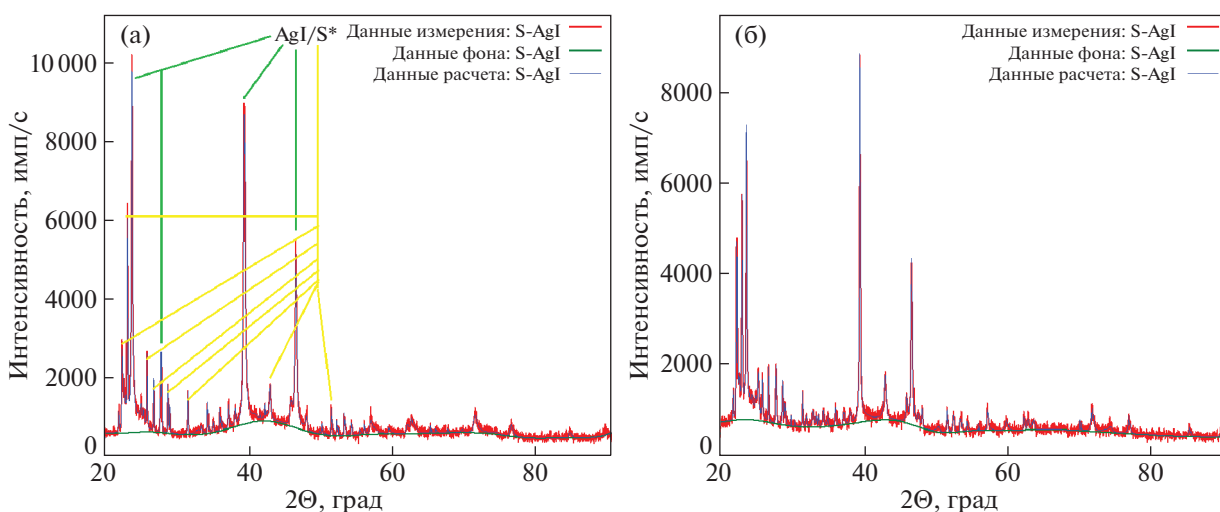


Рис. 7. Результаты РФА образцов, полученных механосинтезом нанокompозитов S*/AgX AgI/S* с добавлением 5 (а) и 1 мл (б) ДМСО в качестве конкретных примеров необработанных дифрактограмм для вставок на рис. 6б.

для прекурсоров. Сущность этого метода продемонстрирована на примере механической активации системы $S-AgNO_3-NH_4I-NH_4NO_3$ (разбавитель) с варьируемыми добавками ДМСО, приводящие к механосинтезу нанокompозитов S/AgI с контролируемым содержанием наносеры. Содержание наносеры в нанокompозитах при их механосинтезе было заранее задано на уровне около 50% по массе, что обеспечивается как обычным, так и реакционным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) исходных навесок серы и прекурсоров в ДМСО. Предложенный способ позволяет получать по отдельности как наносеру, так и нанокompозиты S/AgX путем одноразовой механической обработки исходной системы $S-AgNO_3-NH_4X-NH_4NO_3-DMCO$ с применением шаровых планетарных мельниц с различной фурнитурой мелющих тел и условиями активации.

Предложенный метод также включает ультразвуковую отмывку водорастворимых компонентов продукта механосинтеза ультрачистой водой, использование центрифуги и сушку выделенного целевого продукта в течение 24 ч при температуре 70°C.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP08855868) и выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400031-2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

К вспомогательной информации относится техническое обеспечение получения целевых продуктов (наносеры и серосодержащих нанокompозитов галогенидов серебра, S/AgX) путем реакционной механохимической перекристаллизации в малых добавках жидкости (ДМСО – растворитель прекурсоров) с использованием плане-

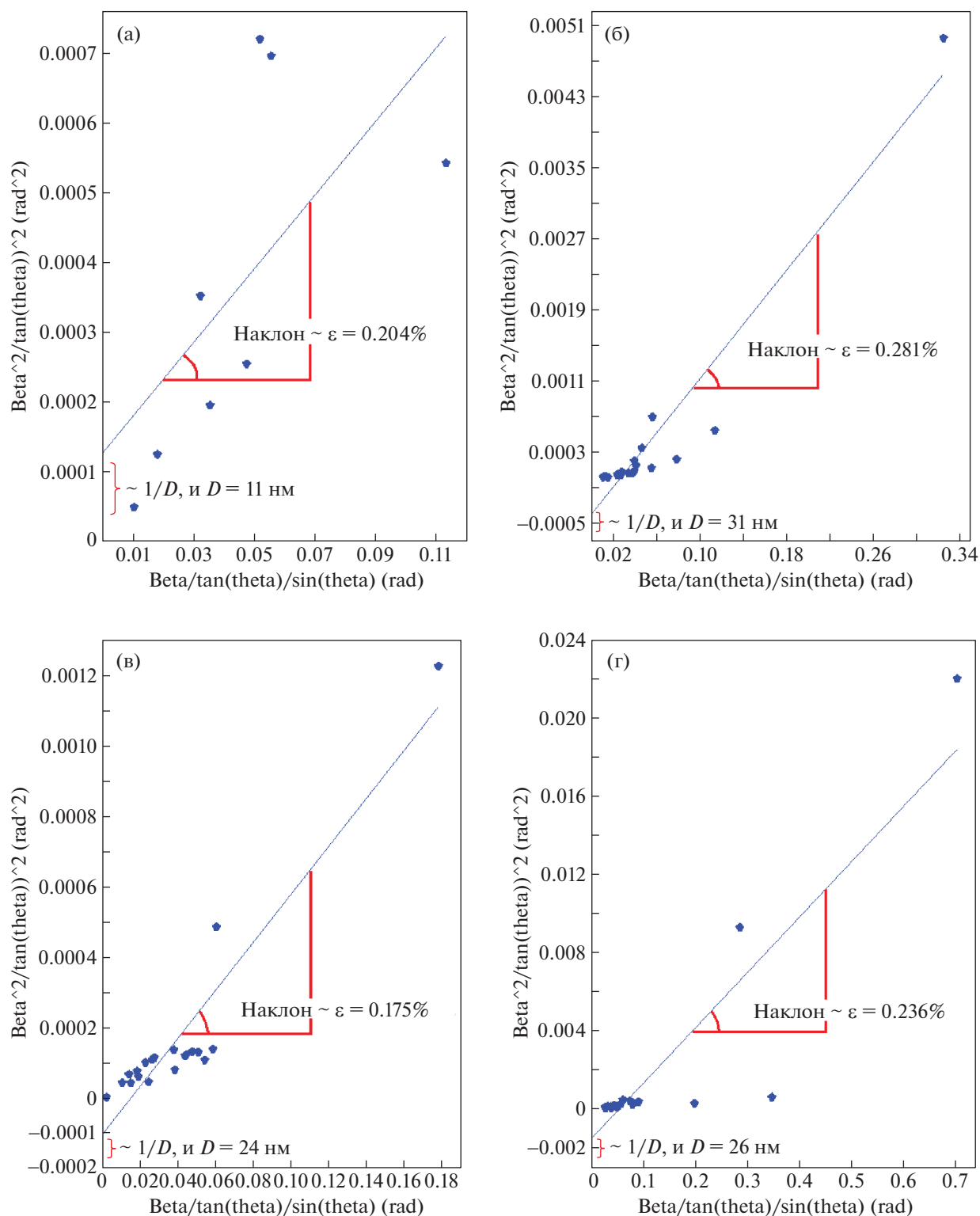


Рис. 8. Графики Вильямсона–Холла, обработка данных РФА по линиям серы (а, б) и иодида серебра (в, г) для нано-композитов S*/AgX, полученных механосинтезом с добавлением ДМСО: 5 мл (а, б) – рис. 7а; и 1 мл (в, г) – рис. 7б.

тарных шаровых мельниц. Он также включает дополнительный иллюстративный материал для изучения полученных образцов S/AgX методами

рентгенофазового анализа, включая графики Вильямсона–Холла и спектроскопию комбинационного рассеяния.

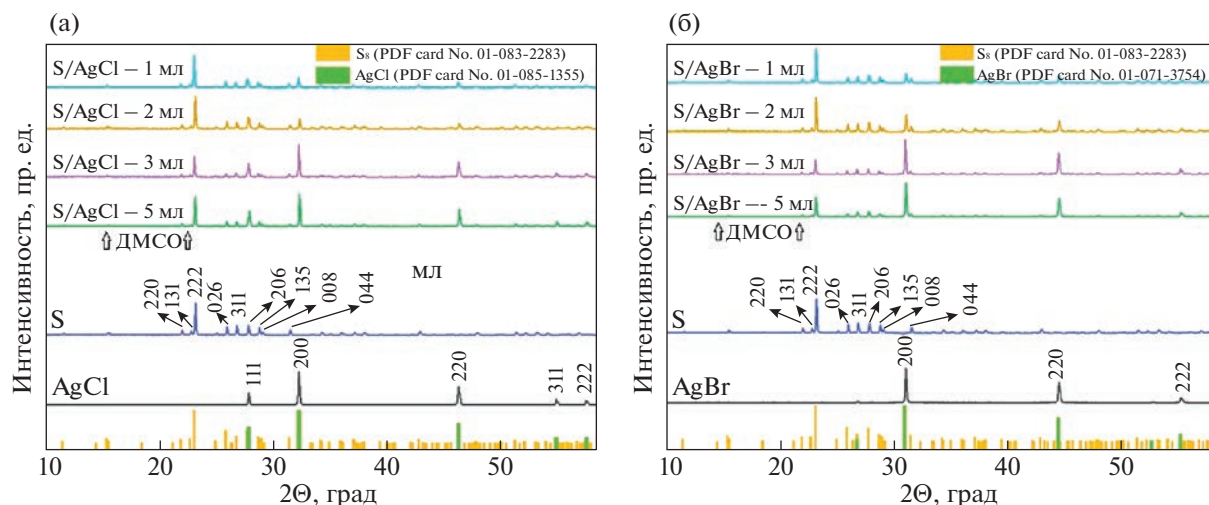


Рис. 9. Результаты РФА образцов нанокмпозитов S*/AgCl (а) и S*/AgBr (б), полученных на мельнице Pulverisette 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

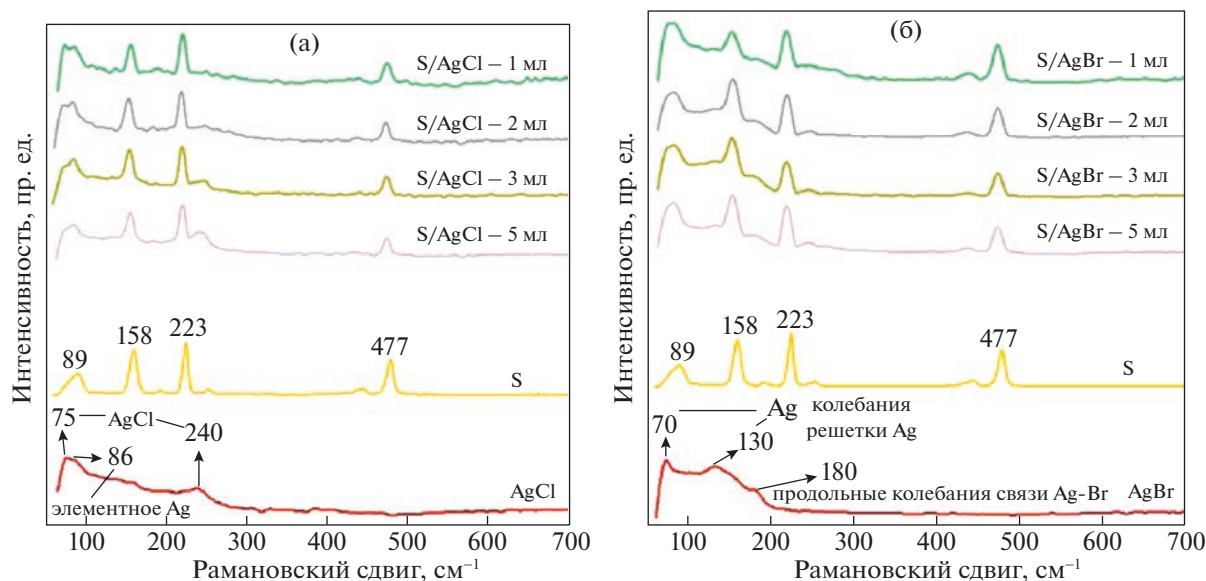


Рис. 10. Результаты КР-спектроскопии образцов нанокмпозитов S*/AgCl (а) и S*/AgBr (б), полученных на мельнице Pulverisette 5 с добавками 5, 3, 2 и 1 мл ДМСО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Friščić T., Childs S.L., Rizvi S.A.A., Jones W. // *CrytEngComm*. 2009. V. 11. № 3. P. 418. <https://doi.org/10.1039/B815174A>
2. Meenatchi B., Renuga V. // *Chem Sci Trans*. 2015. V. 4. № 2. P. 577. <https://doi.org/10.7598/cst2015.1028>
3. Ying P., Yu J., Su W. // *Adv Synth Catal*. 2021. V. 363. № 5. P. 1246. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001245>
4. Zaikin P.A., Dyan O.T., Elanov I.R., Borodkin G.I. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 19. P. 5756. <https://doi.org/10.3390/molecules26195756>
5. Kosimov A., Yusibova G., Aruväli J. et al. // *Green Chem*. 2022. V. 24. № 1. P. 305. <https://doi.org/10.1039/D1GC03433B>
6. Boldyreva E. // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. № 18. P. 7719. <https://doi.org/10.1039/C3CS60052A>
7. Michalchuk A.A., Boldyreva E.V., Belenguer A.M. et al. // *Front. Chem*. 2021. V. 9. № 1. P. 685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
8. Boldyreva E.V. // *Faraday Discuss*. 2023. V. 241. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1039/D2FD00149G>

9. *Matsuoka M., Danzuka K.* // J. Chem. Eng. Japan. 2009. V. 42. № 6. P. 393.
<https://doi.org/10.1252/jcej.09we068>
10. *Baláz P., Achimovičová M., Baláz M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7571.
<https://doi.org/10.1039/C3CS35468G>
11. *Katsenis A., Puškarić A., Štrukil V. et al.* // Nat Commun. 2015. V. 6. P. 6662.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7662>
12. *Уракаев Ф.Х., Хан Н.В., Татыкаев Б.Б. и др.* // Коллоидн. журн. 2020. Т. 82. № 1. С. 101. DOI: (Urakaev F.Kh., Khan N.V., Tatykaev B.B. et al. // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 1. P. 76.)
<https://doi.org/10.1134/S1061933X20010160>
<https://doi.org/10.1134/S0023291220010164>
13. *Nieto-Castro D., Garcés-Pineda F.A., Moneo-Corcuera A. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 12. P. 7953.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03284>
14. *Kadja G.T.M., Suprianti T.R., Ilmi M.M. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 47. P. 110550.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110550>
15. *Zyryanov V.V., Petrov S.A., Ulihin A.S.* // Ceram Int. 2021. V. 47. № 20. P. 29499.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.118>
16. *Zyryanov V.V.* // Solid State Ionics. 2022. V. 383. P. 115987.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115987>
17. *Dubadi R., Huang S.D., Jaroniec M.* // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1460.
<https://doi.org/10.3390/ma16041460>
18. *Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 316. P. 113886.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113886>
19. *Du G.-X., Xue Q., Ding H., Li Z.* // Int. J. Min Process. 2015. V. 141. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.008>
20. *Lu J., Lu Z., Li X. et al.* // J Clean Prod. 2015. V. 92. P. 223.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.093>
21. *Lu J., Cong X., Li Y. et al.* // J. Clean Prod. 2018. V. 172. P. 1978.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.228>
22. *Kurniawan T., Muraza O., Hakeem A.S., Al-Amer A.M.* // Cryst Growth Des. 2017. V. 17. № 6. P. 3313.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00295>
23. *de Oliveira Y.S., Oliveira A.C., Ayala A.P.* // Eur J Pharm Sci. 2018. V. 114 (1March). P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2017.11.028>
24. *Yang P., Li X., Li Z. et al.* // ACS Sustain Chem Eng. 2022. V. 10. № 11. P. 3513.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07869>
25. *Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М. и др.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 2. С. 193. (Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M. et al. // Colloid Journal. 2016. V. 78. № 2. P. 210.)
<https://doi.org/10.1134/S1061933X16020150>
<https://doi.org/10.7868/S0023291216020154>
26. *Shalabayev Zh., Baláz M., Daneu N. et al.* // ACS Sustain Chem Eng. 2019. V. 7. № 15. P. 12897.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01849>
27. *Шалабаев Ж.С., Уракаев Ф.Х., Балаж М. и др.* Способ получения игольчатых нанокристаллов сульфата меди (II) // Патент РК на полезную модель № 5287. Номер бюллетеня: 32. Дата бюллетеня: 14.08.2020. <https://gosreestr.kazpatent.kz/Utility-model/DownloadFilePdf?patentId=326616&lang=ru>
28. *Khan N., Baláz M., Burkitbayev M. et al.* // Appl Surf Sci. 2012. V. 601. P. 154122.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154122>
29. *Khan N.V., Baláz M., Burkitbayev M.M. et al.* // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.09>
30. *Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Уралбеков Б.М., Шалабаев Ж.С.* Способ получения наночастиц серы из растворов в диметилсульфоксиде // Евразийское патентное ведомство, Патент № 033075. Номер бюллетеня – 2019-08, 2019.08.30. <https://www.eapo.org/ru/publications/publicat/view-publ.php?id=033075http://www.eapatis.com/Data/EATXT/eapo2019/PDF/201700540.pdf>
31. *Urakaev F.Kh., Burkitbayev M.M., Khan N.V.* // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 2. P. 54.
<https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i2.09>
32. *Буркитбаев М.М., Хан Н.В., Мадикасимова М.С. и др.* Способ получения серосодержащих наноконструктов // Патент РК на полезную модель № 5241. Номер бюллетеня: 30. 30.07.2020. <https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/Download-FilePdf?patentId=325175&lang=ru>
33. *Urakaev F.Kh.* // Mendelev Commun. 2012. V. 22. № 4. P. 215.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.06.016>
34. *Urakaev F.Kh.* // Mendelev Commun. 2016. V. 26. № 6. P. 546.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.030>
35. *LeBel R.G., Goring D.A.I.* // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 1. P. 100–101.
<https://doi.org/10.1021/je60012a032>
36. *Ellson R., Stearns R., Mutz M. et al.* // Comb Chem High Throughput Screen. 2005. V. 8. № 6. P. 489.
<https://doi.org/10.2174/1386207054867382>
37. *Waybright T.J., Britt J.R., McCloud T.G.* // J. Biomol. Screen. 2009. V. 14. № 6. P. 708.
<https://doi.org/10.1177/1087057109335670>
38. *Rabiei M., Palevicius A., Dashti A. et al.* // Materials (Basel). 2021. V. 14. № 11. P. 2949.
<https://doi.org/10.3390/ma14112949>
39. *Himabindu B., Latha Devi N.S.M.P., Rajini Kanth B.* // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 47. № 14. P. 4891.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.256>
40. *Tirpude M.P., Tayade N.T.* Frustrate Microstructures Composed PbS Cluster's Size Perspective from XRD by Variant Models of Williamson-Hall plot method // Preprint. 2022. 25 April, 36 p.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1586320/v1>
41. *Assis M., Groppo Filho F.C., Pimentel D.S. et al.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. № 15. P. 4655.
<https://doi.org/10.1002/slct.202000502>
42. *Nims C., Cron B., Wetherington M. et al.* // Sci Rep-UK. 2019. V. 9. № 1. P. 7971.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6>

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ
5,5,6-ТРИГИДРОКСИ-6-МЕТИЛДИГИДРОПИРИМИДИН-2,4-ДИОНА© 2023 г. Э. М. Хамитов^а, С. Ф. Петрова^{а,*}, М. Г. Ильина^а, Т. Р. Нугуманов^а,
А. Н. Лобов^а, С. П. Иванов^а^а Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*e-mail: petrova_sf89@anrb.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Квантово-химическими методами изучена термодинамическая устойчивость для аксиальной (**a**) и экваториальной (**e**) формы **S**- и **R**-энантиомеров 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропириимидин-2,4(1H,3H)-диона. Поиск равновесных геометрических параметров и вычисление термодинамических характеристик проводились методом DFT с использованием функционала TPSS в сочетании с валентно-расщепленным базисным набором с включением поляризационных функций *d*- и *p*-типа – 6-311+G(*d,p*). Для визуализации геометрического строения использовались программы Chemcraft и VMD. Установлено, что наиболее стабильной формой 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропириимидин-2,4(1H,3H)-диона как в газовой фазе, так и в водной и органической (ДМСО) средах, являются **S_e** и **R_e**. Активационный барьер перегруппировки внутри цикла составляет 21.22–24.93 кДж/моль в зависимости от среды.

Ключевые слова: 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропириимидин-2,4(1H,3H)-дион, энантиомеры, конформация, спектроскопия ЯМР, термодинамическая устойчивость, неспецифическая сольватация

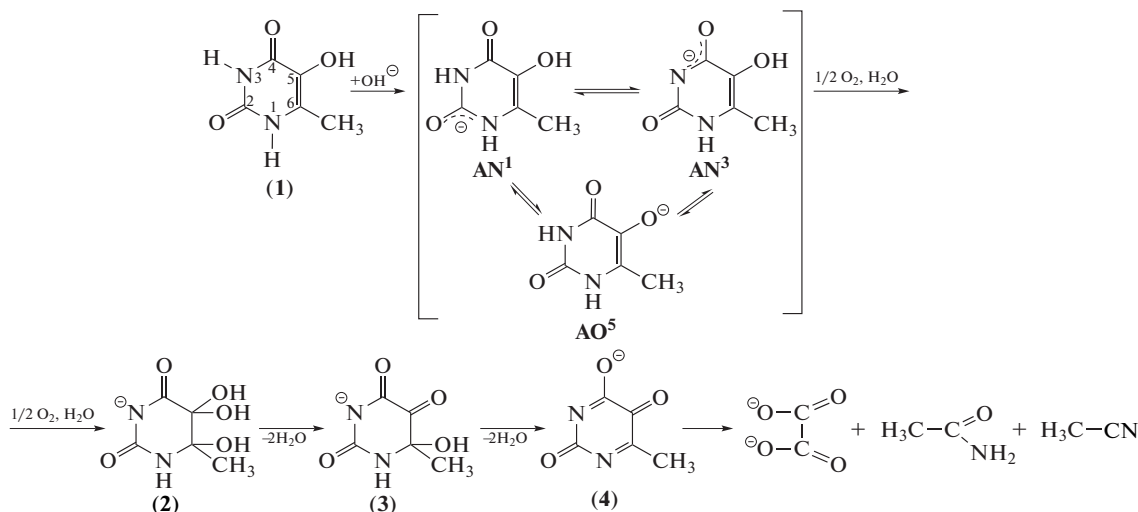
DOI: 10.31857/S004445372310014X, EDN: XYQRJC

ВВЕДЕНИЕ

5-Гидрокси-6-метилурацил (**1**) проявляет антидотную, антитоксическую активность, оказывает антиоксидантное, ноотропное, кардиопротекторное, гепатопротекторное, иммуномоделирующее, стресс-протекторное, актопротекторное, антиалкогольное, антигипоксическое, деметгемо-глобинизирующее действие [1]. В связи с этим является актуальным всестороннее изучение данного соединения.

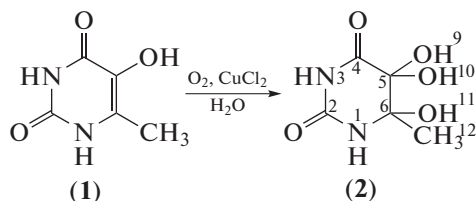
Из анализа литературных данных следует, что под действием гидроксильных [2–6] и пероксильных радикалов [7–9] в водных растворах окисление производных урацила происходит по двойной связи пириимидинового кольца с образованием соответствующего гликоля.

Как было показано ранее, соединение **1** подвергается окислению в щелочной водной среде через стадию депротонирования молекулы [10–12]:



Продуктом окисления **1** в водно-щелочном растворе является 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4(1H,3H)-дион (**2**). Гликоль **2** в щелочной среде подвергается дегидратации с образованием 6-гидрокси-6-метилпиримидин-2,4,5-триона (**3**) и 4-гидрокси-6-метилпиримидин-2,5-диона (**4**).

Соединение **2** также было выделено и идентифицировано в качестве продукта окисления **1** молекулярным кислородом в слабокислом водном растворе в присутствии хлорида меди (II) [13]:



Согласно данным рентгеноструктурного анализа [13], кристалл **2** представляет собой гидрат состава $C_5H_8N_2O_5 \cdot H_2O$, который содержит две кристаллографически независимые молекулы. В образовании водородных связей участвуют атомы водорода гидроксильных групп при 5 и 6 атомах углерода, обеих аминогрупп, а также атомы кислорода обеих карбонильных групп и молекула воды. Кристаллографические данные соединения **2** содержатся в CCDC 671168¹. Дигидропиримидиновые кольца имеют *твист* – конформацию. Молекула **2** имеет две конформационные формы по положению CH_3 -группы шестого атома углерода относительно кольца: аксиальную (**a**) и экваториальную (**e**). Благодаря наличию асимметричного атома углерода, появляется возможность возникновения **S**- и **R**-энантиомеров (рис. 1).

Изучение пространственного строения молекулы **2** и его влияния на физико-химические свойства, механизм и скорость реакции окисления соединения **1** в слабокислых и щелочных водных растворах, является актуальным вопросом.

Ранее в нашей работе [14] было показано, что самой устойчивой формой соединения **2** как в газовой среде, так и в растворах, является дикетотаутомер **S**-энантиомерной формы. В статье [15] мы установили, что при нахождении образца **2** в ампуле в растворе $DMSO-d_6$ без перемешивания через 48 ч в ЯМР-спектре обнаружено новое соединение **2a** со схожими с **2** химическими сдвигами. Наибольшие изменения химических сдвигов наблюдались для атомов углерода C^4 и C^5 на 1.74 и 2.82 м.д. соответственно; для протона H^9 гидроксильной группы у атома углерода C^5 – 0.56 м.д.

¹ Сведения могут быть получены из The Cambridge Crystallographic Data Centre по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Сигнал протона H^{10} гидроксильной группы для соединения **2a** зарегистрировать не удалось. По всей видимости, в растворе $DMSO-d_6$ при стоянии структурные изменения соединения **2** происходят с участием атомов углерода C^4 и C^5 . Так как физические и химические свойства оптических изомеров идентичные и зарегистрировать различные энантиомеры методом ЯМР не представляется возможным, вопрос о возникновении схожего соединения **2** остался открытым. Одной из гипотез о происхождении соединения **2a** в растворе $DMSO-d_6$ являлось предположение о конформационных перестроениях в молекуле **2**.

Целью данной работы являлось определение относительной стабильности аксиальной и экваториальной формы **S**- и **R**-энантиомеров **2** в газовой фазе и среде растворителей (вода и ДМСО).

Поиск равновесных геометрических параметров и вычисление термодинамических характеристик проводились методом DFT, с использованием функционала TPSS в сочетании с валентно-расщепленным базисным набором с включением поляризационных функций *d*- и *p*-типа – 6-311+G(*d,p*). Для визуализации геометрического строения использовалась программы Chemcraft и VMD (рис. 2).

ТЕОРИЯ РАСЧЕТА

Расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09, Revision C.01 [16]. Визуализацию результатов квантово-химических вычислений осуществляли с использованием программы ChemCraft [17]. Для построения волновой функции всех молекул и их ионов применяли ограниченный метод Кона–Шама (волновая функция для закрытых электронных оболочек). Все расчеты выполнили для стандартных условий (25°C, 1 атм). Полную оптимизацию геометрических параметров, решение колебательной задачи, расчет свободной энергии Гиббса и энтальпии выполнены с применением теории функционала плотности в приближении обменного TPSS τ -зависимого градиентно-скорректированного функционала [18]. Использовали базисный набор тройного валентного расщепления, дополненный поляризационными функциями *d*- и *p*-типа, а также набором диффузных функций [6-311+G(*d,p*)] [19, 20]. Наличие диффузных функций в базисном наборе необходимо для исследования анионных форм. Все представленные структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии. Последнее обстоятельство подтверждено набором положительных частот колебаний, полученных при вычислении гессиана.

Расчет химических сдвигов спектров ЯМР также проводился с использованием Gaussian 09, ис-

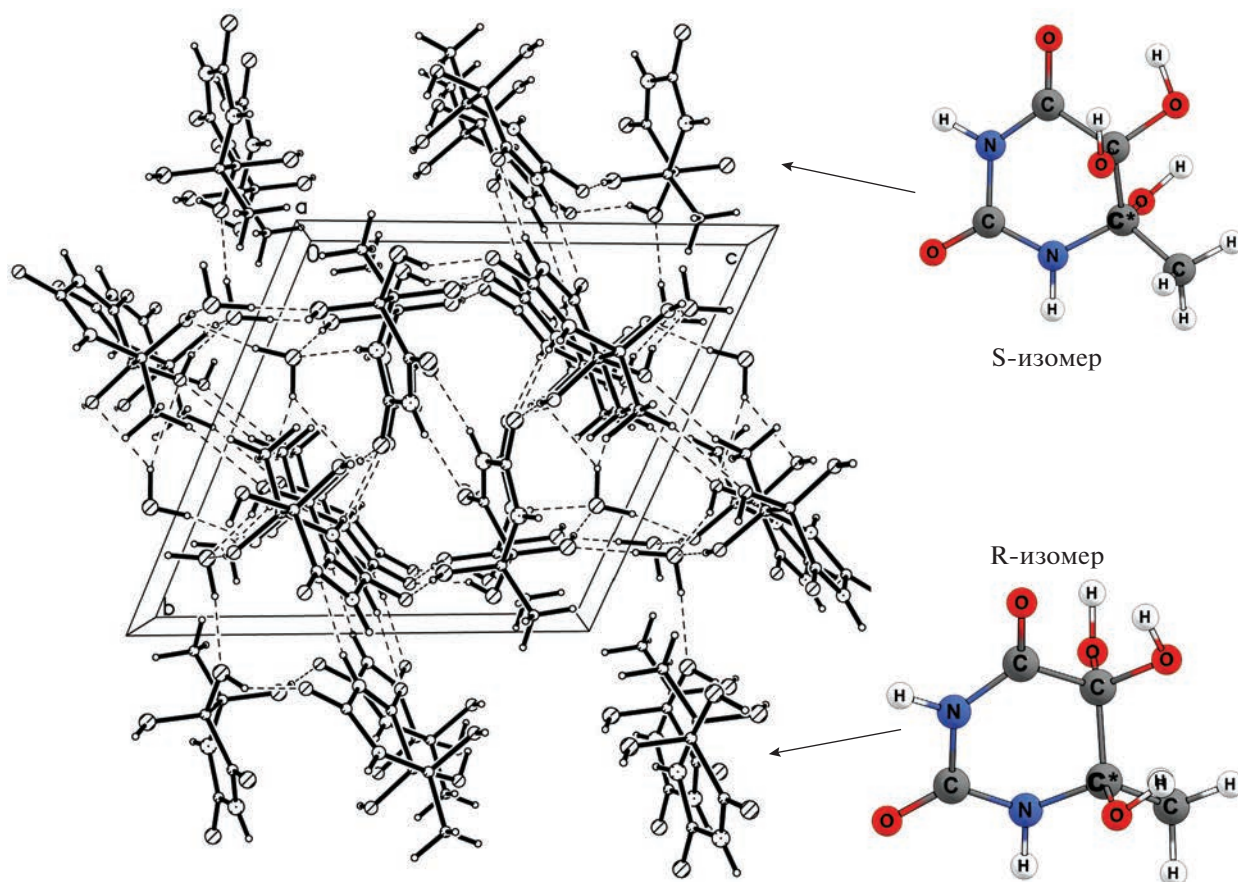


Рис. 1. Кристаллическая структура 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4(1H,3H)-диона.

пользуя метод CSGT (Continuous Set of Gauge Transformation).

Неспецифическую сольватацию водой оценивали с использованием модели поляризованного континуума (IEFPCM) [21] на каждом шаге оптимизации геометрических параметров и расчетов частот колебаний. Энергию отталкивания вычисляли посредством модели Флориса–Томази [22, 23], тогда как энергию, требуемую для образования полости – с помощью модели Пьеротти [24]. Кавитационную полость моделировали с использованием методов молекулярной механики (UFF).

Тензор ЯМР-экранирования рассчитывали с использованием метода континуального набора преобразований Гейджа (CSGT) [25, 26]. При вычислении химических сдвигов всех исследуемых структур учитывали неспецифическое влияние растворителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе квантово-химическими методами вычислены абсолютные энергии Гиббса конформационных (**a** и **e**) форм двух (**S** и **R**) энантиомеров **2**, что позволяет установить ряды отно-

сительной устойчивости. Эти данные представлены в табл. 1 в виде избыточной энергии Гиббса (ΔG) и энтальпии (ΔH). Величины ΔG и ΔH вычисляли по закону Гесса.

В целом, из таблицы следует, что самой устойчивой формой **2** являются **S_e** и **R_e**, а относительные энергии **S_a** и **R_a** вырождены. Данные результаты согласуются с литературными данными, что для большинства заместителей экваториальное положение энергетически более выгодное [27]. При этом разница в устойчивости между энантиомерами и их различными конформационными формами незначительна в обоих растворителях, а разницу в устойчивости **2** можно объяснить диэлектрической проницаемостью растворителей. Из литературы следует, что с ростом диэлектрической проницаемости растет доля экваториальной формы, так как в ней уменьшается диполь-дипольное отталкивание [28].

Для проверки гипотезы конформационного перестроения соединения **2** в **2a** в растворах рассчитаны химические сдвиги атомов углерода и азота в спектрах ЯМР конформационных форм

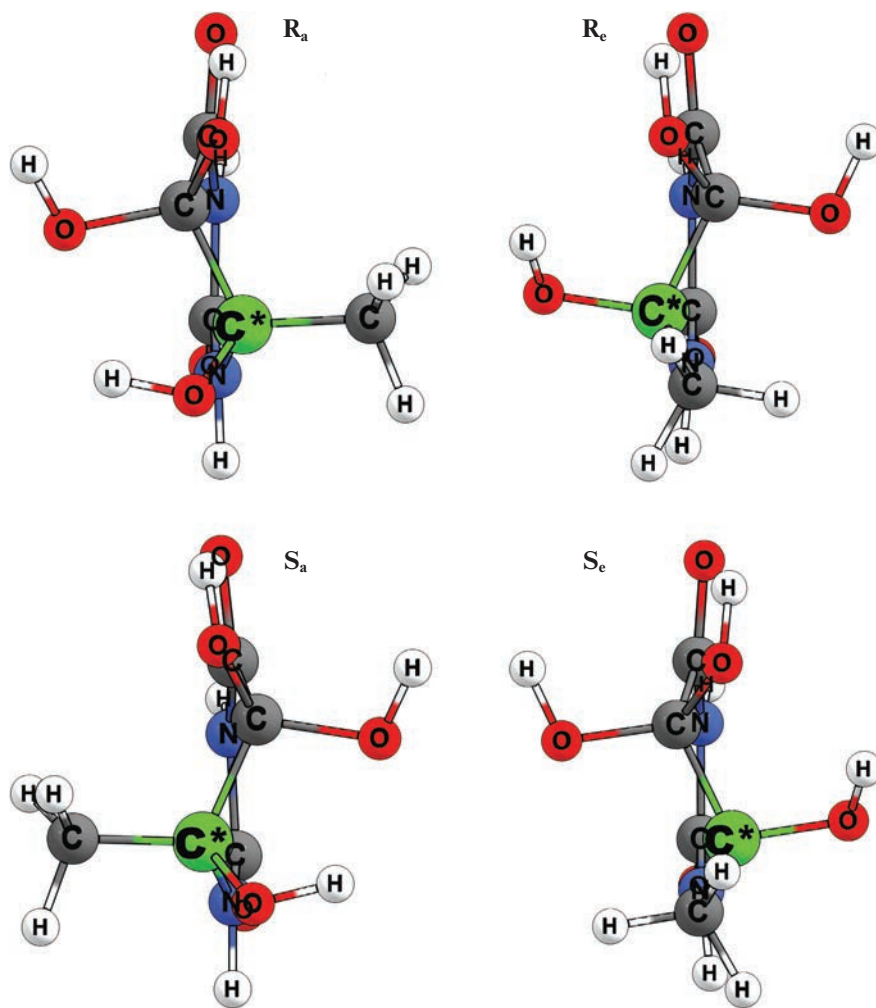


Рис. 2. Конформационные (а и е) формы S- и R-энантиомеров 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4(1H,3H)-диона (зеленым цветом отмечен оптически активный атом углерода).

(а и е) S- и R-энантиомеров **2** в газовой фазе и с учетом неспецифической сольватации в воде и ДМСО (табл. 2).

При анализе расчетных значений химических сдвигов наблюдается вырожденность сигналов S_e и R_e форм и S_a и R_a форм соответственно во всех рассматриваемых случаях. В то же время значения химических сдвигов S- и R-энантиомерных форм **2** имеют наибольшее расхождение для атомов углерода C^2 на 2.55–1.54 м.д., C^6 на 0.27–2.37 м.д. и для атома азота N^1 на 7.48–7.82 м.д.

В сравнении с экспериментальными значениями химических сдвигов **2** и **2a** в DMSO- d_6 (табл. 3) расчетные значения атомов углерода C^2 и C^4 смещены в сильное поле на ~2–5 м.д., атомов азота N^1 и N^3 ~1–9 м.д., а атомы углерода C^5 и C^6 смещены в слабое поле на ~4–8 м.д. [15]. Экспериментальные и расчетные значения $\Delta\delta$ для S_e и

R_e форм и S_a - и R_a -форм в DMSO- d_6 имеют наибольшие расхождения для атомов углерода C^5 и C^6 .

Квантово-химическим методом TPSS/6-311+G(d,p) проведен поиск активационного барьера перехода между аксиальными и экваториальными конформерами R- и S-энантиомеров **2**. Расчеты проводили в газовой фазе, а также в модели неспецифической сольватации SMD в DMSO.

Поиск активационного барьера проводили в два этапа. Первый этап – релаксированное сканирование по торсионному углу D(1-10-9-4) в молекуле **2** (рис. 3) от значения 49.5° (конформер R_e) до –49.5° (конформер R_a) с шагом 5.0°.

В результате релаксированного сканирования получены диаграммы зависимости энергии от величины торсионного угла. На рис. 3 приведена типичная диаграмма для варианта расчета в водной среде.

Таблица 1. Термодинамическая устойчивость ($\Delta G/\Delta H$, кДж/моль) энантиомеров 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4(1H,3H)-диона

Метод расчета	Энантиомер			
	R _a	S _e	R _e	S _a
PCM (H ₂ O)	4.28//4.81	0.00//0.00	0.00//0.00	4.28//4.81
PCM (ДМСО)	2.07//3.25	0.00//0.00	0.00//0.00	2.07//3.25
Газовая фаза	2.62//2.78	0.00//0.00	0.00//0.00	2.62//2.78

Таблица 2. Расчетные значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах ЯМР

Энантиомер	C ²	C ⁴	C ⁵	C ⁶	CH ₃	N ¹	N ³
Газовая фаза							
R _e	145.68	168.30	93.99	88.64	21.92	115.53	147.46
R _a	143.11	167.20	93.74	90.29	22.97	123.18	145.93
S _a	143.13	167.21	93.74	90.31	22.96	123.18	145.94
S _e	145.69	168.30	94.00	88.65	21.92	115.55	147.48
$\Delta\delta$	2.55	1.1	0.25	-1.65	-1.05	-7.65	1.52
Вода							
S _e	149.65	169.57	94.03	89.43	19.69	118.45	148.60
S _a	148.11	168.59	93.61	91.80	21.38	125.93	147.09
R _a	148.11	168.59	93.61	91.80	21.37	125.93	147.09
R _e	149.65	169.57	89.43	94.03	19.69	118.45	148.60
$\Delta\delta$	1.54	0.98	0.42	-2.37	-1.69	-7.48	1.51
ДМСО							
S _e	147.78	169.40	93.62	88.74	20.17	116.25	147.38
S _a	146.08	168.35	93.35	90.56	21.40	124.07	145.87
R _a	146.08	168.35	93.35	90.56	21.40	124.07	145.87
R _e	147.78	169.40	93.62	88.74	20.17	116.25	147.38
$\Delta\delta$	1.7	1.05	0.27	-1.82	-1.23	-7.82	1.51

Таблица 3. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4(1H,3H)-диона в спектрах ЯМР (растворитель – DMSO-*d*₆)

Структура	C ²	C ⁴	C ⁵	C ⁶	CH ₃	N ¹	N ³
2 (e)	152.11	171.63	89.64	81.92	19.58	114.87	142.63
2a (a)	151.80	169.89	92.46	81.54	19.71	115.22	142.74
$\Delta\delta$	0.31	1.74	-2.82	0.38	-0.13	-0.35	-0.11

Второй этап оценки активационного барьера заключается в точной локализации геометрических параметров стационарных точек поверхности потенциальной энергии процесса конформационной перестройки внутри цикла молекулы **2**. Так, были локализованы переходные состояния для **R**- и **S**-энантиомеров **2** в газовой фазе, в воде и ДМСО.

Величины энергий активационных барьеров незначительно изменяются в зависимости от модели РСМ, а также среда не влияет на порядок устойчивости **e**- и **a**-форм **R**- и **S**-энантиомеров. Так, активационный барьер перегруппировки внутри цикла **2** (из экваториального в аксиальный конформер) составляет, в зависимости от среды, 21.22–24.93 кДж/моль. Ввиду быстрой инверсии

Таблица 4. Активационный барьер и относительные энергии активации (в кДж/моль) энантиомеров 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4(1H,3H)-диона в газовой фазе и среде растворителей (вода и ДМСО) с учетом неспецифической сольватации (TPSS/6-311+G(d,p))

Структура	Газ		PCM DMSO		PCM H ₂ O	
	E_{act}	ΔE_{act}	E_{act}	ΔE_{act}	E_{act}	ΔE_{act}
R_e	24.0	0.00	24.93	0.00	22.44	0.00
R_a	21.22	2.78	21.72	3.21	17.63	4.81
S_e	24.00	0.00	24.93	0.00	22.44	0.00
S_a	21.22	2.78	21.72	3.21	17.63	4.81

кольца, времена жизни отдельных конформационных состояний несравненно малы по сравнению со временем накопления сигнала. Вследствие этого, получение отдельного набора сигналов хи-

мических сдвигов для обеих конформаций методом ЯМР не представляется возможным.

Таким образом, установлено, что **S**- и **R**-энантиомеры структуры **2** находятся в динамическом

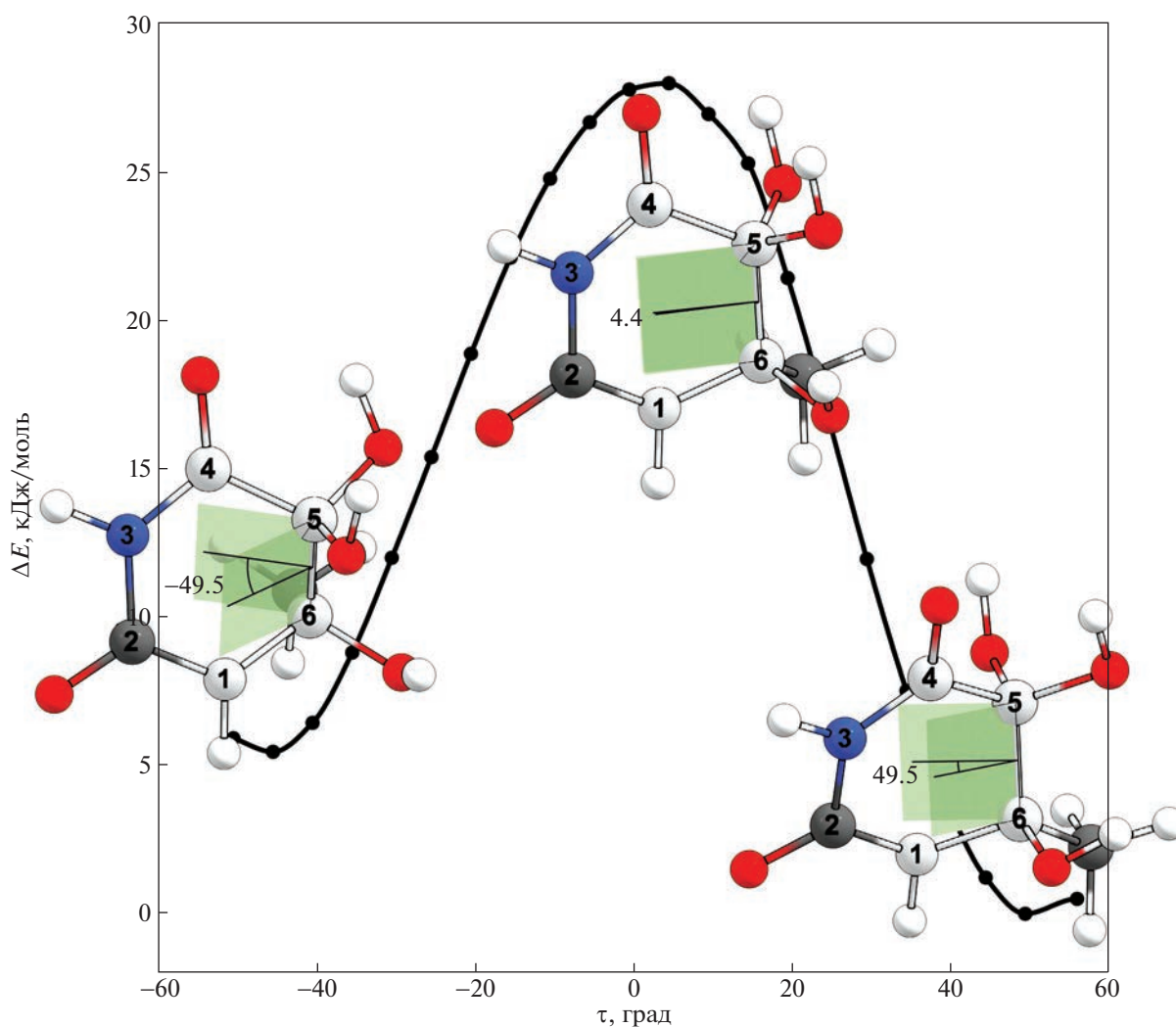


Рис. 3. Профиль ППЭ при сканировании торсионного угла $\text{N}^1\text{—C}^{10}\text{—C}^9\text{—C}^4$ в молекуле 5,5,6-тригидрокси-6-метилдигидропиримидин-2,4(1H,3H)-диона **R_e** (слева) и **R_a** (справа) — изомеры.

равновесии между **a**- и **e**-формами, очень близкими по энергии (от 2 до 5 кДж/моль) и можно предположить, что специфическое взаимодействие **2** с молекулами растворителя сможет сдвинуть это равновесие. Следовательно, определение природы образования соединения **2a** и минорных сигналов ЯМР в работе [15] требует усложнения теоретической модели и дополнительных исследований.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования № 123011300044-5. Расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мышкин В.А., Бакиров А.Б. Оксиметилурацил (Очерки экспериментальной фармакологии). Уфа: ДАР, 2001. 218 с.
2. Jovanovic S.V., Simic M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 19. P. 5968.
<https://doi.org/10.1021/ja00279a050>
3. Hazra D.K., Steenken S. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 13. P. 4380.
<https://doi.org/10.1021/ja00351a042>
4. Theruvathu J.A., Aravindakumar C.T., Flyunt R. et al. // Ibid. 2001. V. 123. № 13. P. 9007.
<https://doi.org/10.1021/ja0109794>
5. Von Sonntag C. // Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C. Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 30. № 5–6. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/1359-0197\(87\)90101-9](https://doi.org/10.1016/1359-0197(87)90101-9)
6. Al-Sheikhly M., von Sonntag C. // Z. Naturforsch 1983. V. 38b. P. 1622.
<https://doi.org/10.1515/znbn-1983-1214>
7. Simandan T., Sun J., Dix T.A. // Biochem. J. 1998. V. 335. P. 233.
<https://doi.org/10.1042/bj3350233>
8. Grabovskiy S.A., Abdrakhmanova A.R., Murinov Yu.I., Kaba'nova N.N. // Current Org. Chem. 2009. V. 13. № 17. P. 1733.
<https://doi.org/10.2174/138527209789578081>
9. Grabovskiy S.A., Konkina I.G., Murinov Yu.I., Kaba'nova N.N. // Current Org. Chem. 2012. V. 16. № 11. P. 1447.
<https://doi.org/10.2174/138527212800672619>
10. Иванов С.П., Конкина И.Г., Байкова И.П. и др. // Хим. гетероцикл. соединений. 2002. № 11. С. 1609; Ivanov S.P., Konkina I.G., Baikova I.P. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2002. V. 11. P. 1424.
<https://doi.org/10.1002/chin.200327138>
11. Петрова С.Ф., Нугуманов Т.Р., Лобов А.Н. и др. // Вестн. Башкирского ун-та. 2016. Т. 21. № 3. С. 626.
12. Петрова С.Ф., Остахов С.С., Иванов С.П. и др. // Хим. выс. энергий. 2018. Т. 52. Вып. 6. С. 468. Petrova S.F., Ostakhov S.S., Ivanov S.P. et al. // High Energy Chem. 2018. V. 52. N. 6. P. 480.
<https://doi.org/10.1134/S0023119318060116>
13. Nugumanov T.R., Ivanov S.P., Starikova Z.A., Murinov Y.I. // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. P. 223.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.07.020>
14. Петрова С.Ф., Ильина М.Г., Нугуманов Т.Р. и др. // Изв. Уфимского научн. центра РАН. 2020. № 1. С. 112.
15. Петрова С.Ф., Нугуманов Т.Р., Лобов А.Н. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2022. Т. 89. № 2. С. 170.
<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-170-176>
16. Frisch M.J., G.W.T., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, in: G. Inc. (Ed.), 2010.
17. Zhurko G. A. Chemcraft. www.chemcraftprog.com.
18. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
19. Raghavachari K.K., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 650.
<https://doi.org/10.1063/1.438955>
20. McLean A.D., Chandler G.S. // Ibid. V. 72. № 10. P. 5639.
<https://doi.org/10.1063/1.438980>
21. Tomasi, J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 8. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
22. Floris F., Tomasi J. // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. № 5. P. 616.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540100504>
23. Floris F.M., Tomasi J., Ahuir J.L.P. // J. Comp. Chem. 1991. V. 12. № 7. P. 784.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540120703>
24. Pierotti R.A. // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
<https://doi.org/10.1021/cr60304a002>
25. Ruud K., Helgaker T., Bak K.L., Jorgensen P., Jensen H.J.Aa. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 3847.
<https://doi.org/10.1063/1.466131>
26. Лукманов Т.И., Абдрахимова Г.С., Хамитов Э.М., Иванов С.П. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1221; Lukmanov T. I., Abdrakhimova G. S., Khamitov E.M., Ivanov S.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 7. P. 1104.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412990010>
27. Потанов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988. 464 с.
28. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / пер. с англ. М.: Мир, 1984. 478 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726

СОРБЦИЯ ПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЖЕЛЕЗА (III) СУЛЬФОКАТИОНИТОМ DOWEX 50

© 2023 г. Г. Н. Альтшулер^{a,*}, Е. В. Остапова^a, С. Ю. Лыршиков^a,
Н. С. Захаров^a, О. Г. Альтшулер^{a,b}

^a Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия

^b Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*e-mail: altshulerh@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Выполнено экспериментальное исследование равновесного распределения катионов в системе: сульфокатионит Dowex 50 и водный раствор пикотиновой кислоты и хлорида железа. В фазе сульфокатионита Dowex 50 получена высокая концентрация комплексов железа и пикотиновой кислоты. Показана возможность расчета равновесного противоионного состава сульфокатионита Dowex 50 по константам равновесия бинарных ионных обменов и известному составу раствора. Сульфокатионит Dowex 50 предложен в качестве контейнера для биологически активных препаратов на основе пикотиновой кислоты и катионов Fe^{3+} .

Ключевые слова: сульфокатионит Dowex 50, пикотиновая кислота, катионы железа, сорбция

DOI: 10.31857/S0044453723100035, **EDN:** IHPVCS

Пиридинкарбоновые кислоты и их производные, включая координационные соединения с *d*-элементами, вследствие выраженной биологической активности находят широкое применение в медицине, косметологии, сельском хозяйстве в качестве пищевых добавок и активных противомикробных, антибактериальных и гиполлипидемических агентов в лекарственных средствах [1, 2]. Например, пикотиновая кислота обладает спектром нейропротекторных, иммунологических и антипролиферативных эффектов [3, 4], а ее комплексы с металлами рассматриваются в качестве многообещающих кандидатов на роль новых противомикробных и противовирусных агентов для биомедицинского применения [5, 6]. Эффективность использования пикотинатов хрома и цинка оценена Европейским агентством по безопасности пищевых продуктов (EFSA) в качестве источника микроэлементов в пищевых добавках для взрослых и детей [7]. Пикотинат железа является перспективным соединением для обогащения пищевых продуктов железом, влияющим на уровень жизненной энергии, концентрацию внимания, желудочно-кишечные процессы, иммунную систему [8, 9].

Иммобилизация в ионитах пиридинкарбоновых кислот [10] и их комплексов с переходными металлами создает возможность для целевой доставки биологически активных соединений в же-

лудок или кишечник при пероральном введении, улучшения органолептических свойств пищевых добавок. Ранее с целью получения инновационных лекарственных препаратов пролонгированного действия была выполнена иммобилизация пиридинкарбоновых кислот, комплексов никотиновой и изоникотиновой кислот с катионами меди, никеля и железа в сетчатых полимерах, обладающих ионообменными свойствами [11–13].

Цель данной работы – показать возможность иммобилизации комплексов пикотиновой кислоты с железом (III) в сульфокатионите Dowex 50 и расчета противоионного состава сульфокатионита по данным о составе раствора и константам равновесия сорбционных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Dowex 50W-X4 (44473 Supelco) – сульфированный сополимер стирола с 4% дивинилбензола – имеет гелевую структуру, содержит в виде ионогенных групп только SO_3H -группы. Полная динамическая ионообменная емкость ионита составляла 5.0 экв на 1 г H-формы сухого полимера или 2.0 моль однозарядных катионов на 1 л собственного объема фазы набухшего ионита. Истинный объем ионита определяли центрифугированием 5 мл слоя зерен ионита в изопиестических условиях с последующим вычитанием

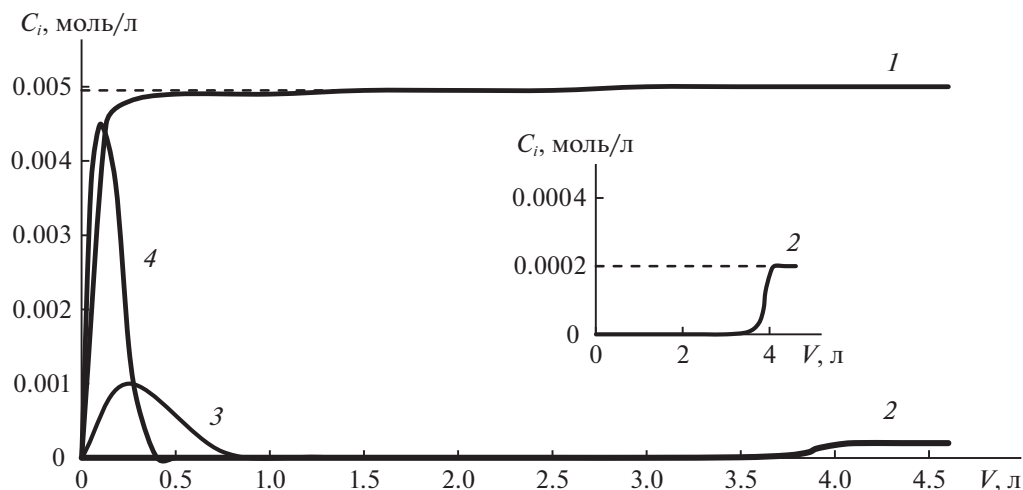


Рис. 1. Выходные кривые: 1 – сорбции пикотиновой кислоты и 2 – сорбции Fe(III) на Dowex-50; 3 – десорбции пикотиновой кислоты водой, 4 – десорбции Fe(III) раствором HCl.

объема отделенного равновесного раствора [14]. Пикотиновая (2-пиридинкарбоновая) кислота (ПАО «Киевский завод «РИАП», Украина) содержала не менее 98.0% основного вещества. Растворы электролитов готовили из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (АО «Альфахимпром», Россия) квалификации «ч.д.а.», HNO_3 , NaNO_3 (ООО «Михайловский завод химических реактивов», Россия) квалификации «х.ч.».

Методики. Равновесное распределение компонентов между водными растворами пикотиновой кислоты, хлорида железа и сульфокатионитом Dowex 50 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, заполненную Н-формой полимера, пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения концентрации железа (III) и пикотиновой кислоты, а также pH исходного раствора и фильтрата). Концентрация пикотиновой кислоты в исходных растворах составляла 0.005 моль/л, концентрация хлорида железа – 2×10^{-4} или 4×10^{-4} моль/л. Значения pH раствора в интервале от 2.2 до 3.5 устанавливали добавлением азотной кислоты. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию пикотиновой кислоты дистиллированной водой, затем железа – 10% раствором HCl. Концентрацию пикотиновой кислоты в растворах контролировали с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм и pH 6.86. Концентрацию железа (III) в растворах определяли методом комплексометрического титрования. На рис. 1 приведены выходные кривые, описывающие изменение концентрации пикотиновой кислоты и железа (III) в фильтрате при сорбции из раствора (pH 2.86), содержащего 0.005 моль/л пикотиновой кислоты и 0.0002 моль/л FeCl_3 , на 1 мл

Dowex-50, или в элюате при их последующей десорбции из Dowex-50. Количество кислоты и железа, сорбированное слоем ионита соответствует площади, ограниченной штриховой линией, показывающей концентрацию компонента в исходном растворе (0.005 моль/л для кислоты и 0.0002 моль/л для железа), кривыми 1 – для кислоты и 2 – для железа, а также осью ординат. Количество десорбированных кислоты и железа из той же ионообменной колонки соответствует площади под кривой 3 и 4. Данные по сорбции и десорбции компонентов в пределах ошибки совпадают.

Концентрации индивидуальных компонентов в растворах (C_i) рассчитывали с помощью программы HySS 2009 (Hyperquad Simulation and Speciation) [15]. Концентрацию компонентов в полимере ($\bar{C}_i$) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита.

ИК-спектры получали на ИК-фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-801» («СИМЕКС», Россия) в таблетках с KBr. Образцы сульфокатионита Dowex 50, содержащего железо (III) и пикотиновую кислоту, для снятия фурье-ИК-спектров получали приведением сульфокатионита в равновесие с водным раствором, содержащим 0.0004 М FeCl_3 и 0.0050 М пикотиновой кислоты при pH 3.

Регистрацию спектра электронного парамагнитного резонанса выполняли на ЭПР-спектрометре Bruker EMX micro 6/1 («Брукер ЕМХ», Германия) при комнатной температуре. Обработку спектров выполняли в рамках пакета программ Bruker WinEPR.

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

Реакция		$\lg K_i$	Ссылки
$L^- + H^+ = HL$	(1)	5.184	[16]
$HL + H^+ = [H_2L]^+$	(2)	0.882	[16]
$Fe^{3+} + L^- = [FeL]^{2+}$	(3)	6.02	[16]
$[FeL]^{2+} + L^- = [FeL_2]^+$	(4)	-3.14	[16]
$Fe^{3+} + (OH)^- = [Fe(OH)]^{2+}$	(5)	-2.67	[17, 18]
$[Fe(OH)]^{2+} + (OH)^- = [Fe(OH)_2]^+$	(6)	-3.18	[17]
$[Fe(OH)_2]^+ + (OH)^- = [Fe(OH)_3]$	(7)	-1.90	[17]
$3H^+ + Fe^{3+} = \overline{Fe^{3+}} + 3H^+$	(8)	1.72	[19]
$H^+ + [H_2L]^+ = \overline{[H_2L]^+} + H^+$	(9)	0.505	[20]
$2H^+ + [FeL]^{2+} = \overline{[FeL]^{2+}} + 2H^+$	(10)	0.98 ± 0.03	Данная работа

Примечание: $K_{(1)} - K_{(7)}$ — константы образования комплексов, л/моль; $K_{(8)} - K_{(10)}$ — константы равновесий ионного обмена. Черта означает принадлежность к полимерной фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

В водном растворе пиколиновой кислоты и хлорида железа протекают реакции (1)–(7) (табл. 1). Поэтому в растворе содержатся молекулы пиколиновой кислоты HL , анионы депротонированной пиколиновой кислоты L^- , катионы протонированной пиколиновой кислоты $[H_2L]^+$, катионы H^+ , Fe^{3+} , комплексы Fe^{3+} с анионом депротонированной пиколиновой кислоты $[FeL]^{2+}$ и $[FeL_2]^+$, комплексы Fe^{3+} с гидроксид-анионом $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$ и $Fe(OH)_3$.

Компонентный состав растворов пиколиновой кислоты и хлорида железа, рассчитанный по программе HySS 2009, приведен на рис. 2. Видно, что в диапазоне pH 1.5–3.5 в растворе содержится значительное количество протонов, а также катионы $[H_2L]^+$, $[FeL]^{2+}$, Fe^{3+} и $[Fe(OH)]^{2+}$. С увеличением концентрации $FeCl_3$ в растворе от 0.0002 моль/л (рис. 2а) до 0.0004 моль/л (рис. 2б) возрастает концентрация комплексного катиона $[FeL]^{2+}$. В обоих растворах максимальная концентрация комплексного катиона $[FeL]^{2+}$ достигается при pH 2.5. Концентрация катионов $[Fe(OH)]^{2+}$ мала. Концентрации катионов $[Fe(OH)_2]^+$ и $[FeL_2]^+$ по данным расчета не превышают соответственно 10^{-6} и 10^{-12} моль/л.

ЭПР-спектр катионита в Fe-форме и катионита Dowex 50, приведенного в равновесие с раствором пиколиновой кислоты и хлорида железа (III), представлен на рис. 3. Оба спектра содержат четкие сигналы $g \approx 2.0$ и $g \approx 4.3$. Согласно современному представлению [21] сигнал $g = 4.3$ возникает в присутствии изолированных ионов Fe^{3+} , а сигнал $g = 2.0$ относят к взаимодействующим Fe^{3+} -центрам. Изменение структурированности левого плеча (0.25–0.30 Тл) полосы с $g \approx 2.0$ и соотношения амплитуд сигналов при $g \approx 4.3$ и $g \approx 2.0$ отражает изменение окружения парамагнитных ионов Fe^{3+} в присутствии пиколиновой кислоты.

В табл. 2 приведены фурье-ИК-спектры твердотельных образцов сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, и сульфокатионита, содержащего только пиколиновую кислоту или железо, а также молекул пиколиновой кислоты (HL), пиколината натрия (NaL), сульфата протонированной пиколиновой кислоты ($(H_2L)_2SO_4$). Спектр сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, отличается от спектра сульфокатионита, содержащего только железо (III), наличием большего числа полос (табл. 2), обусловленных, по-видимому, присутствием пиколиновой кислоты.

Например, в спектрах сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту, как и в спектрах молекул пиколиновой кислоты и пиколината натрия, содержащего анион кислоты, присутствуют полосы в диапазонах

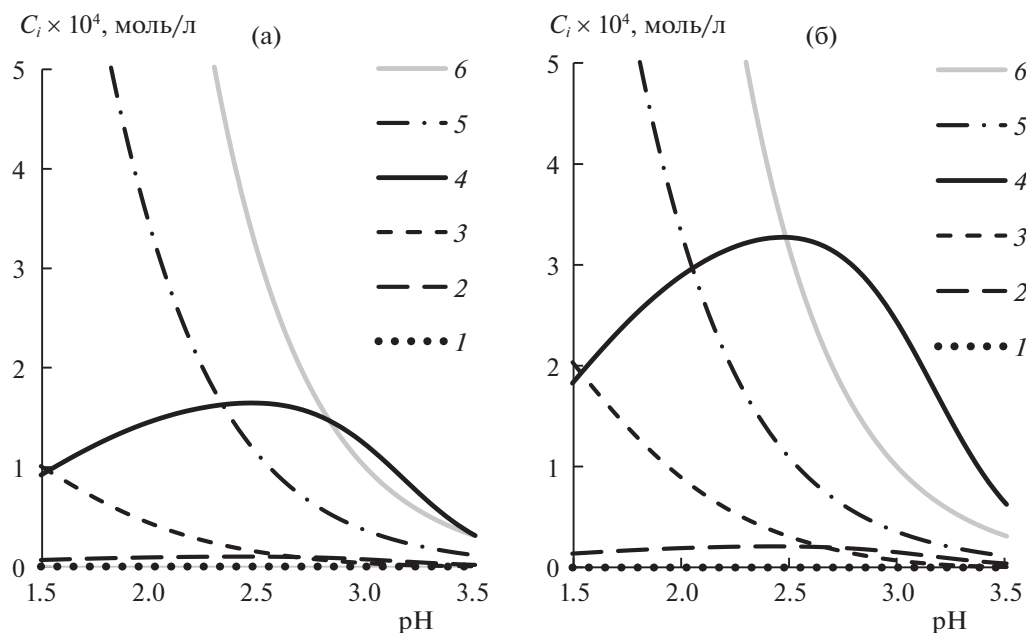


Рис. 2. Зависимости концентрации индивидуальных компонентов (C_i) от pH водных растворов, содержащих 0.005 моль/л пиколиновой кислоты и 0.0002 моль/л (а) или 0.0004 моль/л FeCl_3 (б): 1 – $C_{[\text{FeL}_2]^+}$, 2 – $C_{[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}}$, 3 – $C_{\text{Fe}^{3+}}$, 4 – $C_{[\text{FeL}]^{2+}}$, 5 – $C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$, 6 – $C_{\text{H}^+} \times 10^{-1}$.

1572–1564 cm^{-1} (область суперпозиции полос $\nu_{\text{asy}} \text{COO}^-$ и валентных колебаний пиридинового кольца $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{pyr}}$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{pyr}}$) и 1470–1478 cm^{-1} (область валентных колебаний пиридинового кольца), отсутствующие в спектрах $(\text{H}_2\text{L})_2\text{SO}_4$ и сульфокатионита, содержащего только пиколиновую кислоту. В спектрах пиколиновой кисло-

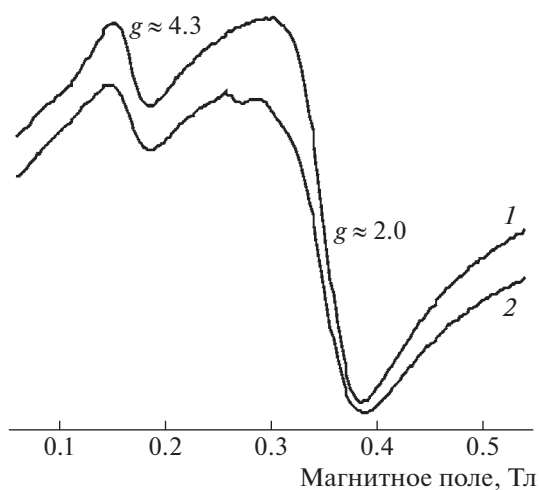


Рис. 3. ЭПР-спектры: 1 – катионита Dowex 50, приведенного в равновесие с раствором пиколиновой кислоты и хлорида железа (III); 2 – сульфокатионита Dowex 50 в Fe-форме.

ты, сульфокатионита, содержащего только пиколиновую кислоту, и $(\text{H}_2\text{L})_2\text{SO}_4$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1724–1741 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ группы COOH . Полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ неионизированной карбоксильной группы, отсутствуют в спектре сульфокатионита, содержащего железо (III) и пиколиновую кислоту. Следовательно, в сульфокатионите, содержащем железо (III) и пиколиновую кислоту, нет молекулярной и протонированной форм пиколиновой кислоты, а присутствует ее анионная форма (L^-).

Таким образом, ЭПР и ИК-фурье-спектры показывают, что в сульфокатионите, содержащем железо (III) и пиколиновую кислоту, присутствует анион пиколиновой кислоты (L^-), вероятно, в составе комплексного катиона $[\text{FeL}]^{2+}$.

В целом в рассматриваемой в данной работе термодинамической системе, содержащей сульфокатионит Dowex 50, водный раствор смеси пиколиновой кислоты и хлорида железа (III) с pH от 1.5 до 3.5, сорбционные процессы можно описать обратимыми реакциями катионного обмена (8)–(10) с участием катионов, присутствующих в растворе в значительных количествах.

Для расчета состава фазы ионита по данным о составе раствора и константам равновесия сорб-

Таблица 2. Волновые числа полос поглощения в фурье-ИК-спектрах таблеток пиколиновой кислоты (HL), пиколината натрия (NaL), сульфата протонированной пиколиновой кислоты ((H₂L)₂SO₄), сульфокатионита Dowex 50 в диапазоне 1800–1200 см⁻¹

HL	NaL	(H ₂ L) ₂ SO ₄	Dowex 50, содержащий			Отнесение
			H ⁺ , ПК	Fe(III)	Fe(III), ПК	
1724 s	—	1741 s	1736 s	—	—	$\nu(\text{C=O})$ в COOH [22, 23]
1572 m	1565 m	—	—	—	1570 m	$\nu_{\text{asy}}\text{COO}^-$, $\nu(\text{C=C})_{\text{PyT}}$, $\nu(\text{C=N})_{\text{PyT}}$ [22–24]
1470 w	1474 m	—	—	—	1478 m	$\nu(\text{C=C})_{\text{PyT}}$, $\nu(\text{C=N})_{\text{PyT}}$ [22, 25]
1454 s	—	1463 s	1461 s	—	—	
—	1399 s	—	—	—	1366 w	$\nu_s \text{COO}^-$ [22, 24]
1294 s	1291 m	—	—	—	1296 w	$\nu(\text{C-O})$ [23]

Обозначения: ПК — пиколиновая кислота, s — сильная полоса, w — слабая полоса, m — полоса средней интенсивности.

ционных процессов (табл. 1) используем систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{\bar{C}_{\text{Fe}^{3+}}}{(\bar{C}_{\text{H}^+})^3} = K_{\text{Fe/H}} \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{(C_{\text{H}^+})^3} \\ \frac{\bar{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{\bar{C}_{\text{H}^+}} = K_{\text{H}_2\text{L/H}} \frac{C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{C_{\text{H}^+}} \\ \frac{\bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}}}{(\bar{C}_{\text{H}^+})^2} = K_{\text{FeL/H}} \frac{C_{[\text{FeL}]^{2+}}}{(C_{\text{H}^+})^2} \\ 3\bar{C}_{\text{Fe}^{3+}} + \bar{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+} + 2\bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}} + \bar{C}_{\text{H}^+} = E, \end{cases} \quad (11)$$

где $K_{\text{Fe/H}}$, $K_{\text{H}_2\text{L/H}}$, $K_{\text{FeL/H}}$ — константы равновесия сорбционных процессов (8)–(10); размерность концентрации компонентов и полной ионообменной емкости (E) в системе уравнений (11) — моль/л.

Путем решения системы уравнений (11) можно получить зависимости концентрации катионов Fe^{3+} , $[\text{H}_2\text{L}]^+$, H^+ , $[\text{FeL}]^{2+}$ в полимере от pH и концентрации этих катионов в равновесных растворах при постоянных значениях констант равновесия катионного обмена (табл. 1).

Система уравнений (11) преобразуется к виду

$$\begin{cases} \bar{C}_{\text{Fe}^{3+}} = K_{\text{Fe/H}} \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{(C_{\text{H}^+})^3} (\bar{C}_{\text{H}^+})^3 \\ \bar{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+} = K_{\text{H}_2\text{L/H}} \frac{C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{C_{\text{H}^+}} \bar{C}_{\text{H}^+} \\ \bar{C}_{[\text{FeL}]^{2+}} = K_{\text{FeL/H}} \frac{C_{[\text{FeL}]^{2+}}}{(C_{\text{H}^+})^2} (\bar{C}_{\text{H}^+})^2 \\ E = 3K_{\text{Fe/H}} \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{(C_{\text{H}^+})^3} (\bar{C}_{\text{H}^+})^3 + 2K_{\text{FeL/H}} \frac{C_{[\text{FeL}]^{2+}}}{(C_{\text{H}^+})^2} (\bar{C}_{\text{H}^+})^2 \\ + \left(K_{\text{H}_2\text{L/H}} \frac{C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{C_{\text{H}^+}} + 1 \right) \bar{C}_{\text{H}^+}. \end{cases}$$

Для конкретного набора значений концентрации катионов Fe^{3+} , $[\text{H}_2\text{L}]^+$, H^+ , $[\text{FeL}]^{2+}$ в растворе кубическое уравнение относительно $\bar{C}_{\text{H}^+}$ решаем по методу Виета–Кардано и находим концентрации катионов в полимере.

На рис. 4 приведены расчетные и экспериментальные зависимости концентрации компонентов в полимере ($\bar{C}_i$) от pH равновесного раствора. Как видно, с увеличением pH раствора концентрация комплексного катиона железа с пиколиновой кислотой в полимере увеличивается. Соотношение концентраций катионов Fe^{3+} : $[\text{FeL}]^{2+}$ в

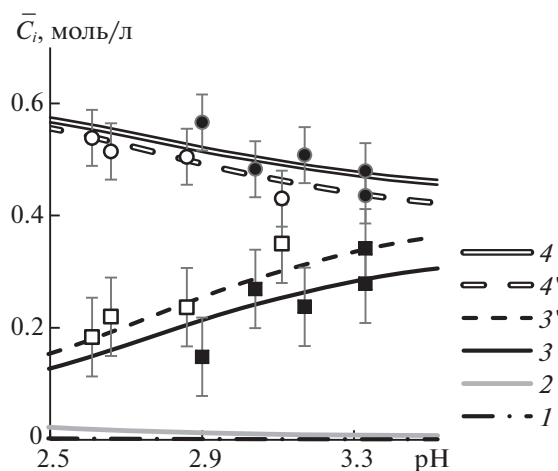


Рис. 4. Зависимости концентрации катионов в сульфокатионите Dowex 50 от pH равновесных растворов, содержащих 0.005 моль/л пиколиновой кислоты и 0.0002 моль/л FeCl_3 : 1 — $[\text{H}_2\text{L}]^+$, 2 — $\bar{C}_{\text{H}^+}$, 3 — $[\text{FeL}]^{2+}$, 4 — $\bar{C}_{\text{Fe}^{3+}}$. Для равновесных растворов, содержащих 0.005 моль/л пиколиновой кислоты и 0.0004 моль/л FeCl_3 : 3' — $[\text{FeL}]^{2+}$, 4' — $\bar{C}_{\text{Fe}^{3+}}$. Линии — расчет по системе уравнений (11), маркеры — экспериментальные данные.

полимере с ростом pH раствора, содержащего 0.0004 железа (III) и 0.005 моль/л и пикотиновой кислоты, стремится к эквимольному (0.4 : 0.4 при pH > 3.5). Экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в сульфокатионите с учетом ошибок измерений соответствуют противоионным составам сульфокатионита Dowex 50, рассчитанным по системе уравнений (11). Выходные кривые сорбции и десорбции компонентов приведены в методической части (рис. 1).

Таким образом в данной работе показана возможность расчета противоионного состава сульфокатионита по данным о составе раствора, содержащего железо (III) и пикотиновую кислоту, и константам равновесия сорбционных процессов. Высокая концентрация комплексов железа и пикотиновой кислоты в полимере позволяет рассматривать сульфокатионит Dowex 50 в качестве контейнера для биологически активных препаратов на основе пикотиновой кислоты и катионов Fe³⁺.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия, 2001. 188 с.
2. Sinthpoom N., Prachayasittikul V., Prachayasittikul S. et al. // Eur. Food Res. Tech. 2014. V. 240. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s00217-014-2354-1>
3. Grant R.S., Coggan S.E., Smythe G.A. // Int. J. Tryptophan Res. 2009. V. 2. P. 71. <https://doi.org/10.4137/IJTR.S2469>
4. Datta D., Uslu H., Kumar S. // Chemical Engineering Research and Design. 2015. V. 95. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.01.013>
5. Sahin K., Onderci M., Sahin N. et al. // Anim. Feed Sci. Technol. 2006. V. 129(1–2). P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2005.11.009>
6. Ciubotariu D., Nechifor M., Dimitriu G. // J. Trace Elem. Med. Biol. 2018. V. 50. P. 676. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.06.025>
7. Aguilar F., Charrondiere U.R., Dusemund B. et al. // The European Food Safety Authority. 2009. V. 1113. P. 1. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1113>
8. Sabatier M., Grathwohl D., Beaumont M. et al. // European J. of Nutrition. 2020. V. 59. P. 1371. <https://doi.org/10.1007/s00394-019-01989-4>
9. Bryszewska M.A., Laghi L., Zannoni A. et al. // Nutrients. 2017. V. 9. № 3. P. 272. <https://doi.org/10.3390/nu9030272>
10. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O. et al. // ADMET and DMPK. 2019. V. 7. № 1. P. 76. <https://doi.org/10.5599/admet.626>
11. Альтишлер Г.Н., Шкуренько Г.Ю., Некрасов В.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 1062. [Altshuler G.N., Shkurenko G.Yu., Nekrasov V.N. et al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 7. P. 1535.] <https://doi.org/10.1134/S0036024422070032>
12. Альтишлер Г.Н., Некрасов В.Н., Альтишлер О.Г. // Там же. 2022. Т. 96. № 8. С. 1176–1179. [Altshuler G.N., Nekrasov V.N., Altshuler O.G. // Ibid. 2022. V. 96. № 8. P. 1724.] <https://doi.org/10.1134/S0036024422080027>
13. Альтишлер Г.Н., Остапова Е.В., Альтишлер О.Г. // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 1. С. 128. [Altshuler G.N., Ostapova E.V., Altshuler O.G. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56. № 1. P. 124.] <https://doi.org/10.1134/S0040579521060014>
14. Pepper K.W., Reichenberg D., Hale D.K. // J. Chem. Soc. 1952. V. 10. P. 3129. <https://doi.org/10.1039/JR9520003129>
15. HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009. <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>
16. IUPAC Stability Constants Database; <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>
17. Никольский Б.П. Справочник химика. М.: Медиа, 2012. Т. 3. 490 с.
18. El-Dessouky M.A., El-Ezaby M.S., Shuaib N.M. // Inorg. Chim. Acta. 1980. 46:7–14. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84161-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84161-4)
19. Никольский Б.П. Справочник химика. М.: Книга по Требованию, 2013. Т. 4. 910 с.
20. Остапова Е.В., Лырищников С.Ю., Альтишлер Г.Н. // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 8. С. 65. [Ostapova E.V., Lyrshchikov S.Yu., Altshuler G.N. // Rus. J. of Applied Chemistry. 2022. V. 95. P. 1223. <https://doi.org/10.1134/S1070427222080195>]
21. Cnockaert V., Maes K., Bellemans I. et al. // J. of Non-Crystalline Solids. 2020. V. 536. P. 120002. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120002>
22. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982. С. 301–308.
23. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 51.
24. Marsh J.L., Wayman A.E., Smiddy N.M. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 46. P. 13224. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03338>
25. Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W. et al. // J. of Molecular Structure. 2003. V. 655. № 1. P. 89. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.62:543.54

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ БЛИЗКИХ ПО ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ИОНОВ, ВКЛЮЧАЯ ИЗОТОПИЧЕСКИЕ, В ПРЕПАРАТИВНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

© 2023 г. Л. Н. Москвин^{а,*}, М. Я. Каменцев^а, А. Л. Москвин^б, Н. М. Якимова^а

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^б Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: moskvln@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

Проанализированы причины неудач первых попыток противоточного электрофоретического разделения изотопических ионов лития. Сделан вывод о бесперспективности их разделения в применявшемся авторами потенциостатическом варианте противоточной схемы процесса. В качестве альтернативы для препаративного разделения изотопических и других близких по химическим свойствам ионов предлагается гальваностатический режим противоточного электрофоретического разделения. На примерах разделения ионов щелочных металлов и изотопических ионов лития и рубидия показано, что в этом случае обеспечивается выход системы в стационарный саморегулируемый режим и достигаются значительно большие коэффициенты разделения, чем в потенциостатическом варианте процесса. Установлено, что высокая эффективность разделения достигается при минимальной протяженности разделительного пространства. Так для проявления значимых эффектов разделения изотопических ионов лития достаточно разделительной колонки высотой 4 мм, заполненной кварцевым песком. В то же время для решения аналитических задач электрофоретического разделения изотопических ионов легких элементов, таких как литий и бор, необходимая эффективность достигается и в потенциостатических условиях традиционной схемы капиллярного зонного электрофореза, что показано на примерах определения изотопного состава вышеназванных элементов.

Ключевые слова: электрофорез, разделение, потенциостатический и гальваностатический режимы, изотопические ионы

DOI: 10.31857/S0044453723100175, **EDN:** XZIDCT

К числу наиболее сложных проблем в методологии разделения веществ относится проблема разделения изотопов, универсальным решением которой явилась масс-сепарация, а при решении аналитических задач — соответствующие методы масс-спектрометрии. Но техническая сложность и, соответственно, большая стоимость приборов заставляют искать альтернативы этим методам. К числу таких альтернатив относится электрофорез. Первые попытки электрофоретического разделения изотопических ионов предпринимались в середине 20 века на примере решения задачи препаративного разделения изотопов лития [1, 2]. Несмотря на применение противоточного варианта метода, добиться необходимой эффективности процесса авторам упомянутых работ не удалось. В связи с расширившимся диапазоном промышленного применения лития, где одним из условий является предварительное разделение

его изотопов, к поиску решения проблемы разделения изотопов лития на принципах электрофореза не раз возвращались снова [3, 4]. Одновременно продолжается поиск новых принципов разделения изотопических ионов лития. Вместо экологически опасного амальгамного метода предложен вариант выделения лития в жидкий галлий [5]. Для разделения изотопов лития предложен оригинальный сорбент с краун-эфирной функциональной группой [6]. Разработан метод на принципах изотопного обмена [7]. Оригинальная схема разработана с использованием ионных жидкостей в варианте импрегнированных мембран [8]. Найдено новое решение для электродиализного разделения с использованием ионообменных мембран [9].

Из вышеупомянутых работ с точки зрения простоты технической реализации наиболее привлекательно решение, предлагаемое в [3]. Речь

идет о противоточной электромиграции в гальваностатическом режиме, возможности которой недостаточно изучены. Настоящая статья преследует своей целью восполнить этот пробел.

Предпосылкой выбора условий противоточного электрофоретического разделения ионов является соотношение:

$$u_1 E > v > u_2 E, \quad (1)$$

где E — разность потенциалов, при которой осуществляется разделение, В; u_1 — электрофоретическая подвижность более подвижного из разделяемых ионов, см/(В с); u_2 — электрофоретическая подвижность менее подвижного иона, см/(В с); v — линейная скорость противотока, см/с, равная объемной скорости гидродинамического потока, выраженной в см³/с, отнесенной к площади сечения разделительной колонки, выраженной в см².

При выполнении условия (1) в противоточной системе, включающей электрофоретическую колонку, расположенную между катодной и анодной камерами, при создании в колонке противотока электромиграционному перемещению катионов подачей раствора в катодную камеру, будут происходить процессы обогащения раствора в катодной камере более подвижным ионом и его обеднения ионами с меньшей скоростью электромиграции.

Стационарный режим обогащения раствора в катодной камере более подвижным ионом и обеднение менее подвижным будет реализовываться при сохранении параметров электромиграционного процесса постоянными, то есть осуществлять процесс противоточного электромиграционного разделения ионов необходимо при постоянных значениях E и v . Но предпринятые авторами [1, 2] попытки разделения изотопических ионов лития в потенциостатических условиях себя не оправдали. Задавая произвольные постоянные E и v , они полагали, что система при поддержании постоянной температуры самопроизвольно выйдет в стационарный режим за счет постоянного изменения значений подвижностей ионов в растворе за счет изменений их концентрации. Но учитывая плавный характер концентрационных зависимостей скоростей электромиграции ионов, компенсация любого, даже незначительного несоответствия E и v условиям стационарного процесса возможна только при существенных изменениях концентрации электролитов, что, в частности, и наблюдалось в опытах, описанных в [1]. Кроме того, для сохранения неизменных значений u_1 и u_2 , необходимо поддержание постоянной температуры, что практически невозможно в связи с проявлением в системе эффекта саморазогрева за счет проходящего через раствор электрического тока. Все это при-

водит к нестабильности потенциостатического режима разделения и, как следствие, к невоспроизводимости результатов.

В качестве альтернативы нами предложен гальваностатический вариант осуществления противоточного электрофоретического процесса [3], предполагающий поддержание фиксированных значений силы тока и скорости противотока, исходя из того, что согласно законам Фарадея, количество переносимого электрическим током вещества пропорционально его силе и в стационарном режиме противоточного разделения в этом случае будет обеспечиваться баланс масс веществ, переносимых электрическим током и противотоком в единицу времени.

В результате установления этого баланса выполнение условия (1) будет следствием выхода системы в стационарный режим, а не начальным условием постановки эксперимента.

Высказанные соображения позволили предположить, что в этом случае режим разделения ионов становится саморегулируемым, т.е. любой заданной величине v будет соответствовать автоматически устанавливающаяся величина E .

При осуществлении непрерывного электрофоретического разделения двух различающихся по подвижностям катионов может быть реализован процесс получения конечного продукта, обогащенного более подвижным ионом. Для этого процесс обогащения должен осуществляться в катодной камере по следующей схеме. В системе “катодная камера — электрофоретическая колонка — анодная камера” раствор для создания противотока электромиграционному движению разделяемых ионов должен подаваться в катодную камеру. В этом случае, если линейная скорость гидродинамического потока v поддерживается меньшей скорости электромиграции более подвижного иона u_1 ($v < u_1 E$) и большей скорости электромиграции менее подвижного иона u_2 ($v > u_2 E$), происходит обогащение раствора в катодной камере более подвижным ионом и его обеднение менее подвижным, который выносится гидродинамическим потоком из катодной камеры в анодную.

Экспериментальная проверка справедливости высказанных положений была выполнена на примере разделения ионов различных щелочных металлов и изотопических ионов лития и рубидия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно теоретически рассмотренной схеме процесса противоточного разделения саморегулируемый противоточный электромиграционный процесс может осуществляться в варианте накопления более подвижного иона в катодной

камере. Схема установки для его осуществления представлена на рис. 1.

Разделительная колонка 3, фриттой в которой служит фильтр Шотта 8, а наполнителем являлся кварцевый песок или катионит КУ-2, в обоих случаях с размером частиц 50–100 мкм. Ее верхняя часть образует катодную камеру 5, а сама колонка погружается в сосуд, заполненный насыщенным раствором разделяемых ионов, служащий анодной камерой. Для обеспечения постоянства их концентрации в растворе, заполняющем анодную камеру, на дно сосуда, образующего анодную камеру помещали равные по молярному количеству компонентов навески твердофазных гидроксидов разделяемых элементов или смеси изотопов в аналогичной гидроксидной форме. Обеспечение постоянного уровня раствора в анодной камере автоматически обеспечивается за счет слива его избытка через сливной патрубок 6, расположенный на фиксированной высоте от дна сосуда. Скорость противотока регулируется уровнем раствора в сосуде Мариотта, диаметром и длиной капилляра, через который из него подается деионизованная вода, создающая противоток в системе.

Отработка методики эксперимента и проверка адекватности высказанных выше теоретических соображений осуществлялась на примерах разделения пар ионов $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$; $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$ из их смешанных щелочных растворов с начальным соотношением их концентраций, самопроизвольно устанавливающимся в анодной камере при смешении насыщенных растворов гидроксидов соответствующих металлов в равновесной трехкомпонентной системе: смесь твердофазных гидроксидов — равновесный с ними насыщенный раствор. Разделение изотопов лития и рубидия проводилось соответственно в растворах LiOH и RbOH при заполнении анодной камеры их насыщенными растворами. Объем катодной камеры составлял от 2 до 4 мл. Противоток, как уже отмечалось выше, осуществлялся деионизованной водой, которая помимо создания в системе противотока компенсировала ее потери при электролизе в катодной камере. Для определения степени разделения и концентрации ионов щелочных металлов использовались их радиоактивные индикаторы ^{137}Cs , ^{22}Na , ^{86}Rb . Измерение концентраций ^6Li и ^7Li , а также ^{85}Rb и ^{87}Rb проводилось на масс-спектрометре МИ-1201, оснащенный многообразцовым ионным источником с поверхностной ионизацией. Процесс разделения характеризовался коэффициентом обогащения смеси разделяемых ионов в катодной камере более по-

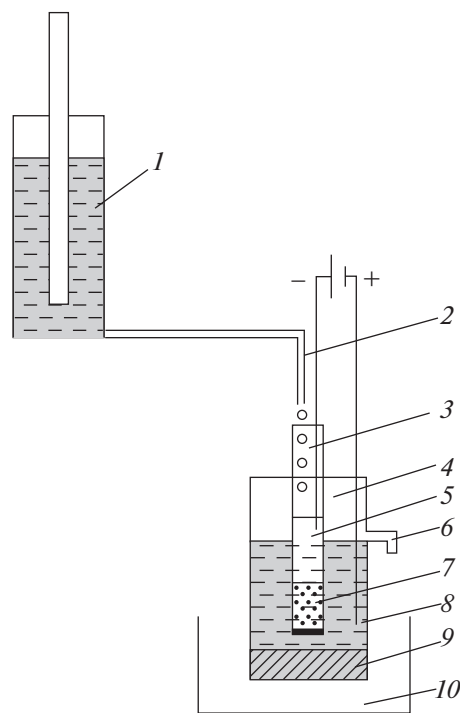


Рис. 1. Схема установки для противоточного электромиграционного разделения ионов в гальваностатическом режиме: 1 — сосуд Мариотта для поддержания постоянного уровня деионизованной воды, создающей противоток, 2 — капилляр, 3 — разделительная колонка, 4 — анодная камера, 5 — катодная камера, 6 — сливной патрубок, 7 — наполнитель, 8 — фильтр Шотта, 9 — твердофазная смесь оснований разделяемых ионов, 10 — сосуд для сбора раствора, вытекающего из анодной камеры.

движным из них, который рассчитывался по следующему уравнению:

$$K = \frac{(c_1^K)_t (c_2^A)_0}{(c_1^A)_t (c_2^K)_0}, \quad (2)$$

где $(c_1^K)_t$ и $(c_1^A)_t$ — концентрации более подвижного иона в катодной и в анодной камерах в заданный момент времени t , соответственно; $(c_2^K)_0$ и $(c_2^A)_0$ — начальные концентрации менее подвижного иона в катодной и в анодной камерах.

Все опыты проводились при постоянных силе тока и скорости противотока.

Закономерности изменения концентрации и состава электролитов в катодной камере при разделении бинарных смесей $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ и $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$ иллюстрирует рис. 2.

Аналогичные по физическому смыслу зависимости были получены и в случае разделения изотопических ионов Li и Rb (рис. 3 и 4).

Приведенные на рис. 2, 3 линейные зависимости $\ln K$ от времени однозначно свидетельствуют

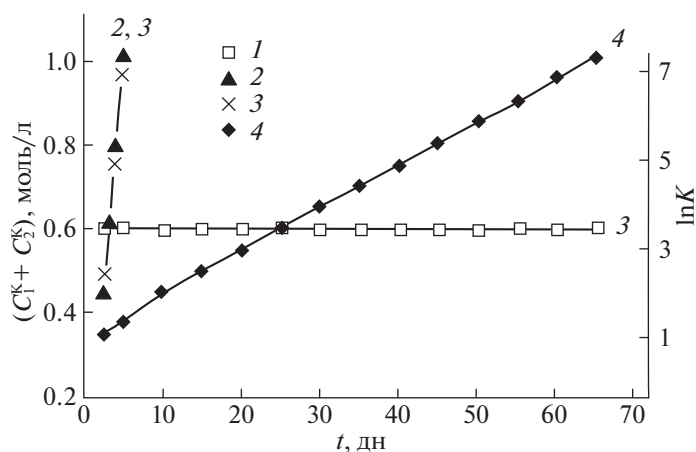


Рис. 2. Зависимости суммарной концентрации разделяемых ионов в катодной камере (1) и логарифма коэффициента обогащения цезием смеси ионов $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ (2) и $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$ (4) от времени ($I = 20$ мА, $v = 0.27$ мл/ч, объем катодной камеры 2.5 мл, высота разделительного слоя 4 см; 2, 3 – разделение ионов $\text{Cs} - \text{Na}$ на колонке с кварцевым песком и катионитом КУ соответственно; 4 – разделение ионов $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$).

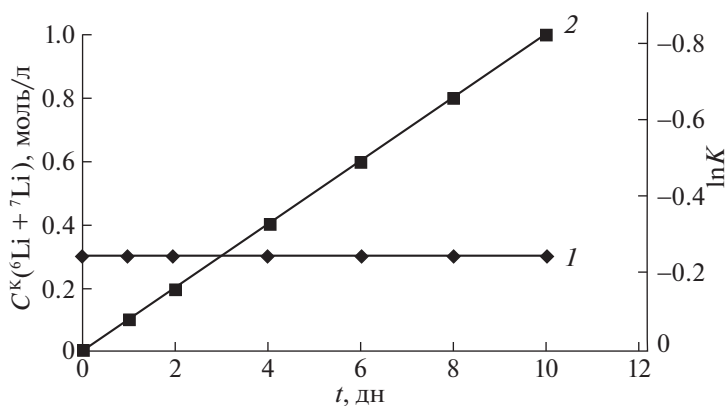


Рис. 3. Зависимости суммарной концентрации изотопов лития в катодной камере (1) и логарифма коэффициента обогащения смеси изотопов $^6\text{Li} + ^7\text{Li}$ изотопом ^7Li (2) от времени ($I = 20$ мА, $v = 0.26$ мл/ч, колонка заполнена кварцевым песком, высота разделительного слоя 4 см, объем катодной камеры 3 мл).

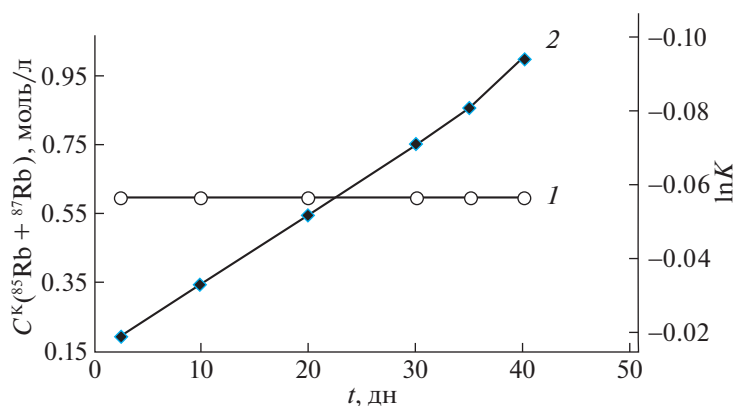


Рис. 4. Зависимости суммарной концентрации изотопических ионов Rb в катодной камере (1) и логарифма коэффициента обогащения смеси изотопов $^{85}\text{Rb} + ^{87}\text{Rb}$ изотопом ^{87}Rb от времени (2) ($I = 20$ мА, $v = 0.26$ мл/ч, высота разделительного слоя 4 см, объем катодной камеры 3 мл).

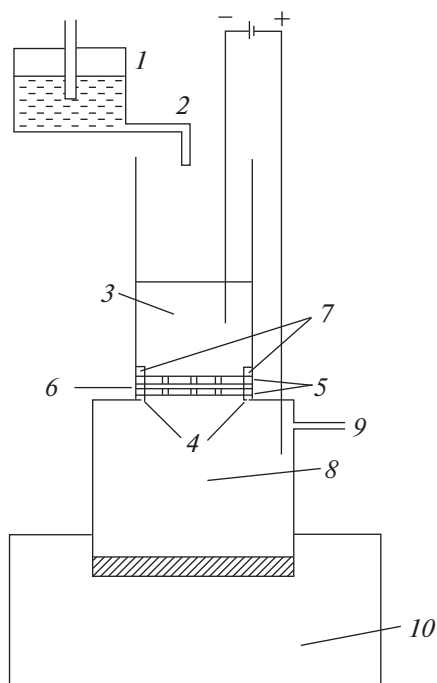


Рис. 5. Схема установки для противоточного электромиграционного разделения ионов на пористых мембранах: 1 – сосуд Мариотта, 2 – капилляр на выходе из сосуда Мариотта, 3 – катодная камера с кольцевыми выступами (4) для фиксации дисков с симметрично расположенными отверстиями (5), между которыми устанавливается мембрана (6), 7 – прижимное кольцо для фиксации дисков с зажатой между ними мембраной, 8 – анодная камера со сливным патрубком (9), 10 – сосуд для сбора сливов из анодной камеры.

о стабильности процесса обогащения конечного продукта более подвижным ионом, а поддержание постоянной концентрации разделяемых ионов о балансе количеств разделяемых ионов, переносимых электрическим током и гидродинамическим потоком в гальваностатическом режиме. Еще одним следствием является тот факт, что при минимальной длине разделительной электрофоретической колонки достигаются большие коэффициенты разделения не только ионов различных щелочных металлов, но и изотопических ионов. Большие значения K , полученные при разделении близких по свойствам ионов, включая изотопические, при минимальной высоте разделительной колонки позволили предположить, что эффект разделения близких по подвижностям ионов в гальваностатических условиях может быть достигнут при еще меньшей длине разделительного пространства, в котором реализуется противоточный процесс. В частности, есть основания предполагать, что принципиально возможна замена электрофоретической колонки микропористыми мембранами, такими как ядерные мембраны или ацетатцеллюлозные мембраны типа “Миллипор” и “Владипор”. Те и другие

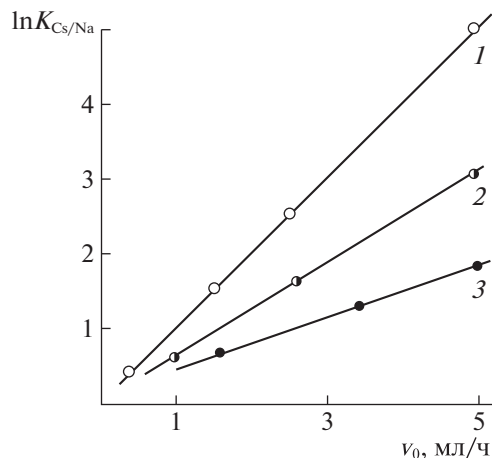


Рис. 6. Зависимости $\ln K_{Cs/Na}$ от скорости противотока при противоточном электрофоретическом разделении ионов Na^+ и Cs^+ на мембранах Владипор с различным диаметром пор: 1 – 0.45, 2 – 0.8, 3 – 1.2 мкм, $I = 300$ мА.

благодаря однородности толщины и размеров пор привлекательны возможностью создания равномерного гидродинамического потока по сколь угодно большому поперечному сечению разделительного слоя. При этом при толщине подобных мембран на уровне десятков микрон для разделения ионов достаточно минимальных градиентов потенциала на мембране, а соответственно и минимальных токов, исключающих заметный саморазогрев системы и соответствующие изменения подвижностей ионов, которые могли бы вывести систему из стационарного режима процесса противоточного электрофоретического разделения.

Для проверки высказанной идеи была разработана специальная установка для противоточного электрофоретического разделения ионов на пористых мембранах (рис. 5). Она практически полностью повторяет конструкцию установки для электрофоретического разделения на колонках с единственным различием в схеме фиксации мембран вместо колонок. Соответственно, и схема ее функционирования полностью идентична схеме разделения на электрофоретической колонке, представленной на рис. 1.

Экспериментальная проверка возможности электромиграционного разделения ионов на микропористых мембранах выполнена на щелочных растворах смеси ионов Na^+ и Cs^+ , как и в колоночном варианте. Данные о влиянии на величину K скорости противотока при различных диаметрах пор в мембранах “Владипор” приведены на рис. 6.

Приведенные на рис. 6 данные свидетельствуют о том, что мембраны с регулярными порами

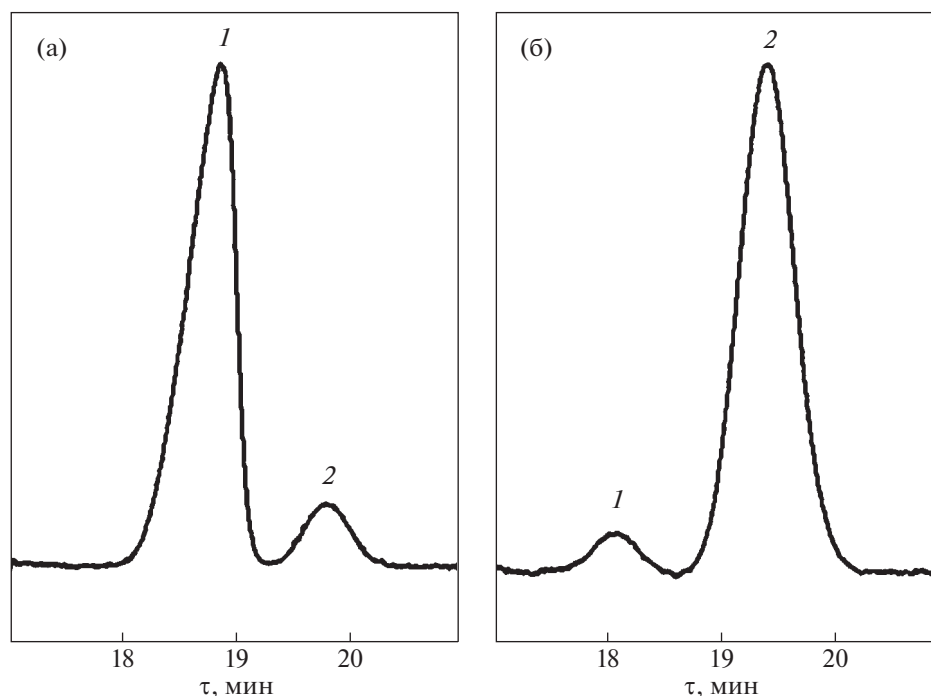


Рис. 7. Электрофореграммы разделения изотопов лития в режиме зонного капиллярного электрофореза при различном содержании изотопов в пробе: а — мольная доля лития — 6 90.38%, б — 3.44%. Фоновый электролит: 5 мМ 4-аминопиридина, 0.9 мМ щавелевой кислоты, 0.25 мМ ЦТАБ, 0.025% Tween 20. Напряжение +25 кВ, температура 30°C, длина волны детектирования 261 нм; 1 — $^6\text{Li}^+$, 2 — $^7\text{Li}^+$.

оказываются практически идеальной средой для осуществления противоточного электромиграционного разделения ионов. При этом несмотря на столь малую протяженность разделительного пространства (100 мкм), заметно проявляется влияние диаметра пор: по мере его уменьшения эффективность разделения увеличивается. При исследовании процесса противоточного разделения ионов на пористых мембранах установлено, что на эффективность разделения практически не влияет плотность тока, величина которой увеличивается пропорционально размерам пор мембраны. Поэтому на мембранных противоточных модулях существует возможность регулирования производительности процесса разделения, варьируя параллельно скорость противотока и силу тока.

Во всех рассмотренных выше случаях противоточного электрофоретического разделения, как в колоночном, так и в мембранном варианте реализуется его фронтальная схема. Эта схема представляет интерес для решения препаративных задач.

Учитывая, что в последние годы капиллярный электрофорез (КЭ) был реализован в варианте гибридного метода, сочетающего электрофоретическое разделение ионов с их детектированием непосредственно в разделительном капилляре [10] и

созданы специализированные приборы для определения ионных форм аналитов в заключение была рассмотрена возможность анализа изотопных смесей легких элементов: лития и бора в традиционном варианте зонного электрофореза в потенциостатическом режиме [11, 12]. Полученные электрофореграммы приведены соответственно на рис. 7 и 8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во всех вышеприведенных случаях противоточного электрофоретического разделения наблюдаются линейные зависимости $\ln K$ от времени, то есть суммарная концентрация электролитов в катодной камере в рассматриваемом масштабе времени остается неизменной, что является свидетельством стабильности параметров процесса разделения ионов в гальваностатическом режиме. Изменение разности потенциалов происходит только в первоначальный период времени, пока система выходит в стационарный режим. В рассматриваемом случае этот период длился ~20 мин. В этот же период времени происходило некоторое изменение суммарной концентрации электролитов в катодной камере, которое не проявляется на кривой в используемом на рис. 2—4 масштабе времени. Но эти отклонения не измеримы с наблюдавшимися ранее в потенцио-

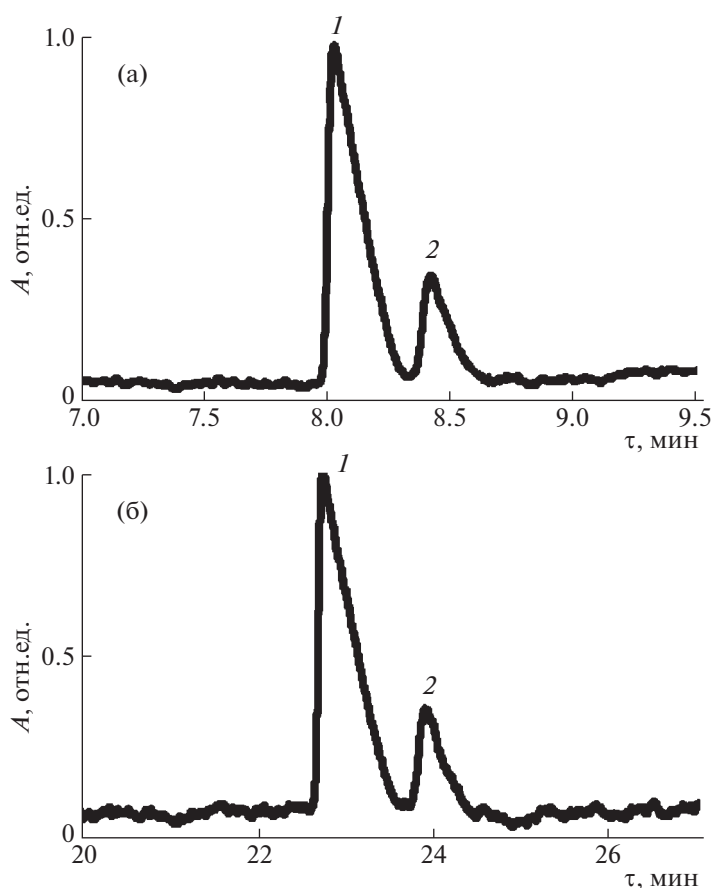


Рис. 8. Электрофореграммы проб борной кислоты с природным соотношением изотопов ^{10}B и ^{11}B . Общая длина капилляра: 31 (а), 50 см (б). Фоновый электролит: 25 мМ фенилаланина, 5 мМ путресцина (рН 8.95). Напряжение +25 кВ, температура 20°C, длина волны детектирования 210 нм; 1 – $\text{H}_3^{11}\text{BO}_3$, 2 – $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$.

статическом режиме [1], когда начальная концентрация лития, равная 0.7 моль/л, уменьшилась к концу эксперимента до 0.04 моль/л. Более важным представляется сам факт стабилизации концентрации электролитов в катодной камере и постоянный рост коэффициентов обогащения во времени, что является свидетельством саморегулируемости процесса электрофоретического разделения в гальваностатическом режиме.

Выход системы в стационарный режим обеспечивает большую эффективность разделения близких по свойствам ионов. Сравнение результатов разделения изотопов лития, достигнутых в настоящей работе с полученными ранее [1], свидетельствует о том, что предлагаемый саморегулируемый режим электромиграционного разделения оказывается существенно более эффективным. Так в нашем случае обогащение смеси изотопов лития литием-7 более чем в два раза достигнуто на разделительной колонке высотой 4 см, тогда как ранее [1] при многократно большей длине колонки удалось получить предельную

степень разделения изотопов лития 1.8. О преимуществах гальваностатического режима свидетельствуют и результаты разделения изотопов рубидия. Сведений о достижении подобного результата найти в доступной литературе не удалось. Все сказанное относится к разделению в препаративных целях.

В потенциостатическом варианте метод представляет интерес для изотопного анализа легких элементов, например, для определения изотопов лития в интересах аналитического контроля в атомной энергетике [11]. В свою очередь в изотопном анализе бора заинтересованы медики и биологи [12].

Таким образом, проведенные исследования позволили подтвердить высокую эффективность электрофоретического разделения близких по химическим свойствам ионов различных щелочных металлов и в частности их изотопических ионов в противоточном гальваностатическом режиме. Наряду с традиционным колоночным вариантом электрофоретического разделения в

гальваностатическом режиме предложена и экспериментально испытана схема противоточного электрофоретического разделения ионов на пористых мембранах с регулярными порами типа “Владипор”. Что свидетельствует о возможности увеличения масштабов процесса и переходу к его использованию в препаративных и производственных целях.

Самостоятельным фрагментом работы являются методики капиллярно-электрофоретического изотопного анализа лития и бора, что свидетельствует о возможности расширения областей применения капиллярного электрофореза в традиционном зонном варианте на решение задач изотопного анализа.

Статья посвящена 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiemann W., Wagner K.Z.* // *Naturf.* 1963. Bd. 18a. S. 228.
2. *Константинов Б.П., Фикс В.Б.* // *Журн. физ. химии.* 1964. Т. 38. № 6. С. 1647.
3. *Москвин Л.Н., Катрузов А.Н., Гурский В.С.* // *Радиохимия.* 1987. Т. 29. № 4. С. 515.
4. *Yoshinobu Y.* // *J. of Nuclear Science and Technology.* 1969. V. 6. № 12. P. 698.
5. *Zenzai K.* // *Progress in Nuclear Energy.* 2008. V. 50. P. 494.
6. *Kim D.* // *J. of Radioanalytical and Nuclear Chem.* 1991. V. 150. № 2. P. 417.
7. Patent 20130233720 A1 United States, C25C 5/02 C25C 7/00, 205/341 Extraction of Metals / Martoyan G.A., applicant and inventor Martoyan G.A. № 2013/0233720 A1, Apl. No. 13/663,418, Filed 29.10.2012, publ. date 12/09/2013. 11 p.
8. *Martoyan G.A.* // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2016. № 112.
9. *Габриелян А.В., Казарян М.А., Мартоян А.Г. и др.* // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE).* 2018. Т. 22–24. С. 107.
10. Проблемы аналитической химии. Т. 18. Капиллярный электрофорез / Под ред. Л.А. Карцовой. 2014. М.: Наука, 444 с.
11. *Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L. et al.* // *Electrophoresis.* 2015. V. 36. P. 3014. <https://doi.org/10.1002/elps.201500399>
12. *Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L. et al.* // *Ibid.* 2016. V. 37. P. 3017. <https://doi.org/10.1002/elps.201600265>

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 547.828.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-МЕТИЛ-2,2'-БИПИРИДИНИЯ ИОДИДА И N,N'-ДИМЕТИЛ-2,2'-БИПИРИДИНИЯ ИОДИДА

© 2023 г. А. В. Долганов^{а,*}, Л. А. Климаева^а, Е. Е. Мурюмин^а, С. Г. Кострюков^а, А. Ш. Козлов^а,
О. В. Тарасова^а, А. В. Князев^б

^а ФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва”,
Саранск, Россия

^б Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
430005 Саранск, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) впервые изучены и описаны электрохимические свойства N-замещенных солей 2,2'-бипиридина — N-метил-2,2'-бипиридиния иодида и N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида. Показано, что метильные заместители у атома азота в молекуле *орто*-бипиридина оказывают сильное влияние на электрохимические свойства. Для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида были рассчитаны значения константы конпропорционирования, что позволило сделать вывод о степени локализации электрона в исследуемых системах.

Ключевые слова: 2,2'-бипиридин, электрохимические свойства, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044453723100060, **EDN:** IIAHBR

Ввиду стремительного роста энергетических нужд населения планеты вкупе с закономерным сокращением запасов исчерпаемых природных ресурсов, используемых в качестве источников энергии, перед научным сообществом встает задача в поиске новых, альтернативных видов топлива [1]. Известно, что молекулярный водород может по праву считаться перспективным вариантом экологически чистого и безопасного вида топлива [2–4]. В связи со снижением цен на электроэнергию, вырабатываемую с помощью альтернативных источников энергии, электролиз воды может рассматриваться как наиболее перспективный способ производства водорода в промышленных масштабах [5]. Одним из основных барьеров, для активной реализации процесса электролиза воды в промышленности является невысокая эффективность этого процесса, также высокая стоимость и ограниченность используемых катализаторов [6, 7] и как следствие этого стоимость получаемого водорода все еще остается неприемлемо высока. Важно отметить, что в формирование цены на электролизный водород, вклад вносит и стоимость катализаторов, используемых в процессе электролиза. В роли катализаторов выступают дорогие и ограничено доступные металлы — платина, иридий, палладий [8]. Таким образом, их замена на дешевые аналоги,

будет способствовать снижению стоимости электролизного водорода. Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в последние годы в области создания катализаторов для электрохимического получения водорода, практическое использование разработанных технологий по-прежнему весьма ограничено, вследствие низкой эффективности синтетических катализаторов [9–12]. К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов, обладающих высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода в том числе превосходящих гидрогеназы по каталитической активности и величине перенапряжения [13, 14]. Несмотря на это, ни один из большого многообразия молекулярных комплексов не сочетал низких значений перенапряжения с доступностью, высокой активностью и стабильностью, что является необходимым условием экономически жизнеспособного катализатора. Получение электрокатализаторов с необходимыми характеристиками очень сложная и нетривиальная задача. Как показано ранее, при конструировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода на основе соединений пиридина путем варьирования природы заместителя у атома азота возможно “управлять” механизмом и эффективностью процесса [15–23]. Введение за-

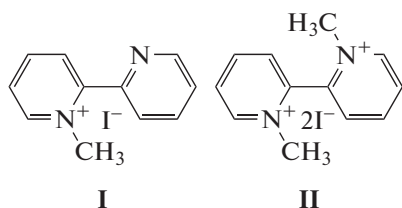


Схема 1. Структурные формулы N-метил-2,2'-бипиридиния иодида (I) и N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида (II).

местителей различной природы к атому азота у производных пиридина позволило обнаружить очень неожиданное электрокаталитическое поведение, ранее не описанное, как для безметаллических, так и металл-содержащих электрокатализаторов. Как показано ранее, объединение в одну молекулу двух пиридин-содержащих фрагментов, соединенных между собой по орто-положению — приводит к возникновению синергетического эффекта в каталитической реакции образования молекулярного водорода [24]. Таким образом, “молекулярные платформы” на основе орто-замещенного бипиридина, являются крайне интересными и перспективными “платформами” для созданий катализаторов нового поколения. В представленной статье приводятся данные по изучению методом ЦВА электрохимических свойств новых представителей семейства орто-бипиридиновой “платформы” — N-метил-2,2'-бипиридиния иодида и N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодида (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические характеристики были исследованы методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке (10 мл) при помощи цифрового потенциостатогальваностата GAMRY REFERENCE 3000 (Канада), подключенного к персональному компьютеру. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод ($S = 0.07065 \text{ см}^2$); вспомогательный электрод — платиновый электрод; электрод сравнения — стандартный хлорид-серебряный электрод ($E^0 = 0.33 \text{ В (CH}_3\text{CN) vs Fc/Fc}^+$). 0.1 М раствор $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ использовался в качестве фонового электролита. Рабочий электрод очищали ацетоном после каждого измерения, трехэлектродная ячейка так же промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Измерения проводились при комнатной температуре. Все растворы были предварительно деаэрированы аргоном.

Препаративный потенциостатический электролиз проводили в течение часа. Рабочим электродом был графитовый стержень с площадью поверхности $S = 1.5 \text{ см}^2$.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в УФ-диапазоне 290–800 нм в однолучевом режиме. Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (JEOL Ltd., Япония) (400 и 100 МГц соответственно). Для соединения (1) использовали CDCl_3 , внутренний стандарт — остаточные сигналы растворителя (7.26 м.д. для ядер ^1H , 77.16 м.д. для ядер ^{13}C); для соединения (2) — D_2O , внутренний стандарт — натриевая соль 3-(триметилсил)пропансульфоновой кислоты (0.015 м.д. для ядер ^1H , 0.050 м.д. для ядер ^{13}C).

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводилось методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [25] и стандартного базисного набора 6-31G [26] из пакета прикладных программ Firefly [27]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного континуума PCM [25], 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 [28]. 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 полной поверхности потенциальной энергии.

Исследуемые соединения получали согласно следующим методикам:

N-метил-2,2'-бипиридиний иодид (1). К раствору 2 г 2,2'-бипиридина (0.013 моль) в 25 мл сухого ацетонитрила прибавляли 2.4 мл (0.039 моль) йодистого метила и выдерживали три дня при температуре 45°C в атмосфере аргона. Выпавшие желто-оранжевые кристаллы диалкилированного продукта отфильтровывали, промывали 5 мл ацетонитрила. После прибавления к фильтрату 10 мл диэтилового эфира фильтровали выпавшие кристаллы 1-метил-2,2'-бипиридиния иодида светло-желтого цвета. Выход 2.77 г (73%), т.пл. $142\text{--}144^\circ\text{C}$ (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.:

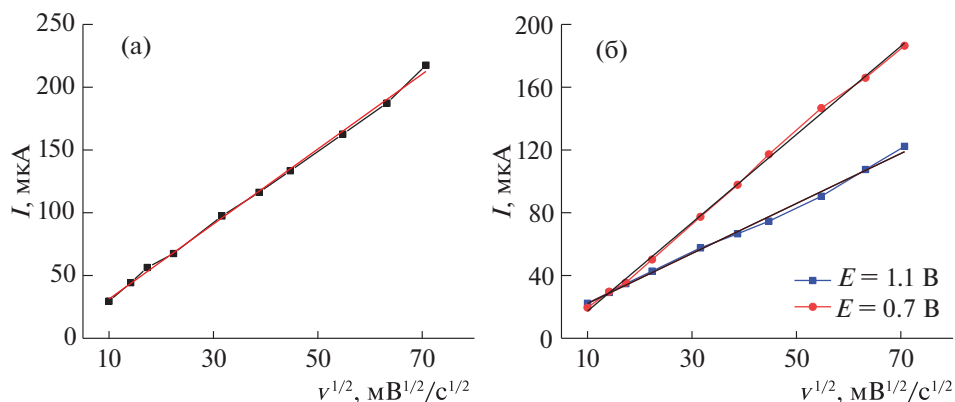


Рис. 1. Зависимости тока от квадратного корня скорости развертки потенциала для соединений I (а) и II (б).

4.48 с (3H, CH₃), 7.52–7.57 м (1H_{аром}), 7.98–8.16 м (4H_{аром}), 8.19–8.24 м (1H_{аром}), 8.67–8.77 м (1H_{аром}), 9.56 д (1H_{аром}, J 5.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 48.55 (1C, CH₃), 126.04 (C_{аром}), 126.80 (C_{аром}), 128.09 (C_{аром}), 130.19 (C_{аром}), 138.39 (C_{аром}), 146.30 (C_{аром}), 147.85 (C_{аром}), 149.59 (C_{аром}), 150.01 (C_{аром}), 152.86 (C_{аром}).

N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний иодид (2). К раствору 2 г 2,2'-бипиридина (0.013 моль) в 25 мл сухого ацетонитрила прибавляли 7.2 мл (0.117 моль) йодистого метила и выдерживали 15 ч при температуре кипения растворителя в атмосфере аргона. Выпавшие желто-оранжевые кристаллы отфильтровали, промывали 5 мл ацетонитрила. Выход 2.69 г (85%), т.пл. 166–168°C (этанол). Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ , м.д.: 4.27 с (6H, CH₃), 8.43–8.51 м (4H_{аром}), 8.92 т (2H_{аром}, J 8.3 Гц), 9.28 д (2H_{аром}, J 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (D₂O), δ , м.д.: 47.88 (2C, CH₃), 131.24 (2C, C_{аром}), 131.39 (2C, C_{аром}), 143.04 (2C, C_{аром}), 147.90 (2C, C_{аром}), 149.46 (2C, C_{аром}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимические свойства синтезированных соединений изучены методом циклической вольтамперометрии. Все наблюдаемые на вольтамперограммах волны соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока (на основании 10 значений полученных при различных значениях развертки потенциала от 100 до 5000 мВ/с (рис. 1)). В анодной области ЦВА всех изученных соединений наблюдаются необратимые волны окисления, типичные для окисления иодид-иона при потенциалах $E_1 = 0.78$ В и $E_2 = 0.95$ В (рис. 2 а на примере соединения I) [29].

Введение одного метильного заместителя к атому азота (соединение I) значительно меняет электрохимическую картину относительно незамещенного *орто*-бипиридина [25]. Значение вол-

ны восстановления очень сильно смещается в анодную область, с $E = -1.7$ В (рис. 3) для *орто*-бипиридина, до потенциала $E = -1.04$ В наблюдается образование необратимой волны.

Обратимости процесса не удается добиться даже при увеличении значения скорости развертки потенциала, что указывает на высокую скорость протекания последующий за переносом электрона химической реакции (механизм EX) (рис. 26). Вероятнее всего при наблюдаемом потенциале происходит восстановление катиона метилзамещенного фрагмента до радикала, который затем вступает в химическую реакцию.

Более существенное изменение цва-картины наблюдается для дизамещенной соли — в этом случае видно образование трех волн, две из которых являются обратимыми при потенциалах $E_1 = -(0.67/0.59)$ В, $E_2 = -(0.75/0.69)$ В (рис. 4). Как видно из представленных данных, две первые волны восстановления имеют близкие значения потенциалов восстановления. Это связано с идентичностью редокс-центров, а за счет короткого спейсора (одна C—C-связь), за переносом первого электрона, образующийся монаорадикал уже имеет отличное от превосходного строение и, это и приводит к незначительному смещению потенциала при переносе второго электрона. Если бы редокс-активные центры были разделены между собой длинным спейсором, то можно было бы ожидать появления двухэлектронной волны.

Величина $\Delta E = E_p^a - E_p^c$, являющаяся мерой обратимости переноса заряда, для обеих волн составляют 80 и 60 мВ. Третья волна, при потенциале $E_3 = -1.1$ В является необратимой. Наблюдаемое поведение можно объяснить следующим образом: при потенциалах -0.67 и -0.74 В происходит постадийное восстановление каждого катиона до радикала, в результате чего образуется хиноидная структура. Затем, при потенциале -1.1 В наблюдается ее восстановление до анион-

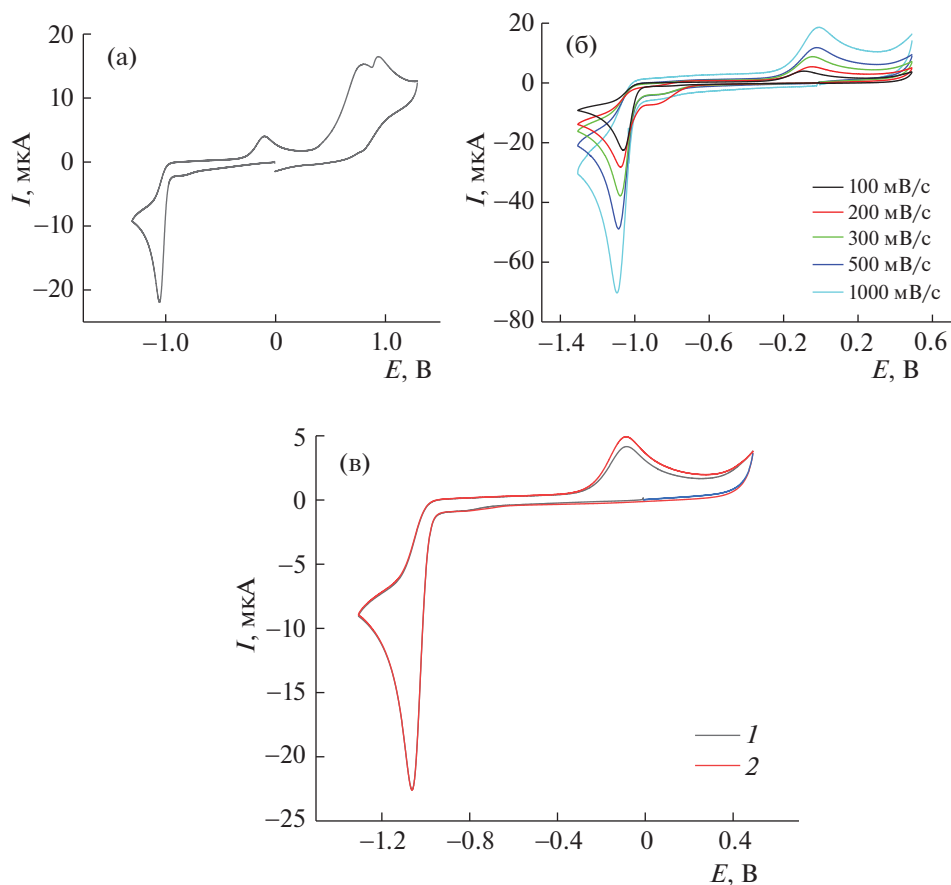
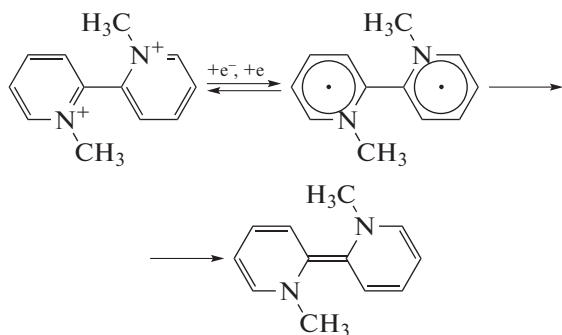


Рис. 2. Вольтамперограммы соединения I ($C = 1$ mM, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$) – а; при различных скоростях развертки потенциала – б; (1, 2) – два последовательных скана – в.

радикала, который вступает в последующие химически реакции:



Как видно из рис. 4в с увеличением скорости развертки потенциала соотношение токов увеличивается, что может указывать на протекание редокс-процесса по механизму EX.

Образование хиноидной структуры нами было доказано при проведении preparative электролиза при потенциале $E = -1.0$ В. Исследование реакционной смеси после часового preparative электролиза ацетонитрильного раствора соединения II методами спектроскопии ЯМР ^1H

(рис. 5) показал наличие в смеси продукта электрохимического восстановления соединения III, а также исходного соединения.

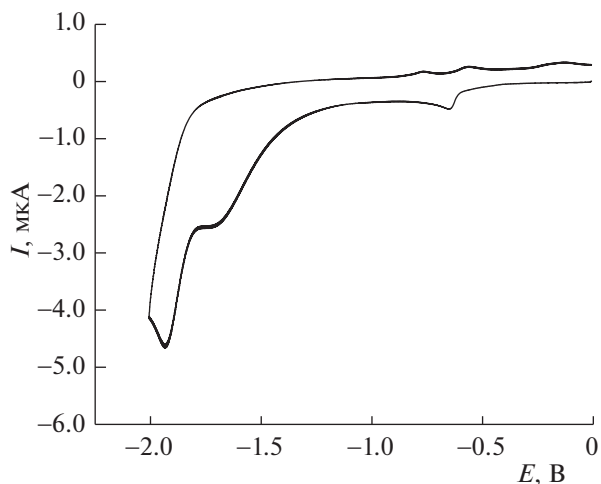


Рис. 3. Вольтамперограмма *орто*-бипиридина ($C = 1$ mM, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$).

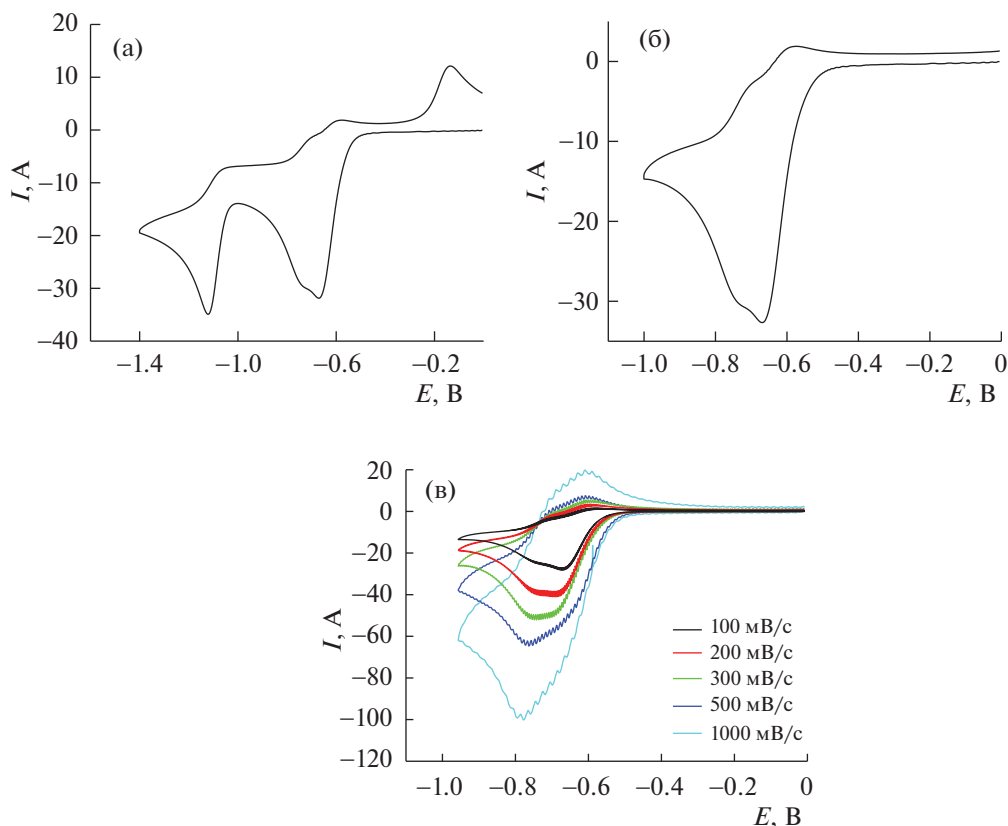


Рис. 4. Вольтамперограммы соединения II ($C = 1$ мМ, СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$) в диапазоне потенциалов $[-1.6; 0 \text{ В}]$ – а; $[-1; 0 \text{ В}]$ – б; при различных скоростях развертки потенциала – в.

Образование соединения III обнаружено также при исследовании реакционной смеси фотометрическим методом. После электролиза было показано появление новой волны поглощения на длине волны 356 нм (рис. 6).

Ввиду того, что за счет наличия близко расположенных редокс-центров возможно возникновение волн последовательного, или ступенчатого, восстановления, необходимо произвести расчет, позволяющий количественно определить степень электронного взаимодействия между редокс-центрами [30, 31]:

$$\lg K_{\text{con}} = \frac{nF(\Delta E)}{RT}, \quad (1)$$

где n – число электронов участвующих в редокс-реакции; F – постоянная Фарадея, ΔE – разность потенциалов пиков близко расположенных центров, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Согласно классификации Робина–Дэя, если значение K стремится к нулю, то система принадлежит к I классу, т.е. электрон локализуется преимущественно на одном центре. Наоборот, большие значения K свидетельствуют о полной делокализации электрона между редокс-центрами.

Таким образом, были рассчитаны значения константы конпропорционирования для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния иодид и получены следующие результаты:

$$\lg_{10} K = \frac{1 \times 96\,500(-0.68 + 0.74)}{8.314 \times 293} = 2.38;$$

$$K = 239.88.$$

Полученные результаты позволяют сделать вывод о сильной степени взаимодействия между редокс-центрами в исходной молекуле. Данный вывод подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Так, распределение электронной плотности на НСМО орбитали в N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния показывает, что данная орбиталь полностью локализована по обоим кольцам (рис. 7).

Кроме этого, были рассчитаны, окислительно-восстановительные потенциалы для соединений I и II и продуктов их последовательного электрохимического восстановления. Расчет произведен с использованием уравнения [28]:

$$E_{\text{abs}}^0 = -(\Delta G_{\text{abs}}^0/nF), \quad (2)$$

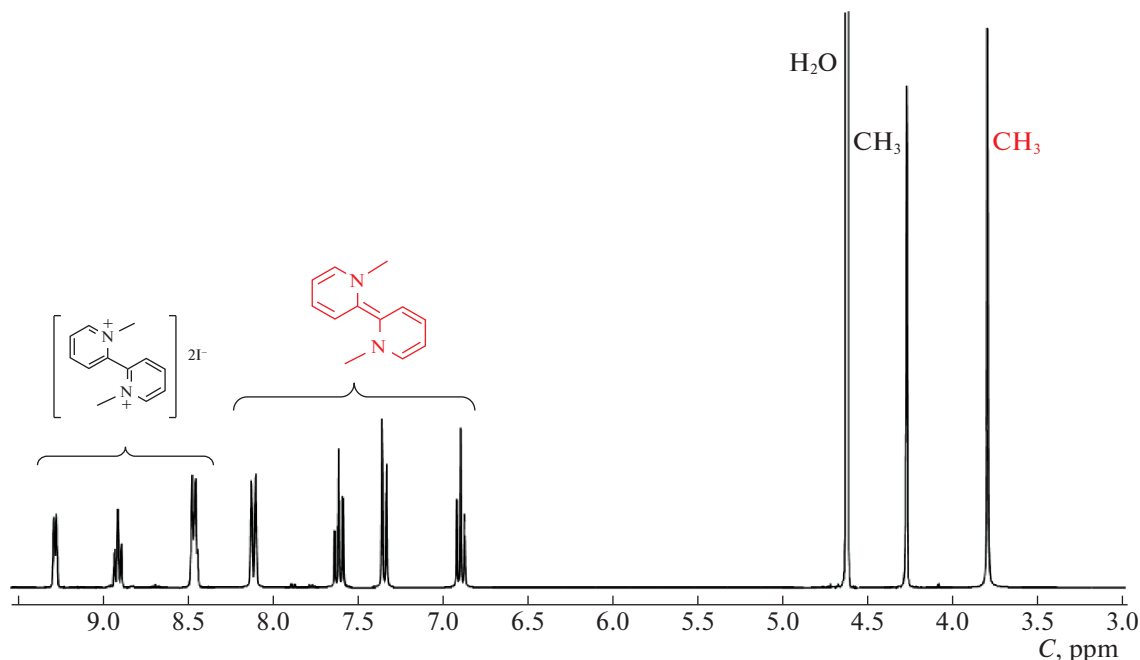


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц) после электролиза смеси при потенциале $E = -1.0$ В.

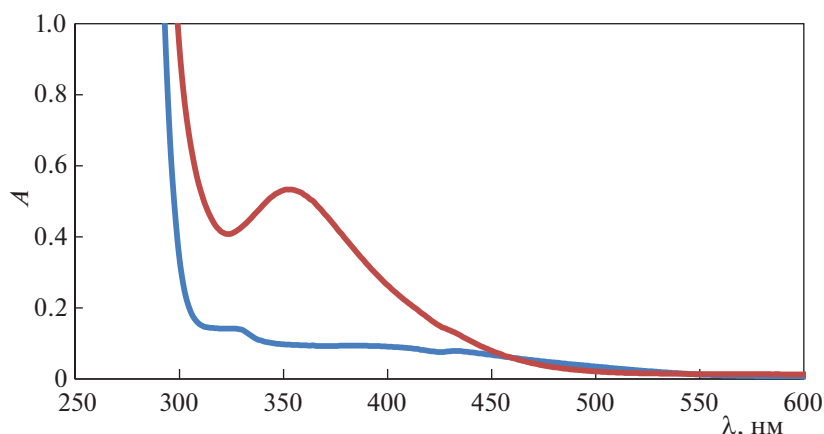


Рис. 6. Спектр поглощения соединения II до (1) и после (2) электролиза.

где ΔG_{abs}^0 — разность свободной энергии реакции $\text{Ox} + e^- = \text{Red}$, где Ox и Red означают соответствующие окислительно-восстановительные состояния соединений I и II (катион и радикал; радикал и анион), F — постоянная Фарадея и n — число электронов участвующих в редокс-реакции. Полученные значения E_{abs}^0 для соединений I и II были отнесены в редокс-паре Fc/Fc^+ , которая была оптимизирована аналогичным способом.

На основе полученных свободных энергий нами были рассчитаны теоретические значения потенциалов для наблюдаемых редокс-процессов (таблица 1).

Как видно из таблицы 1, рассчитанные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями. Кроме того, как следует из табличных данных, в случае соединения II, термодинамическая устойчивость продукта получаемого на второй волне восстановления выше, практически, в 2 раза, значения продукта образующегося при первом редокс-переходе, что также указывает на образование термодинамически устойчивой хиноидной структуры, за счет внутримолекулярной димеризации радикалов.

Таким образом, изучены электрохимические свойства N-замещенных солей 2,2'-бипиридина, потенциальных электрокатализаторов для про-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических катодных редокс-потенциалов для соединений I и II

Соединение	Эксперимент, E° (В) vs.				Расчет					
	$\text{Fc} \text{Fc}^+$		$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$		ΔG_{abs}^0 , кДж/моль		E_{abs}^0 , В $\text{Fc}^+/\text{Fc} = 4.4$ В		E° vs. Fc^+/Fc $\text{Fc}^+/\text{Fc} = 0$ В	
	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
I	-1.39	—	-1.06	—	-288.54	—	2.99	—	-1.41	—
II	-0.96	-1.05	-0.63	-0.72	-332.93	-607.95	3.45	3.3	-0.95	-1.1

Примечание. $E^\circ = E_p^a + E_p^c/2$.

цесса получения молекулярного водорода. Показано, что введение метильных заместителей к атому азота, приводит к неожиданно сильному катодному сдвигу потенциалов восстановления, до 1 В!, для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний йодида по сравнению с незамещенным орто-бипиридином. Причина столь сильного смещения потенциала восстановления, связана с сильной де-локализацией промежуточного монарадикала (продукта одноэлектронного восстановления), и как следствие этого, его устойчивостью, что подтверждается данными значения константы конпропорционирования -239.88 . Также в случае N,N'-диметил-2,2'-бипиридиний йодида, при последовательном электрохимическом восстановлении, за счет внутримолекулярной димеризации образуется производное хинона, что было подтверждено спектроскопическим методом. Полученные результаты в дальнейшем будут полезны при конструировании молекулярных катализаторов процесса получения молекулярного водорода, поскольку варьирование заместителей у атома азота позволит подбирать оптимальный потенциал для каталитического процесса, протекающего с минимальными значениями перенапряжения.

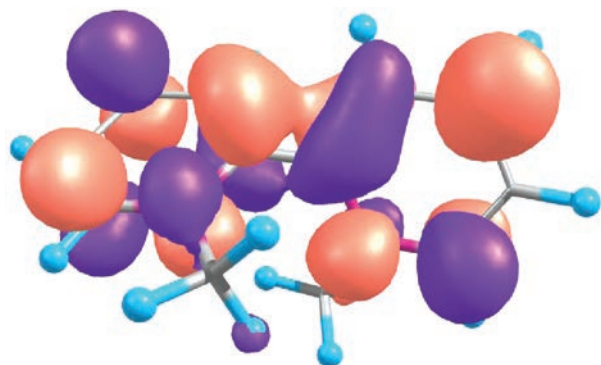


Рис. 7. Распределение электронной плотности электронов для НСМО орбитали для N,N'-диметил-2,2'-бипиридиния йодида.

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. Weber R.S. // ACS Catal., 2019. V. 9. № 2. P. 946. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04143>
2. Chisholm G., Zhao T., Cronin L. // Elsevier. 2022. P. 559. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00015-5>
3. Chen Z., Wei W., Song L. et al. // Sustainable Horizons. 2022. V. 1. P. 100002. <https://doi.org/10.1016/j.horiz.2021.100002>
4. Catalysts for Sustainable Hydrogen Production: Preparation, Applications and Process Integration. MDPI. 2022. <https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-3671-2>
5. Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 3. <https://doi.org/10.1149/1.1856988>
6. Gao X., Kawi S. // Wiley. 2022. P. 1. <https://doi.org/10.1002/9783527815906.ch1>
7. Queyriaux N., Sun D., Fize J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 1. P. 274–282. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10407>
8. Wang M., Chen L., Sun L. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 5. P. 6763. <https://doi.org/10.1039/c2ee03309g>
9. Huang Y., Mohamed A.G.A., Xie J. et al. // Nano Energy. 2021. V. 82. P. 105745. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105745>
10. Dubouis N., Grimaud A. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 40. P. 9165. <https://doi.org/10.1039/C9SC03831K>
11. Cracknell J.A., Vincent K.A., Armstrong F.A. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2439. <https://doi.org/10.1021/cr0680639>

12. Merki D., Hu X.R. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4 № 10. P. 3878.
<https://doi.org/10.1039/c1ee01970h>
13. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Ivleva A.Y. et al. // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 44. P. 27084.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.080>
14. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N. et al. // *Ibid.* 2016. V. 41. № 22. P. 9312.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.131>
15. Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 7. P. 1229.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220070099>
16. 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>
17. 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>
18. 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>
19. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Balandina A.V. et al. // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. № 7. P. 938.
<https://doi.org/10.1134/S1070428019070030>
20. 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>
21. 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>
22. 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>
23. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tarasova O.V. et al. // *Rus. J. Electrochem* 2019. V. 55. № 8. P. 807.
<https://doi.org/10.1134/S1023193519080056>
24. Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al. // *Rus. J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. № 5. P. 954.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050120>
25. 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>
26. 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>
27. 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>
28. Baik M.-H., Friesner R.A. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. № 32. P. 7407.
<https://doi.org/10.1021/jp025853n>
29. GAO Yun-Fang, YU Li-Li, LU Qing-Qing, M.A. Chun-An. // *J. Acta Phys. Chim. Sin.* 2009. V. 25 P. 1421.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090735>
30. Robin M.B., Day P. // *Elsevier*. 1968. V. 10. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60179-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60179-X)
31. Zanello P., Tamburini S., Vigato P. A. et al. // *Coordination Chemistry Reviews*. 1987. V. 77. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(87\)85034-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(87)85034-8)

НИТРОДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТЫ ДИФТОРИДА БОРА. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И TD-DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Е. В. Федоренко^{а,*}, А. Г. Мирочник^а, А. Ю. Белолипец^а

^аИнститут химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Владивосток, Россия

*e-mail: gev@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 05.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии и квантово-химического моделирования исследованы люминесцентные свойства *пара*- и *мета*-нитродибензоилметанатов дифторида бора. Выявлено влияние положения нитро-группы на люминесцентные свойства комплексов. В ряду донорных заместителей: фенил, нафтил, *пара*-метоксифенил, наибольшим квантовым выходом люминесценции обладают соединения с *пара*-метоксифенилом. Нитрогруппа в *пара*-положении, в отличие от *мета*-, значительно снижает квантовый выход люминесценции. В растворах комплексов в бензоле наблюдается образование эксиплексов, что приводит к повышению квантового выхода люминесценции и значительному bathochromному смещению максимума спектра люминесценции.

Ключевые слова: β -дикетонаты бора, люминесценция, эксиплексы, TD DFT

DOI: 10.31857/S0044453723100102, **EDN:** WIUACY

β -Дикетонаты дифторида бора и полимерные люминесцентные композиции на их основе в последнее время привлекают внимание исследователей [1–8]. Это связано с уникальными люминесцентными характеристиками таких полимерных материалов, которые позволяют использовать их для разработки хемосенсоров [8–10], OLEDs [11, 12] нелинейной оптики [13–15].

К настоящему времени разработано много способов функционализации полимеров BF_2 -дикетонатным фрагментом [16–19]. Для прогнозирования люминесцентных свойств полимерных композиций содержащих β -дикетонаты дифторида бора, как показано ранее, требуется знание их сольватохромных и люминесцентных сольватохромных свойств [20] и особенностей взаимодействия с полимерной матрицей, например, образование эксиплексов [21, 22] и водородных связей с полимером [23].

Несмотря на успехи в синтезе большого числа хелатов бора [16, 24–26], дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF_2), как наиболее изученный диароилметанат дифторида бора, был и остается наиболее популярным соединением для изучения [27–29]. Интерес исследователей к данному соединению связан с синтетической доступностью и уникальными люминесцентными и фотофизическими свойствами (термохромизм, размернозависимая люминесценция, механохро-

мизм) [30–35]. В связи с этим, в настоящее время DBMBF_2 , а также его производные интенсивно исследуются, в том числе и в полимерных матрицах [33–37].

Электронодонорные и электроноакцепторные заместители, включенные в цепь сопряжения органических люминофоров, создают смещение π -электронов, при этом наблюдается bathochromный сдвиг спектров поглощения и люминесценции, что часто сопровождается увеличением квантового выхода люминесценции (Φ). Еще больший эффект достигается при согласованном влиянии электронодонорного и электроноакцепторного заместителей [38].

В данной работе рассмотрено влияние положения акцепторного заместителя (нитро-группы) (кольцо **A**) и строения донорного заместителя — второго ароматического кольца (**B**) (схема 1) на люминесцентные свойства растворов *пара*- и *мета*-нитродибензоилметанатов дифторида бора. Донорные свойства кольца **B** усиливали двумя способами: введением в *пара*-положение π -донора (метокси-группы) и увеличением π -системы (замена фенила на β -нафтил). Проведено сравнение люминесценции комплексов в разбавленных растворах и выявлены факторы, повышающие стоксов сдвиг и квантовый выход люминесценции.

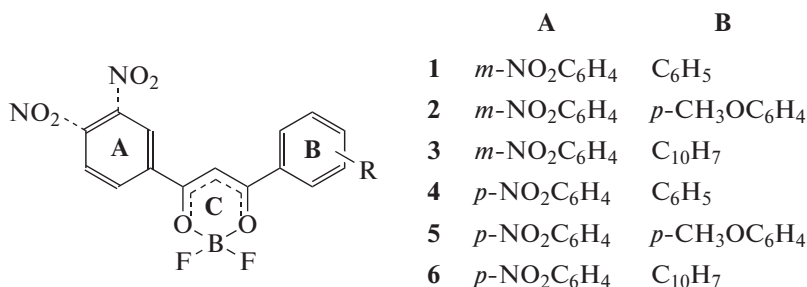


Схема 1. Строение соединений **1–6**, жирным шрифтом указаны обозначения ароматических α -заместителей (А и В) и β -дикетонатного цикла (С).

В настоящей работе исследованы три пары *ме-та*- и *пара*-изомеров нитродибензоилметанатов дифторида бора (схема 1). Растворы комплексов **1–6** исследовали методами абсорбционной, стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителей в работе использовали: хлороформ, этанол, дихлорметан, тетрахлорметан, бензол (ЭКОС-1, Россия). Очистку растворителей проводили по известным методикам [39]. Комплексы **1–6** получали и очищали согласно [40]:

1. Палево-желтые кристаллы, $t_{пл}$ – 177–179°C, ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1600 (NO_{2ass}), 1587 (C=C_{Ph}), 1548 (C=O), 1524 (C=C), 1487 (NO_{2ss}), 1357, 1155 (B–O), 1040 (B–F). Найдено: С – 56.81%, Н – 3.17%, N – 4.40%. C₁₅H₁₀BF₂NO₄. Вычислено: С – 56.78%, Н – 3.15%, N – 4.42%.

2. Желтые кристаллы, $t_{пл}$ – 259–260°C, ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3066 (CH), 1603 (NO_{2ass}), 1587 (C=C_{Ph}), 1539 (C=O, C=C), 1477 (NO_{2ss}), 1387, 1155 (B–O), 1040 (B–F). Найдено: С – 55.35%, Н – 3.17%, N – 4.06%. C₁₉H₁₂BF₂NO₄. Вычислено: С – 55.37%, Н – 3.46%, N – 4.03%.

3. Желто-коричневые кристаллы, $t_{пл}$ – 241–242°C, ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1625 (NO_{2ass}), 1584 (C=C_{Ph}), 1542 (C=O, C=C), 1480 (NO_{2ss}), 1387, 1245 (B–O), 1095, 1070 (B–F). Найдено: С – 62.19%, Н – 3.29%, N – 3.84%. C₁₉H₁₂BF₂NO₄. Вычислено: С – 62.16%, Н – 3.27%, N – 3.81%.

4. Палево-желтые кристаллы, $t_{пл}$ 256–257°C. ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1618 (NO_{2ass}), 1593 (C=C_{Ph}), 1552 (C=O), 1531 (C=C), 1479 (NO_{2ss}), 1369, 1352 (CH_{2Ph}), 11246, 1172 (B–O), 1085, 1045 (B–F). Найдено: С – 56.81%, Н – 3.17%, N – 4.40%. C₁₅H₁₀BF₂NO₄. Вычислено: С – 56.78%, Н – 3.15%, N – 4.42%.

5. Ярко-желтые кристаллы, $t_{пл}$ – 248–249°C, ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3066 (CH), 1600 (NO_{2ass}), 1575 (C=C_{Ph}), 1554, 1500 (C=O, C=C), 1482 (NO_{2ss}), 1355, 1182 (B–O), 1040 (B–F). Найдено: С – 55.40%, Н – 3.47%, N – 4.06%. C₁₉H₁₂BF₂NO₄. Вычислено: С – 55.37%, Н – 3.46%, N – 4.03%.

6. Коричневые кристаллы, $t_{пл}$ – 275–276°C, ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1625 (NO_{2ass}), 1589 (C=C_{Ph}), 1555 (C=O, C=C), 1482 (NO_{2ss}), 1385, 1240 (B–O), 1095, 1070 (B–F). Найдено: С – 62.13%, Н – 3.28%, N – 3.84%. C₁₉H₁₂BF₂NO₄. Вычислено: С – 62.16%, Н – 3.27%, N – 3.81%.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2550 (Shimadzu, Япония). Спектры люминесценции и возбуждения получены на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5301 (Shimadzu, Япония). Спектры флуоресценции с временным разрешением измерены по технологии время-коррелированного счета одиночных фотонов (TCSPC) на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant, Германия), источник PDL 800B (λ_{ex} = 370 нм). Для определения квантового выхода люминесценции в качестве стандарта использовали раствор антрацена (ϕ = 0.27) в этаноле.

Квантово-химическое моделирование электронных спектров поглощения **1–6** проводилось с использованием программного комплекса GAMESS [41]. Структурные параметры соединений, энергетические характеристики и электронная структура были определены при полной оптимизации геометрии в базисе 6-311G(*d,p*) неэмпирическим методом и теорией функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP [42]. Электронные спектры поглощения соединений с учетом 20 возбужденных синглетных состояний рассчитаны методом TDDFT в базисе 6-311G(*d,p*) с потенциалом B3LYP. Влияние растворителей учитывалось с использованием модели поляризуемого континуума (PCM). Сравнительное изучение структуры граничных орбиталей, порядка переходов и значений сил осцилляторов в спектрах поглощения при переходе

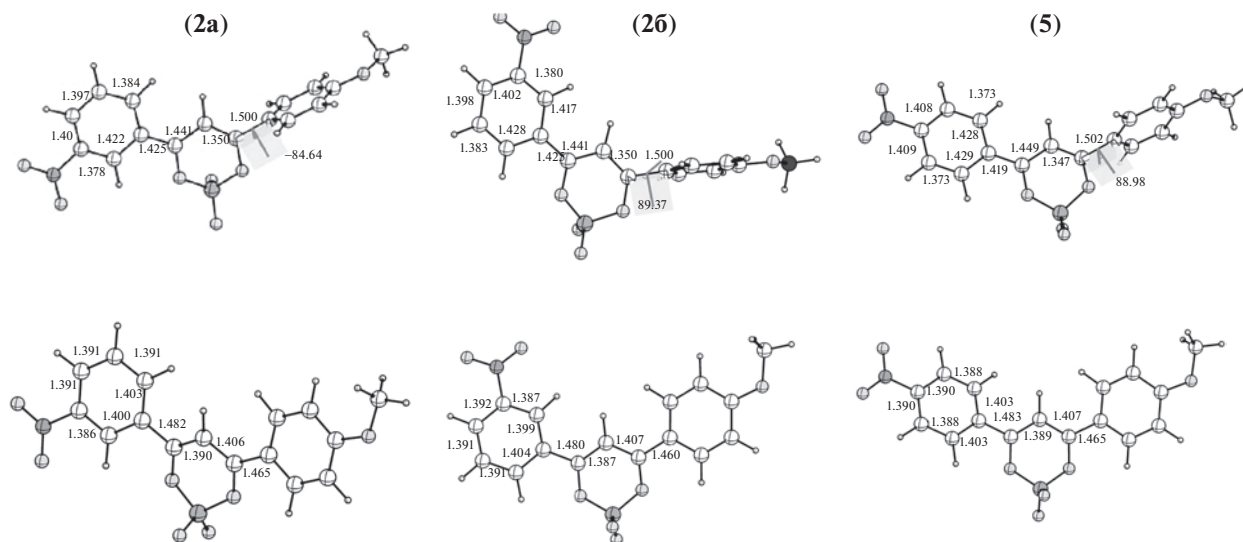


Рис. 1. Геометрия молекул **2** и **5** в основном (S_0) и возбужденном релаксированном (S_1) состоянии. Для **2** показано строение ротамеров **2a** и **2b**.

от вакуумного приближения к молекуле в электромагнитном поле растворителя не показало существенных различий. Это позволило при обсуждении результатов использовать данные вакуумного приближения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех соединений **1–6** измерены спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции в растворителях разной полярности, рассчитаны оптимальная геометрия в основном (S_0) и релаксированном возбужденном (S_1) состоянии и спектры поглощения.

Для *мета*-изомеров возможно существование в растворе двух поворотных изомеров – ротамеров (**a** и **b**). На рис. 1 представлено строение ротамеров **a** и **b** для *мета*-изомера **1**. Различное положение двух мощных акцепторов электронов (NO_2 and BF_2) в молекулах ротамеров приводит к значительному различию величин дипольных моментов, например: для ротамеров **1a** и **1b** $\mu = 3.4$ Д; $E_{\text{полн}} = -1157.6144$ ат. ед. и $\mu = 10.5$ Д, $E_{\text{полн}} = -1157.6123$ ат. ед. соответственно. При этом, полные энергии ротамеров близки, менее полярный **1a** всего на 0.0021 ат. ед. (0.14 ккал/моль) выгоднее, чем **1b**. Рассчитанные значения максимумов спектров поглощения для ротамеров **1a–3a** и **1b–3b** отличаются незначительно (на 2–5 нм), в экспериментальном спектре ротамеры не различаются. В дальнейшем приведены результаты квантово-химических расчетов молекул **1–3** только для ротамера “**a**”, энергетически более выгодного.

При колебательной релаксации молекул **1–6** из геометрии S_0 в оптимальную геометрию S_1 происходит значительная перестройка дикетонатного цикла (**C**) и изменение длин его связей с ароматическими заместителями (**A** и **B**): укорачивается связь между кольцами **A** и **C**, удлиняется связь между кольцами **B** и **C**. Для *пара*-изомеров (**4–6**) изменение длин связей более значительно, чем для *мета*-изомеров. Например, для **1** связь C–C между кольцами **A** и **C** при переходе возбужденное релаксированное состояние укорачивается с 1.482 до 1.444 Å, а для его *пара*-изомера **4** с 1.482 до 1.425 Å и становится полуторной. При этом в **4** фенильное кольцо **A** переходит в хиноидную структуру (рис. 1). Для **1** и **4** связь между кольцами **B** и **C** укорачивается с 1.476 до 1.462 и 1.466 Å для *мета*- и *пара*-изомеров соответственно. Связь C–C между кольцами **B** и **C** для **2**, **3**, **5**, **6**, наоборот, удлиняется с 1.470–1.485 до 1.510–1.513 Å и становится одинарной. Изменение порядка связи C–C между кольцами **B** и **C** с полуторной до одинарной способствует вращению кольца **B**, что, с одной стороны, может приводить к реализации состояния скрученного внутримолекулярного переноса заряда (twisted intramolecular charge transfer (TICT)) в возбужденном состоянии [43–47] (табл. 1, рис. 1), а, с другой стороны, может способствовать безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения за счет вращения кольца **B**.

Переход ВЗМО–НСМО для **1–6** является переходом с переносом заряда, при изменении α -заместителя: фенил, *пара*-метоксифенил, нафтил эффективность переноса электронной плотности усиливается. На ВЗМО **1** и **4** электронная плотность локализована на фенильном кольце **B** и на

Таблица 1. Рассчитанные для **1–6** величины углов между плоскостями β -дикетонатного цикла (**С**) и ароматических α -заместителей (**А** и **В**) в геометрии S_0 и S'_1 (*)

№	1	1*	4	4*	2	2*	5	5*	3	3*	6	6*
АС	16.13	8.07	18.41	7.21	13.34	1.36	18.38	8.75	3.47	2.21	1.56	2.77
СВ	5.81	1.65	4.55	2.49	9.70	89.34	7.66	31.33	16.27	20.99	14.25	20.66

атомах углерода β -дикетонатного цикла и, в меньшей степени, на кольце **А**. Для **2** и **5** электронная плотность локализована на дикетонатном кольце и донорном заместителе (табл. 2). Для **3** и **6** электронная плотность локализована на ароматическом донорном заместителе — нафтильной группе; НСМО во всех случаях локализована на дикетонатном кольце и кольце **А** (табл. 2).

Таким образом, при переходе в возбужденное состояние для **1–6** наблюдается перенос электронной плотности с донорного заместителя **В** на кольцо с нитрогруппой **А**, при этом перенос более эффективный для *para*-изомеров; с усилением донорных свойств заместителя в ряду: фенил, *para*-метоксифенил, нафтил эффективность переноса также возрастает.

Нитро-группа, находясь в *para*-положении кольца **А**, в геометрии возбужденного состояния значительно усиливает сопряжение колец **А** и **С**, одновременно уменьшается сопряжение кольца **С** с донорным заместителем **В**. Находясь в *meta*-положении кольца **А**, нитро-группа смещает электронную плотность намного слабее, что проявляется в меньшем изменении длин связей при релаксации в возбужденном состоянии (рис. 1).

На рис. 2 представлены экспериментальные и теоретические спектры поглощения и спектры возбуждения люминесценции **1–6**, наблюдается хорошее согласование результатов расчета и экспериментальных данных. В табл. 3 приведены рассчитанные методом РСМ величины максимумов спектров поглощения в трех растворителях, имеющих одинаковые функциональные группы (С—Cl), но сильно различающихся полярностью: дихлорметане, хлороформе и тетрахлорметане. Как видно из данных табл. 3, bathochromное смещение максимума спектра поглощения при повышении полярности растворителя в рядах **1, 2, 3** и **4, 5, 6** увеличивается. Для *para*-изомеров смещение максимума спектров поглощения больше, чем для *meta*- (табл. 3).

Для **1** и **4** экспериментальные спектры возбуждения люминесценции bathochromно смещены относительно спектров поглощения (рис. 2), что обычно наблюдается для соединений, претерпевающих значительную структурную перестройку

при переходе в состояние S'_1 [48]. Для **2** и **5** экспериментальные спектры возбуждения люминесценции практически совпадают со спектрами поглощения (рис. 2).

Спектры поглощения **3** и **6**, в отличие от спектров остальных комплексов, отличаются от спектров возбуждения люминесценции (рис. 2). В спектрах возбуждения люминесценции **3** и **6** присутствует интенсивная длинноволновая полоса (445 и 423 нм соответственно), не проявляющаяся в спектрах поглощения.

Подобная структура спектров поглощения, не совпадающая со структурой спектра возбуждения люминесценции, ранее наблюдалась в спектрах β -дикетонатах дифторида бора, имеющими ароматический α -заместитель с протяженной π -системой (нафтил, антрацил) [49–51]. Аналогичные изменения встречаются в спектрах сложных органических соединений: ВЗМО ароматического (донорного) заместителя при переходе в молекулу комплекса зачастую не претерпевает особых изменений, образуя несвязывающую орбиталь (Non-bonding orbital (NBMO)). При переходе от фенила (**1** и **4**) к нафтилу (**3** и **6**) последовательность орбиталей меняется: NBMO фенила лежит ниже ВЗМО, NBMO нафтила, наоборот, выше ВЗМО (рис. 3). Следовательно, в спектрах поглощения **3** и **6** наиболее интенсивна вторая полоса, соответствующая переходу ВЗМО—НСМО (369 и 390 нм для **3** и **6** соответственно (рис. 2)).

В табл. 4 приведено отнесение полос в теоретических спектрах поглощения **3** и **6**. Из табл. 4 видно, что в структуру интенсивных полос поглощения **3** и **6** кроме перехода NBMO $\rightarrow$ НСМО значительный вклад вносят переходы ВЗМО $\rightarrow$ НСМО и NBMO $\rightarrow$ НСМО + 1. Таким образом, малоинтенсивная первая полоса поглощения (437 и 499 нм для **3** и **6** соответственно), относимая к переходу NBMO—НСМО, ответственна за интенсивную длинноволновую полосу в спектрах возбуждения **3** и **6** (рис. 2д, е).

Для всех *meta*-нитродибензоилметанатов дифторида бора (**1–3**) ϕ значительно выше, чем у их *para*-изомеров (**4–6**), например в дихлорметане для **2**: $\phi = 0.68$, а для его *para*-изомера **5** $\phi = 0.16$ (табл. 5). В ряду донорных заместителей: фенил, нафтил, *para*-пара-метоксифенил, наибольшим квантовым выходом люминесценции обладают соединения с пара-метоксифенилом (**2** и **5**). Вли-

Таблица 2. Распределение электронной плотности на граничных орбиталях **1–6** в геометрии основного (S_0) и возбужденного релаксированного (S_1) состояний

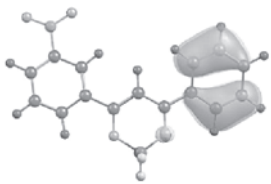
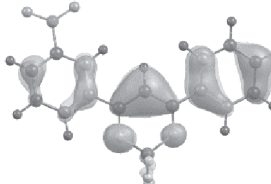
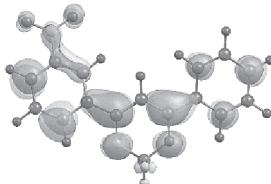
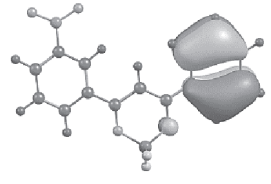
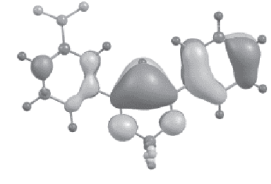
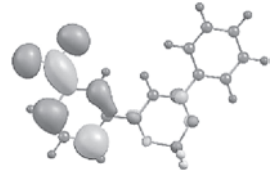
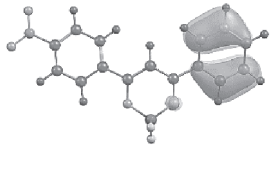
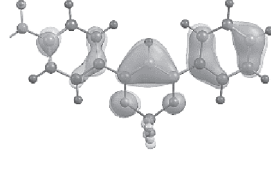
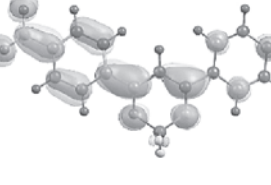
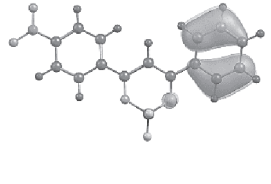
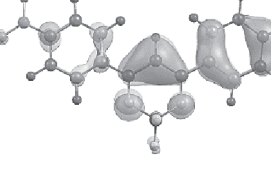
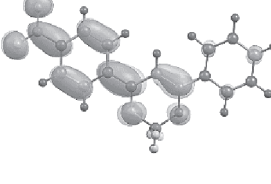
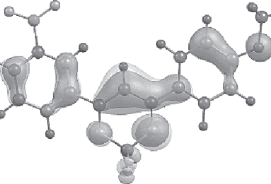
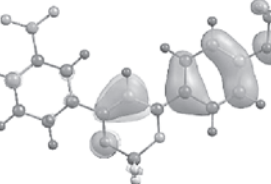
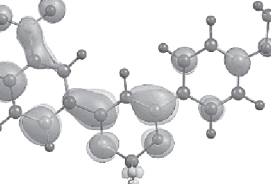
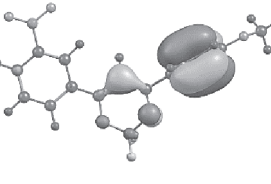
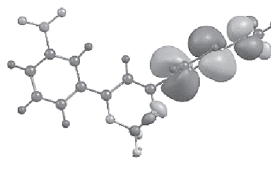
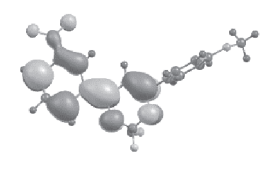
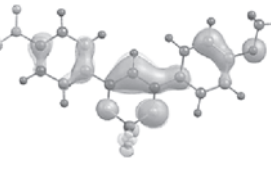
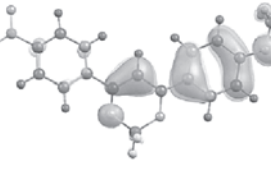
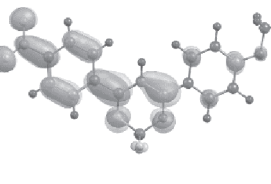
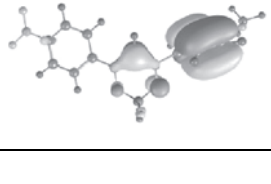
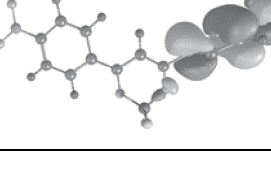
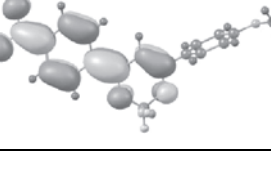
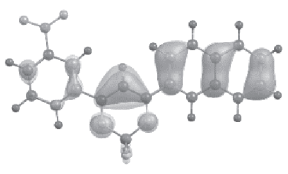
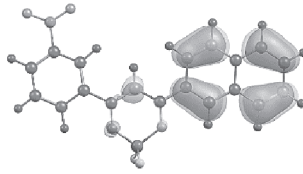
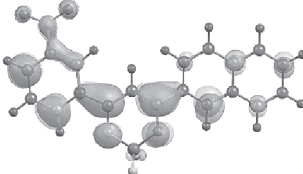
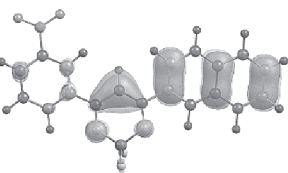
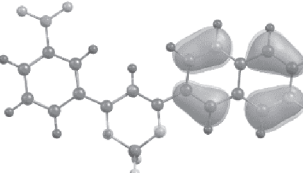
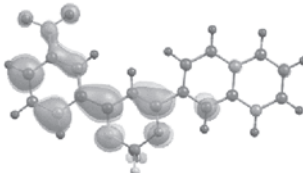
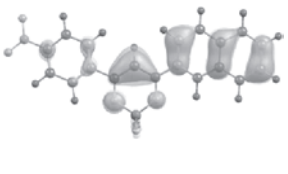
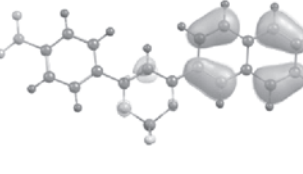
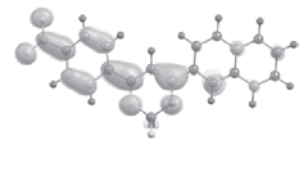
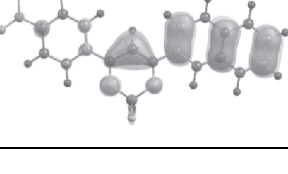
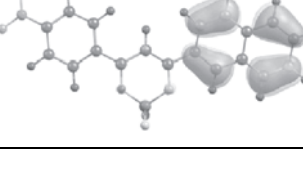
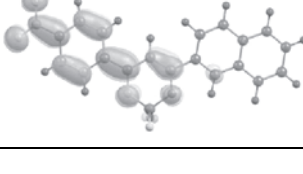
№ (геометрия)	ВЗМО-1	ВЗМО	НСМО
1 (S_0)			
1 (S_1)			
4 (S_0)			
4 (S_1)			
2 (S_0)			
2 (S_1)			
5 (S_0)			
5 (S_1)			

Таблица 2. Окончание

№ (геометрия)	ВЗМО-1	ВЗМО	НСМО
3 (S_0)			
3 (S_1)			
6 (S_0)			
6 (S_1)			

яние полярности растворителя на величину ϕ четко прослеживается для *мета*-изомеров: в ряду CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 ϕ **1–3** последовательно уменьшается с уменьшением полярности растворителя, одновременно, максимум спектра люминесценции смещается гипсохромно. По сравне-

нию с *мета*-изомерами для *пара*-изомеров ϕ заметно меньше: для **5** в полярных растворителях (CHCl_3 , CH_2Cl_2) $\phi = 0.16$, для **4** и **6** во всех трех растворителях $\phi = 0.04–0.06$.

При переходе от одного неполярного растворителя (тетрахлорметана) к другому (бензолу)

Таблица 3. Рассчитанные методом PCM значения максимумов полос поглощения **1–6** в растворителях

№	λ_{abs} , нм (f)		
	CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2
1	356 (0.8)	358 (0.8)	359 (0.8)
4	376 (0.8)	381 (0.7)	383 (0.8)
2	390 (0.7)	395 (0.8)	396 (0.7)
5	417 (0.7)	427 (0.7)	451 (0.7)
3	437 (0.2), 369 (0.2)	444 (0.2), 373 (0.9)	447 (0.2), 374 (0.8)
6	466 (0.2), 390 (0.8)	476 (0.2), 395 (0.8)	483 (0.2), 398 (0.8)

Таблица 4. Отнесение полос в теоретических спектрах поглощения **3** и **6**

Состояние	λ , нм	f	Переходы	α , %
3				
1	413	0.16	NBMO $\rightarrow$ НСМО	98
2	353	0.36	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО	66
			NBMO $\rightarrow$ НСМО	30
3	347	0.40	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО	31
			NBMO $\rightarrow$ НСМО	68
6				
1	443	0.15	NBMO $\rightarrow$ НСМО	96
2	373	0.62	ВЗМО $\rightarrow$ НСМО	98
4	330	0.15	NBMO $\rightarrow$ НСМО+1	92

Обозначения: α – вклады орбитальных переходов.

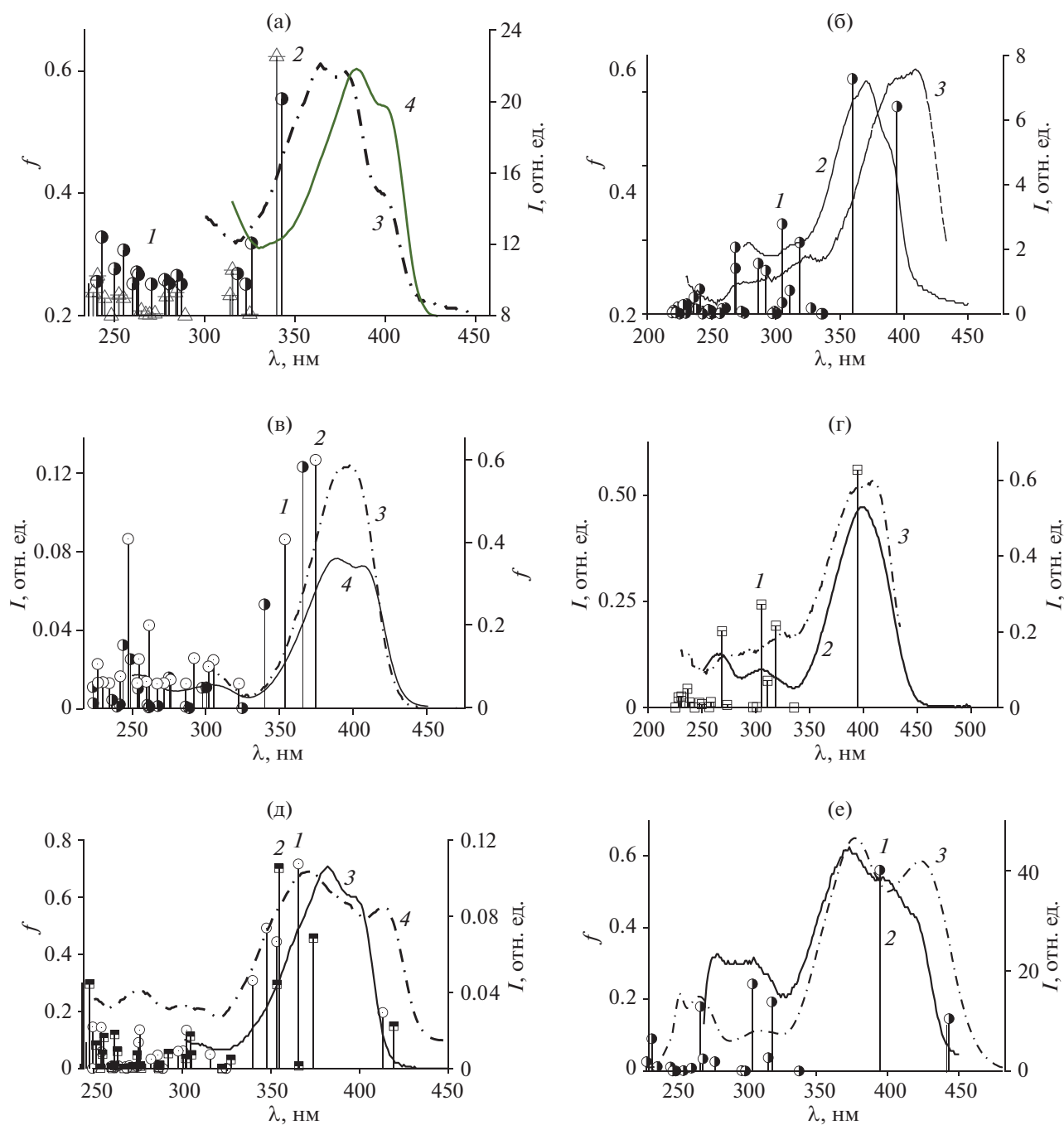
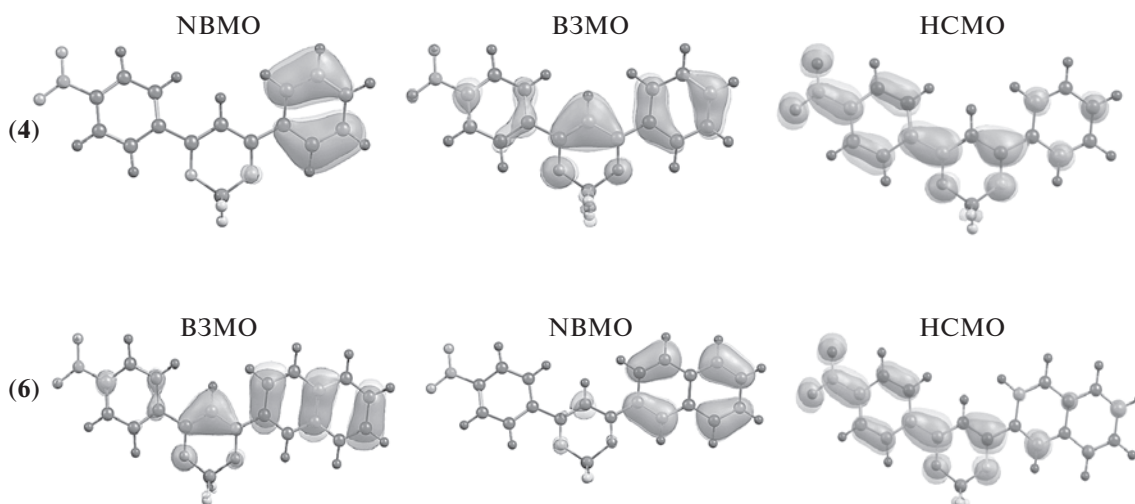


Рис. 2. Спектры поглощения и возбуждения люминесценции растворов **1–6** в тетрахлоформате $C = 1 \times 10^{-5}$ моль/л: а) комплекс **1**, б) комплекс **4**, в) комплекс **2**, г) комплекс **5**, д) комплекс **3**, е) комплекс **6**. Обозначения на рисунке: для *мета*-изомеров (рис. а, в, д): **1** – теоретический спектр поглощения ротамера а; **2** – теоретический спектр поглощения ротамера б; **3** – экспериментальный спектр поглощения; **4** – спектр возбуждения люминесценции. Для *пара*-изомеров (рис. б, г, е): **1** – теоретический спектр поглощения; **2** – экспериментальный спектр поглощения; **3** – спектр возбуждения люминесценции.

значение ϕ значительно возрастает и максимум полосы люминесценции смещается bathochromно. Это указывает, что в данном случае на люминесцентные характеристики влияет иной, отличный от полярности растворителя, фактор.

В табл. 6 представлены времена жизни и значения стока сдвига для **1–6**. В ряду CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 стока сдвиг для **1–6** последовательно уменьшается с уменьшением полярности растворителя. Однако, для **1–6** в неполярном бензоле

Рис. 3. Граничные электронные орбитали комплексов **4** и **6**.

наблюдается аномально высокое значение стоксова сдвига $4000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$. Положение максимума полос люминесценции растворов **1–6** в бензоле значительно смещено bathochromно относительно другого неполярного растворителя — тетрахлорметана; при этом значения τ и ϕ существенно воз-

растают (табл. 5 и 6). Такое изменение спектров характерно для образования эксиплексов β -дикетонатов дифторида бора с ароматическими соединениями [49–51].

Если для комплексов **1, 3, 4, 6** при формировании эксиплексов в бензоле ϕ значительно увели-

Таблица 5. Спектральные характеристики растворов **1–6**

№	λ_{abs} , нм				λ_{lum} , нм				ϕ^{**}			
	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	C_6H_6	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	C_6H_6	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	C_6H_6
1	383, 407*	380, 402*	377, 400*	368	446	439	418	457	0.17	0.14	0.04	0.24
2	397	397	399	375	480	438	417	488	0.68	0.39	0.06	0.34
3	372, 410	376, 407*	383, 398	374, 404	507	480	432	477	0.36	0.35	0.21	0.32
4	376	375	370	376	442	443	437	464	0.06	0.04	0.01	0.10
5	374	401	394	343	485	441	438	440	0.16	0.16	0.01	0.09
6	376, 415	379, 414	372, 402	286, 375	528	473	448	500	0.06	0.07	0.01	0.15

* Плечо.

** ϕ — Квантовый выход люминесценции.Таблица 6. Времена жизни люминесценции (τ) и стоксов сдвига ($\Delta\nu_{\text{ST}}$) **1–6** в различных растворителях

№	τ , нс				$\Delta\nu_{\text{ST}}$, см^{-1}			
	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	C_6H_6	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	C_6H_6
1	1.5	0.9	—*	1.3	3688	2097	1077	4702
2	1.5	0.9	—	0.7	4355	2358	1082	6174
3	9.0	6.5	0.9	6.7	4810	3737	1977	3788
4	1.8	1.4	2.4	1.7	5977	3991	4144	5885
5	1.6	1.2	1.8	5.1	6119	2262	2301	6427
6	2.0	4.6	—	4.2	5157	3013	1488	6667

* Низкий квантовый выход люминесценции.

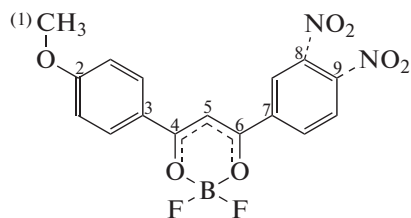


Схема 2. Нумерация атомов в молекулах **2** и **5**, претерпевающих наибольшие изменения заряда при переходе в возбужденное состояние (табл. 7).

чивается, то для комплексов **2** и **5** (табл. 5), содержащих метокси-группу, образование эксиплексов, наоборот, тушит люминесценцию по сравнению с растворами в хлороформе и дихлорметане. Среди исследованных соединений только для **5** не происходит батохромного смещения максимума полосы люминесценции при переходе от тетрахлорметана к бензолу. На квантовый выход могла повлиять особенность электронного строения **2** и **5**: склонность к образованию ТИСТ в возбужденном состоянии. Для **2** и **5** возникает конкуренция между образованием ТИСТ и эксиплексов. На эффективность этих процессов влияет электронное и геометрическое строение комплексов. Для образования эксиплексов предпочтительным является копланарное расположение взаимодействующих молекул люминофора и бензола. Как показали квантово-химические расчеты (табл. 1 и 2, рис. 1) при переходе в состояние S_1' происходит поворот кольца **B** относительно хелатного цикла на 89 и 31° для **2** и **5** соответственно, что способствует формированию ТИСТ (табл. 1).

Для *мета*-изомера **2** наблюдается батохромное смещение максимума спектра люминесценции раствора в бензоле относительно раствора в

тетрахлориде углерода, а для его *пара*-изомера **5** смещения спектра не наблюдается, только, небольшое повышение ϕ . Способность к формированию ТИСТ молекул **2** и **5** связана с эффективностью переноса заряда в молекуле при переходе в состояние S_1' (табл. 7). В табл. 7 приведены значения зарядов по Милликену тех атомов в молекулах **2** и **5**, для которых наблюдается заметное изменение заряда при переходе в возбужденное релаксированное состояние.

Более эффективным перенос заряда в молекуле **5** по сравнению с **2** способствует образованию ТИСТ, но препятствует образованию эксиплексов с бензолом.

Таким образом методами стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии и квантово-химического моделирования исследованы люминесцентные свойства *пара*- и *мета*-нитродибензоилметанатов дифторида бора. Выявлено влияние положения акцепторного заместителя (нитрогруппы) на люминесцентные свойства комплексов. В ряду донорных заместителей: фенил, нафтил, *пара*-метоксифенил, наибольшим квантовым выходом люминесценции обладают соединения с *пара*-метоксифенилом. Нитрогруппа в *пара*-положении, в отличие от *мета*-, значительно снижает квантовый выход люминесценции. Спектры люминесценции *пара*-изомеров батохромно смещены на 5 – 20 нм относительно спектров *мета*-изомеров, *пара*-изомеры отличаются большими значениями стока сдвига, что связано с более значительной перестройкой при колебательной релаксации молекулы люминофора в возбужденном состоянии.

Все соединения проявляют люминесцентный сольватохромизм, наиболее ярко сольватохромизм проявляется для комплексов **3** и **6**, имеющих наиболее протяженную π -систему. Влияние полярности растворителя на величину ϕ четко прослеживается для *мета*-изомеров: в ряду CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 квантовый выход люминесценции **1**–**3** последовательно уменьшается с уменьшением полярности растворителя. В растворах комплексов в бензоле наблюдается образование эксиплексов, что приводит к повышению квантового выхода люминесценции и значительному батохромному смещению максимума спектра люминесценции. На квантовый выход люминесценции комплексов **2** и **5** в бензоле влияют конкурирующие процессы образования эксиплексов и ТИСТ, при переходе к полярным растворителям состояние ТИСТ стабилизируется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWFN(0205)-2022-0003.

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

Таблица 7. Милликеновские заряды на атомах комплексов **2** и **5** в основном и релаксированном возбужденном состояниях

Атом	2a	2a*	Δq	5	5*	Δq
C(1)	–0.132	–0.123	0.009	–0.348	–0.123	0.225
C(2)	0.334	0.175	0.159	0.385	0.352	0.033
C(4)	–0.195	–0.148	0.047	–0.197	–0.156	0.041
C(5)	0.321	0.347	0.026	0.311	0.180	0.036
C(6)	–0.182	–0.203	0.021	–0.126	–0.163	0.037
C(7/8)	0.108	0.119	0.011	0.145	0.181	0.036
N	0.192	0.187	0.005	0.137	0.123	0.014

Примечание. Нумерация атомов соответствует схеме 2; Δq – изменение заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Araithi M.A., Lutsyk P., Verbitsky A. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 1991. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.190>
2. Хачатрян С., Бойко И.И., Колодаев А.В., Матеев-сян К.Р. // Изв. АН Сер. Хим. 2020. С. 385. [Khachatryan D.S., Boiko, A.V., Kolotaev Iu.Ia., Matevosyan K.R. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 325, <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2764-0>]
3. Мирочник А.Г., Пузырьков З.Н., Федоренко Е.В., Свистунова И.В. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 9. С. 1292–130. [Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V., Svistunova I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 9. P. 142. DOI: 10.1134/S003602362209008X] <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090082>
4. Zhang H., Hu X., Dou W. et al. // J. Fluor. Chem. 2010. V. 131. P. 883. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00375](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00375)
5. Chibani S., Charaf-Eddin A., Mennucci B. et al. // Chem. Theory Comput. 2014. V. 10, 805–815. <https://doi.org/10.1021/ct4009848>
6. Macedo F.P., Gwengo C., Lindeman S. V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 3200. <https://doi.org/10.1002/EJIC.200800243>
7. Poggi B., Lopez E., Métivier R. et al. // Macromol. Rapid Commun. 2022. V. 43 P. 2200134. <https://doi.org/10.1002/marc.202200134>
8. Shen Z., Gao Y., Li M. et al. // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 281. P. 1216. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121609>
9. Сажников В.А., Аристархов В.М., Мирочник А.Г. и др. // ДАН. 2011. Т. 437. № 2. С. 201. [Sazhnikov V.A., Aristarkhov V.M., Mirochnik A.G. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2011. V. 437. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S0012501611030031>]
10. Samonina-Kosicka J., Weitzel D., Hofmann C., et al. // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. № 7. P. 694. <https://doi.org/10.1002/marc.201500022>
11. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю. и др. // Опт. спектр. 2012. Т. 112. № 4. С. 580. [Kulchin Y.N., Vitrik O.B., Zhizhchenko A.Y. et al. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 112. № 4. P. 514. <https://doi.org/10.1134/S0030400X12040121>]
12. Zhizhchenko A.Yu., Vitrik O.B., Kulchin Y.N. et al. // ISO 4. 2013. V. 311. P. 364. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.08.046>
13. Kammler R., Bourhill G., Jin Y. et al. // Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 945. <https://doi.org/10.1039/FT9969200945>
14. Halik M., Wenseleer W., Grasso C. et al. // Chem. Comm. 2003. P. 1490. <https://doi.org/10.1039/B303135G>
15. Zojer E., Wenseleers W., Halik M. et al. // ChemPhys-Chem 2004. V. 5. P. 982. <https://doi.org/10.1002/cphc.200301023>
16. Wang F., Song D., Dickie D.A. et al. // J. Fluoresc. 2021. V. 31. № 1. P. 39–49. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02626-8>
17. Zhang G., Evans R., Campbell K., Fraser C. // ISO4. 2009. V. 42. № 22. P. 8627. <https://doi.org/10.1021/ma9019043>
18. Tanaka K., Tamashima K., Nagai A. et al. // ISO4. 2013. V. 46. № 8. P. 2969. <https://doi.org/10.1021/ma400368e>
19. Gong W., Dong K., Liu L. et al. // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. № 11. P. 3905. <https://doi.org/10.1039/D1CY00384D>
20. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 159. P. 557. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.022>
21. Федоренко Е.В., Хребтов А.А., Мирочник А.Г. и др. // Опт. спектр. 2019. Т. 127. № 35. С. 42. [Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et al. // Opt. Spectr. 2019, V. 127, No. 3, pp. 459–462.] <https://doi.org/10.1134/S0030400X19090091>
22. Хребтов А.А., Федоренко Е.В., Реутов В.А. и др. // Журн. физ. химии. 202. Т. 96. № 8. С. 1217. [Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Reutov V. A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A, 2022. V. 96. № 8. P. 1800.] <https://doi.org/10.1134/S0036024422080118>
23. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Beloliptsev A.Yu., Mirochnik A.G. // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 267 P. 120548. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120548>
24. Wang D., Wan Y., Liu H. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 149. № 2. P. 728. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.030>
25. Qian C., Hong G., Liu M. et al. // Tetrahedron 2014. V. 70. P. 3935. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.03.069>
26. D'Aléo A., Felouat A., Fages F. // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 6. № 015009. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/1/015009>
27. Selvam K., Gandhi S., Krishnamurthy S., Gopalakrishnan G. // J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2019. V. 199. № 6. P. 111595. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111595>
28. Kononevich Yu.N., Belova A.S., Sazhnikov V.A. et al. // Tetrahedron Lett., 2020. V. 61. № 31. P. 152176. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152176>
29. Daly M.L., Kerr C., DeRosa, Fraser C.L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9, № 37. P. 32008. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06910>
30. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karasev V.E. // Russ. Chem. Bull. 2008 V. 57. № 6. P. 1190. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0149-x>
31. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karpenko A.A. et al. // Lumines. 2007. V. 22. № 3. P. 195. <https://doi.org/10.1002/bio.948>
32. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Kuryavyi V.G. et al. // J. Fluoresc. 2006. V. 16. № 3. P. 279. <https://doi.org/10.1007/s10895-005-0039-7>
33. Wang J.-X., Yu Y.-S., Niu L.-Y. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 46. P. 6269. <https://doi.org/10.1039/d0cc01505a>
34. Zhang G., Chen J., Payne S.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 29. P. 8942. <https://doi.org/10.1021/ja0720255>
35. Săcărescu L., Cojocaru C., Roman G. et al. // Polymer (Guildf). 2021. V. 232. № 9. P. 124188. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124188>

36. *Shevchenko N., Pankova G., Laishevkina S. et al.* // Colloids. Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 2019. V. 562. № 310.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2018.11.051>
<https://doi.org/10.2018>.
37. *Xing D., Hou Y., Niu H.* // Spectrochim. Acta A 2018. V. 193. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.001>
38. *Красовитский Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. М.: Химия. 1984. 336 с.
39. *Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E.* Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification, New York: Interscience Publ., 1955. 553 p.
40. *Гухман Е.В., Реутов В.А.* // ЖОХ. 1999. Т. 69. № 10. С. 1678. [*Gukhman E.V. Reutov V.A.* // Russ. J. Gen. Chem., 1999. V. 69. № 10. P. 1608]
41. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
42. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1363 0A
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
43. *Sasaki S., Gregor P.C., Drummen G. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 2731.
<https://doi.org/10.1039/c5tc03933a>
44. *Тимова Т.Ю., Морозова Ю.П.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 850. [*Titova T.Yu. Morozova Yu.P.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. P. 1059. DOI:10.1134/S0036024419060323]
<https://doi.org/10.1134/S0044453719060323>
45. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy, New York: Springer, 2006. 923 pp.
46. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция М.: МГУ, 1989. 277 с.
47. *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al.* // JPhotochem. Photobiol. A. 2021. V. 412. P. 113220
<https://doi.org/10.1016/j.jphot-chem.2021.113220>
48. *Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G. et al.* // J. Lumines. 2010. V. 130. № 5. P. 756.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.027>
49. *Chow Y.L., Johansson C.J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 49. P. 17566.
<https://doi.org/10.1021/J100049A016>
50. *Chow Y.L., Johansson C.I., Liu Z.-L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 32. P. 13381.
<https://doi.org/10.1021/JP961000H>
51. *Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu.* // J. Luminesc. 2017. V. 185. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.01.002>

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДЫ ЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2023 г. О. А. Федяева^{а,*}, Е. Г. Пошелюжная^а

^а Омский государственный технический университет, Омск, Россия

*e-mail: kosatine@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Методами измерения электродвижущих сил и газометрии изучена реакция фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия с добавками муравьиной и уксусной кислот. Установлено, что на электроде в суспензиях протекают реакции с выделением водорода, окисления кислот и сульфит-ионов. В составе продуктов фотохимической реакции обнаружен пероксид водорода, который вступает во взаимодействие с кислотами и уменьшает количество образовавшегося водорода.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, электродвижущие силы, водород

DOI: 10.31857/S0044453723100114, **EDN:** GRWOZB

Солнечная энергия и вода являются неисчерпаемыми ресурсами на Земле, и поэтому фотокаталитическое восстановление воды для получения молекулярного водорода как универсального экологически чистого топлива имеет большое практическое значение. В настоящее время известно около 130 материалов с полупроводниковыми свойствами, которые способны к осуществлению такого процесса [1–15]. Однако из-за недостаточной каталитической активности и низкого фотоотклика ни один из изученных материалов не был доведен до уровня практического применения [5]. Известно, что для эффективного фотокаталитического разложения воды на водород и кислород катализатор должен иметь ширину запрещенной зоны не менее 2 эВ, подходящее положение дна зоны проводимости относительно восстановительного потенциала H^+/H_2 и потолка валентной зоны относительно окислительного потенциала O_2/H_2O .

Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия является одним из наиболее изученных материалов. Он мало растворим в воде (произведение растворимости $>1.6 \times 10^{-28}$ при 25°C), ширина запрещенной зоны его составляет 2.4 эВ, что соответствует энергии кванта света с $\lambda = 520$ нм. Недостатком данного материала, как и большинства сульфидов металлов, является быстрая рекомбинация фотогенерированных

электронно-дырочных пар, фотокоррозия и агрегация наночастиц. Для уменьшения фотокоррозии и повышения фотокаталитической активности CdS используют жертвенные реагенты, такие как смесь $S^{2-}-SO_3^{2-}$ [16–21], глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота, триэтанол-амин, карбоновые кислоты, хлор- и фосфорорганические соединения, азокрасители [3, 22–26]. Эти вещества являются донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов. Для улучшения фотокатализаторов на основе сульфида кадмия в настоящее время наметились такие тенденции как модификация сокатализатора, контроль структуры и морфологии, создание гетеропереходов [15, 22, 27–30] и др.

Для оценки эффективности преобразования световой энергии в химическую определяют квантовый выход реакции [31] или коэффициент фотоконверсии [32]. В настоящей работе для изучения фотокаталитической реакции в водных суспензиях нами был использован метод измерения электродвижущих сил.

Целью нашей работы явилось изучение реакции фотохимического восстановления воды суспензией сульфида кадмия методом измерения

электродвижущих сил. В качестве жертвенных реагентов — доноров электронов были использованы муравьиная и уксусная кислоты.

Частицы сульфида кадмия получали химическим осаждением из 0.1 М растворов солей Na_2S и CdCl_2 с последующей фильтрацией осадка через фильтр “красная лента”, его промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивании в вакуумном шкафу при давлении 0.01 МПа и температуре 423 К в течение 6 ч. Согласно нашим работам [33, 34], синтезированные частицы содержат включения молекулярной серы, их состав в мольных долях отвечает формуле $\text{Cd}_{0.1183}\text{S}_{0.8817}$. Размеры и ширина запрещенной зоны частиц составляют соответственно 5.8–6.1 нм и 2.96–2.92 эВ.

Каталитические свойства частиц сульфида кадмия изучали газометрическим методом с хроматографическим анализом продуктов реакции. Для разделения газообразных продуктов использовали двухметровую колонку с активным углем АГ-3. Источником излучения служила ртутная лампа с максимумом излучения 253.7 нм. Навеску CdS (0.1 г) помещали в кварцевую колбу, добавляли 37 мл дистиллированной воды и 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислоты. Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [35]. За ходом реакции наблюдали по изменению объема выделившегося газа через различные промежутки времени от начала реакции. В газометре с помощью уравнительного сосуда поддерживали давление, равное атмосферному. Согласно данным хроматографического анализа, в продуктах реакции фотокаталитического восстановления воды в растворе уксусной кислоты были обнаружены (в об. %): H_2 — 40.65, CO — 3.72, CH_4 — 12.42, CO_2 — 18.97, C_2H_6 — 2.03. Продуктами реакции в растворе муравьиной кислоты оказались (в об. %): H_2 — 3.71 и CO_2 — 2.40.

Экспериментальный объем газа, приведенный к нормальным условиям, рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{газ}}(\text{н.у.}) = \frac{V_{\text{опыт.газ}} (P_{\text{бар}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 273}{101\,325 \times (273 + t_{\text{опыт}})},$$

$V_{\text{опыт.газ}}$ — экспериментальный объем газа, мл; $P_{\text{бар}}$ — барометрическое давление, Па; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенных паров воды при температуре опыта, Па; $t_{\text{опыт}}$ — температура опыта.

Об изменениях, происходящих в растворах суспензий катализатора при облучении, судили по результатам измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и водородного показателя полуэлементов. При этом предполагалось, что в полуэлементе с суспензией CdS в растворе кислот количество выделенных газов и изменение рН будет отличаться от этих показателей в полуэлементе с дистиллированной водой. Это приведет к возникновению ЭДС в гальваническом элементе. Регистрацию ЭДС выполняли на компьютеризированном комплексе “Химия”. Гальванический элемент составляли из двух медных электродов, опущенных в стаканы с дистиллированной водой (по 37 мл), соединенных солевым мостиком. В первый стакан помещали 0.1 г CdS и добавляли 0.5 мл 0.1 н. раствора муравьиной или уксусной кислот. В оба стакана погружали комбинированные электроды для измерения рН. Перемешивание растворов в стаканах осуществляли магнитными мешалками.

Для установления влияния муравьиной и уксусной кислот на изучаемую реакцию были выполнены описанные выше эксперименты в водных суспензиях CdS с добавками 1.0 и 1.5 мл 0.1 н. растворов этих кислот и без добавок.

Результаты газометрических исследований, представленные на рис. 1, показали, что выделение газов из дистиллированной воды начинается сразу после включения облучения и через 18 мин полностью прекращается. При этом образуется водород и кислород в соотношении 2 : 1, их парциальные давления составили $P_{\text{H}_2} = 0.0061$ атм. и $P_{\text{O}_2} = 0.0031$ атм. Выделение газов из дистиллированной воды происходит в большей степени, чем из суспензий CdS . Максимальное давление газов в реакторе с суспензией CdS в воде составило 0.0052 атм., а через 40 мин от начала реакции — 0.0043 атм. В суспензии с добавлением уксусной кислоты эти параметры оказались равными 0.0078 атм. и 0.0055 атм., а в суспензии с муравьиной кислотой — 0.0015 атм. и 0.0002 атм. Добавление в суспензию 1.0 или 1.5 мл растворов кислот значительно уменьшает выход газообразных продуктов. По-видимому, избыточное количество этих реагентов в суспензии блокирует активные центры фотокатализатора.

На основании результатов газометрических измерений нами было сделано предположение, что при появлении в растворе продуктов фотокоррозии сульфида кадмия прекращается выделение кислорода из воды, а содержание молекулярного водорода в реакционном объеме снижа-

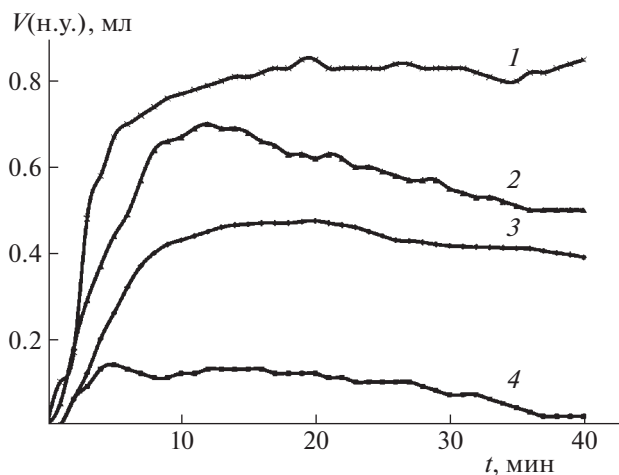


Рис. 1. Кривые выделения газообразных продуктов из дистиллированной воды (1), суспензии с добавлением CH_3COOH (2), водной суспензии CdS (3), суспензии с добавлением HCOOH (4) от времени облучения.

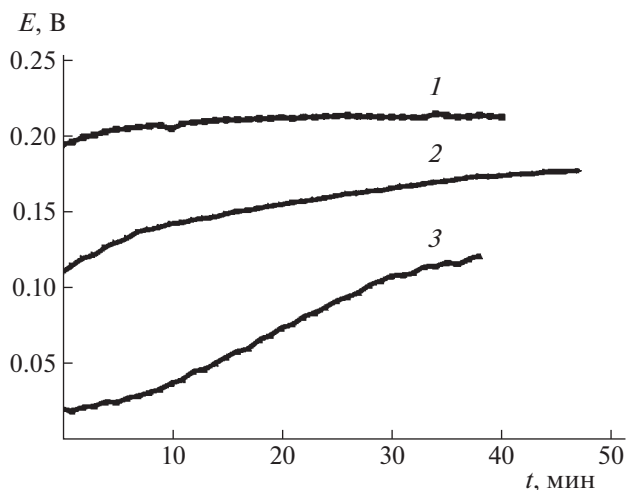
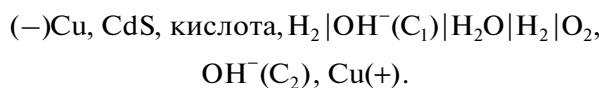


Рис. 2. Кривые изменения ЭДС гальванического элемента в реакции фотовосстановления воды в суспензии CdS (1) и суспензии с добавлением растворов HCOOH (2) и CH_3COOH (3) от времени облучения.

ется за счет его разрушения радикалами $\text{OH}^\bullet$, образующимися при радиолизе воды [36].

Результаты газометрических измерений оказались в соответствии с результатами измерения электродвижущих сил и pH полуэлементов (рис. 2, 3). Исследования показали, что одновременно с уменьшением количества газа в реакционной колбе ЭДС цепи, водородные показатели в суспензиях и в дистиллированной воде продолжают увеличиваться.

Схему гальванического элемента, роль анода в котором выполняет полуэлемент с суспензией CdS , можно записать следующим образом:



Рассмотрим возможные реакции, протекающие на электродах в гальванических элементах.

Потенциал электродов для реакции $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ при $\text{pH} \geq 7$, согласно [37], определяется уравнением:

$$\Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{1} \left(\lg a_{\text{OH}^-} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} \right),$$

$$\Phi_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0.828 \text{ В.}$$

Для значения $\text{pH} < 7$ электродный потенциал реакции $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ рассчитывается по формуле:

$$\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{1} \left(\lg a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2} \right).$$

Потенциал реакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ определяется по уравнению:

$$\Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0.059}{4} (4 \lg a_{\text{H}^+} + \lg P_{\text{O}_2}),$$

$$\Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23 \text{ В.}$$

Потенциал реакции $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ рассчитывается по формуле:

$$\Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg P_{\text{O}_2} - \lg a_{\text{HO}_2^-} - \lg a_{\text{OH}^-}),$$

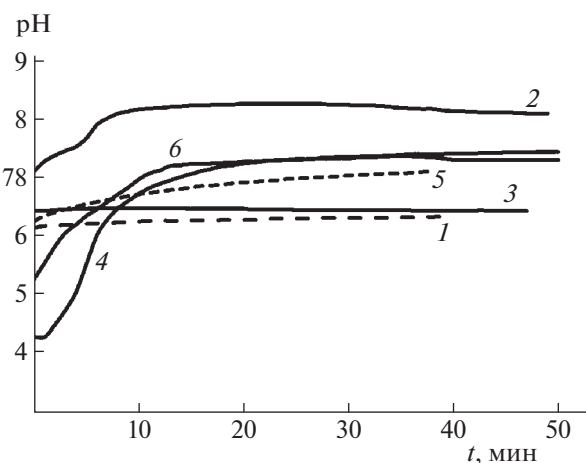


Рис. 3. Изменения pH среды полуэлементов гальванической цепи в реакции фотовосстановления воды: вода (1) – суспензия CdS (2), вода (3) – суспензия CdS в HCOOH (4), вода (5) – суспензия CdS в CH_3COOH (6) от времени облучения.

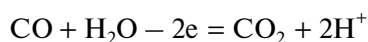
$$\Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = -0.427 \text{ В.}$$

Потенциал реакции $\text{НСООН} - 2\text{e} = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ определяется по уравнению:

$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{НСООН}} = \Phi_{\text{CO}_2/\text{НСООН}}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg P_{\text{CO}_2} + 2 \lg a_{\text{H}^+} - \lg a_{\text{НСООН}}),$$

$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{НСООН}}^0 = -0.14 \text{ В.}$$

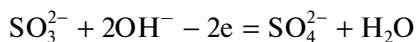
При облучении раствора уксусной кислоты образуются оксиды углерода, поэтому не исключена реакция:



$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{CO}} = \Phi_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg P_{\text{CO}_2} + 2 \lg a_{\text{H}^+} - \lg P_{\text{CO}}),$$

$$\Phi_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0 = -0.12 \text{ В.}$$

При вычислении электродных потенциалов учтем парциальные давления газов и активности ионов, находящихся в растворе. По стандартным методикам в суспензиях CdS, подвергнутых облучению в течение 40 мин, были определены ионы SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , НСO_3^- [38]. Ионы Cd^{+2} определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Квант-2а. Содержание пероксида водорода в суспензиях CdS определяли методом люминесценции на приборе “Флюорат 02-3М” по разработанной нами методике [33]. Результаты химического анализа фильтратов суспензий представлены в табл. 1. Согласно полученным данным, пероксид водорода в фильтратах суспензий с добавками кислот не был обнаружен. Его содержание в суспензии с дистиллированной водой составило 0.053 моль/л. Изменение pH суспензий, появление в ней ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-} позволяет предположить, что на аноде при облучении воды наряду с реакцией образования водорода протекает побочная реакция:



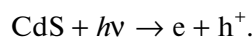
$$\Phi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 = -0.93 \text{ В [37].}$$

$$\Phi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = \Phi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^0 + \frac{0.059}{2} (\lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - \lg a_{\text{SO}_3^{2-}} - 2 \lg a_{\text{OH}^-}).$$

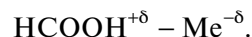
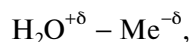
На ее протекание при облучении суспензий сульфид кадмия указывали также авторы [19–21]. Результаты расчета потенциалов электродов гальванических элементов и их ЭДС также представлены в табл. 1.

Сравнение экспериментальных (табл. 2) и теоретических значений ЭДС, рассчитанных по электродным потенциалам катода и анода показало, что в гальваническом элементе на каждом из электродов могут протекать несколько реакций: на аноде – выделение водорода, окисление SO_3^{2-} и карбоновых кислот; на катоде – восстановление протонов и двухэлектронное восстановление кислорода.

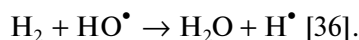
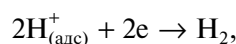
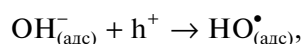
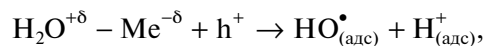
Рассмотрим процесс фотохимического восстановления воды суспензией CdS в присутствии муравьиной и уксусной кислот. Под действием УФ-излучения в объеме полупроводника образуется свободный электрон (e) и свободная дырка (h^+), которые мигрируют по кристаллической решетке, локализуются на структурных дефектах или рекомбинируют [1, 2, 39]:



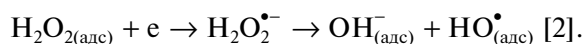
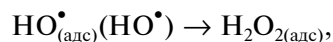
Адсорбированные на координационно-ненасыщенных атомах поверхности полупроводника молекулы воды, муравьиной и уксусной кислот образуют донорно-акцепторные комплексы [40, 41], которые служат ловушками для фотогенерированных дырок:



При участии дырок и электронов решетки на поверхности фотокатализатора в водных растворах могут развиваться следующие процессы:



Рекомбинация гидроксильных радикалов приводит к образованию пероксида водорода, который может связывать фотогенерируемые электроны:



Добавление в водные суспензии CdS муравьиной кислоты приводит к появлению в составе газообразных продуктов водорода и углекислого газа, а в составе раствора – гидрокарбонат – анионов. Это позволяет считать, что муравьиная кислота при облучении подвергается декарбоксилированию за счет окисления ее молекул и фор-

Таблица 1. Результаты химического анализа фильтратов суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин, расчетные значения потенциалов электродов и ЭДС гальванических элементов

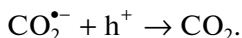
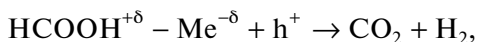
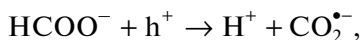
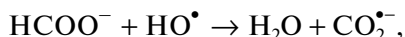
Характеристика	I		II		III	
	Анод	Катод	Анод	Катод	Анод	Катод
pH	8.3	6.36	7.42	6.45	7.33	7.13
Содержание в фильтрате						
Cd ⁺² , мг	1.2715	—	1.0585	—	1.0720	—
SO ₄ ²⁻ , мг	4.2	—	1.2	—	1.1	—
SO ₃ ²⁻ , мг	0.2	—	1.9	—	1.6	—
HCO ₃ ⁻ , мг	0.00	—	3.27	—	0.00	—
Парциальные давления						
H ₂ , атм.	0.00430	0.00610	7.4 × 10 ⁻⁶	0.00610	0.00226	0.00610
CO, атм.	—	—	—	—	0.00020	—
CO ₂ , атм.	—	—	4.8 × 10 ⁻⁶	—	0.00105	—
φ, В	φ _{ОН⁻/Н₂О/Н₂} = -0.5615 φ _{SO₄²⁻/SO₃²⁻} = -0.5593	φ _{2Н⁺/Н₂} = -0.4457 φ _{О₂/Н₂О} = 0.8177 φ _{О₂/ОН⁻} = -0.2756	φ _{ОН⁻/Н₂О/Н₂} = -0.5911 φ _{SO₄²⁻/SO₃²⁻} = -0.5498 φ _{НСООН/СО₂} = -0.5960	φ _{2Н⁺/Н₂} = -0.4479 φ _{О₂/Н₂О} = 0.8124 φ _{О₂/ОН⁻} = -0.2783	φ _{ОН⁻/Н₂О/Н₂} = -0.5125 φ _{SO₄²⁻/SO₃²⁻} = -0.5431 φ _{СО₂/СО} = -0.5316	φ _{2Н⁺/Н₂} = -0.4880 φ _{О₂/Н₂О} = 0.7723 φ _{О₂/ОН⁻} = -0.2983
E _{теор} , В	0.1158–0.2859		0.1019–0.3177		0.0245–0.2448	

Обозначения: I – суспензия CdS в воде, II – суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора НСООН, III – суспензия CdS в воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора СН₃СООН, φ – электродные потенциалы, E_{теор} – теоретическое значение.

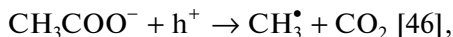
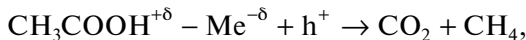
Таблица 2. ЭДС гальванических элементов в реакции фотокаталитического расщепления воды в суспензии сульфида кадмия

Суспензия CdS	В воде		В воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора HCOOH		В воде с добавлением 0.5 мл 0.1 н. раствора CH ₃ COOH	
	максимальное	через 40 мин	максимальное	через 40 мин	максимальное	через 40 мин
Экспериментальное значение E , В	0.2120	0.2143	0.1269	0.1734	0.0507	0.1212

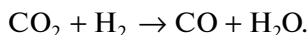
миат-анионов гидроксильными радикалами и дырками полупроводника. Анион-радикалы окисляются с образованием гидрокарбонат-анионов и углекислого газа [42–45]:



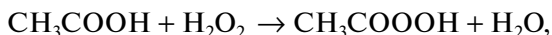
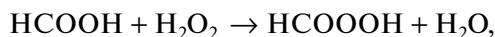
Уксусная кислота, в отличие от муравьиной кислоты, разлагается в суспензии CdS с образованием только газообразных продуктов (метана, оксидов углерода и этана). Ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- в ее растворах не обнаружены. Возможные реакции с участием адсорбированных молекул кислоты и ацетат-анионов раствора имеют вид:



Появление оксида углерода (II) в составе газообразных продуктов может быть в результате протекания реакции:

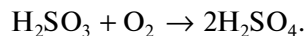
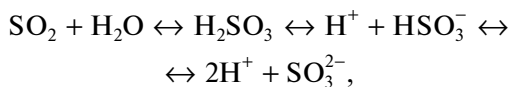
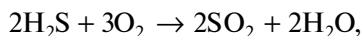
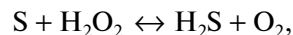


Отсутствие пероксида водорода в составе кислотных фильтратов суспензий катализатора может быть связано с его взаимодействием с молекулами муравьиной и уксусной кислот. Образующиеся пермуравьиная и перуксусная кислоты разлагаются с выделением кислорода:



Поскольку константа диссоциации уксусной кислоты ($k = 1.74 \times 10^{-5}$) меньше константы диссоциации муравьиной кислоты ($k = 1.77 \times 10^{-4}$), то большее количество недиссоциированных молекул уксусной кислоты может вступить во взаимодействие с пероксидом водорода. В результате этой реакции в суспензии с добавкой уксусной кислоты в газовую фазу будет выделяться большее количество кислорода, чем в суспензии с добавкой муравьиной кислоты. Кислород может вступать во взаимодействие с водородом с образованием воды, поэтому выделение газов из суспензий с добавками кислот оказывается меньше, чем из суспензии в дистиллированной воде.

Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что добавление в суспензию CdS муравьиной кислоты снижает фотокоррозию частиц на 26%, а добавление уксусной кислоты уменьшает ее на 33%. При облучении суспензий образуется пероксид водорода, который участвует в превращении молекулярной серы, содержащейся в составе частиц сульфида кадмия, в сероводород, а затем в сульфит- и сульфат-ионы [34]:



Сероводород и сульфит-ионы полностью связывают кислород, образующийся при фоторазложении воды. Добавки кислот в суспензии приводят к удалению пероксида водорода и появлению кислорода в составе газообразных продуктов. Накопление кислорода в реакционном объеме и взаимодействие его с водородом снижает общую эффективность реакции фотохимического восстановления воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саката Т., Каваи Т.* Фотосинтез и фотокатализ на полупроводниковых порошках. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М.: Мир, 1986. С. 361.

2. *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 2. С. 125.
3. *Козлова Е.А., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. С. 870.
4. *Kozlova E.A., Vorontsov A.V.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7337.
5. *Protti. S., Albini A., Serpone N.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. V. 16. P. 19790.
6. *Jing D., Guo L., Zhao L. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7087.
7. *Hao X.H., Guo L.J., Mao X. et al.* // Ibid. 2003. V. 28. P. 55.
8. *Zhu J., Zach M.* // Current Opinion in Colloid Interface Science. 2009. V. 14. P. 260.
9. *Alexander B.D., Kulesza P.J., Rutkowska L. et al.* // J. of Materials Chemistry. 2008. V. 18. P. 2298.
10. *Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P. 991.
11. *Choi W.* // Catalysis Surveys from Asia. 2006. V. 10. № 1. P. 16.
12. *Zou Y., Guo C., Cao X. et al.* // J. of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 6. P. 106270.
13. *Wei L., Zeng D., Xie Z. et al.* // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 15. April.
14. *Zhang M., Chen Y., Chang J. et al.* // JACS Au. 2021. V. 1. P. 212.
15. *Mamaiyev Z., Balayeva N.O.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1316.
16. *Пармон В.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 1703.
17. *Preethi V., Kanmani S.* // Mater. Science Semiconductors Processing. 2013. V. 16. P. 561.
18. *Buehler N., Meier K., Reber J.F.* // J. of Phys. Chemistry. 1984. V. 88. P. 3261.
19. *Zhang G., Zhang W., Crittenden J., Minakata D., Chen Y., Wang P.* // J. of Renewable and Sustainable Energy. 2014. V. 6. P. 033131.
20. *Yan H., Yang J., Ma G. et al.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 165.
21. *Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al.* // Small. 2012. V. 8. P. 291.
22. *Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al.* // J. of Mater. Chemistry A. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
23. *Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 63. P. 1312.
24. *Li Y., Du J., Peng S. et al.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 8. P. 2007.
25. *Kumaravel V., Imam M.D., Badreldin A. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. P. 276.
26. *Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. P. 115.
27. *Lv F., Hung W.* // Cell Reports Physical Science. 2021. V. 2. № 12. P. 100652.
28. *Zhang C., Chu S., Liu B. et al.* // Applied Surface Science. 2021. V. 569. P. 150987.
29. *Chen Y., Yang D., Gao Y. et al.* // AAAS Research. 2021. P. 9798564.
30. *Liu X., Sayed M., Bie C. et al.* // J. of Materiomics. 2021. V. 7. № 3. P. 419.
31. *Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E. et al.* // Pure. Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 913.
32. *Аракелян В.М., Арутюнян В.М., Шахназарян Г.Э., Степанян Г.М., Оганесян А.Р.* // Альтернативная энергетика и экология. 2006. Т. 43. № 11. С. 78.
33. *Fedyeva O.A., Poshelyuzhnyaya E.G.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
34. *Fedyeva O.A., Poshelyuzhnyaya E.G., Trenikhin M.V.* // Ibid. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
35. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высшая школа, 1986. 495 с.
36. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. М.: Высш. школа, 1988. 383 с.
37. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. СПб.: "Иван Фёдоров", 2003. 240 с.
38. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.
39. *Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф.* Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 288 с.
40. *Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П.* Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1998. 192 с.
41. *Федяева О.А.* // Вестн. Иркутского гос. технического университета. 2011. Т. 52. № 5. С. 134.
42. *Bideau M., Claudel B., Faure L.* // J. Photochem. 1987. V. 39. № 1. P. 107.
43. *Harada H., Sacata T., Ueda T.* // J. American Chemical Society. 1985. V. 107. P. 1773.
44. *Sacata T., Kawai T., Hashimoto K.* // J. Physical Chemistry. 1984. V. 88. P. 2344.
45. *Bideau M., Claudel B., Otterbein M.* // J. Photochemistry. 1980. V. 14. P. 291.
46. *Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffman M.R.* // Environmental Science and Technology. 1991. V. 25. P. 786.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3:539.26:548.73

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОРОШКА Al–2.3%V В СРАВНЕНИИ С Al, ПРИМЕНЯЕМЫМ НА 3D-ПРИНТЕРАХ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ НАГРЕВА

© 2023 г. В. Г. Шевченко^{a,*}, Д. А. Еселевич^a, Н. А. Попов^a, М. Н. Бакланов^a,
З. С. Винокуров^b, Г. А. Ким^c

^a Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^b ЦКП “СКИФ” Институт катализа им. Борескова СО РАН, Научноград Кольцово, Россия

^c Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

Методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией и рентгенодифракционным с использованием синхротронного излучения проанализированы устойчивость к окислению и последовательность образования фаз для чистого алюминия марки АПК и сплава Al–2.3%V при нагреве на воздухе со скоростями до 100°C/мин. Установлено, что увеличение скорости нагрева с 10 до 100°C/мин не оказывает значительного изменения на термическую устойчивость модифицированного порошка Al. Наличие в структуре сплава интерметаллидов Al₃V и Al₁₀V, а также малого количества γ-Al₂O₃ должно способствовать консолидации металлических частиц и снижению пористости получаемого изделия при селективном лазерном сплавлении (СЛС).

Ключевые слова: алюминий, порошки, сплав, ванадиевая лигатура, окисление, скорость нагрева

DOI: 10.31857/S0044453723100199, **EDN:** GRKKCT

Развитие новых методов 3D-печати по изготовлению деталей, в том числе при помощи технологии селективного лазерного сплавления (СЛС), требует разработки не только самих машин для аддитивного производства изделий, но и решение проблем с получением порошковых материалов, являющихся сырьем для метода СЛС [1].

В процессах 3D-печати в настоящее время все более востребованными становятся порошки Al и сплавы на их основе, производство которых осуществляется методом диспергирования расплавов нейтральными или инертными газами (азотом или аргоном) [2, 3]. Распыление инертными газами позволяет обеспечить равномерность химического состава и получать частицы, имеющие форму близкую к сферической, что обеспечивает компактность укладки в определенный объем и повышенную текучесть порошковой системы при лазерном сплавлении.

Известно, что сплавы системы Al–V находят широкое применение в машиностроении, аэрокосмической технике, биоматериалах и других областях в качестве материалов, обладающих вы-

сокой коррозионной устойчивостью и повышенными механическими свойствами [4–9].

Изготовление деталей методом СЛС предъявляет определенные требования к порошкам, как исходному сырью. Помимо общепринятых требований (допустимое наличие примесей, сферические формы частиц и высокая их однородность, хорошие реологические характеристики) необходимо учитывать влияние типа и количества модификатора на химическую активность порошка, эффект от модифицирования на его поглощательную способность и отсутствие легкоплавких фаз при высоких температурах и скоростях нагрева в процессе лазерного воздействия на частицы порошка [10, 11]. В противном случае, конечный материал будет обладать высокой пористостью и хрупкостью.

Ввиду ограниченного количества исследований и сведений в доступной литературе по использованию порошков системы Al–V в качестве сырья для получения изделий с повышенными эксплуатационными качествами с помощью 3D-печати, решение указанных выше проблем является актуальной задачей.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния скорости нагрева на особенности окисления порошка сплава $\text{Al}-2.3\%\text{V}$. Для сравнения использовался порошок Al марки АПК аналогичной дисперсности, нашедший коммерческое применение в современных 3Д-принтерах.

Процесс окисления исследован методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией в потоке сухого воздуха со скоростями нагрева до $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 25 до 1200°C и *in situ* рентгеновской дифракции в аналогичной окислительной среде со скоростями нагрева образцов до $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале $25-900^\circ\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок сплава $\text{Al}-2.3\%\text{V}$ с размером частиц $20-40$ мкм был получен в “Институте легких материалов и технологий” (ООО “ИЛМиТ”, г. Москва) на установке Blue Power AU12000 (Indutherm) методом распыления азотом расплавленного технологически чистого алюминия марки А85 (содержащий 99.85 мас. % Al), и лигатуры состава Al_3V с высоким содержанием ванадия (около 70%). Выбранный диапазон крупности частиц порошка основывается на результатах работы [12], где показано, что для порошков Fe и сплавов на его основе максимальная плотность спеченного материала при подводе оптимальной удельной мощности лазера в процессе СЛС достигается при среднем размере частиц 29.2 мкм.

ТГ/ДСК-анализы чистого и легированного Al проведены на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с использованием тонкостенных алундовых тиглей при исходной массе образца около 15 мг. Нагрев осуществлялся от 25 до 1200°C со скоростью 10 и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздушным потоком ($20\%\text{O}_2 + 80\%\text{N}_2$) со скоростью 20 мл/мин.

Изучение особенностей фазообразования при окислении порошка Al и сплава $\text{Al}-2.3\%\text{V}$ в потоке газовой смеси $20\%\text{O}_2 + 80\%\text{N}_2$ проводили *in situ* рентгенодифракционным методом, используя синхротронное излучение, на станции “Прецизионная дифрактометрия”, смонтированной на шестом канале вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 (ЦКП “СЦСТИ”, ИЯФ СО РАН) [13]. Рабочую длину волны излучения ($\lambda = 1.6467 \text{ \AA}$) задавали однократным отражением от кристалла монохроматора Ge (111). Регистрацию дифрактограмм проводили с помощью однокоординатного позиционно-чувствительного детектора ОД-3М [14]. Для проведения высокотемпературных исследований использовалась камера-реактор XRK-900 (Anton Paar, Австрия). Подача газовой

смеси осуществлялась с помощью системы контроллеров потока газа SmartTrak 50 (Sierra, США), при этом проводился контроль продуктов реакции квадрупольным масс-спектрометром (SRS UGA100, США). Нагрев образца объемом около 0.15 см^3 осуществлялся с постоянной скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $100^\circ\text{C}/\text{мин}$, охлаждение $-30^\circ\text{C}/\text{мин}$, при этом скорость подачи газовой смеси составляла 100 мл/мин. Для фазового анализа использовалась порошковая база данных ICDD PDF-2 [15]. Количественный фазовый анализ и уточнение параметров решетки были выполнены методом Ритвельда с использованием программы MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [16, 17].

На аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) и JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX) была изучена морфология поверхности частиц легированного алюминия. Химический (элементный) анализ на содержание ванадия и примесей выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельная площадь поверхности порошков оценивали методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Размер частиц определяли на лазерном анализаторе “Horiba LA 950” (Horiba, Japan) методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света.

Дополнительные сведения об отражающей способности порошков были получены методом спектроскопии диффузного отражения. Измерения проводились на двулучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 с использованием приставки “Интегрирующая сфера” в диапазоне $190-1400$ нм, охватывающем длины волн твердотельных Nd:YAG-лазеров, наиболее часто используемых в 3Д-печати. Переключение между дейтериевой и галогеновой лампами производилось на длине волны 350 нм. Измерялся отраженный от образца свет, абсорбция и отражательная способность вычислялись с помощью встроенных в управляющую программу преобразований. Образцы порошков наносились на белый фильтр, такой же фильтр стоял в качестве референса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным элементного анализа содержания ванадия в сплаве $\text{Al}-2.3\%\text{V}$, полученного методом распыления расплава аргоном, составляет 2.3 мас. %. По данным метода БЭТ величина его удельной поверхности $\sim 0.52 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц 32 мкм. Удельная поверхность исходного Al составила $0.23 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц — 30 мкм. На рис. 1 представлено изобра-

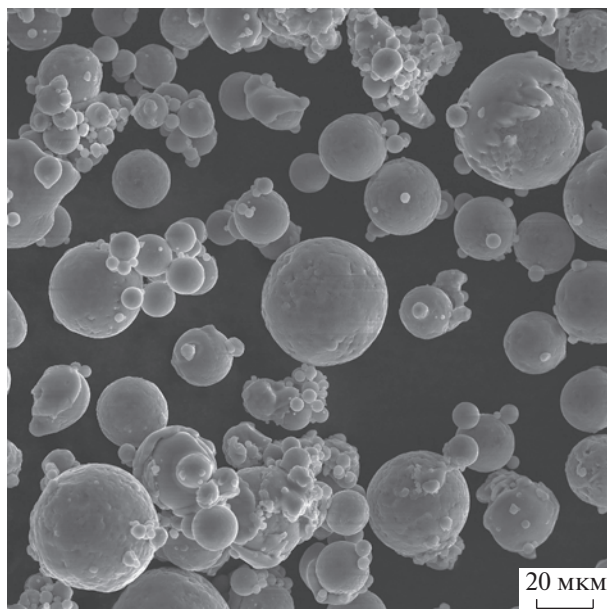


Рис. 1. Морфология порошка сплава Al–2.3%V.

жение частиц алюминия, легированного ванадием. Видно, что они имеют сферическую форму. Согласно результатам EDX при анализе поверхности отдельной частицы (локально) и сканировании по площади содержание ванадия в среднем составляет 2.5 мас. %.

Дифракционные исследования (рис. 2) показали, что в составе порошка сплава Al–2.3%V помимо металлического Al (94.5 мас. %, пр. гр. $Fm(-)3m$: $a = 4.0520$, для PDF № 4-787: $a = 4.0494$) присутствуют интерметаллиды $Al_{10}V$ с кубической структурой типа $Mg_3Cr_2Al_{18}$ (4.6 мас. %, пр. гр. $Fd(-)3m$) [18] и Al_3V (0.9 мас. %, пр. гр. $I4/mmm$) [19]. Параметр решетки для фазы $Al_{10}V$ составил: $a = 14.504(1)$ Å (пр. гр. $Fm(-)3m$, для PDF2 № 65-6305 параметр составлял $a = 14.492(4)$ Å). Параметры решетки у Al_3V : $a = 3.7786(5)$ Å, $c = 8.323(3)$ Å, (пр. гр. $I4/mmm$, для PDF2 № 65-5860 параметры составляли $a = 3.780(1)$ Å, $c = 8.322(1)$ Å).

При нагреве до 900°C со скоростью 10°C/мин фиксируется появление расплава алюминия при температуре 680°C (рис. 3). При охлаждении со скоростью 30°C/мин кристаллизация сплава происходит при 650°C, что связано с погрешностью определения температуры в методе синхротронного анализа [20], где относительная погрешность определения температуры составляла около 5%. В этих же пределах оценивается и погрешность в наших экспериментах, поскольку термопара в корундовом чехле устанавливалась на расстояние 0.1–0.2 мм от образца и на таком же расстоянии ниже пучка излучения. Непосред-

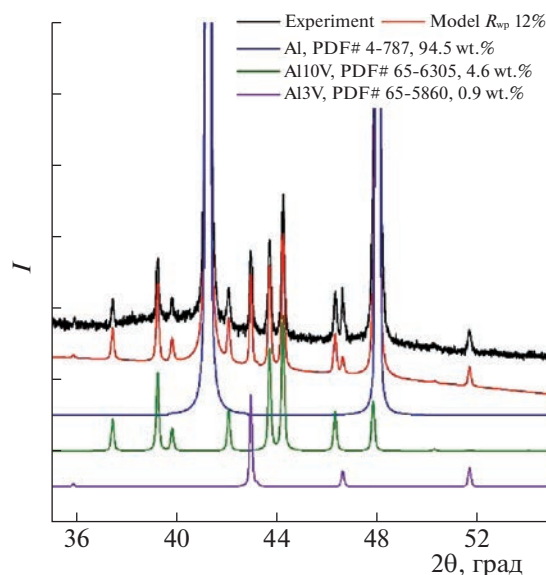


Рис. 2. Дифрактограмма исходного образца Al+2.3%V и модельные дифрактограммы алюминия Al и интерметаллидов $Al_{10}V$ и Al_3V .

ственный контакт термопары с реакционным фронтом в данной схеме метода дифракции затруднителен.

В процессе нагрева начинаются переходы между различными фазами интерметаллидов. Начиная от температуры 630°C, исчезают рефлексы фазы Al_3V одновременно с ростом интенсивности рефлексов $Al_{10}V$, однако, уже после плавления, примерно при температуре 740°C, происходит обратный переход. Далее скачки интенсивности для отдельных рефлексов затрудняют фазовую идентификацию, тем не менее, можно говорить о существовании крупных кристаллитов фазы Al_3V вплоть до 850°C. Стоит отметить рефлекс в окрестности 44°, появляющийся при температуре 720°C, который можно отнести к фазе AlV (пр. гр. $Im(-)3m$, PDF2 № 65-8569). Сильно уширенный рефлекс в области 49°, появляющийся при подходе к 900°C и сохраняющийся после охлаждения, в свою очередь, может относиться к рефлексу (400) фазы $\gamma-Al_2O_3$ (пр. гр. $Fd(-)3m$, PDF2 № 50-741).

На всех дифрактограммах наблюдаются скачки интенсивностей, связанные с условиями съемки (однокоординатный детектор, малая область засветки образца) и тем, что порошок достаточно крупнокристаллический. Наиболее сильно этот эффект проявляется для фаз интерметаллидов в расплаве и при его охлаждении, осложняя тем самым проведение полнопрофильного анализа. В процессе же кристаллизации происходит увеличение размера кристаллитов, что сильно затрудняет определение областей существования

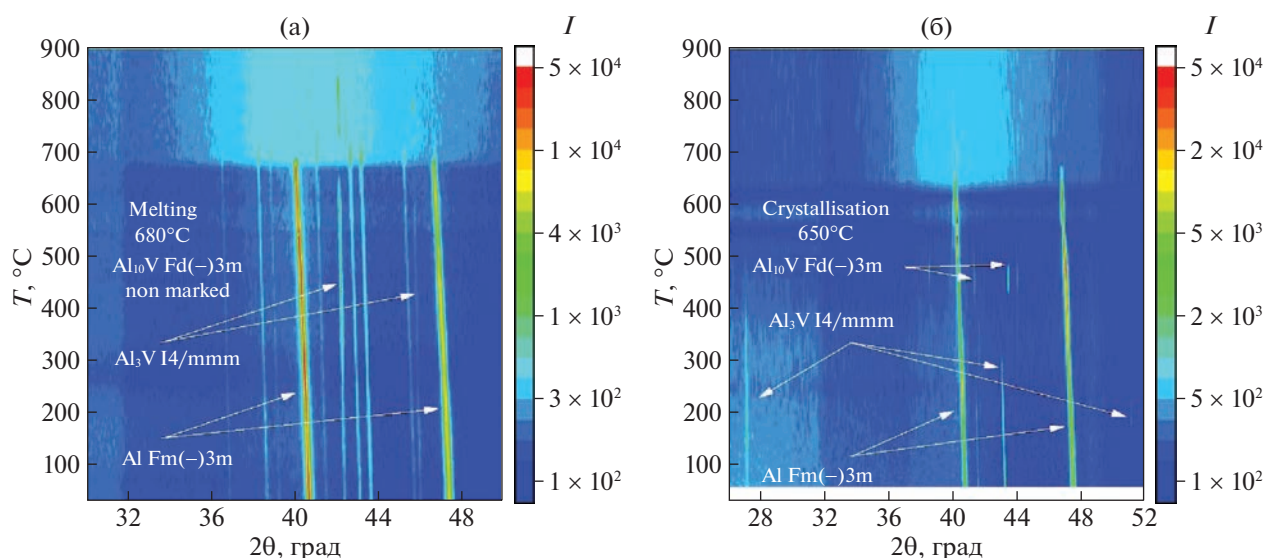


Рис. 3. Карты дифракционной интенсивности от угла дифракции и температуры для образца Al–2.3%V при нагреве со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а) и охлаждении со скоростью $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б) в потоке синтетического воздуха.

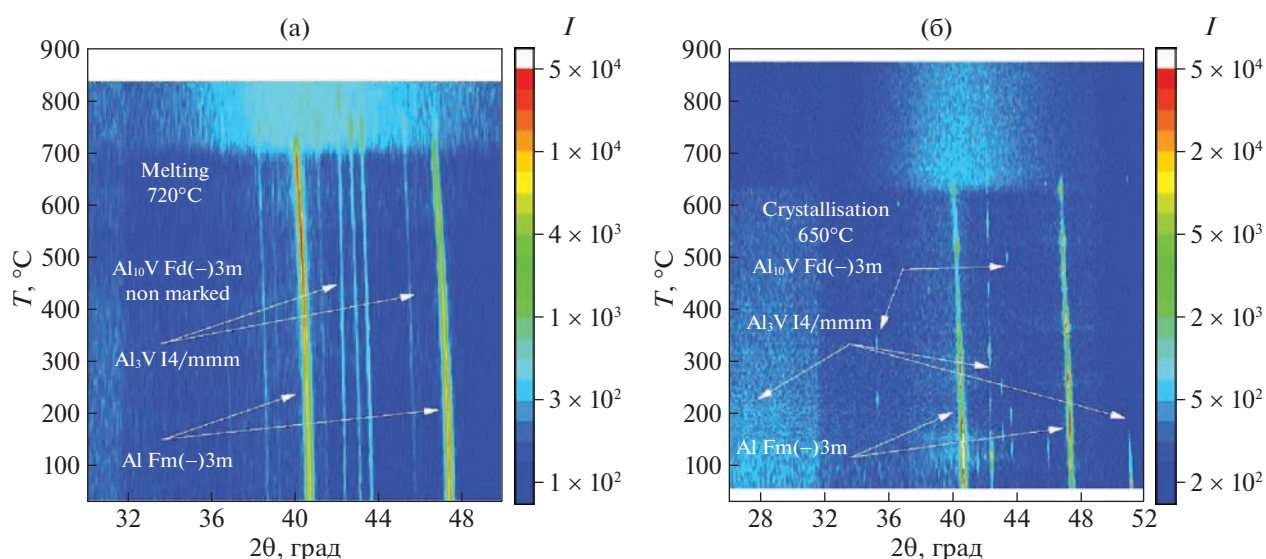


Рис. 4. Карты дифракционной интенсивности от угла дифракции и температуры для образца Al–2.3%V при нагреве со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а) и охлаждении со скоростью $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б) в потоке синтетического воздуха.

фаз, тем не менее, наблюдаются те же фазы интерметаллидов, что и при нагреве. В конечном состоянии сосуществуют фазы Al_3V и Al_{10}V , однако их массовое соотношение определить не удастся. Кроме этого, сохраняется уширенный рефлекс, который мы относим к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Масс-спектрометрия не показала значительного поглощения кислорода, что согласуется с малым количеством дисперсного оксида в образце после эксперимента.

Эксперименты по нагреву порошка Al, легированного V, в потоке искусственного воздуха со

скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне от комнатной температуры до 900°C и охлаждению со скоростью $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ показали (рис. 4) схожие результаты, что и при более медленном нагреве – новых фаз интерметаллидов не появлялось. Единственное что можно отметить, это более высокую температуру перехода в расплав – 720°C , что скорее всего связано с инерционностью системы, поскольку сигнал температуры снимался с газовой смеси, а не непосредственно с образца.

Аналогичные эксперименты были проведены с алюминием марки АПК (рис. 5). По данным ди-

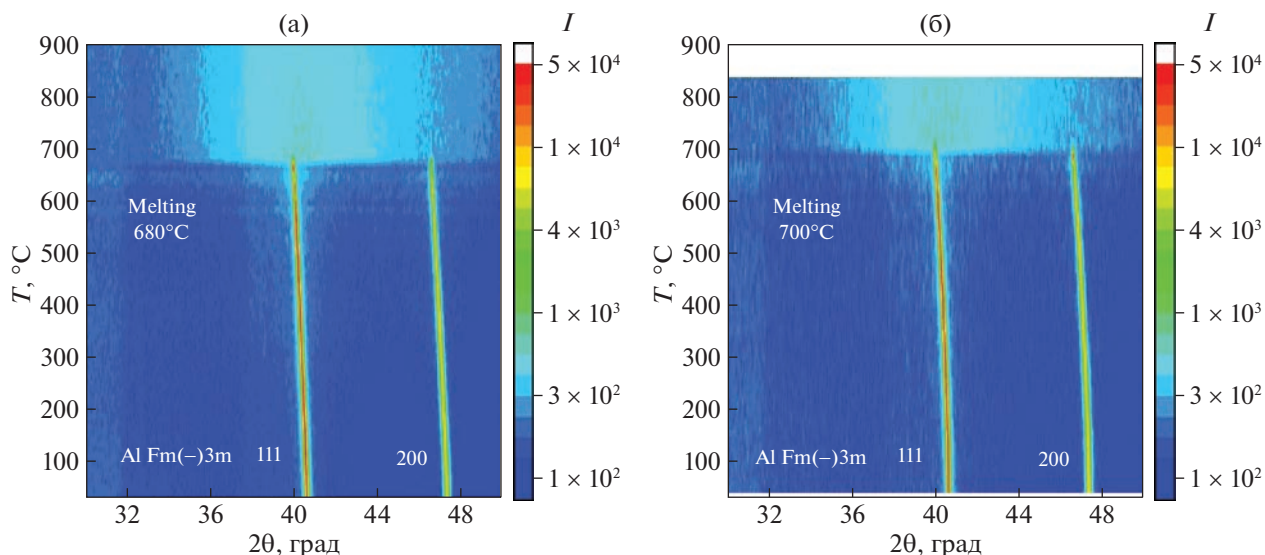


Рис. 5. Карты дифракционной интенсивности от угла дифракции и температуры для порошка Al марки АПК при нагреве со скоростью 10°C/мин (а) и со скоростью 100°C/мин (б) в потоке синтетического воздуха.

фракции температуры плавления и кристаллизации отличались незначительно: 680°C для эксперимента со скоростью нагрева 10°C/мин и 700°C для 100°C/мин.

На рис. 6 представлена дифрактограмма порошка алюминия до нагрева и после в потоке синтетического воздуха до 900°C при нагреве со скоростью 10°C/мин. Видно, что фазовый состав представлен в виде металлического Al (пр. гр. $Fm(-)3m$; $a = 4.0520$, для PDF № 4-787: $a = 4.0494$) и его оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $Fd(-)3m$, PDF2 № 50-741), который появляется в незначительном количестве (~1%) после эксперимента. Аналогичный фазовый состав фиксируется и при скорости нагрева образца 100°C/мин.

Термогравиметрический анализ показал, что на начальном этапе взаимодействия порошка Al (570–650°C) при скорости нагрева 10°C/мин наблюдается экзотермический пик (рис. 7а), который, как объяснялось ранее в [21], связан с нарушением защитных свойств барьерного слоя на поверхности частиц за счет перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую γ -форму. Следующий за этим эндотермический эффект связан с расплавлением порошка. В ходе дальнейшего окисления наблюдается единственный максимум при 1028°C на кривой ДСК, связанный с образованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как следует из кривой ТГ, степень превращения при 1200°C составляет 12.5% (рис. 7а).

В случае образца Al–2.3%V (рис. 7а) экзотермический эффект при 570–650°C отсутствует и в след за этим, после плавления, появляется экзотермический эффект, по площади равный таковому для чистого алюминия в области перехода аморфного Al_2O_3

в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вызвано это влиянием V на температуру перехода. В этот момент, как показал рентгенодифракционный анализ, начинает количественно меняться содержание Al_3V и Al_{10}V и фиксируется образование нового ванадиевого интерметаллида.

Далее, вплоть до 950°C окисление порошков Al и его сплава практически аналогично. Выше этой температуры окисление у образца Al–2.3%V ускоряется и на кривой ДСК фиксируется макси-

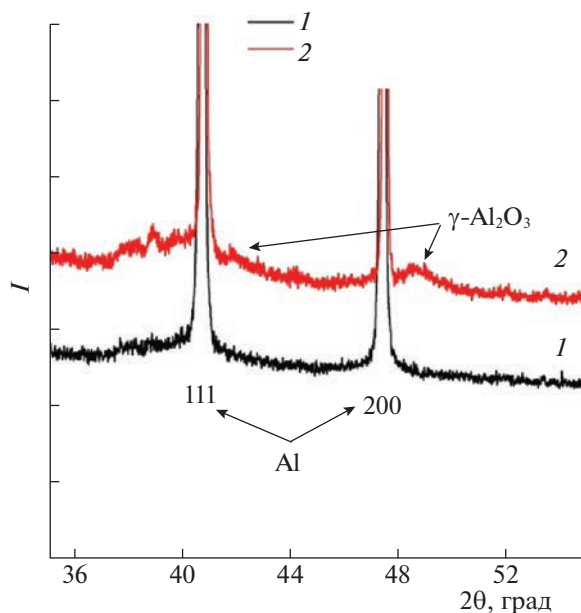


Рис. 6. Дифрактограмма образца Al марки АПК (1) и после нагрева в потоке синтетического воздуха до 900°C со скоростью 10°C/мин (2).

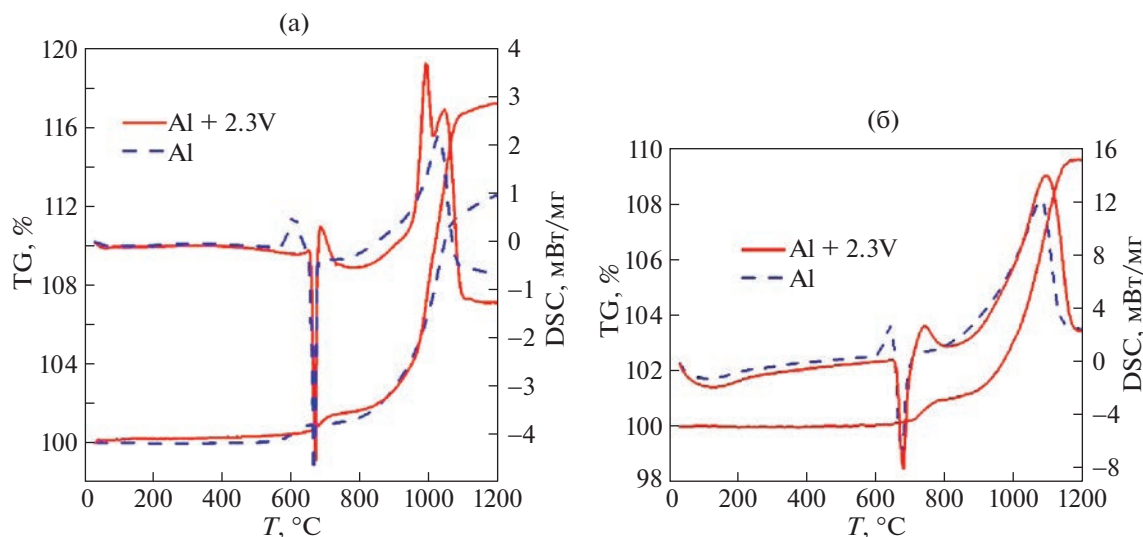


Рис. 7. Кривые ТГ и ДСК Al марки АПК и сплава Al–2.3%V при скорости нагрева: 10 (а) и 50°С/мин (б).

мум тепловыделения при 990°С, что почти на 40°С ниже единственного, аналогичного максимума, характерного для чистого Al. Дальнейший рост температуры приводит к появлению второго максимума на кривой ДСК. В этом температурном интервале сказывается влияние ванадия в виде интерметаллидов на ход окисления, инициируя более активное взаимодействие с окислительной газовой средой, что приводит к увеличению прироста массы образца сплава (рис. 7а). При максимальной температуре нагрева полнота окисления сплава Al–2.3%V составляет около 18%.

При повышении скорости нагрева образцов до 50°С/мин (рис. 7б) наблюдается незначительный сдвиг процесса их окисления в более высокотем-

пературную область и уменьшение степени превращения, по сравнению с более низкой скоростью (10°С/мин). Активное окисление приходится на участок с экзотермическим эффектом в температурном интервале 1050–1100°С. Сплав Al–2.3%V при 1200°С имеет степень превращения около 10%, а температура максимума его скорости тепловыделения на кривой ДСК на 14° выше, чем у порошка Al марки АПК. Из рис. 7 следует, что легированный порошок алюминия в зависимости от скорости нагрева по полноте и скорости окисления превосходит чистый.

Из результатов термического анализа следует, что порошок, легированный V, окисляется, в исследованных режимах нагрева, интенсивнее чистого порошка алюминия, поскольку наличие интерметаллических соединений способствует разрушению реальной поверхности частиц в ходе нагревания и консолидации частиц в процессе 3D-печати.

Спектры диффузного отражения порошков, показанные на рис. 8, дают дополнительные сведения об окислении порошков. Видно, что в нормальных условиях (25°С) коэффициент отражения порошка сплава Al–2.3%V выше, чем у порошка алюминия марки АПК во всем исследуемом диапазоне, включая длины волн лазеров Nd: YAG (~1050 нм), что нужно учитывать при оптимизации процессов СЛС.

Коэффициент отражения обоих порошков после их окисления на воздухе в муфельной печи в течение 20 мин при температуре 400°С, значительно уменьшается, что, возможно, связано с адсорбцией H₂O и CO₂ при остывании на воздухе. При дальнейшем окислении порошков видно, что при температуре 500°С спектр порош-

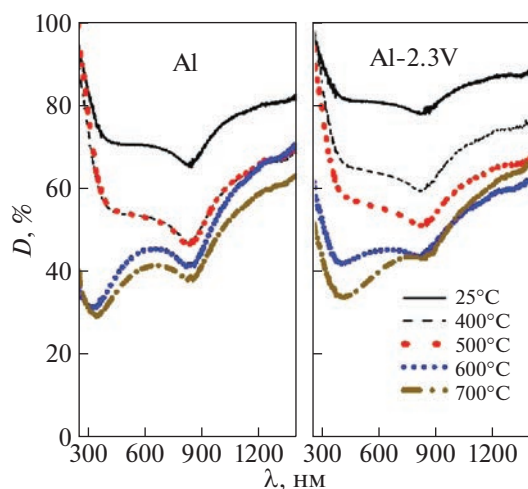


Рис. 8. Спектры диффузного отражения порошков Al марки АПК и сплава Al–2.3%V.

ка алюминия остался неизменным. В свою очередь, на спектре порошка Al–2.3%V при этой температуре наблюдается снижение отражательной способности, обусловленное постепенным окислением поверхности частиц этого сплава с изменением морфологии их оксидных пленок. Спектры порошков после отжига при 600 и 700°C несколько меняют форму с появлением значительной полосы поглощения в коротковолновой области (200–700 нм), что связано с увеличением доли оксидной фазы в образцах (ростом толщины оксидных пленок).

Таким образом, из полученных в настоящей работе результатов следует, что легирование порошка алюминия марки А85 ванадием в количестве 2.3 мас. % благоприятно воздействует на разрушение оксидных оболочек на поверхности частиц порошка даже при повышенных скоростях нагрева. Наличие в структуре сплава Al–2.3%V интерметаллидных включений и более высокая поглощающая его способность в процессе окисления, по сравнению с порошком Al марки АПК, должны способствовать улучшению механических свойств и снижению пористости сплавленного материала, полученного методом СЛС [22, 23].

Авторы благодарят с.н.с. Резницких О.Г. (ФГБУН ИХТТ УрО РАН) за помощь при проведении термогравиметрических экспериментов.

Для проведения *in situ* рентгенодифракционных экспериментов использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20013, <https://rscf.ru/project/22-23-20013>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФ ФГУП “НАМИ”. 2015. 220 с.
2. Осокин Е.Н. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. — Электрон. дан. Красноярск: ИПК СФУ. 2008. 421 с.
3. Гопиенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. / Под ред. А.И. Рудского. 2012. 356 с.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. Наука. 1959. 3306 с.
5. Omran A.M. // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. V. 2. № 6. P. 36.
6. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. // J. of Materials Science. 1987. V. 22. № 8. P. 2933.
7. Woo K.D., Lee H.B. // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. № 2. P. 213.
8. Omran A.M. // E3 J. of Scientific Research. 2014. V. 2. № 2. P. 026.
9. Okamoto H. // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2012. V. 33. № 6. P. 491.
10. Simchi A. // Metall Mater Trans B, 2004. 35B. P. 937.
11. Louvis E., Fox P., Sutcliffe C.J. // J. Mater Process Technol. 2011. V. 211. P. 275-84.
12. Dadbakhsh S., Hao L. // J. Alloy Comp. 2012. V. 541. P. 328.
13. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al. // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
14. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D. et al. // Nuclear Instruments Methods Physics Research A. 2009. V. 603. P. 76.
15. Gates-Rector S., Blanton T. // Powder diffraction. 2019. V. 34. № 4. P. 1.
16. Rietveld H.A. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65.
17. Popa N.C., Balzar D. // J. of Applied Crystallography. 2002. V. 35. P. 338-46.
18. Safarik D.J., Klimczuk T., Llobet A. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 1. P. 1.
19. Maas J., Bastin G., Van Loo F., Metselaar R. // Intern. J. of Materials Research. 1983. V. 74. № 5. P. 294.
20. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А., Красильников В.Н. и др. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 65.
21. Шевченко В.Г., Кононенко В.И. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 238 с.
22. Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г., Ананьев А.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные материалы. 2019. № 2. С. 23.
23. Olakanmi E.O., Cohrane R.F., Dalgarno K.W. // Progress in Materials Science, 2015. V. 74. P. 401.