

Том 98, номер 2

ISSN 0044-4537

Февраль 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

ТОМ 98, НОМЕР 2, 2024

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Экстракционные равновесия в системе нитрат самария — азотная кислота — вода — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — органический разбавитель

С.В. Курдакова, Н.А. Коваленко, А.С. Архипин, М.Д. Каплина, А.В. Нестеров, И.А. Успенская

3

Получение и исследование физико-химических свойств фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе гексагидрата нитрата цинка

Д.С. Тестов, С.В. Моржухина, В.Р. Гашимова, А.М. Моржухин, Г.В. Кирюхина, Е.С. Попова, А.Л. Гасиев, А.В. Крюкова-Селиверстова, К.Н. Гринь

11

Теплоемкость фенола и его водных растворов при высоких температурах и давлениях

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

28

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Эффективность и механизм действия цинкового комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты как ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в нейтральных бромид- и иодидсодержащих водных средах

И.С. Казанцева, Ф.Ф. Чаусов, В.Л. Воробьев, Н.В. Ломова, Н.Ю. Исупов

37

Сравнительный анализ механизмов и кинетики гидратообразования CO_2 с добавкой додецилсульфат натрия и L-лейцина в статических условиях

А.Н. Нестеров, А.М. Решетников

52

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Специфичность межмолекулярного взаимодействия как фактор избирательной экстракции «мягких» анионов 2(4)-октиламинопиридинами из водных сред

Л.С. Агеева, Н.А. Борщ, Н.В. Кувардин, И.В. Егельский

63

Кавитационная активация окислительной деструкции цефтриаксона в водных растворах

Д.Г. Асеев, М.Р. Сизых, А.А. Батоева

74

Закон Бугера—Ламберта—Бера. Спектрофотометрия в растворах электролитов

Ю.Э. Зевацкий, С.С. Лысова, Т.А. Скрипникова, С.В. Ворона, Л.В. Мызников

84

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое исследование получения 1-виниладамантана в результате ионного алкилирования адамантана этиленом

Н.И. Баранов, Е.И. Багрий, Р.Е. Сафир, А.Г. Чередниченко, К.В. Боженко, А.Л. Максимов

92

Координационные полиэдры SiC_n и SiC_nSi_m в структурах кристаллов кремнийсодержащих аналогов углеводов

М.О. Карасев, В.А. Фомина, И.Н. Карасева, Д.В. Пушкин

101

Квантово-химическое моделирование реакций каталитического превращения алканов

А.Л. Максимов, А.М. Гюльмалиев, Х.М. Кадиев

117

Сравнение механизмов гидролиза органофосфатов с хорошей и плохой уходящей группой фосфотриэстеразой из *Pseudomonas Diminuta*

Т.И. Мулашкина, А.М. Кулакова, А.В. Немухин, М.Г. Хренова

128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Закономерности адсорбции белков разной молекулярной массы на природных алюмосиликатных нанотрубках

Л.Ф. Атякшева, И.А. Костюков, С.А. Фастов, Д.А. Федосов, О.В. Шуткина

136

Наночастицы селена, стабилизированные амфифильными молекулярными щетками с различной степенью полимеризации боковых цепей: спектральные и структурно-морфологические характеристики

С.В. Валуева, И.В. Иванов, А.Я. Волков, М.Э. Вылегжанина, Л.Н. Боровикова, А.А. Кутин, А.В. Якиманский

144

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция Cd (II) и Cr (VI) комплексным гуминовым сорбентом: кинетическая и окислительно-восстановительная характеристика процесса

Е.В. Линкевич, В.М. Прокопюк

155

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Синергизм совместного действия ингибитора и инертного газа

В.М. Прокопенко, М.И. Алымов, С.К. Абрамов

166

УДК 544.353

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НИТРАТ САМАРИЯ – АЗОТНАЯ КИСЛОТА – ВОДА – ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА – ОРГАНИЧЕСКИЙ РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2024 г. С.В. Курдакова^{а*}, Н.А. Коваленко^а, А.С. Архипин^а, М.Д. Каплина^а, А.В. Нестеров^а, И.А. Успенская^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 08.08.2023

После доработки 08.08.2023

Принята к публикации 15.08.2023

Исследованы жидкофазные экстракционные равновесия в системах, образованных нитратом самария (III), азотной кислотой, водой, циклогексаном (толуолом, *n*-гептаном, *n*-додеканом) и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) при 298.15 К. Определены составы и плотности равновесных водных и органических фаз. Вычислены коэффициенты распределения самария между водными и органическими фазами.

Ключевые слова: экстракция, нитрат самария, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан.

DOI: 10.31857/S0044453724020019, EDN: RDWWJW

При проведении сернокислотной переработки апатитов или фосфоритов образуются технологические отходы – фосфогипс, которые требуют значительных площадей для складирования и оказывают серьезную экологическую нагрузку на окружающую среду. Фосфогипс содержит разнообразные примеси, включая фторидные и фосфорные соединения, а также редкоземельные элементы (РЗЭ). Количество и природа примесных элементов зависят от использованных исходных материалов и технологий переработки. При этом следует отметить, что переработка фосфогипса позволяет получить ценный концентрат РЗЭ, который может быть использован для извлечения отдельных лантаноидов. Эти элементы обладают особой значимостью в современном производстве, они находят применение в различных сферах, включая электронику, производство магнитов и катализаторов [1–3].

Одним из этапов переработки фосфогипса является жидкофазная экстракция, которая позволяет получать как смеси, так и соли индивидуальных РЗЭ. В ходе разработки такого

рода процессов особое предпочтение при выборе экстрагента отдается фосфорорганическим соединениям, в частности ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоте (Д2ЭГФК), которая обеспечивает высокую эффективность извлечения и разделения лантаноидов [2]. Для снижения вязкости Д2ЭГФК применяют различные разбавители, и в качестве наиболее предпочтительных веществ выбираются те, которые имеют малую растворимость в воде, невысокую плотность, низкую вязкость и использование которых может быть экономически выгодным [1,4].

В промышленности для разбавления Д2ЭГФК часто используются органические разбавители в виде смесей, например керосин [2]. Однако разбавители могут быть представлены также индивидуальными соединениями различной природы, в том числе ароматическими или алифатическими соединениями, такими как алканы и циклоалканы. Варьируя разбавитель, можно не только снижать вязкость Д2ЭГФК, но и изменять степень извлечения лантаноидов за счет взаимодействия между экстрагентом

Таблица 1. Характеристика и производители реактивов

Название	CAS	Производитель	Массовая доля ^а	Метод анализа ^б
C ₁₆ H ₃₅ PO ₄ , ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота	298-07-7	Acros Organics	>0.97	¹ H и ³¹ P ЯМР, ПТ
Sm(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O, кристаллогидрат нитрата самария ^в	97445-73-3	Ланхит	0.999	ИСП-МС
C ₇ H ₈ , толуол	108-88-3	Компонент реактив	0.998	ГХ
C ₆ H ₁₂ , циклогексан	110-82-7	Компонент реактив	0.998	ГХ
C ₇ H ₁₆ , <i>n</i> -гептан	142-82-5	Экос-1	0.994	ГХ
C ₁₂ H ₂₆ , <i>n</i> -додекан	112-40-3	Химмед	0.980	ГХ

^а Согласно используемым методам анализа.

^б ЯМР — спектроскопия ядерного магнитного резонанса; ИСП-МС — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; ГХ — газовая хроматография; ПТ — потенциометрическое кислотнo-основное титрование.

^в x = 5 – 6 по данным термогравиметрического анализа.

и разбавителем, а также изменять емкость органической фазы по отношению к извлекаемым соединениям РЗЭ.

Для моделирования процессов экстракции необходимо иметь в наличии данные о температурно-концентрационных зависимостях энергии Гиббса всех фаз исследуемых систем, как водных, так и органических. Расчет параметров таких зависимостей обычно проводится при совместной обработке экспериментальных данных о составе равновесных фаз и информации об их физико-химических свойствах.

Данное исследование является продолжением ряда работ, в которых были определены термодинамические свойства растворов Д2ЭГФК — разбавитель [5, 6], термодинамические и объемные свойства органических фаз [7–9], а также изучены жидкофазные равновесия в экстракционных системах с *o*-ксилолом в качестве разбавителя [10].

Цель настоящего исследования — получение набора экспериментальных данных для системы вода — азотная кислота — нитрат самария (III) — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) при 298.15 К, достаточного для последующего проведения термодинамического моделирования экстракционных процессов с участием этих компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и их характеристика. В табл. 1 приведены основные характеристики и производители реактивов, которые были использованы в работе.

Методика экстракционных экспериментов. Экстракционные эксперименты проводили в делительных воронках на 100 мл. Смешивали навески исходных водных растворов {H₂O + HNO₃ + Sm(NO₃)₃} с навесками Д2ЭГФК и разбавителя (циклогексан, толуол, *n*-гептан или *n*-додекан). Смеси перемешивали на шейкере в течение 1 ч, а затем выдерживали в воздушном термостате ТСО-1/80 СПУ при 298.15 ± 0.5 К в течение 48 ч; после этого разделяли и анализировали равновесные органические и водные фазы. Время выдержки экстракционных систем при фиксированной температуре было выбрано по результатам работ [11–13], в которых исследовалась кинетика процессов извлечения РЗЭ с Д2ЭГФК.

В ходе экспериментальной работы были получены следующие данные об экстракционных равновесиях в системах вода — азотная кислота — нитрат самария (III) — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан): концентрации азотной кислоты и нитрата самария в исходных и равновесных водных фазах, концентрации

ди-(2-этилгексил)фосфата самария в равновесных органических фазах, а также плотности исходных водных и всех равновесных фаз (см. табл. 2).

Анализ водных растворов. При анализе исходных водных растворов и равновесных водных фаз проводили количественное определение содержания азотной кислоты и нитрата самария. Концентрацию азотной кислоты определяли с помощью потенциометрического кислотно-основного титрования раствором 0.1 М NaOH, используя автотитратор TitroMatic 1S и комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10604.

Содержание самария во всех водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с помощью масс-спектрометра «Perkin Elmer ELAN DRC II». Анализ проводили для изотопа самария 152 ($m/z = 152$). Предварительно строили внешнюю калибровку: «интенсивность сигнала — концентрация аналита», используя растворы с известным содержанием самария в диапазоне 0–10 мкг/мл. Растворы для калибровки готовили из стандартных растворов самария (PerkinElmer Pure, 1000 ± 5 мкг/мл), деионизованной воды и раствора перегнанной азотной кислоты.

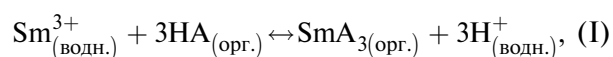
Анализ органической фазы. Определение самария в органической фазе проводили с помощью количественной реэкстракции самария из органической фазы в водный раствор. Для этого отбирали пробу равновесной органической фазы и добавляли к ней равный объем 5 мас.% раствора азотной кислоты. Смесь перемешивали в делительной воронке в течение 5 мин и оставляли до полного разделения фаз. После этого водную фазу отделяли, собирали в мерную колбу, а к оставшейся органической фазе добавляли новую порцию 5 мас.% азотной кислоты. После проведения тестовых экспериментов установили, что четырехкратного повторения описанной выше методики достаточно для реэкстрагирования не менее 99.9% самария из органической фазы. При анализе исследуемых равновесных органических экстракционных фаз проводили четырехступенчатую реэкстракцию с объединением водных вытяжек, пятый реэкстракт анализировали отдельно для контроля полноты проведенной реэкстракции. По результатам ИСП-МС содержание самария

в пятом реэкстракте не превышало 0.1 мас.% от общего содержания реэкстрагированного самария.

Определение плотности растворов. Плотности исследуемых растворов измеряли с помощью плотномера ВИП-2МР (ООО «Термэкс») со встроенным термостатом при 25.00 ± 0.05 °С (298.15 К). В качестве калибровочных растворов использовали воздух, дистиллированную воду и растворы со стандартизированной плотностью: эталонные материалы ВНИИМ 04.02.022-15/16 (РЭП-7, $\rho = 1.31556$ г/мл) и 04.02.008-15/09 (РЭП-8, $\rho = 1.61442$ г/мл). Принцип работы и детали эксперимента подробно описаны в работах [5], [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При невысоких концентрациях азотной кислоты ($\text{pH} \sim 1 - 3$) экстракция РЗЭ в органическую фазу, в случае использования в качестве экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, сопровождается образованием ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ [14–18]. При таких условиях доминирующим считается катионообменный механизм реакции, который можно при экстракции самария схематично представить в виде уравнения реакции:



где Sm^{3+} — катион самария, HA — Д2ЭГФК, а SmA_3 — ди-(2-этилгексил)фосфат самария, водн. и орг. — водная и органическая фазы соответственно. Ранее было показано, что нитрат-ион отсутствует в близких по условиям эксперимента и природе растворителя исследуемых экстракционных органических фазах, а содержание воды находится в пределах погрешности определения [10]. Ввиду крайне низкой растворимости Д2ЭГФК [19] и органических растворителей (циклогексана, толуола, *n*-гептана, *n*-додекана) в воде при составлении уравнений материального баланса можно допустить, что в равновесной органической фазе отсутствуют вода, азотная кислота и нитрат самария, а в равновесной водной фазе отсутствуют органический растворитель, Д2ЭГФК и SmA_3 . Если учесть, что единственно возможным способом переноса веществ в другую фазу в исследуемой экстракционной системе является механизм

Таблица 2. Экспериментальные данные о жидкофазных равновесиях системы разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III) при температуре 25 °С (298.15 К) и давлении $p = 0.1$ МПа^а

№ опыта	Исходные растворы до смешивания				Равновесные фазы						
	Водный раствор				Органический раствор		Водная фаза			Органическая фаза	
	m^b г	ρ г/мл	$c(\text{Sm}(\text{NO}_3)_3)^{в,г}$ моль/кг	$c(\text{HNO}_3)^{в,г}$ моль/кг	m (Д2ЭГФК) г	m (разбавителя) г	ρ г/мл	$c(\text{Sm}(\text{NO}_3)_3)^{в,г}$ моль/кг	$c(\text{HNO}_3)^{в,г}$ моль/кг	$c(\text{SmA}_3)^{в,г}$ моль/кг	ρ^d г/мл
циклогексан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
1	45.175	1.0611	1.734×10^{-1}	2.018×10^{-1}	16.898	25.415	1.0430	9.620×10^{-2}	4.601×10^{-1}	7.282×10^{-2}	0.8553
2	42.406	1.0519	9.634×10^{-2}	7.491×10^{-1}	10.445	33.463	1.0500	8.460×10^{-2}	7.827×10^{-1}	1.001×10^{-2}	0.8140
3	43.936	1.0402	8.997×10^{-2}	4.100×10^{-1}	6.057	36.898	1.0371	7.060×10^{-2}	4.665×10^{-1}	1.373×10^{-2}	0.7979
4	41.931	1.0613	1.776×10^{-1}	2.047×10^{-1}	11.938	30.121	1.0473	1.053×10^{-1}	4.195×10^{-1}	6.015×10^{-2}	0.8292
толуол – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
5	45.230	1.0611	1.734×10^{-1}	2.017×10^{-1}	19.491	24.146	1.0501	1.286×10^{-1}	3.552×10^{-1}	4.792×10^{-2}	0.9171
6	41.764	1.0519	9.634×10^{-2}	7.491×10^{-1}	9.992	34.437	1.0524	9.460×10^{-2}	7.465×10^{-1}	7.736×10^{-4}	0.8848
7	43.205	1.0402	8.997×10^{-2}	4.100×10^{-1}	6.094	36.958	1.0400	9.069×10^{-2}	4.081×10^{-1}	1.0×10^{-5}	0.8763
8	42.734	1.0613	1.776×10^{-1}	2.047×10^{-1}	12.006	30.064	1.0556	1.392×10^{-1}	2.769×10^{-1}	2.469×10^{-2}	0.8950
<i>n</i> -гептан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
9	42.305	1.0412	1.048×10^{-1}	4.035×10^{-1}	10.481	32.087	1.0337	6.430×10^{-2}	5.144×10^{-1}	3.810×10^{-2}	0.7395
10	42.323	1.0621	2.080×10^{-1}	9.800×10^{-2}	17.608	24.892	1.0387	8.710×10^{-2}	4.370×10^{-1}	1.167×10^{-1}	0.7932
11	42.625	1.0650	1.999×10^{-1}	1.962×10^{-1}	12.487	30.405	1.0494	1.236×10^{-1}	4.222×10^{-1}	7.549×10^{-2}	0.7554
12	42.420	1.0643	1.001×10^{-1}	1.062	15.551	26.943	1.0609	8.270×10^{-2}	1.099	1.895×10^{-2}	0.7676
<i>n</i> -додекан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)											
13	46.014	1.0611	1.734×10^{-1}	2.018×10^{-1}	17.625	25.675	1.0402	8.270×10^{-2}	5.034×10^{-1}	8.770×10^{-2}	0.8377
14	41.035	1.0519	9.634×10^{-2}	7.491×10^{-1}	10.752	32.573	1.0477	7.220×10^{-2}	8.152×10^{-1}	1.760×10^{-2}	0.7934
15	43.070	1.0334	7.687×10^{-2}	4.253×10^{-1}	5.963	37.027	1.0364	7.168×10^{-2}	4.850×10^{-1}	- e	0.7728
16	42.065	1.0647	1.839×10^{-1}	2.047×10^{-1}	11.952	29.878	1.0461	1.096×10^{-1}	4.420×10^{-1}	7.391×10^{-2}	0.8087

^аСтандартные неопределенности: $u(T) = 0.5$ К, $u(p) = 10$ кПа, $u(m) = 2 \times 10^{-3}$ г, $u(\rho) = 2 \times 10^{-4}$ г/мл. Относительная стандартная неопределенность для концентрации азотной кислоты $u_c(c) = 0.03$. Для концентрации нитрата самария (III) в исходных и равновесных водных фазах относительная стандартная неопределенность $u_c(c) = 0.04$. Для концентрации нитрата самария (III) в органических фазах относительная стандартная неопределенность $u_c(c) = 0.05$, если $c(\text{PЗЭ}) > 1 \times 10^{-3}$ моль×кг⁻¹, и стандартная неопределенность $u(c) = 5 \times 10^{-5}$ моль×кг⁻¹, если $c(\text{PЗЭ}) \leq 1 \times 10^{-3}$ моль×кг⁻¹. ^бОбщая масса водного раствора до смешения. ^вМоль электролита на килограмм раствора. ^гКоличество значащих цифр приведено с избытком во избежание накопления ошибок при использовании полученных данных в дальнейших расчетах. ^дПлотности индивидуальных Д2ЭГФК и разбавителей (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) приведены в работах [9,10]. ^еСодержание SmA_3 экспериментально не определено.

(I), то набор экспериментальных данных, представленных в табл. 2, является избыточным для расчета составов равновесных жидких фаз. Такая избыточность набора данных повышает надежность результатов расчета; первичные экспериментальные данные (табл. 2) могут быть проверены на самосогласованность с учетом протекания реакции по катионообменному механизму.

Обработка первичных экспериментальных данных в настоящей работе основывалась на расчете равновесного фазового состава, при этом расчетные результаты должны быть согласованы со всеми экспериментальными данными. В качестве фиксированных параметров использовали исходные массы Д2ЭГФК и разбавителя, а также общую массу исходного водного раствора. Количество вещества самария ($n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}}$) и азотной кислоты ($n_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}}$) в исходном водном растворе, а также количество вещества самария ($n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}$) в равновесной органической фазе были выбраны в качестве варьируемых параметров.

В ходе процедуры оптимизации количества нитрата самария ($n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}}$) и азотной кислоты ($n_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}}$) в равновесной водной фазе рассчитывали по уравнениям материального баланса самария и водорода:

$$n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}} = n_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}} - n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}, \quad (1)$$

$$n_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}} = n_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}} + 3n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}. \quad (2)$$

Расчет концентрации самария ($c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}$, моль / кг) в равновесной органической фазе проводили по уравнению (3):

$$c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} = \frac{n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} \times 10^3}{m_{\text{разб}} + n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}} M_{\text{SmA}_3} + (n_{\text{HA, орг.}}^{\text{исх.}} - 3n_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}) M_{\text{HA}}}, \quad (3)$$

где $m_{\text{разб}}$ — масса разбавителя (г), M_{SmA_3} — молярная масса SmA_3 (г/моль), $n_{\text{HA, орг.}}^{\text{исх.}}$ и M_{HA} — исходное количество вещества (моль) и молярная масса (г/моль) Д2ЭГФК.

Расчет концентраций самария ($c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}}$) и азотной кислоты ($c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}}$) в исходной водной фазе, а также расчет концентрации самария ($c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}}$) и азотной кислоты ($c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}}$) в равновесной водной фазе проводили по соотношениям, представленным в [10].

Расчет варьируемых параметров проводили минимизацией целевой функции:

$$\begin{aligned} F = & \sum_i^N w_1 \left(c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх., эксп.}} - c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх., расч.}} \right)^2 \times \\ & \times \sum_i^N w_2 \left(c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх., эксп.}} - c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх., расч.}} \right)^2 + \\ & + \sum_i^N w_3 \left(c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн., эксп.}} - c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн., расч.}} \right)^2 + \\ & + \sum_i^N w_4 \left(c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн., эксп.}} - c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн., расч.}} \right)^2 + \\ & + \sum_i^N w_5 \left(c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн., эксп.}} - c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн., расч.}} \right)^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где индексы «расч.» — рассчитанное значение, соответствующее каждому экспериментальному значению («эксп.»), w — статистический вес.

Рассчитанные по описанной выше процедуре составы фаз (мольные доли) представлены в табл. 3. Разница между экспериментальными и расчетными значениями в большинстве опытов не превышает погрешности экспериментального определения (рис. 1). В целом, согласие между экспериментальными и расчетными результатами косвенно подтверждает, что ионно-обменный экстракционный механизм является доминирующим в исследуемых системах в выбранном концентрационном диапазоне компонентов. Максимальные расхождения между расчетными и экспериментальными величинами, превышающими погрешности экспериментального определения, были выявлены для концентрации азотной кислоты в исходной и равновесной водной фазе опыта №1 (см. рис. 1), которые составили 5.9 и 5.7% соответственно. Эти расхождения могут быть связаны с увеличением вклада других возможных конкурирующих механизмов экстракции самария Д2ЭГФК, например сольватационного механизма [14, 20].

На основании данных о концентрациях самария в равновесных органических и водных фазах, были рассчитаны коэффициенты распределения самария (D) по уравнению 5 (см. табл. 3):

$$D_{\text{Sm}} = \frac{x(\text{SmA}_{3, \text{орг.}}^{\text{равн.}})}{x(\text{Sm}(\text{NO}_3)_{3, \text{водн.}}^{\text{равн.}})}. \quad (5)$$

Таблица 3. Рекомендуемые данные о равновесии жидкость — жидкость для систем разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — вода — азотная кислота — нитрат самария (III) при температуре $T = 298.15$ К и давлении $p = 0.1$ МПа

№ опыта	Общий состав ^a					Равновесные фазы						D_{Sm}
						Водная фаза			Органическая фаза			
	H ₂ O $\times 10^1$	HNO ₃ $\times 10^3$	Sm(NO ₃) ₃ $\times 10^3$	Д2ЭГФК $\times 10^2$	разбавитель $\times 10^1$	H ₂ O $\times 10^1$	HNO ₃ $\times 10^3$	Sm(NO ₃) ₃ $\times 10^3$	SmA ₃ $\times 10^3$	Д2ЭГФК $\times 10^2$	разбавитель $\times 10^1$	
циклогексан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)												
1	8.626	3.568	2.792	1.938	1.117	9.900	8.229	1.826	9.336	12.26	8.681	5.1
2	8.231	12.08	1.538	1.230	1.510	9.833	15.03	1.638	1.028	7.241	9.266	6.3×10^{-1}
3	8.278	6.583	1.365	0.6750	1.575	9.900	8.657	1.371	1.335	3.719	9.615	9.7×10^{-1}
4	8.403	3.496	2.778	1.439	1.391	9.902	7.792	2.050	6.862	7.446	9.187	3.3
толуол – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)												
5	8.728	3.465	2.967	2.264	0.9815	9.908	6.728	2.437	6.888	16.94	8.238	2.8
6	8.291	12.11	1.555	1.204	1.452	9.838	14.42	1.830	0.08489	7.633	9.236	4.6×10^{-2}
7	8.368	6.533	1.443	0.6987	1.483	9.906	7.734	1.708	0.001025	4.500	9.550	6.0×10^{-4}
8	8.533	3.369	2.784	1.440	1.261	9.919	5.314	2.770	2.869	9.441	9.027	1.0
<i>n</i> -гептан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)												
9	8.552	6.574	1.677	1.259	1.240	9.890	9.736	1.229	4.543	7.938	9.161	3.7
10	8.734	1.590	3.402	2.191	0.9966	9.900	8.351	1.673	16.36	13.70	8.470	9.8
11	8.586	3.274	3.319	1.526	1.195	9.895	8.103	2.382	9.469	8.693	9.040	4.0
12	8.527	17.94	1.719	1.941	1.082	9.768	21.65	1.605	2.508	14.53	8.522	1.6
<i>n</i> -додекан – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария (III)												
13	9.142	3.757	2.995	2.104	0.5803	9.893	9.093	1.565	20.38	21.58	7.638	13
14	8.900	13.10	1.617	1.414	0.8110	9.830	15.56	1.421	3.499	13.90	8.575	2.5
15	8.975	7.551	1.346	0.7341	0.8629	9.899	8.826	1.319	1.609 ^б	7.383	9.246	1.2
16	9.042	3.628	3.252	1.552	0.7344	9.895	8.398	2.083	15.63	13.30	8.514	7.5

^aSmA₃ отсутствует в исходной смеси.

^бСодержание SmA₃ в равновесной органической фазе определено из предположения катионообменного механизма (I) экстракции самария Д2ЭГФК.

Непосредственно сравнить эти результаты с литературными данными не представляется возможным, так как в опубликованных данных отсутствует информация об общем составе исследуемых систем. Тем не менее общие закономерности, характерные для экстракционных систем с Д2ЭГФК (в частности, вид зависимости коэффициента распределения от содержания компонентов), выполняются [21–24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы экстракционные равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – разбавитель (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) при 298.15 К. Уточнены составы и плотности исходных, равновесных водных и органических фаз. Определены коэффициенты распределения самария. Полученные экспериментальные данные согласуются с катионообменным механизмом экстракции самария для исследуемых систем.

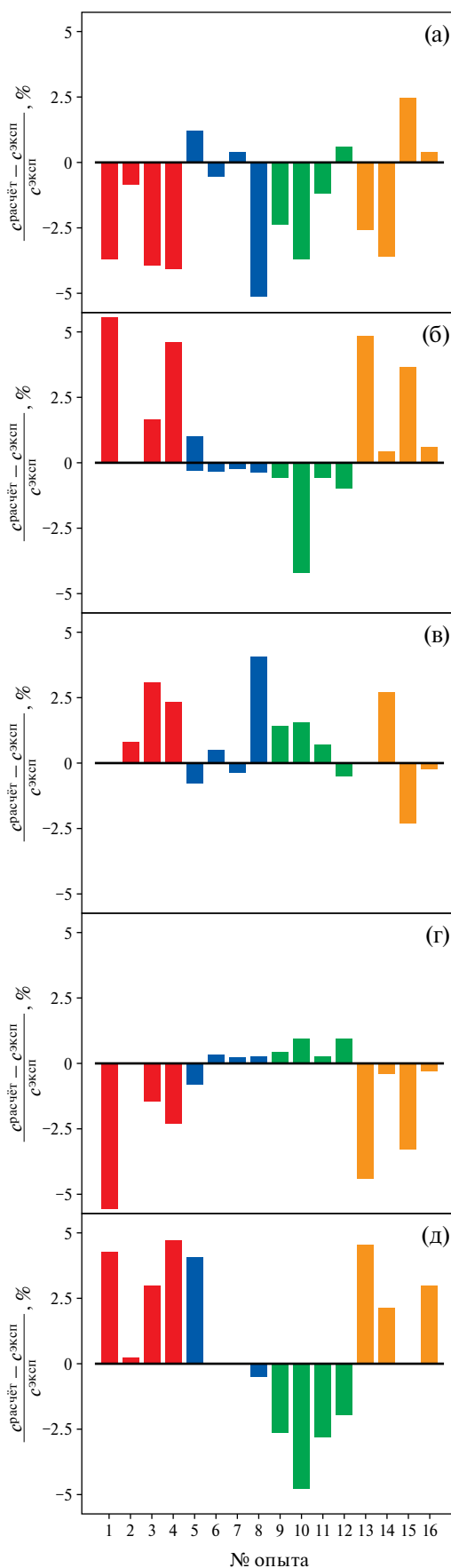
Отличительной чертой настоящей работы от многочисленных работ по данной тематике является то, что полученные результаты экстракционных экспериментов настоящей работы в дальнейшем могут быть непосредственно использованы для определения параметров термодинамических моделей многокомпонентных систем, включающих нитрат самария, воду, азотную кислоту, разбавители (циклогексан, толуол, *n*-гептан, *n*-додекан) и Д2ЭГФК. Эти результаты могут быть использованы также для расчета извлечения и разделения РЗЭ из азотнокислых сред ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой в циклогексане (толуоле, *n*-гептане, *n*-додекане).

Отклонения рекомендуемых рассчитанных величин от экспериментально определенных

$(\frac{c_{\text{расчет}} - c_{\text{эксп}}}{c_{\text{эксп}}}, \%)$: а) $c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{исх.}}$; б) $c_{\text{H, водн.}}^{\text{исх.}}$;

в) $c_{\text{Sm, водн.}}^{\text{равн.}}$; г) $c_{\text{H, водн.}}^{\text{равн.}}$; д) $c_{\text{Sm, орг.}}^{\text{равн.}}$.

при температуре $T = 298.15$ К в системах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – вода – азотная кислота – нитрат самария – разбавитель. Столбцы: красные – циклогексан, синие – толуол, зеленые – *n*-гептан, оранжевые – *n*-додекан.



Исследование выполнено в рамках темы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ ЦИТИС — 121031300039-1). Авторы выражают благодарность А.А. Елисееву за помощь в проведении химического анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balaram V.* // *Geosci. Front.* 2019. V. 10. № 4. P. 1285. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
2. *Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D. et al.* // *Miner. Eng.* 2014. V. 56. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.
3. *Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. et al.* // *J. Clean. Prod.* 2013. V. 51. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
4. *Liu Y., Lee M.S.* // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 220. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.067>.
5. *Курдакова С.В., Коваленко Н.А., Успенская И.А.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия.* 2016. Т. 57. С. 131. <https://doi.org/10.3103/S0027131416030068>.
(*Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2016. V. 71. №3. P. 147. <https://doi.org/10.3103/S0027131416030068>)
6. *Grigorash D.Yu., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. et al.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 2021. V. 163. P. 106608. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106608>.
7. *Kurdakova S.V., Zapolskikh T.V., Kovalenko N.A. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2018. V. 63. P. 3839. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00487>.
8. *Бабаян И.И., Курдакова С.В., Коваленко Н.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. С. 61. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010046>. (*Babayan I.I., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 1. P. 84. <https://doi.org/10.1134/S0036024422010046>)
9. *Каплина М.Д., Поташников А.А., Курдакова С.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. С. 1759. <https://doi.org/10.31857/S0044453722120159>. (*Kaplina M.D., Potashnikov A.A., Kurdakova S.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 12. P. 2680. <https://doi.org/10.1134/S0036024422120159>).
10. *Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Petrov V.G. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2017. V. 62. P. 4337. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00696>.
11. *Danesi P.R., Vandegrift G.F.* // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 3646. <https://doi.org/10.1021/j150624a024>.
12. *Geist A., Nitsch W., Kim J.* // *Chem. Eng. Sci.* 1999. V. 54. P. 1903. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00014-7).
13. *Torkaman R., Safdari J., Torab-Mostaedi M., Moosavian M.A.* // *Hydrometallurgy.* 2014. V. 150. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.002>.
14. *Михайличенко А.И., Пименова Р.М.* // *Радиохимия.* 1969. Т. 11. С. 8.
15. *Peppard D.F., Mason G.W., Maier J.L.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. V. 4. P. 334. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(57\)80016-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(57)80016-5).
16. *Peppard D.F., Mason G.W., Driscoll W.J., Sironen R.J.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958. V. 7. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(58\)80078-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80078-0).
17. *Harada T., Smutz M., Bautista R.G.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1972. V. 17. P. 203. <https://doi.org/10.1021/JE60053A052>.
18. *Marie C., Hiscox B., Nash K.L.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 1054. <https://doi.org/10.1039/c1dt11534k>.
19. *Ягодин Г.А., Тарасов В.* // *Радиохимия.* 1969. Т. 11. С. 148.
20. *Song N., Zhao X., Jia Q., Zhou W. et al.* // *Korean J. Chem. Eng.* 2010. V. 27. P. 1258. <https://doi.org/10.1007/S11814-010-0194-7>.
21. *Zhang J., Zhao B., Schreiner B.* *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements.* Cham: Springer International Publishing, 2016. 259 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>.
22. *Mishra B.B., Devi N.* // *Materials Today Proceedings.* 2020. V. 30. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.355>.
23. *Chai J.* // *Chinese J. Rare Met.* 1998. V. 17. P. 30.
24. *Мельник М.И., Филимонов В.Т., Карелин Е.А.* // *Радиохимия.* 1999. Т. 41. С. 67.

УДК 536.631

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА ЦИНКА

© 2024 г. Д.С. Тестов^{а, *}, С.В. Моржухина^а, В.Р. Гашимова^а, А.М. Моржухин^а,
Г.В. Кирюхина^{б, с}, Е.С. Попова^а, А.Л. Гасиев^а,
А.В. Крюкова-Селиверстова^а, К.Н. Гринь^а

^аГосударственный университет «Дубна», г. Дубна, Московская обл., 141982, Россия

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

^сИнститут экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, г. Черногловка,
Московская обл., Россия

*e-mail: dima13-1994@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023

После доработки 29.08.2023

Принята к публикации 31.08.2023

В работе получены и исследованы теплоаккумулирующие материалы на основе гексагидрата нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с добавлением загустителей (поливинилового спирта ПВС, карбоксиметилцеллюлозы КМЦ), зародышеобразователей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnO и расширенного графита. Получено несколько составов с различным соотношением компонентов. Суммарная теплота $\Sigma \Delta H$ при остывании лучшего по характеристикам состава 95% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1% КМЦ + 1% ЕГгидр составляет более 500 Дж/г в температурном диапазоне от 80 до 25 °С с температурой плавления 38 °С, теплотой плавления ΔH_m 142.8 Дж/г и суммарной плотностью накопления тепла ΣS , равной 1100 МДж/м³. Испытания в тепловом аккумуляторе 4 кг состава показали время разрядки $\tau=6$ ч 40 мин со стабильной температурой теплоносителя 29 °С. Состав 95% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1% КМЦ + 1% ЕГгидр с температурой кристаллизации 30.4 °С и временем разрядки τ в тепловом аккумуляторе 3 ч. Предлагаемые составы могут быть использованы в тепловых аккумуляторах систем отопления, системе теплого пола, для предпускового прогрева двигателей автомобилей за счет накопленного в рабочий период времени тепла, систем охлаждения.

Ключевые слова: теплоаккумулирующие материалы, гексагидрат нитрата цинка, фазовый переход, системы хранения тепла, отопительные системы.

DOI: 10.31857/S0044453724020027, EDN: RDWQWC

ВВЕДЕНИЕ

Для накопления и хранения тепловой энергии применяют теплоаккумулирующие материалы (ТАМ), которые и определяют доступность и эффективность тепловых систем. Их подразделяют на несколько групп, подходы к классификациям показаны в обзорной работе [1], в зависимости от которых предлагаются отрасли их применения. В основе классификации кристаллогидратов лежит температура фазового перехода, согласно которой вещества

делят на высоко-, средне- и низкотемпературные [2]. Для отопления и поддержания температуры используются среднетемпературные ТАМ, имеющие фазовый переход в диапазоне от 30 до 100 °С.

В работе [3] проведено сравнение теплоаккумулирующих материалов с различным механизмом накопления тепла и показано, что наибольший интерес представляют материалы с накоплением тепла в процессе фазового перехода, а кристаллогидраты обладают

наибольшим потенциалом при применении в качестве ТАМ. С помощью проведенного факторного анализа определено, что наибольшее влияние на свойства ТАМ оказывают теплота плавления и плотность.

Для систем отопления, используемых в межсезонные периоды температурного диапазона 30–40 °С, представлена сравнительная характеристика кристаллогидратов между собой и конкурирующими материалами: парафином и органическими кислотами [3]. При помощи факторного анализа в качестве одного из перспективных веществ для получения ТАМ на его основе выбран гексагидрат нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который имеет высокие характеристики по 7 основным параметрам: энтальпии плавления, теплопроводности, теплоемкости, плотности, вязкости, плотности аккумулирования тепла, температуре плавления [3]. Более того, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет конгруэнтный тип плавления [4].

Однако использование $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в чистом виде затруднено из-за его переохлаждения и относительно невысокой теплоемкости и теплопроводности, поэтому целью исследования является приготовление ТАМ, в основе которого содержится $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с добавлением компонентов, устраняющих недостатки кристаллогидрата, такие как переохлаждение, фазовая сегрегация, и повышающих теплопроводность. Такими компонентами являются загустители и зародышеобразователи. Первыми чаще всего используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) или поливиниловый спирт (ПВС), которые предотвращают возникновение фазовой сегрегации и повышают вязкость. В качестве зародышеобразователей используют оксиды соответствующих кристаллогидратов металлов, наночастицы, углеродные материалы или другой кристаллогидрат, чтобы зародышеобразование инициировалось на сходной по размерам кристаллической решетке или отдельной плоскости. В [5] в качестве зародышеобразователя выбран $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с близкими параметрами кристаллической решетки.

Для исследования термодинамических характеристик ТАМ применяют методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и температурной истории (ТИ) [6]. В результате термоциклирования методом ТИ можно установить термостабильность, переохлаждение Δt

и время аккумуляции (при охлаждении время разрядки) τ , которое показывает период отдачи тепла в окружающую среду при охлаждении, а при исследовании методом ДСК можно определить теплоту плавления, температуру плавления, теплоемкость и температурный гистерезис.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Работы по исследованию теплофизических и термохимических характеристик гексагидрата нитрата цинка ведутся с 1940-х годов. Его использование в качестве ТАМ в тепловых аккумуляторах, устройствах подогрева полов и салонов автомобилей является наиболее подходящим выбором благодаря оптимальному температурному диапазону фазового перехода 30–40 °С и конгруэнтному типу плавления. Хотя споры о потенциале его использования ведутся исследователями, имеющими противоположные точки зрения [3, 7–9], тем не менее имеются подтверждения его эффективной работы в качестве ТАМ [7, 9]. При этом в работе [9] авторы предлагают теплоаккумулирующий состав на основе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с добавкой $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ различной массы, однако не показывают, каким образом ее массовая доля влияет на теплоту плавления ΔH_m , время разрядки τ , температуры кристаллизации $t_{\text{кр}}$ и плавления t_m . Авторы указывают лишь на переохлаждение, которое не превышает 5 °С.

В работе [10] 1973 года представлены полные исследования ряда кристаллогидратов, в том числе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и приведены параллельные исследования двух проб с различающейся температурой плавления t_m 36.4 и 42 °С при энтальпиях плавления ΔH_m в 134 и 146.7 Дж/г. Причины различия в данных не поясняются. При этом погрешность измерений методом ДСК не превысила 10%.

Работы Джорджа Лейна, в том числе по кристаллогидрату $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11], стали базовыми у современных исследователей. Температура плавления t_m $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ указана 36 °С, что, с учетом погрешности измерений, коррелирует с результатами исследований 1973 года [10]. Энтальпия плавления ΔH_m в работе [11] составила 146.9 Дж/г. Теплопроводность λ измерялась при температурах 39.9 и 61.2 °С и составила 0.464 и 0.469 Вт/(м К) соответственно. Плотность твердой фазы ρ при 24 °С была равна 1.937 кг/м³, а при 36 °С в жидком состоянии незначительно

снизилась до 1.828 кг/м^3 . К сожалению, погрешности данных измерений не указаны, приводятся только способы измерений.

В 1988 году в работе [12] были опубликованы новые данные, в которых одним из кристаллогидратов изучался $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По данным исследователей, удалось получить температуру плавления t_m в 36.85°C и энтальпией плавления ΔH_m 127 Дж/г . Энтальпия кристаллизации $\Delta H_{\text{кр}}$ составила 141 Дж/г при скорости охлаждения 5 К/мин . Авторы указали, что переохлаждение достигает 16°C на основе данных ДСК при достаточно высокой скорости охлаждения. Результаты измерения теплоемкости показывают, как меняется величина в твердой и жидкой фазах. Теплоемкость твердой фазы c_p при $20\text{--}28^\circ\text{C}$ повышается от 1.5 до 1.81 Дж/(г К) , в то время как в жидком состоянии не происходит значительного повышения теплоемкости, которая при $53\text{--}72^\circ\text{C}$ повышается от 2.21 до 2.24 Дж/(г К) . Погрешность измерений на ДСК не превышает 2% .

Еще одной работой является монография [13], опубликованная в 1982 году. Полученные данные по теплоемкости c_p $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуются между собой с учетом указанной погрешности более 1% и повышаются с 2.06 до 2.31 Дж/(г К) при $52\text{--}72^\circ\text{C}$ в жидкой фазе и от 1.38 до 1.8 Дж/(г К) при $7\text{--}32^\circ\text{C}$ в твердой фазе. При этом у одного из образцов в твердой фазе наблюдается аномальное значение теплоемкости c_p при 27°C , составляющее 2.63 Дж/(г К) , причин которого авторы не объясняют. Температура плавления t_m сходится с полученными данными в работе [13] и равняется 36.85°C , ΔH_m составляет 140 Дж/г , а $\Delta H_{\text{ск}}$ — 125 Дж/г . Погрешность измерения не указывается. Переохлаждение колеблется между 12 и 22°C у параллельных проб.

В работе [8] упоминается температура плавления t_m 36.1°C с погрешностью измерения 0.1% , энтальпия плавления ΔH_m равняется 134 Дж/г .

Еще одной важной работой являются труды С. Джейна [14], который исследовал вязкость и плотность жидких фаз кристаллогидратов. Были изучены различные кристаллогидраты нитрата цинка. Температура плавления t_m была определена на значении 36.9°C . Погрешность измерения t_m не указана. Плотность ρ в жидкой фазе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составила $1.8256\text{--}1.7783$ при $39\text{--}80^\circ\text{C}$ с погрешностью 0.5% , а вязкость

μ , в том числе в переохлажденном состоянии, — от 267.3 до 57.2 мПа с при $29\text{--}80^\circ\text{C}$ с погрешностью 0.1% . В 1979 году Джейн продолжил исследования и в работе [15] обобщил результаты, дополнив их измерением плотности ρ твердой фазы и описав общие результаты в твердой и жидкой фазах уравнением зависимости $1.8622\text{--}1.125 \cdot 10^{-3}t$ при $26\text{--}67^\circ\text{C}$.

В ряде других работ [7,16,17] приводятся результаты, значимо не коррелирующие с другими работами. Например, ΔH_m в работе [17] составляет 246.5 Дж/г , а t_m в работе [7] — 35°C .

Все экспериментальные работы по исследованию кристаллогидратов, в том числе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обобщены в базе данных БД ТАМ [18]. Во всех поздних публикациях [19–28] приводятся обобщающие сведения по ограниченному набору экспериментальных работ.

Таким образом, различия в физико-химических свойствах $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приведенных в литературных источниках, не только затрудняют выбор кристаллогидратов, но и значительно усложняют его. Эта проблема приводит к необходимости оценки достоверности теплофизических и термодинамических данных при теоретических расчетах. На основании вышеупомянутых экспериментальных работ все достоверные результаты, согласующиеся в рамках указанных погрешностей, описаны температурными зависимостями с числом значащих цифр, минимизирующих отклонение математической модели от представленных авторами экспериментальных данных:

$$\lambda = 2 \times 10^{-4}t + 0.4546, 39.9 - 61.2^\circ\text{C, ж. фаза} (\bar{A} = 0\%), \quad (1)$$

$$\rho = 2.2442 - 1.28 \times 10^{-2}t, 14 - 24^\circ\text{C, тв. фаза}, \quad (2)$$

$$\rho = 1.8659 - 1.133 \times 10^{-3}t, \quad (3)$$

$$6 - 80^\circ\text{C, ж. фаза} (\bar{A} = 0\%),$$

$$c_p = -3.726 \times 10^{-5}t^3 + 2.468 \times 10^{-3}t^2 - 3.084 \times 10^{-2}t + 1.5, 7 - 32^\circ\text{C, тв. фаза} (\bar{A} = 5.7\%), \quad (4)$$

$$c_p = 4.66 \times 10^{-4}t^2 - 5.24 \times 10^{-2}t + 3.62, 52 - 72^\circ\text{C, ж. фаза} (\bar{A} = 2.6\%), \quad (5)$$

$$\mu = 8.61 \times 10^{-2}t^2 - 13.201t + 567.92, 28 - 80^\circ\text{C} (A = 1.9\%). \quad (6)$$

Таблица 1. Соотношение и назначение компонентов в составах 1–10

Компонент	Массовая доля компонента в составе, %*										Роль компонента	Производитель
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95	93	93	100	95	93	93	95	100	100	матрица	«ч.» (АО «Вектон»), ГОСТ: 5106-77
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	7	7	-	5	7	7	5	-	-	зародышеобразователь	«ч.д.а.» (АО «Вектон»), ГОСТ: 4528-78
ZnO	-	-	-	1.5	-	-	-	-	1.5	1.5	зародышеобразователь	«ч.д.а.» (ЭКР), ГОСТ: 10262-73
G	1	1	1	-	-	-	-	-	1	-	теплопроводящая добавка	«ИМП» (Acros Organics), CAS: 7782-42-5
EG	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-	теплопроводящая добавка	синтезировано авторами работы
EGгидр	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	теплопроводящая добавка	синтезировано авторами работы
Сакт	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	теплопроводящая добавка	«ИМП» (Sigma-Aldrich)
КМЦ	1	-	5	1	1	-	5	1	1	1	загуститель	«ч.» (ООО «БИОЛАР»), ГОСТ: Р 55293-2012
ПВС	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	загуститель	«ч.д.а.» (Sigma-Aldrich), ГОСТ: 10779-78

*Массовые доли загустителей и зародышеобразователей рассчитывались от 100% смеси двух кристаллогидратов.

Средняя ошибка аппроксимации $\bar{A}$ свидетельствует о качестве подобранной модели. Температура плавления t_m и энтальпия плавления ΔH_m по результатам усреднения экспериментальных составили 36.4 °С и 134 Дж/г соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление составов осуществлялось сериями, в которых корректировались методика приготовления составов и форма содержащегося графита. Все составы, соотношение компонентов в которых указано в табл. 1, получали по схеме, представленной на рис 1. Время и температура выдерживания приготавливаемых смесей на каждой стадии методики получения приведены в табл. 2. Для устранения переохлаждения и улучшения теплофизических характеристик к $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавлен ряд зародышеобразующих и увеличивающих теплоемкость и теплопроводность добавок, приведенных в табл. 3.

Загустители, к которым также относятся различные модификации углерода [29], использованные при приготовлении теплоаккумулирующих материалов, добавлялись в соотношении к кристаллогидрату нитрата цинка от 1 до 10 мас. %, чтобы составы не имели слишком высокую вязкость. Высокая вязкость препятствует движению молекул, что затрудняет образование первичных зародышей.

Составы 1–3 с добавкой графита G показали более низкую вязкость, чем состав 4, но было отмечено неравномерное распределение G в объеме ТАМ во всех трех составах с добавлением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В составах 5–7 с добавлением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, несмотря на равномерное распределение EG во время приготовления составов во 2-й серии экспериментов, была отмечена фазовая сегрегация. Так как выделение воды наблюдалось во всех составах на основе смеси $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, несмотря на различное содержание загустителей КМЦ и ПВС, для ее устранения было решено сохранить массовую долю КМЦ на уровне

Таблица 2. Время и температурные режимы между стадиями в методике приготовления составов 1–10

Состав		T , °C	t_1 , мин	t_2 , мин	Форма графита
1	1 серия	65	30	180	G
2		65	30	180	
3		65	30	180	
4		65	30	180	
9		60	15	15	
10	2 серия	60	15	15	EGгидр
5		80	30	180	EG
6		80	30	180	
7	3 серия	80	30	180	
8		60	20	15	EGгидр
10		60	15	15	

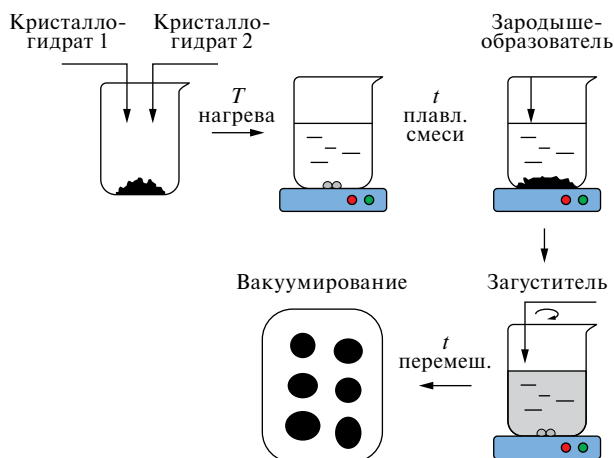
Обозначения: T – температура нагрева, t_1 – время плавления смеси, t_2 – время перемешивания.

Таблица 3. Характеристические пики составов до/после термоциклирования на ТИ по результатам измерений методами ИК и СКР

Характеристический пик		2-я серия до термоциклирования		2-я серия после термоциклирования		3-я серия до термоциклирования		3-я серия после термоциклирования	
ИК*, см^{-1}	СКР, см^{-1}	ИК, см^{-1}	СКР, см^{-1}	ИК, см^{-1}	СКР, см^{-1}	ИК, см^{-1}	СКР, см^{-1}	ИК, см^{-1}	СКР, см^{-1}
642	371	821	458	815	486	818	457	820	490
828	1056	1357	1058	1367	1047	1367	1056	1357	1049
1384		1633		1644		1646		1644	
1638		3368		3363		3353		3384	
3485									
3576									

*Обозначения: 642 см^{-1} – ν : Zn-O; $828, 1384 \text{ см}^{-1}$ – ν : N-O; 1638 см^{-1} – ν : H-O-H в соли; 3485 см^{-1} – O-H водородная связь; 3576 см^{-1} – ν : O-H вал. связь в соли.

в 1% и приготовить в 3 серии состав 8, который имел наилучшую однородность, а EGгидр равномерно перемешивался и смачивался в расплаве в процессе приготовления ТАМ. В результате приготовления данного состава 8 он полностью закристаллизовался без фазовой сегрегации. Дальнейшие исследования данного состава приведены в сравнении с неоптимизированными составами на основе смеси $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученными в 1 и 2 сериях экспериментов. Составы 9 и 10 также отличались формой содержащегося графита, и состав 10 в процессе приготовления оказался однороднее.

**Рис. 1.** Общая схема приготовления всех составов.

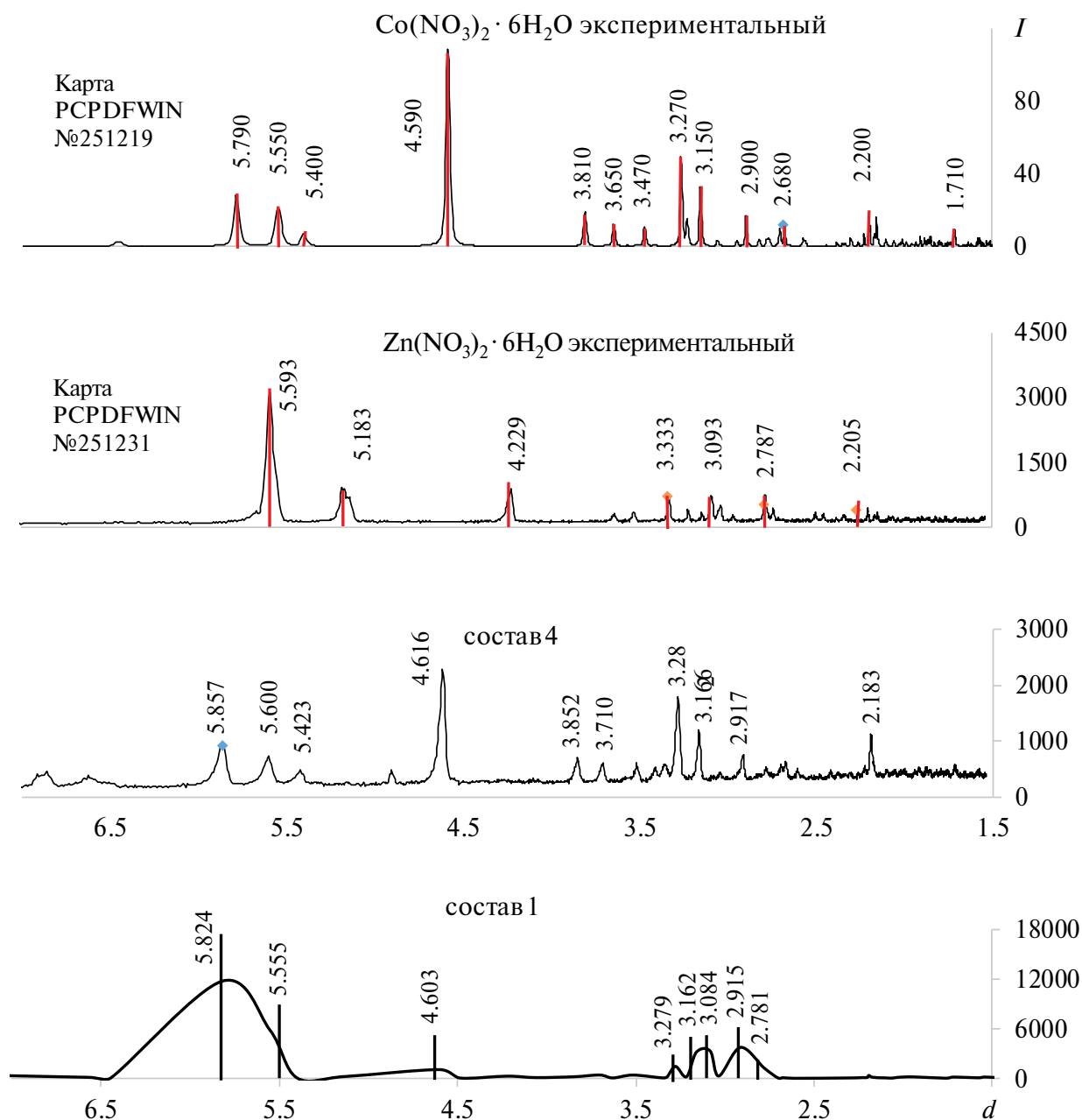


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы ТАМ 1-й серии и индивидуальных кристаллогидратов.

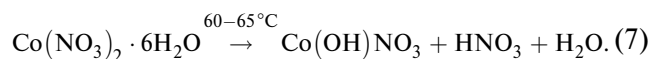
Для увеличения гидрофильности графита G (Acros Organics) применено два подхода:

- получение терморасширенного графита EG путем термической обработки в присутствии интеркалята H₂SO₄ с последующим прокаливанием;
- получение гидрофилизованного графита EGгидр путем термической обработки графита при 400 °С в течение 4 часов с последующей гидрофилизацией в присутствии пероксида водорода 1%-го H₂O₂ в системе микроволновой обработки SINEO MDS-10.

Исследование фазового состава. Полученные образцы ТАМ по итогам двух серий измерений исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре BRUKER (CuK_{α1}-излучение, графитовый монохроматор) для определения фаз в полученных ТАМ.

По экспериментальным дифрактограммам составов 1 и 4 на рис. 2 в сравнении с чистыми Zn(NO₃)₂·6H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O имеется пик, соответствующий $d = 8.109$ (200) и небольшое смещение пика $d = 6.573$ (20–2), что

говорит о наличии в небольшом количестве фазы CoOHNO_3 [30, 31], получившейся в результате разложения кристаллогидрата нитрата кобальта по реакции :



Тем не менее $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3$ является устойчивой формой и при температурах ниже 100°C не разлагается, а является зародышеобразующей добавкой [30]. При этом $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в составах 1 и 4 сохраняет исходную форму, что говорит о его устойчивости при нагревании до 65°C . Красным цветом на рисунках обозначены характеристические пики, взятые из базы PCPD-FWIN [5].

Во 2 серии синтезов ожидаемого разложения нитратов цинка и кобальта не произошло. Это подтверждается экспериментальными дифрактограммами, представленными на рис. 3. Значения межплоскостных расстояний $d_{\text{расч}}$ близки к табличным значениям $d_{\text{этал}}$ кристаллогидратов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятых из базы данных PCPDFWIN [5].

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Экспериментальные исследования теплоемкости и теплоты в твердой и жидкой фазах составов проводились с помощью дифференциального сканирующего калориметра *DSC 204 FI PHOENIX* с точностью 0.5% в режиме нагрева от 0 до 100°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере N_2 со скоростью подачи газа $40 \text{ мл}/\text{мин}$. В качестве эталона в режиме измерения теплоемкости и теплового потока использован сапфир. Условия измерения сохранялись для всех последующих экспериментов.

Метод температурной истории. Этот метод позволяет смоделировать условия естественного цикла охлаждения и принудительного нагрева материалов в потенциальных устройствах накопления и хранения тепла. Он впервые был предложен Инпингом [32] и позволил исследовать важнейшие физико-химические характеристики. Измерение проводилось с помощью термодатчика, погруженного в нагреваемую на водяной бане пробирку с веществом [6].

Энтальпии фазового перехода при плавлении и кристаллизации рассчитываются по уравнению

$$\Delta H_{\text{cr}} = \frac{m_w C_{p,w} + m_t C_{p,t}}{m_p} \frac{A_2}{A_1'} (T_{\text{max}} - T_s), \quad (8)$$

где T_{max} — температура максимального нагрева; T_s — температура фактического затвердевания, которое можно определить разностью между $T_{\text{cr}} - \Delta t$; A_2 — площадь под кривой кристаллизации образца, методом отношений площадей под полученными одновременно кривыми охлаждения эталона (воды) и образца с учетом их масс, теплоемкостей при температуре максимального нагрева, а также с учетом аналогичных данных для полипропиленовой пробирки, в которой проводилось измерение.

Границы данной площади определяются точкой начала кристаллизации и точкой окончания кристаллизации, соответствующей точке перегиба на кривой, которую можно определить по производной функции; A_1' — площадь под кривой охлаждения эталона от T_{max} до T_s [33]. В работе [34] показано, что при сравнении полученных физико-химических параметров по результатам измерения методами ТИ и ДСК.

С помощью метода температурной истории в режиме нагрева/охлаждения составов в течение 9 циклов были исследованы: температура кристаллизации t_{cr} , переохлаждение Δt , время разрядки τ . Для исследования данным методом из всех образцов отбиралась навеска массой 20 г . Погрешность температурного датчика составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Все измерения проведены при температуре окружающей среды 25°C и температуре максимального нагрева составов 60°C .

Спектральные исследования теплоаккумулирующих составов. На ИК-спектрах на рис. 4 можно увидеть, что смесь находится в кристаллической форме. Максимум пика нитратной группы N-O составов находится на частоте $1357\text{--}1367 \text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям данной группы у чистых веществ. Широкий пик валентной группы N-O-N виден на частоте $1633\text{--}1646 \text{ см}^{-1}$, а также водородные связи O-H группы с пиком на частотах $3353\text{--}3384 \text{ см}^{-1}$. Уширения и размытия пиков, свидетельствующих о появлении аморфной фазы при затвердевании, ни у одного образца не наблюдается. В табл. 3 сведены обобщенные результаты измерений составов в сравнении с литературными данными.

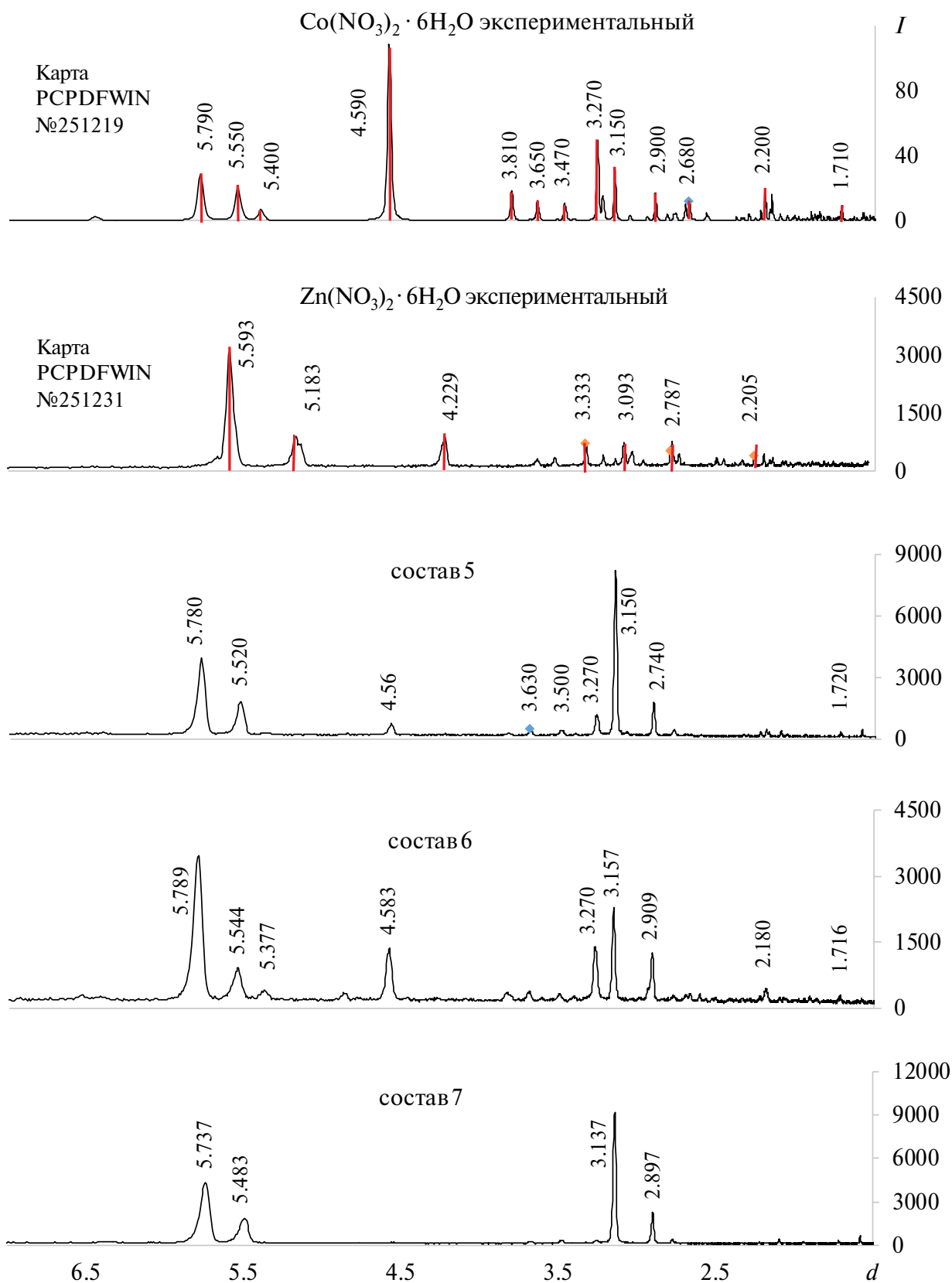


Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы ТАМ 2-й серии и индивидуальных кристаллогидратов.

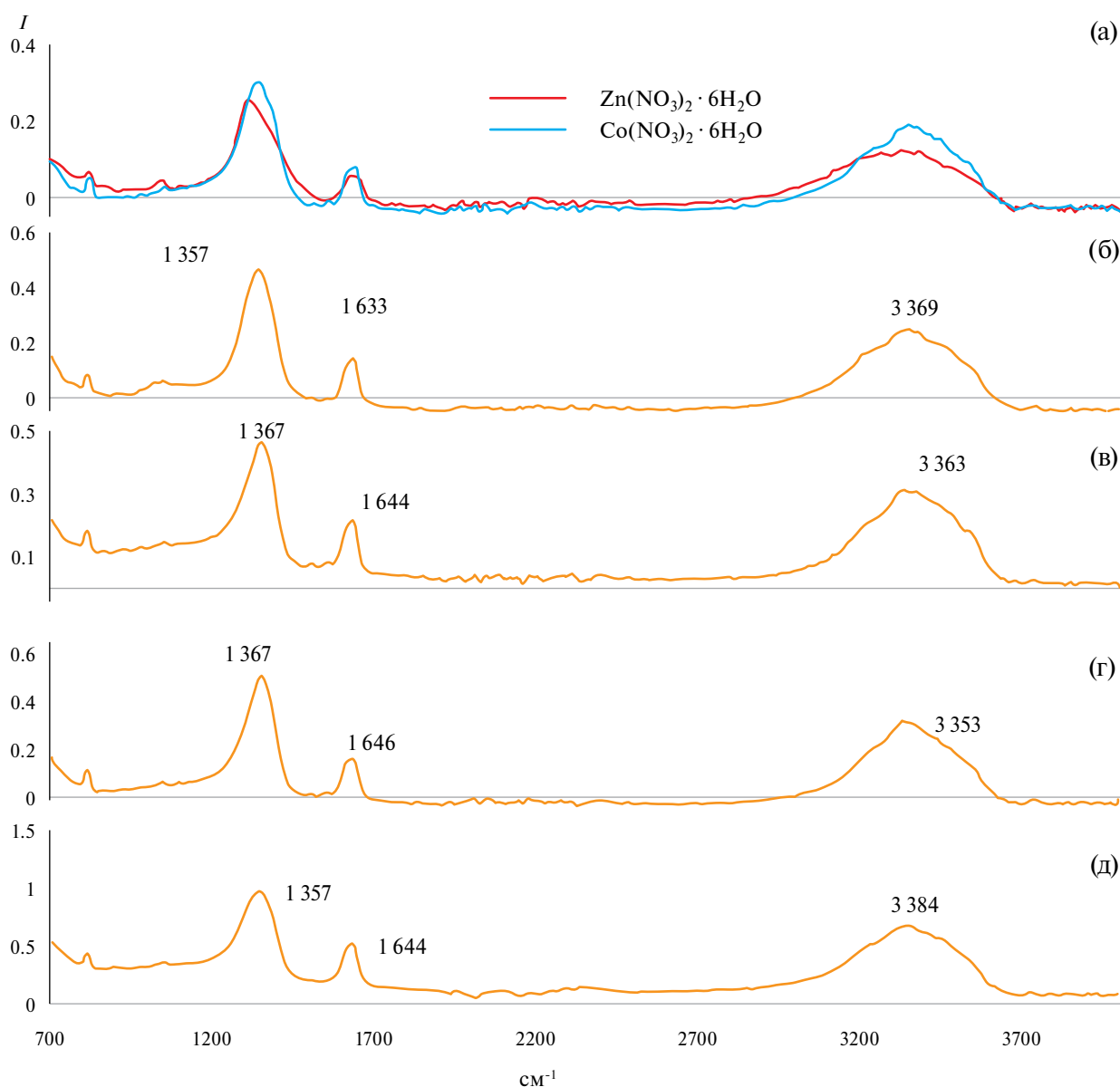


Рис. 4. ИК-спектр 95% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1%EG + 1%КМЦ: а – модельная смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б – 2-я серия до термоциклирования; в – 2-я серия после термоциклирования; г – 3-я серия до термоциклирования; д – 3-я серия после термоциклирования.

На рис. 5 можно увидеть, что составы находятся в кристаллической форме, виден пик нитратной группы в районе $1047\text{--}1056\text{ см}^{-1}$, что позволяет судить о сходстве с литературными данными. Спектры чистых веществ соответствуют спектрам смеси.

В табл. 3 сведены результаты измерений составов методами колебательной спектроскопии. Литературные данные по ИК-спектру $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взяты из [35].

Измерение вязкости расплавов. Измерение вязкости расплавов осуществлялось методом

ротационной вискозиметрии на модели прибора *LAMY RHEOLOGY FIRST RM* с помощью стержня, погруженного в расплав материала при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$. В зависимости от скорости вращения стержня значение вязкости изменялось и в качестве фиксированного значения бралась точка на графике вязкости, после которой кривая выходила на плато. Плотность жидкой фазы рассчитывалась через массу и объем расплава при $60\text{ }^\circ\text{C}$. Прибор для измерения температурной истории представлял собой контроллер с датчиками, погруженными

Таблица 4. Физико-химические свойства $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

t_m , °C	t_{cr} , °C	$\Delta H_m / \Delta H_{cr}$, Дж/г	Δt , °C	τ , мин	Производитель
35.8±0.8	34.8±0.9	157.2±3.2 (ДСК)/ 155±1.7 (ТИ)	9.3±0.5	48	«Ч.» (АО «Вектон»), ГОСТ: 5106-77

Таблица 5. Физико-химические характеристики составов

Состав	t_m , (1/9 цикл) °C	ΔH_m , Дж/г (1/9 цикл) °C	c_p , (80 °C), Дж/(г К)	c_p , (30 °C), Дж/(г К)	ρ , кг/м³ 80 °C	ρ , кг/м³ 30 °C	T_{hyst} ($ t_m-t_{cr} $)	μ , мПа с,
			Жидкая фаза	Твердая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза		
1 серия								
9	35.04	149.8	12.97	5.68	-	-	4.3	-
10	34.47	147.4	12.76	5.92	-	-	2.3	-
2 серия								
5	37.77/ 38.18	139.6/ 150.9	11.13	2.54	2.16	-	6.4	60.4 (54.5 °C)
6	36.49/ 37.47	140.4/ 142.8	11.76	2.65	2.01	-	4.9	56.1 (75 °C)
7	37.87/ 37.86	138.0/ 126.3	9.34/ 7.88	2.75	2.31	-	7.7	464 (75 °C)
3 серия								
8	37.24/ 38.00	147.4/ 138.5	11.62/ 10.60	2.62/ 1.86	-	2.09	3.7	-
10	34.12	132.6	12.81	5.95	-	-	3.4	-

в пробирки с образцами, контролируемо нагреваемыми до 75 °C. Погрешность измеренной вязкости составила ±10 %, а погрешность температурного датчика ±0.5 °C.

На основании комплексных результатов измерения методами ТИ, ДСК, ИК-, КР-спектроскопий и РФА каждой последующей серии экспериментов производилась корректировка методики получения всех составов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены физико-химические свойства $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные методом температурной истории (ТИ) и ДСК. Показано, что $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ без добавок имеет высокое переохлаждение Δt , достигающее 9.3 °C в условиях естественного охлаждения с комнатной температурой 22 °C. При низком температурном диапазоне работы ТАМ от 30 до 40 °C такое

переохлаждение является критически высоким и использование $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве ТАМ становится невозможным. Температура плавления t_m равна 35.8±0.8 °C, что ниже литературного значения в 36.4 °C. Это вызвано квалификацией реактива, которая снижает температуру плавления. Время разрядки τ , в течение которого происходит отдача тепла при кристаллизации, составило 48 мин.

Погрешность результатов эксперимента складывалась из чистоты реактива, с содержанием примесей не более 2%, и погрешности метода ДСК и ТИ и определялась по правилу сложения погрешностей. В пределах погрешности результаты по температуре плавления t_m сходятся с литературными достоверными данными. Энтальпия фазового перехода при плавлении ΔH_m , полученная методом ДСК в режиме нагрева, и энтальпия кристаллизации ΔH_{cr} , рассчитанная по результатам измерений методом

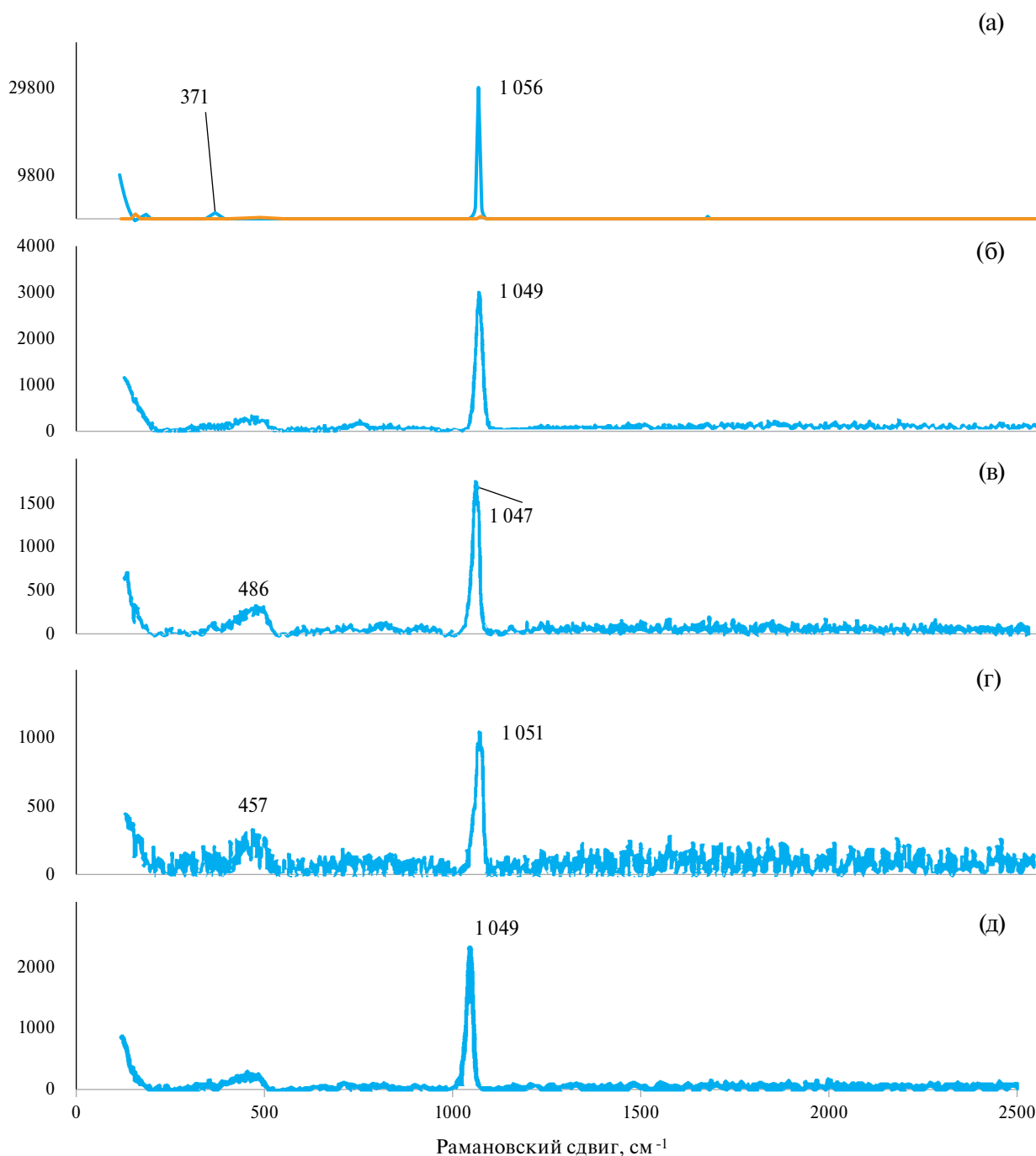


Рис. 5. КР-спектр $95\%Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\%Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\%EG + 1\%KMnO_4$: *a* – модельная смесь $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; *б* – 2-я серия до термоциклирования; *в* – 2-я серия после термоциклирования; *г* – 3-я серия до термоциклирования; *д* – 3-я серия после термоциклирования.

ТИ в режиме охлаждения, сходятся в пределах погрешности между собой, но отличаются от достоверных данных, что может быть вызвано степенью чистоты реактива. В литературе не приводится сведений о чистоте используемого $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Определение физико-химических свойств составов. Стабильные физико-химические параметры после 9 циклов нагрева/охлаждения сохраняет только состав 5 (рис. 6), у которого температура плавления остается практически неизменной, а теплота плавления повышается

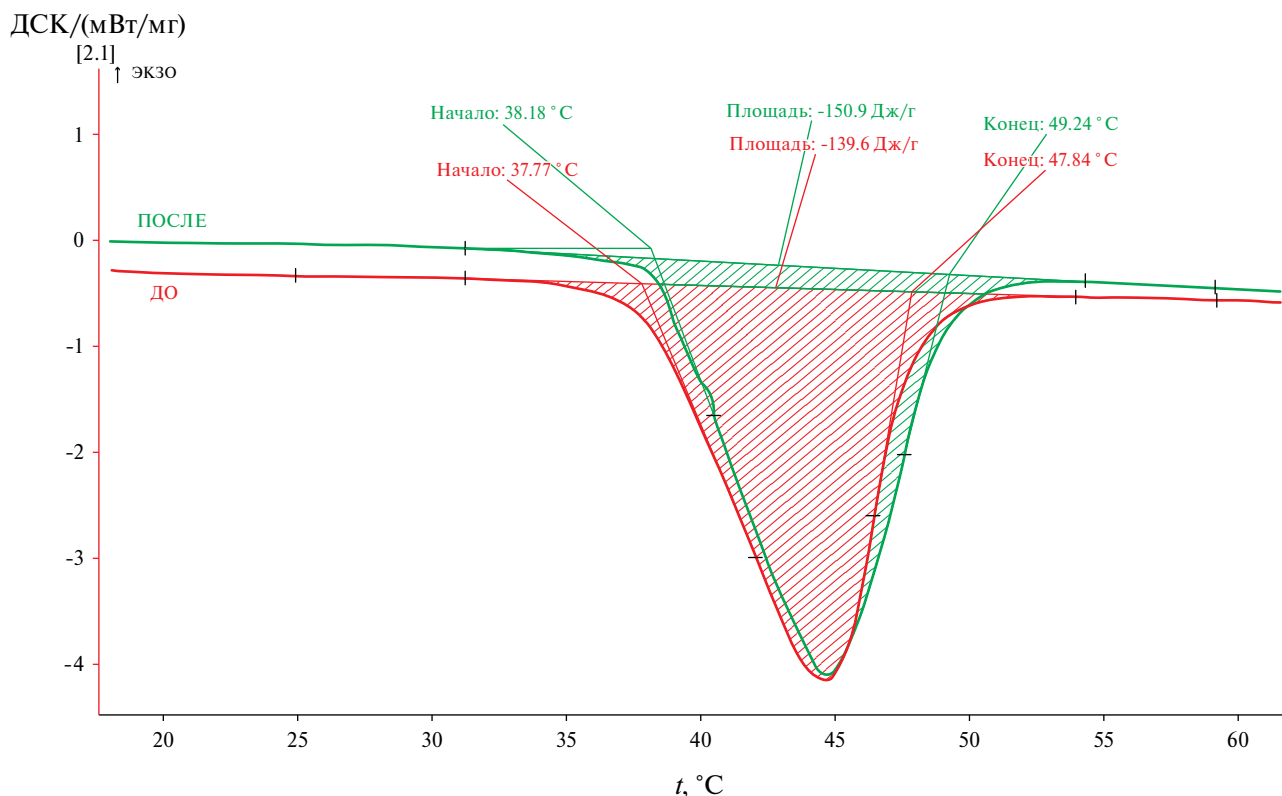


Рис. 6. Зависимости теплового потока от температуры состава 5 до/после 9 циклов нагрева во 2-й серии.

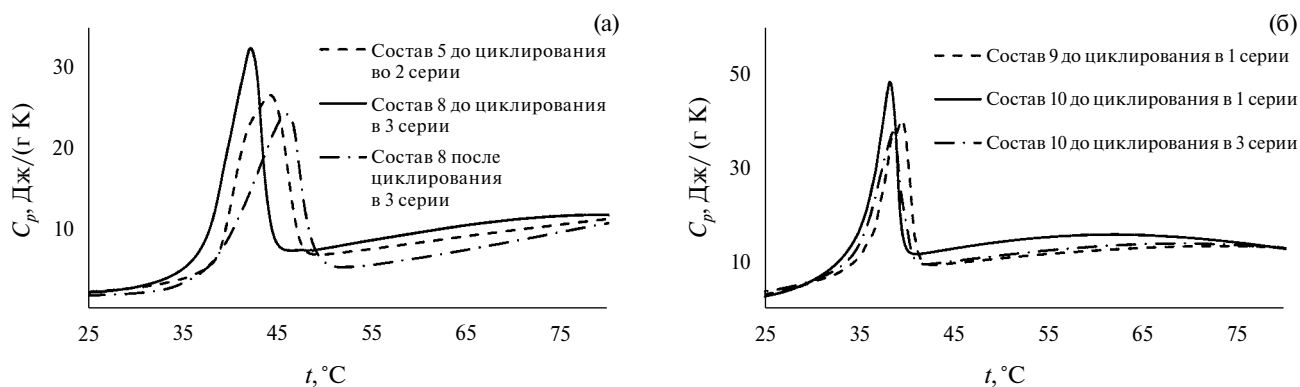


Рис. 7. Зависимости теплоемкости от температуры: а) составов 5 и 8 во 2-й и 3-й сериях; б) составов 9 и 10 до 9 циклов нагрева в 1-й и 3-й сериях.

со 139.6 до 150.9 Дж/г, что может быть связано с худшей однородностью по сравнению с составами 8 и 10. Теплоемкость состава 8 достигает наибольшего значения по сравнению с составом 5, что отображено в табл. 5 (рис. 7а).

Составы 9 и 10 отличались формой расширенного графита – G для состава 9 и EGгидр – для состава 10. Экспериментальные результаты, представленные в табл. 5, не показали значимого расхождения физико-химических

параметров, которые оказались практически идентичными (рис. 7б). Тем не менее измеренная теплоемкость жидкой фазы при 80 °C (рис. 7б) показывает, что состав 10 с добавлением более гидрофильной формы расширенного графита EGгидр достигает наибольшего значения. Результаты исследования методом ДСК остальных составов сведены в табл. 5.

Плотность и вязкость составов 9 и 10 в 1 серии не удалось измерить из-за небольшой

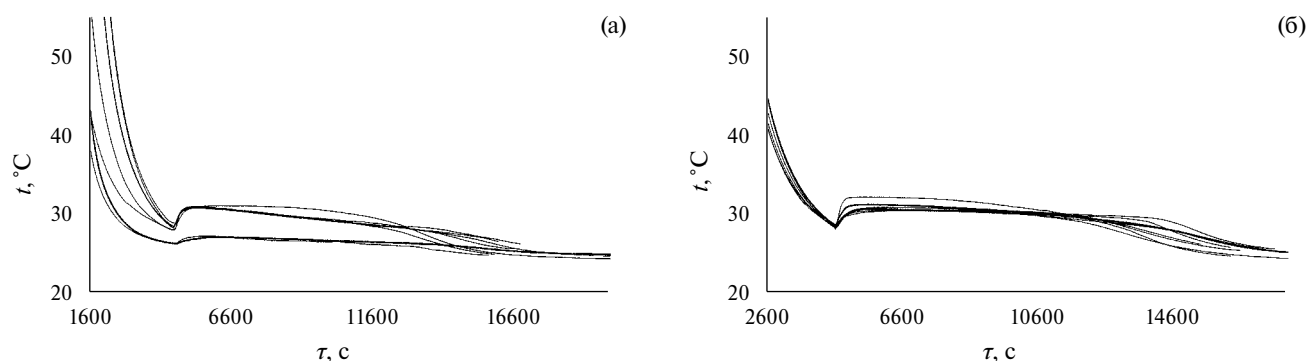


Рис. 8. Кривые охлаждения: а) состава 9 в течение 9 циклов нагрева/охлаждения в 1-й серии; б) состава 10 в течение 9 циклов нагрева/охлаждения в 1-й серии; t – время разрядки.

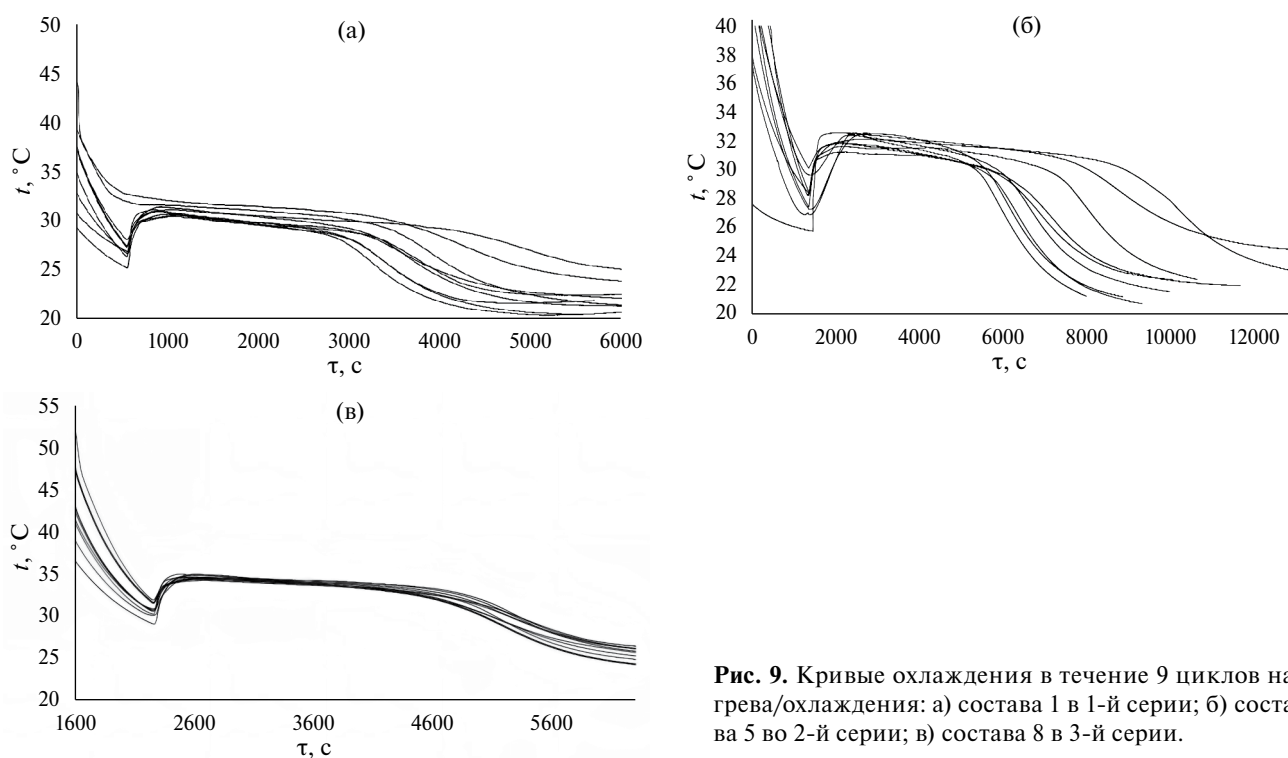


Рис. 9. Кривые охлаждения в течение 9 циклов нагрева/охлаждения: а) состава 1 в 1-й серии; б) состава 5 во 2-й серии; в) состава 8 в 3-й серии.

массы. Для составов 5–7 отмечено увеличение температурного гистерезиса T_{hyst} с возрастанием плотности расплавов при 80 °С, а у составов 6 и 7 наблюдается снижение теплоемкости, а также увеличение плотности жидкой фазы при повышении вязкости расплавов.

Анализ кривых охлаждения и определение термостабильности составов методом температурной истории. На рис. 8 (а, б) представлены сравнительные результаты исследования методом температурной истории составов 9–10, на которых видно, что добавление EGгидр привело к стабилизации температуры кристаллизации t_{cr} .

На рис. 9 (а–в) представлены результаты измерений кривых охлаждения одинаковых составов 1–3 серий, в которых содержался графит разной степени гидрофильности. Можно наблюдать, что, как и в случае с составом на рис. 4, температурная история в девяти циклах нагрева/охлаждения стабилизировалась.

Для оценки погрешности измерения переохлаждения был взят доверительный интервал с использованием критерия Стьюдента.

Необходимо отметить, что для состава 2 доверительный интервал превосходит среднюю величину. Причина этого кроется в большой моде, равной 66%, в которой 6 из 9 значений имеют

Таблица 6. Термостабильность составов 5–10

Состав	$t_{cr}, ^\circ\text{C}$ (9 циклов)			Δt (9 циклов)			τ , мин (9 циклов)
	D	SS	$t_{cr}, ^\circ\text{C}$, среднее	D	SS	Δt , среднее	min/max
1 серия							
1	0.52	0.72	30.78	3.80	1.95	2.99	40/75.7
2	1.68	1.30	32.17	0.47	0.68	0.87	6.5/31.7
3	0.79	0.89	29.07	3.98	2.00	2.76	14.6/100
9	2.85	1.69	29.78	0.62	0.79	2.09	96/145
10	0.29	0.54	30.80	0.20	0.44	2.49	116/174
2 серия							
5	0.22	0.47	31.77	1.58	1.26	3.44	78.3/166.6
6	1.13	1.06	32.61	0	0	0	53.3/108.3
7	0.04	0.19	30.14	1.14	1.07	4.09	66.6/153.3
3 серия							
8	0.06	0.25	34.69	0.94	0.97	3.88	43.2/52.6
Состав 10:	0.73	0.85	30.36	1.61	1.27	2.08	19/112

Обозначения: t_{cr} — температура кристаллизации, Δt — переохлаждение.

одну одинаковую величину переохлаждения. Так как в формирование средней величины большой вклад вносят модальные значения, а в формирование погрешности — аномальные значения, выбор моды наиболее оптимален. При этом аномальные значения не оказались выбросами, как прогнозировалось изначально, о чем свидетельствует Q -критерий для значения 2.1, равный 0.524 против табличного значения $Q_{\text{табл}} = 0.568$. Критерий Стьюдента также показал, что данная точка не является выбросом, так как $t_{\text{расч}} = 2.15$ при доверительной вероятности 95% против табличного значения 2.31. В качестве погрешности используется средняя ошибка среднего. В табл. 6 приведены статистические расчеты для составов с указанной дисперсией D и стандартным отклонением SS ; Δt и t_{cr} незначительно менялись с увеличением номера цикла. Максимальное отклонение температуры кристаллизации t_{cr} от среднего значения выявлено у состава 2 и составляет 32.2 ± 1.3 °C. Максимальное переохлаждение выявлено у состава 7 и составляет 4.1 °C. В 3-й серии у состава 10 можно наблюдать снижение времени разрядки τ со 112 до 19 минут из-за снижения температуры внешней среды с 25 до 18 °C.

Определение теплового эффекта при нагреве составов. Тепловой эффект при изменении температуры жидкой фазы рассчитан в температурном диапазоне 25–80 °C по формуле:

$$\Sigma \Delta H = \int_{25}^{t_m} C_p dt + \Delta H_m + \int_{t_m}^{80} C_p dt, \quad (8)$$

$$\Sigma S = \Sigma \Delta H \rho. \quad (9)$$

Суммарная плотность аккумулирования тепла рассчитана ΣS по формуле (9) и в 4 раза превышает значение для воды, равное 223 МДж/м³ при 80 °C. Для расчета плотности аккумулирования тепла при 80 °C взято значение плотности жидкой фазы при аналогичной температуре. Результаты расчетов теплот ΔH составов в твердой фазе (30 °C) и жидкой фазе (80 °C) представлены в табл. 7.

Испытания в опытном образце теплового аккумулятора. По результатам исследования 4 кг составов 8 и 10 в опытном образце теплового аккумулятора были получены данные, приведенные на рис. 10 и 11. В качестве теплоносителя в батарее использовалась вода, а в металлические модули были погружены составы 8 и 10,

Таблица 7. Рассчитанные теплоты в твердой и жидкой фазах составов

Состав	ΔH , Дж/г (30 °С)	ΔH , Дж/г (80 °С)	$\Sigma \Delta H$, Дж/г (25–80 °С)	ΣS , МДж/м³ (25–80 °С)
	твёрдая фаза	жидкая фаза		
1 серия				
9	50.9	447.9	648.3	-
10	62.3	562.9	772.6	-
2 серия				
5	33.97	269.7	453.9	980
6	24.17	287.3	454.3	913
7	10.24	263.3	399.9	924
3 серия				
8	30.41	327.4	505.2	1100
10	56.0	478.3	666.9	-

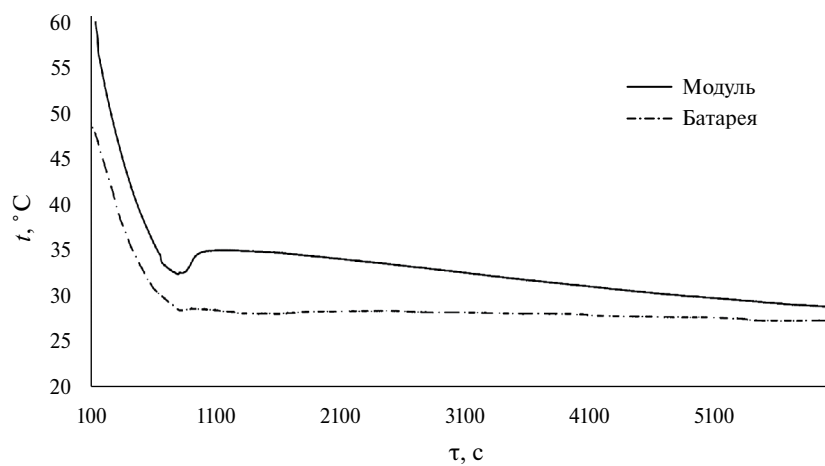


Рис. 10. Кривая охлаждения состава 8 в опытном тепловом аккумуляторе.

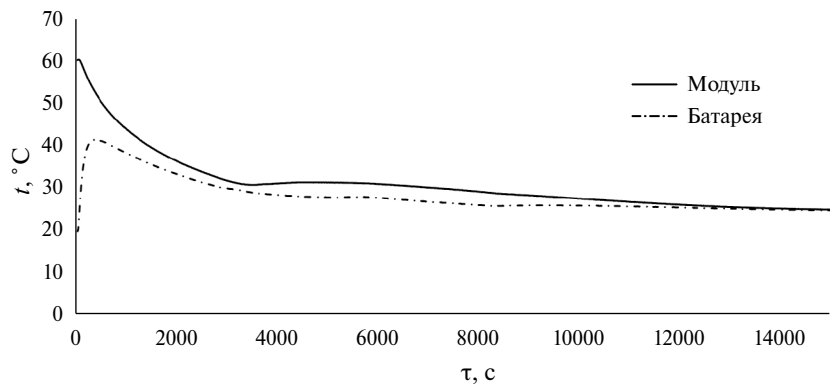


Рис. 11. Кривая охлаждения состава 10 в опытном тепловом аккумуляторе.

которые охлаждались в естественных условиях в течение 6 ч 40 мин (состав 8 на рис. 10) и 4 ч (состав 10 на рис. 11). Температурный градиент между составами и теплоносителем в начале кристаллизации не превысил 7 °С и уменьшался при дальнейшем остывании образца, в то время как теплоноситель сохранял в течение этого же времени температуру на уровне 29 °С. Температура кристаллизации состава 10 составила 36.2 °С с переохлаждением Δt , равным 1.5 °С. Температура кристаллизации состава 10 составила 31.1 °С с переохлаждением Δt , равным 2 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переохлаждение Δt , время разрядки τ и температуру кристаллизации t_{cr} всех приготовленных составов удалось оптимизировать во 2-й и 3-й сериях экспериментов. Переохлаждение Δt у состава 8 не превысило 3.9 °С, а у состава 10 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\% ZnO + 1\% EG$ гидр + 1% КМЦ) не превысило 2 °С.

По итогам измерений методом ДСК определено, что составы 5–7 с $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ не рекомендуется нагревать выше 80 °С из-за разложения $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и лучше ограничить эксплуатацию материала 60 °С. Отмечено снижение теплоемкости жидкой фазы и одновременное увеличение плотности расплава.

Температура кристаллизации у состава 6 ($93\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 7\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% КМЦ + 1\% EG$) стабильно показывало значение 30–30.2 °С, а у состава 5 ($95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$) было высокое время аккумуляции тепла τ , достигающее 166 мин. Тем не менее самыми оптимальными ТАМ, в которых удалось одновременно стабилизировать время разрядки тепла и температуру кристаллизации, стали состав 8: ($95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$ гидр) и состав 10: ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\% ZnO + 1\% EG$ гидр + 1% КМЦ).

Время разрядки τ у состава 8 ($95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$ гидр) незначительно изменялось от 43 до 52 мин, а температура кристаллизации стабильно находилась в диапазоне 34.3–35.0 °С. Переохлаждение же увеличивалось от 2.3 до 5.5 °С. По результатам ДСК у данного состава также отмечена высокая теплоемкость, незначительно падающая с 11 до 10.5 Дж/(г К) после 9

циклов нагрева/охлаждения, а также высокая суммарная теплота $\Sigma \Delta H$ при остывании, складывающаяся из теплоты плавления и теплот в твердой и жидкой фазах, составляющая 505 Дж/г. У состава 10 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\% ZnO + 1\% EG$ гидр + 1% КМЦ) суммарная теплота $\Sigma \Delta H$ составила 667 Дж/г при среднем переохлаждении 2 °С и температурой кристаллизации 30.4 °С по результатам измерений 9 циклов нагрева и охлаждения.

По результатам исследований состав 8 ($95\% Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 5\% Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1\% КМЦ + 1\% EG$ гидр) может быть использован в качестве теплоаккумулирующего материала в системах отопления для обеспечения оптимальной температуры помещения. Благодаря стабильности состава 10 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 1.5\% ZnO + 1\% EG$ гидр + 1% КМЦ) минимум до 80 °С возможно его использование в системах поддержания температуры двигателей автомобилей и в системе теплого пола.

Данные исследования выполнены при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (FASIE), в рамках государственного задания федерального государственного бюджетного учреждения «Российская академия наук» по проектам научных тем по научным исследованиям (тема № FEEM-2024-0008)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моржухин А.М., Тестов Д.С., Моржухина С.В., Корокин В.Ж. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAE). 2019. № 22–27. С. 92. DOI: 10.15518/isjaee.2019.22-27.092-106
2. Моржухин А.М., Моржухина С.В., Назмитдинов Р.Г., Мойя-Полл А. // Вестн. Международного университета природы, общества и человека «Дубна». Серия: Естественные и инженерные науки. 2016. № 4(36). С. 24.
3. Morzhukhin A.M., Testov D.S., Morzhukhina S.V. // Materials of Science Forum. 2020. V. 989. P. 165. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.165
4. Kenisarin M., Mahkamov K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 145. P. 255.
5. McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B., de Groot J.H. // Nat. Bur. of Stand. 1975. Sec. 12. P. 88.

6. Моржухин А.М., Решетников А.Г., Евсеев А.Э. и др. // Сб. трудов Всероссийской конференции с международным участием 18–19 апреля. Дубна. 2019. С. 118.
7. Kumar N., Banerjee D., Chaves R. Jr. // J. Energy Storage. 2018. V. 20. P. 153. DOI: 10.1016/j.est.2018.09.005.
8. Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2009. V. 13. P. 318. DOI: 10.1016/J.RSER.2007.10.005
9. Данилин В.Н., Долесов А.Г., Петренко Р.А. Теплоаккумулирующий состав на основе кристаллогидрата нитрата цинка: № 983134. 1982. № 10. С. 2.
10. Guion J., Sauzade J.D., Laißt M. // Thermochim. Acta 1983. V. 67. № 2. P. 167.
11. Lane G. // Int. J. Ambient Energy. 1980. V. 1. P. 155.
12. Aboul-Enein S., Ramadan M.R.I. // Sol. Wind Technol. 1988. V. 5. P. 441.
13. Abhat A., Aboul-Enein S., Malatidis N.A. // Forschungsbericht. 1982. V. 82–016. P. 193.
14. Jain S.K. // J. Chem. Eng. Data 1978. V. 23(2). P. 170.
15. Jain S.K., Tamamusi R. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. № 16. P.1697.
16. Voigt W., Zeng D. // Pure Appl. Chem. 2002.V. 74. № 10. P. 1909.
17. Patil N.D. // Int J Eng Sci Technol. 2012. V. 4. № 2502. P. 9.
18. Моржухина С.В., Моржухин А.М., Тестов Д.С. Базы данных свойств теплоаккумулирующих материалов для систем отопления и горячего водоснабжения (БД ТАМ). № 2020621948. 2020. 6.95 МБ.
19. Мозговой А.Г., Шпильрай Э.Э., Дибиров М.А и др. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1990. С. 105.
20. Zalba B., Marín J.M., Cabeza L.F., Mehling H. // Appl. Therm. Eng. 2003. V. 23. P. 251. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
21. Mehling H., Cabeza L.F. // Springer. 2008. P. 308. DOI: 10.1007/978-3-540-68557-9.
22. Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C.D. et al. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. P. 1675.
23. Socaciu L.G. // LEJPT. 2012. № 20. P. 75.
24. Pielichowska K., Pielichowski K. // Prog. Mater. Sc. 2014. V. 65. P. 67.
25. Khan Z., Ghafoor A. // Energy Convers. Manag. 2016. V. 115. P. 132.
26. Kenisarin M., Mahkamov K. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 145. P. 255.
27. Xie N., Huang Zh., Luo Z. et al. // Appl. Sci. 2017. V. 7. P. 1317. DOI: 10.3390/app7121317.
28. Wong-Pinto L.-Si., Milian Y., Ushak S. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2020. V. 122. P. 109727.
29. Cunha J.P., Eames Ph. // Appl. Energy. 2016. V. 177. P. 227.
30. Ehrhardt C., Gjika M., Brockner W. // Thermochimica Acta. 2005. V. 432. № 1. P. 36.
31. Petrov K. et al. // J. of Solid State Chem. 1992. V. 101. № 1. P. 145.
32. Yinping Z., Yi J. // Meas Sci and Technol. 1999. V. 10(3). P. 201. DOI: 10.1088/0957-0233/10/3/015.
33. Huang Z. et al. // Sol Energy Mat. and Sol. Cells. 2018. V. 179. P. 152.
34. Theresa L., Vetraj R. // Mat. Res. Exp. 2019. V. 6. № 12. P. 125527.
35. Khadiran N. F. et al. // J. of Porous Mat. 2021. V. 28. P. 1797.

УДК 532.632

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕНОЛА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

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

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

*e-mail: serg989@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 03.07.2023

Выполнены исследования изобарных теплоемкостей фенола и трех его водных растворов с концентрацией 2, 4 и 5.9 мас.% с использованием сканирующего калориметра (ИТ-с-400) при температурах от 313 до 473 К и давлениях до 19.6 МПа. Проведено сравнение полученных и литературных данных в исследованной области параметров состояния.

Ключевые слова: сканирующий калориметр, высокая температура, высокое давление, изобарная теплоемкость, фенол, водный раствор.

DOI: 10.31857/S0044453724020032, EDN: RDVKWA

Мировое сообщество всерьез обеспокоено снижением запасов углеводородного сырья и проблемой загрязнения окружающей среды в процессе его переработки. Одним из важных направлений решения экологических проблем является пристальное внимание к задаче утилизации промышленных водных стоков, которая часто не ограничивается лишь экологической составляющей и дополняется усилиями в направлении не менее важной задачи ресурсосбережения. На сегодняшний день основными поставщиками промышленных водных стоков, загрязняющих в том числе и природные водные ресурсы, являются химическая, целлюлозно-бумажная, текстильная и нефтехимическая промышленности. В частности, на ПАО «Казаньоргсинтез» на фенольном производстве завода «Бисфенол-А» водный сток объемом до 3000 т/год, содержащий фенол – 5 мас.%, ацетон – 3 мас.%, соли – 15 мас.%, воду – 77 мас.%, на протяжении длительного периода времени подвергается лишь термическому обезвреживанию. Эти стоки представляют серьезную опасность для здоровья людей, животных и водных систем. Фенол является одним из наиболее важных промежуточных продуктов в химической промышленности. Он

играет центральную роль в процессах производства бисфенола А, фенолформальдегидных смол или процесса Хока, а также в очистке сточных вод. Фенол действует как загрязнитель даже при очень низких концентрациях в воде. Он является одним из основных, приоритетных загрязнителей, который необходимо очищать перед сбросом в окружающую среду.

Во многих химических процессах разделение смесей является важным этапом. Одним из ярких примеров является очистка продуктов реакции. В частности, большое промышленное значение имеет удаление фенола. Решение проблемы утилизации водного стока на этапе разработки технологии и энерготехнологической оптимизации высокоэффективного СКФ экстракционного процесса с подбором экстрагента, обеспечивающего I–II типы фазового поведения с извлекаемыми компонентами и процесса окисления углеводородных остатков стока в сверхкритической водной среде, невозможно без информации об основных теплофизических свойствах этого водного стока. Существующая база данных по свойствам является далеко не полной. В наличии имеются лишь отдельные теплофизические

свойства некоторых компонентов стока (фенол, вода, ацетон) и экстрагентов (CO_2 , этан, этилен, пропан и некоторые фреоны), которые представлены в литературе [1, 2] в широком диапазоне параметров состояния, охватывающие и область сверхкритического состояния. Но в то же время обзор литературы показывает [2, 3], что существуют очень ограниченные данные о свойствах водных растворов ароматических углеводородов. Несмотря на широкое технологическое распространение, водные растворы фенола очень мало изучены, особенно калорические свойства. Теплоемкость является фундаментальным свойством при термодинамических расчетах тепловых систем и при разработке уравнения состояния. Эксперимент – самый надежный способ получить теплоемкость рабочих жидкостей.

Изобарная теплоемкость фенола при атмосферном давлении в зависимости от температуры изучалась рядом авторов [4–9]. Большинство измерений выполнено методом адиабатической калориметрии с погрешностью в пределах 0.5–2.0 % ниже температуры плавления. Parks и др. [4] сообщили о низкотемпературных (вблизи температуры стеклования), от 93 до 296 К, данных о теплоемкости фенола с использованием анероидного калориметра. Andon и др. [6], используя адиабатический дроп-калориметр, значительно расширили температурный диапазон данных от 10 до 314 К, включая жидкое состояние. Rastorguev и др. [7] сообщили о данных при 317.15–373.15 К и атмосферном давлении. В работе Nichols и др. [8] приводится только одно значение теплоемкости при температуре 298.15 К и атмосферном давлении. Pegnon и др. [9] сообщили об избыточной теплоемкости смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{фенол}$ при 298 К и атмосферном давлении. Origlia-Luster [10] приводит данные о кажущейся молярной теплоемкости смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{фенол}$ при температурах от 278 до 393 К при давлении 0.35 МПа для молярностей от 0.025 до 0.5 моль/кг. Измерения проводились с использованием калориметра NanoDSC 6100, Calorimetry Sciences Corporation, American Fork, UT, США. Погрешность этих измерений находится в пределах 0.2–1.5 % в зависимости от диапазонов температуры и концентрации. Censky и др. в работе [11] применили проточный калориметр типа Пикера для изучения влияния температуры и давления на изобарную теплоемкость смеси

$\text{H}_2\text{O} + \text{фенол}$. Измерения проводились при температурах от 303 до 623 К и при нескольких давлениях до 30 МПа при четырех концентрациях от 0.15 до 0.81 моль/кг H_2O . Погрешность измерений составляла 2 %. Измеренные значения изобарной теплоемкости (C_{pm}) использовали для расчета избыточной молярной теплоемкости (C_{pm}^E) и оценки парциальной молярной теплоемкости при бесконечном разбавлении ($C_{p,2}^0$). Плотность и избыточные молярные объемы (фенол + вода) в зависимости от температуры и давления изучались многими авторами [10–14]. *PVT*-свойства смеси при высоких температурах и давлениях изучались в нескольких работах [11, 12–14]. В работе Origlia-Luster и др. [10] приведены измеренные плотности и избыточные молярные объемы (вода + фенол) при температурах от 278.15 до 368.15 К и давлении 0.35 МПа. Измерения проводились с использованием коммерческого денситометра VTD DMA 512p Anton Paar. Данные измерений использовались для расчета избыточных молярных объемов при высоких температурах и давлении 0.35 МПа. В работе Huneke и др. [12] приведены данные плотности разбавленных водных растворов фенола и получены парциальные и избыточные молярные объемы при высоких температурах от 298 до 573 К и давлениях до 35 МПа. Измерения были выполнены с помощью денситометра VTD с потоком при высоких температурах и высоких давлениях. Они вместе с другими опубликованными данными [13, 14] были использованы для расчета значений теплоемкости.

Таким образом, основной целью настоящей работы является получение достоверных экспериментальных данных по изобарной теплоемкости фенола и водных растворов фенола в широком интервале температур (от 313.15 до 473.15 К) и при давлениях до 19.6 МПа для трех водных составов (2, 4 и 5.9 мас.%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Образец фенола (номер CAS 108-95-2, химическая формула $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, молекулярная масса $M = 94.11 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$), использованный в настоящем исследовании, был предоставлен компанией ЗАО «Вектон» (Россия) и использован без дополнительной очистки. Заявленная чистота образца > 0.99 массовых долей (ГЖХ), показатель преломления ($n_D^{45} = 1.5472$), плотность ($\rho_{45}^4 = 1006 \text{ кг/м}^3$). Данные по плотности

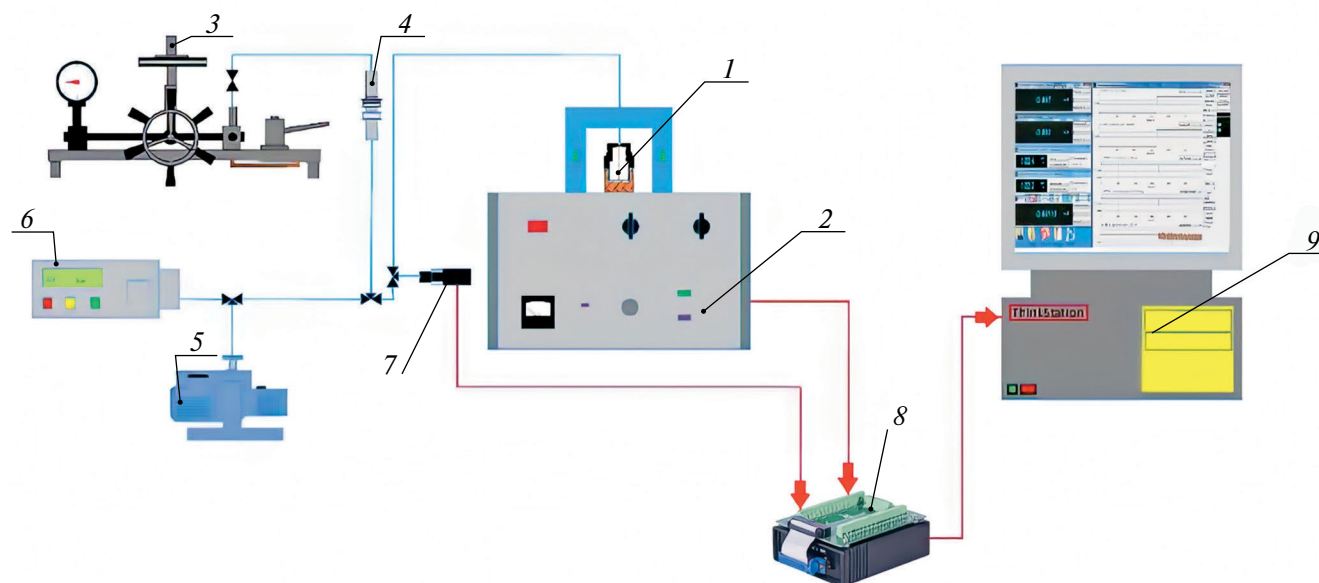


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по измерению изобарной теплоемкости: 1 – измерительная ячейка, 2 – измерительный комплекс ИТ-с-400, 3 – грузопоршневой манометр, 4 – разделительный сильфонный узел, 5 – вакуумный насос, 6 – жидкостной насос, 7 – тензометрический датчик давления, 8 – аналогово-цифровой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

и показателю преломления были предоставлены поставщиком. Все образцы дегазировали при низких давлениях.

Аппаратура и процедуры. Аппаратура и экспериментальные процедуры были ранее описаны в предыдущих работах [15–17]. Измерения изобарной теплоемкости фенола были выполнены с использованием сканирующего калориметра (ИТ-с-400) с системой автоматического сбора данных (рис. 1).

Расчетное уравнение для определения изобарной теплоемкости по методу сканирующего калориметра имеет следующий вид [16]:

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

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

(1), для расчета изобарной теплоемкости исследуемого образца требуются надежные данные теплоемкости эталонного образца как функции температуры при фиксированном давлении P_0 (обычно атмосферном). Уравнение (1) применимо для расчета теплоемкости при давлениях до 30 МПа и в диапазоне температур от 298 до 473 К. В настоящей работе использован относительный вариант методики измерений с ячейкой постоянного объема [17]. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Расширенная погрешность измерений теплоемкости, давления и температуры при уровне достоверности 95 % с коэффициентом охвата $k = 2$ оценивается в 2.4 и 0.05 %, 15 мК соответственно. Погрешность теплоемкости включает также погрешность процедуры калибровки.

Тестовые измерения. Достоверность и точность данных измеренной теплоемкости исследуемого образца, адекватности работы установки подтверждены измерениями теплоемкости жидкостей с хорошо известными и надежными, доступными экспериментальными данными. Результаты тестовых измерений подробно изложены в одной из недавних работ авторов статьи [17]. Согласно этим испытаниям, соответствие тестовых измерений теплоемкости воды [18] находится в пределах средних абсолютных относительных отклонений AAD = 0.25 % в диапазоне

температур от 333 до 453 К и при выбранном давлении 24.5 МПа, а для н-гептана [19] и 1-бутанола [20] – в пределах $AAD = 0.43\%$ и $AAD = 0.88\%$ при давлениях 9.8 и 18.38 МПа соответственно. Как видно, отклонения находятся в пределах экспериментальной погрешности метода. Хорошее соответствие между настоящими измерениями и эталонными данными теплоемкости жидкостей с использованием настоящего прибора (рис. 1) подтверждает надежность и точность данных измерения теплоемкости фенола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные значения изобарной теплоемкости фенола и водных растворов в зависимости от температуры и давления в диапазоне температур 343–473 К и при давлениях от 0.098 до 19.6 МПа представлены в табл. 1.

Корреляция теплоемкости. Измеренные значения теплоемкости (табл. 1) фенола и водных растворов были аппроксимированы функцией полиномиального типа:

Таблица 1. Теплоемкость (C_p) фенола и водных растворов в зависимости от температуры (T) и давления (P)

T , К	$P=0.098$ МПа	$P=4.9$ МПа	$P=9.8$ МПа	$P=14.7$ МПа	$P=19.6$ МПа
	C_p кДж/(кг К)				
	Фенол				
343.15	2.203	-	-	-	-
353.15	2.217	2.206	2.189	2.173	2.157
363.15	2.241	2.229	2.212	2.196	2.181
373.15	2.281	2.253	2.237	2.222	2.206
383.15	2.292	2.279	2.263	2.248	2.233
393.15	2.328	2.306	2.291	2.276	2.261
403.15	2.347	2.335	2.320	2.305	2.291
413.15	2.383	2.365	2.350	2.336	2.322
423.15	2.410	2.397	2.382	2.368	2.354
433.15	2.433	2.430	2.415	2.401	2.387
443.15	2.479	2.464	2.449	2.435	2.422
453.15	2.523	2.500	2.485	2.471	2.458
463.15	2.544	2.537	2.522	2.508	2.495
473.15	-	2.576	2.561	2.546	2.533
2 мас.% ($m=0.217$ моль/кг H_2O) водный раствор фенола					
313.15	-	4.151	4.140	4.129	4.119
323.15	-	4.154	4.143	4.134	4.123
333.15	-	4.159	4.148	4.139	4.129
343.15	-	4.164	4.154	4.144	4.135
353.15	-	4.171	4.161	4.150	4.141
363.15	-	4.179	4.169	4.158	4.148
373.15	-	4.190	4.179	4.168	4.158
383.15	-	4.202	4.190	4.179	4.169
393.15	-	4.217	4.205	4.193	4.182
403.15	-	4.234	4.221	4.209	4.197
413.15	-	4.254	4.240	4.227	4.214
423.15	-	4.278	4.263	4.248	4.234
433.15	-	4.305	4.288	4.272	4.257

T, K	$P=0.098 \text{ МПа}$	$P=4.9 \text{ МПа}$	$P=9.8 \text{ МПа}$	$P=14.7 \text{ МПа}$	$P=19.6 \text{ МПа}$
	$C_p \text{ кДж/(кг K)}$				
443.15	-	4.336	4.318	4.300	4.283
453.15	-	4.372	4.352	4.332	4.313
463.15	-	4.413	4.390	4.368	4.347
473.15	-	4.461	4.434	4.409	4.385
4 мас.% ($m=0.443 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$) водный раствор фенола					
313.15	-	4.135	4.123	4.112	4.101
323.15	-	4.138	4.127	4.116	4.106
333.15	-	4.148	4.132	4.122	4.112
343.15	-	4.153	4.138	4.128	4.118
353.15	-	4.155	4.145	4.135	4.125
363.15	-	4.164	4.153	4.143	4.133
373.15	-	4.174	4.163	4.153	4.142
383.15	-	4.187	4.175	4.164	4.153
393.15	-	4.202	4.189	4.178	4.166
403.15	-	4.219	4.206	4.193	4.181
413.15	-	4.239	4.225	4.212	4.199
423.15	-	4.262	4.246	4.233	4.219
433.15	-	4.289	4.272	4.256	4.241
443.15	-	4.320	4.301	4.284	4.267
453.15	-	4.356	4.335	4.315	4.296
463.15	-	4.397	4.373	4.351	4.330
473.15	-	4.443	4.417	4.391	4.368
5.9 мас.% ($m=0.667 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$) водный раствор фенола					
333.15	-	4.112	4.100	4.089	4.075
343.15	-	4.119	4.105	4.092	4.078
353.15	-	4.126	4.111	4.096	4.081
363.15	-	4.133	4.116	4.099	4.082
373.15	-	4.141	4.123	4.104	4.086
383.15	-	4.152	4.131	4.111	4.091
393.15	-	4.164	4.142	4.120	4.097
403.15	-	4.178	4.154	4.130	4.106
413.15	-	4.194	4.168	4.142	4.116
423.15	-	4.212	4.184	4.156	4.127
433.15	-	4.232	4.201	4.171	4.141
443.15	-	4.253	4.220	4.188	4.156
453.15	-	4.276	4.241	4.206	4.172
463.15	-	4.301	4.264	4.227	4.190
473.15	-	4.327	4.288	4.249	4.210

Таблица 2. Коэффициенты a_j полинома (2) для расчета теплоемкости фенола и водных растворов в диапазоне температур от 333.15 до 473.15 К и давлений от 0.098 до 19.6 МПа

Коэффициенты a_j полинома	Фенол	2 мас.% водный раствор	4 мас.% водный раствор	5.9 мас.% водный раствор
a_0 , кДж/(кг К)	2.278	5.393	5.3576	4.829
a_1 , кДж/(кг К ²)	-2.551×10^{-6}	-7.784×10^{-3}	-7.662×10^{-3}	-4.808×10^{-3}
a_2 , кДж/(кг К МПа)	-5.145×10^{-6}	3.378×10^{-3}	2.835×10^{-3}	1.092×10^{-2}
a_3 , кДж/(кг К ² МПа)	5.109×10^{-6}	-1.653×10^{-5}	-1.579×10^{-5}	-3.958×10^{-5}
a_4 , кДж/(кг К ³)	6.773×10^{-6}	1.231×10^{-5}	1.214×10^{-5}	8.085×10^{-6}
a_5 , кДж/(кг К МПа ²)	—	1.161×10^{-5}	2.011×10^{-5}	—
St. Dev, %	0.29	0.12	0.53	0.17
AAD, %	0.06	0.10	0.10	0.02

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

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

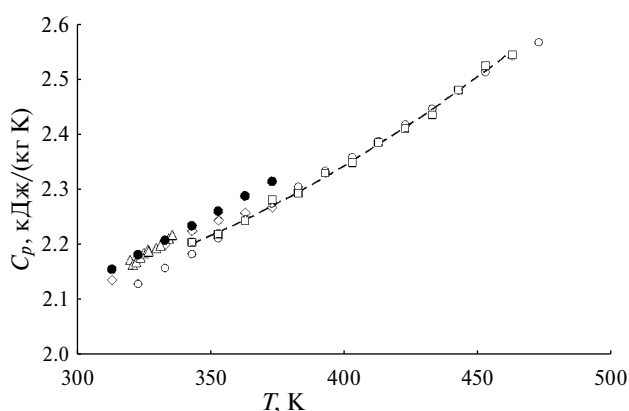
На рис. 2 показаны измеренные значения теплоемкости фенола в зависимости от температуры при атмосферном давлении вместе с литературными данными [6, 21–23].

Оптимальные значения полученных подгоночных параметров вместе со статистикой отклонений приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, корреляционное уравнение (2) представляет текущие данные по теплоемкости для фенола в пределах их экспериментальной погрешности (AAD = 0.20 %), включая значения C_p при высоком давлении. При атмосферном давлении отклонения между рассчитанными по корреляционному уравнению (2) и текущие измеренные данные $C_p(P, T)$ находятся в пределах AAD = 0.19 % (среднеквадратичное отклонение St. Dev = 0.64 % и максимальное отклонение Max.Dev = 0.28 %).

СРАВНЕНИЕ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ

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

**Рис. 2.** Теплоемкость при атмосферном давлении фенола: пунктир — расчет по уравнению (2), □ — настоящая работа, Δ — Andon [6], ○ — Гурвич [21], ◇ — Zabransky [22], • — Ruzicka [23].

Разработанное уравнение (2) было использовано для сравнения настоящих данных по теплоемкости для фенола с опубликованными экспериментальными (Andon [6]), обобщенными (Гурвич [21], Zabransky [22]) и расчетными данными (Ruzicka [23]). Как видно из рис. 2, данные C_p , представленные в [6], систематически выше текущих измерений C_p на AAD = 0.85 % (St. Dev = 0.92 %). На рис. 3 показаны процентные отклонения (график отклонения) между уравнением корреляции (2), а также настоящими и другими опубликованными данными по теплоемкости при атмосферном давлении.

Как показано на рис. 3, настоящие и все другие представленные данные при атмосферном давлении хорошо согласуются при температурах от комнатной до 380 К (все отклонения — не более 2.4 %).

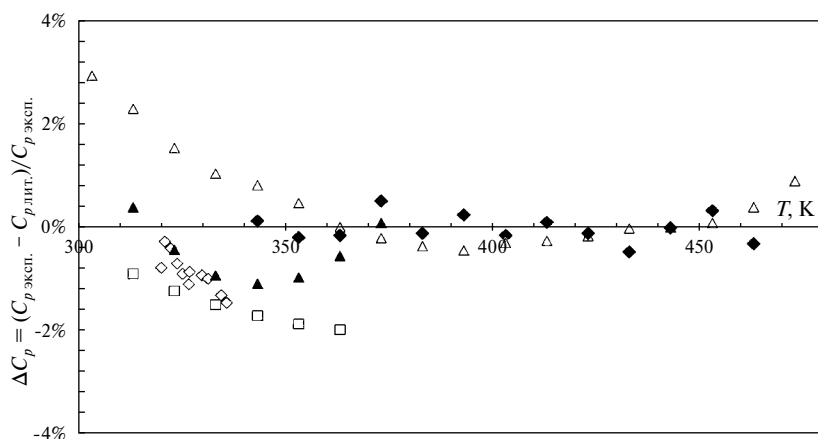


Рис. 3. Отклонения ΔC_p всех доступных данных изобарной теплоемкости фенола от уравнения (2) в зависимости от температуры при атмосферном давлении: $\blacklozenge$ - настоящая работа; $\diamond$ - Andon [6]; Δ - Гурвич [21]; $\blacktriangle$ - Zabransky [22]; $\square$ - Ruzicka [23].

Таблица 3. Сводка всех основных изобарных данных по теплоемкости фенола, а также их стандартных отклонений (St.Err.), средних абсолютных относительных отклонений (AAD) и максимальных относительных отклонений (MAAD) по отношению к уравнению (2) при атмосферном давлении

Авторы	St. Err, %	AAD, %	MAAD, %
Andon [6]	0.92	0.85	1.43
Гурвич [21]	0.48	0.36	1.08
Zabransky [22]	0.70	0.62	1.06
Ruzicka [23]	1.45	1.36	1.85
Настоящая работа	0.24	0.20	0.52

В табл. 3 представлены различные отклонения значений теплоемкостей, полученных в настоящей работе, от величин, найденных в работах авторов.

Как можно заметить из табл. 3, большинство представленных данных отклоняются от текущих результатов в пределах AAD (от 0.36 до 1.36 %), т. е. в пределах существующей экспериментальной погрешности (2.4 %). Большинство измеренных данных по теплоемкости систематически ниже, чем настоящие измерения. Что касается прямых измерений теплоемкости фенола при высоком давлении, то они отсутствуют.

Теплоемкость водных растворов (2; 4; 5.9 мас.%) фенола. Уравнение (2) было использовано для подробного сравнения настоящих данных по теплоемкости для водных растворов с опубликованными экспериментальными данными (Origlia-Luster [10] и М. Censky [11]), пересчитанными из избыточной мольной теплоемкости C_{pm}^E в удельную массовую теплоемкость C_p по формуле:

$$C_p = \frac{C_{pm}^E + \frac{C_p^*}{m}}{M + m^{-1}}, \quad (3)$$

где C_{pm}^E — избыточная мольная теплоемкость, кДж/(кмоль К); C_p^* — теплоемкость воды, кДж/(кг К); m — моляльность раствора, кмоль/кг; M — молярная масса растворенного вещества, H_2O кг/кмоль.

На рис. 4 показаны процентные отклонения между уравнением корреляции (2), а также настоящими и другими опубликованными данными по теплоемкости 4 % водного раствора.

Как видно из рис. 4, данные C_p при давлении $P = 0.35$ МПа, представленные Origlia-Luster [10], систематически выше текущих измерений C_p на AAD = 0.56 % (St. Dev = 0.57 %). Как показано на рис. 4, согласие с данными М. Censky [11] при давлении 0.1 и 2.2 МПа не превышает ± 1 %. Экстраполяция уравнения (2) за пределы диапазона измерения до 30.1 МПа показала отклонение от данных [11] в пределах 1.15 %.

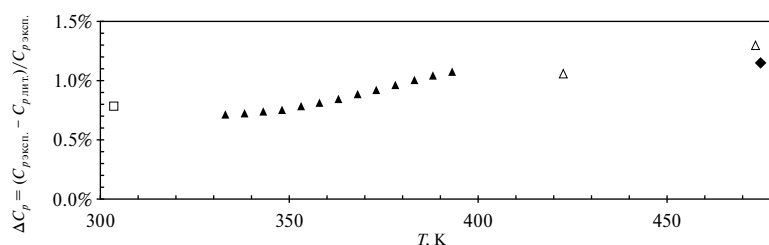


Рис. 4. Отклонения всех доступных данных изобарной теплоемкости 4 % водного раствора фенола от уравнения (2) в зависимости от температуры и давления: $\blacktriangle$ – M.L. Origlia-Luster, $P = 0.35$ МПа [10]; $\square$ – M. Censky, $P = 0.1$ МПа [11]; $\triangle$ – M. Censky, $P = 2.1$ МПа [11]; $\blacklozenge$ – M. Censky, $P = 30.1$ МПа [11].

Таблица 4. Сводка всех основных изобарных данных о теплоемкости водных растворов фенола, а также их стандартных отклонений (St. Err), средних абсолютных относительных отклонений (AAD) и максимальных относительных отклонений (MAAD) по отношению к уравнению (2)

Авторы	2 % водный раствор			4 % водный раствор			5.9 % водный раствор		
	St.Err, %	ADD, %	MADD, %	St.Err, %	ADD, %	MADD, %	St.Err, %	ADD, %	MADD, %
M.L. Origlia-Luster [10]	0.68	0.53	1.07	0.57	0.56	0.82	0.17	0.14	0.36
M. Censky [11]	0.73	0.53	1.29	0.28	0.24	0.41	0.99	0.65	1.93

Аналогичная картина наблюдается и для других концентраций. Несколько большее отклонение отмечено у 5.9 % водного раствора фенола.

В табл. 4 представлены различные отклонения настоящей работы от работ авторов.

ВЫВОДЫ

Настоящая работа значительно расширяет ранее сообщавшиеся $C_p = f(P, T, x)$ данные при высоких давлениях (до 19.6 МПа) и температурах (до 473 К). Эта работа также является первым отчетом о прямых измерениях изобарной теплоемкости фенола под давлением с использованием дифференциального сканирующего калориметра. Разработано уравнение корреляции, которое представляет экспериментальные данные по теплоемкости фенола и водных растворов с погрешностью 0.6 % в широком диапазоне температур. Таким образом, настоящее исследование значительно расширяет диапазоны температур, давлений и концентраций литературных данных по изобарной теплоемкости фенола и его растворов с водой. Было обнаружено хорошее согласие в пределах $AAD = 2$ % между настоящими и наиболее надежными опубликованными данными в перекрывающихся диапазонах температур и давлений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-19-00117; https://rscf.ru/prjcard_int?22-19-00117).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Наука, 1972. 721 с.
2. Thermophysical Properties of Fluid Systems [Электронный ресурс]. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
3. Frenkel M., Chirico R., Diky V. et al. NIST Thermo Data Engine, NIST Standard Reference Database 103b-Pure Compound, Binary Mixtures, and Chemical Reactions, Version 5.0, National Institute Standards and Technology. Boulder, Colorado-Gaithersburg. MD. 2010.
4. Parks G.S., Huffman H., Barmore M. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 7. P. 2733.
5. Campbell A.N., Campbell A.J.R. // Ibid. 1940. V. 62. P. 291.
6. Andon R.J.L., Counsell J.F., Herington E.F.G. et al. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 830.
7. Rastorguev Yu.L., Ganiev Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft Gaz. 1967. V. 10. P. 79.
8. Nichols N., Wads I. // J. Chem. Thermodynamics. 1975. V. 7. P. 329.

9. Perron G., Desnoyers J.E. // Fluid Phase Equilibria. 1979. V. 2. P. 239.
10. Origlia-Luster M.L., Ballerat-Busserolles K., Merkley E.D. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2003. V. 35. P. 331.
11. Censky M., Hnedkovsky L., Majer V. // J. Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37. P. 205.
12. Hynek V., Hnedkovsky L., Cibulka I. // Ibid. 1997. V. 29. P. 1237.
13. Criss C.M., Wood R.H. // J. Chem. Thermodynamics. 1996. V. 28. P. 723.
14. Censky M., Sedlbauer J., Majer V. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 580.
15. Usmanov R.A., Gabitov R.R., Biktashev S.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem B. 2011. V. 5. P. 1216.
16. Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R. et al. // J. Mol. Liquids. 2020. V. 307. P. 112935.
17. Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 152. P. 106270.
18. Wagner W., Pruß A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 387.
19. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. NIST Standard Reference Database 23. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, version 10.0. Standard Reference Data Program. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD. 2018.
20. Naziev Y.M., Shakhverdiev A.N., Bashirov M.M. et al. // High Temp. 1994. V. 32. P. 936.
21. Гурвич В.Л. Сосновский Н.П. Избирательные растворители в переработке нефти. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1953. 320 с.
22. Zabransky M., Kolska Z., Ruzicka V. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. V. 39. P. 404.
23. Zabransky M., Ruzicka V. // Ibid. 2004. V. 33. № 4. P. 1071.

УДК 546.47 + 544.653.22: 543.428.3 + 43.552

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА НИТРИЛО-ТРИС-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ БРОМИД- И ЙОДИДСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2024 г. И.С. Казанцева^а, Ф.Ф. Чаусов^{а,*}, В.Л. Воробьев^а, Н.В. Ломова^а, Н.Ю. Исупов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук» 426067, Ижевск, Россия

*e-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 24.05.2023

После доработки 06.06.2023

Принята к публикации 09.06.2023

Потенциодинамическим методом исследовано влияние цинкового комплекса нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах в присутствии ионов Br^- и I^- . Состав и структура пассивных пленок, сформированных при различных потенциалах и составе среды, изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послойным травлением. В среде боратно-борнокислого буферного раствора (рН 7.4) при концентрации ионов Br^- и I^- 1.4 ммоль/дм³ оптимальная концентрация ингибитора составляет 0.2–2.0 г/дм³. Br^- -ионы проявляют большую коррозионную активность по сравнению с I^- -ионами, вызывают неравномерную коррозию. I^- -ионы преимущественно адсорбируются на неокисленном железе и практически не разрушают оксидно-гидроксидную часть пленки. В присутствии ингибитора $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на поверхности стали формируются защитные пленки, содержащие помимо оксидов и гидроксидов железа гетерометаллический полиядерный комплекс $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_n$. Степень конверсии ингибитора в данный комплекс в I^- -содержащих средах выше, чем в Br^- -содержащих.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, низкоуглеродистая сталь, пассивные пленки, цинковый комплекс нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты, потенциодинамический метод, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0044453724020043, EDN: RDVJXG

ВВЕДЕНИЕ

Бромиды и йодиды присутствуют как в природных, так и в технологических средах. В частности, соединения брома входят в состав пестицидов, катализаторов, буровых растворов [1], антипиренов [2]. Концентрированные рассолы LiBr находят применение в системах абсорбционного охлаждения [1, 3]. Бромид и йодид серебра являются компонентами фотоэмульсий и отработанных фоторастворов. Йодиды калия и натрия применяют в составе лекарств и антисептиков [4], в аналитической химии при редокс-титровании [5].

Несмотря на распространенность бромидов и йодидов, их влияние на коррозию металлических материалов изучено в значительно меньшей степени, чем хлоридов. Обстоятельные исследования влияния ионов галогенидов (Cl^- , Br^- , I^-) на коррозию металлов и сплавов (в частности, хром, железо, никель, нержавеющие стали) провели Колотыркин и соавт. [6]; было установлено, что их вредное воздействие уменьшается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Коррозионная стойкость металлов и сплавов обычно обусловлена пассивным состоянием, характеризующимся наличием непрерывной

Таблица 1. Значения ионного радиуса (r), ионного потенциала (Π_i), абсолютной жесткости (η_B), энтальпии гидратации (ΔH_{hyd}) и энергии Гиббса адсорбции (ΔG_{ads}) на субстрате Fe(110) для ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^-

Ион	r , нм [20]	Π_i , е/нм	η_B , эВ [21]	ΔH_{hyd} , кДж/моль [20]	ΔG_{ads} , кДж/моль [22]
F^-	0.133	7.519	7.0	–510	—
Cl^-	0.181	5.525	4.7	–367	–54.39
Br^-	0.196	5.102	4.2	–336	–58.58
I^-	0.220	4.545	3.7	–291	–62.67

пассивирующей пленки, содержащей продукты коррозии и отделяющей поверхность металла от коррозионной среды [7]. Коррозионная стойкость металла может быть оценена по величине потенциала питтингообразования E_{pit} , который для многих металлов описывается полулогарифмической зависимостью от концентрации агрессивных ионов [A], чаще всего галогенид-ионов [8]:

$$E_{\text{pit}} = a + b \lg [A],$$

где a и b — константы. Агрессивность галогенид-ионов тем выше, чем ниже константа a ($a_{\text{Cl}^-} < a_{\text{Br}^-} < a_{\text{I}^-}$). Позднее такой же порядок депассивирующей способности галогенид-ионов отмечался во многих работах [9–18].

Большинством авторов обсуждаются три основных механизма депассивации: механизм проникновения, механизм разрыва пленки и механизм адсорбции [19].

С позиций механизма проникновения ионы Br^- и I^- оказались менее агрессивными для Al, Cu, Fe, Ni и их сплавов, чем ионы Cl^- , из-за меньшего радиуса последних (см. табл. 1) и, как следствие, большей способности проникать через решетку оксида. Лиань и др. исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пленки, сформированные на поверхности металлических стекол на основе Fe в кислых растворах, содержащих Cl^- - и Br^- -ионы, и не обнаружили Br^- в составе пленки, в то время как Cl^- присутствовал во внешнем слое пленки [23].

В рамках модели адсорбционного механизма [24, 25] депассивация начинается с адсорбции агрессивных анионов на поверхности оксида с дальнейшим образованием переходных комплексов с катионами металла и переносом их в коррозионную среду, что приводит к истончению пассивного слоя.

Халил и др. [13] считали, что образование растворимых комплексов, связанное с адсорбцией агрессивных анионов на поверхности металла, инициирует растворение пассивной пленки. Они исследовали влияние ионов Cl^- , Br^- , I^- на пассивную пленку на железе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Наибольшее уменьшение толщины пассивной пленки наблюдалось с ионами Cl^- , а наименьшее — с ионами I^- . Штреблов связывал коррозионную активность галогенид-ионов с различной стабильностью их комплексов с металлами [26].

В модели точечных дефектов предполагается [27], что катионные вакансии в пассивной пленке мигрируют от границы пленка/раствор к границе металл/пленка. Если инъекция катионов металла на границе металл/пленка происходит с меньшей скоростью, чем образование вакансий, последние накапливаются на границе металл/пленка, приводя к росту напряжений внутри пассивной пленки и ее последующему разрушению. Было исследовано влияние ионного радиуса галогенид-иона на индуцирование разрушения углеродистой стали при pH 8.9 [28]. Экспериментальные результаты показывают, что критический потенциал питтингообразования располагается в порядке $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- \gg \text{F}^-$, что в рамках модели точечных дефектов связывается с величинами энергии расширения кислородной вакансии, изменения энтропии и энергии дегидратации аниона (см. табл. 1).

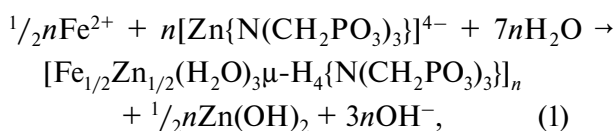
Гуо и др. изучали специфический эффект адсорбции галогенид-ионов на поверхности низкоуглеродистой стали в кислых средах электрохимическими методами и рассчитали энергию адсорбции Cl^- , Br^- и I^- -ионов на субстрате Fe(110) методом Монте-Карло [22] (см. табл. 1). Прочность адсорбции галогенидов на активном металле, покрытие поверхности галогенид-ионами и эффективность ингибирования

увеличиваются с увеличением ионного радиуса галогенид-иона [1, 29, 30].

С позиций теории жестких и мягких кислот и оснований [31] поверхность *d*-металлов является «мягким» реагентом, но при окислении она приобретает свойства «жестких» реагентов, по крайней мере, при образовании Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO [32]: значения абсолютной жесткости Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} составляют 3.7, 7.3, 13.1 эВ соответственно [21]. С этих позиций склонность I^- адсорбироваться на неокисленном железе является вполне обоснованной (см. табл. 1). Изучение адсорбции йодид-ионов на различных оксидах железа в широком диапазоне pH и ионной силы раствора подтвердило предположение о низкой адсорбционной способности I^- на оксидах железа [33]. С ростом ионного радиуса галогенид-ионов и, как следствие, их поляризуемости и гидрофобности возрастает способность этих ионов адсорбироваться на поверхности железа в кислых средах [32].

Галогенид-анионы, адсорбируясь на поверхности стали, уменьшают положительный заряд металла и тем самым облегчают адсорбцию органических катионов [34]. Многие исследователи отмечают синергетический эффект действия йодид-ионов и органических ингибиторов коррозии в кислых средах [34–42]. В кислых растворах существует высокая вероятность того, что органическая молекула подвергнется протонированию. В таком случае синергизм с галогенид-ионами может улучшить показатели адсорбции и ингибирования [43].

В работе [44] рассмотрен процесс пассивации поверхности углеродистой стали в нейтральных водных средах в присутствии Cl^- -ионов и ингибитора нитрило-*трис*-метилефосфonato-цинката тетранатрия $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_3\})]$ (ZnNTP), структура которого детально описана в [45]. В условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и ZnNTP через оксидную пассивную пленку протекает реакция [46]:



ведущая к образованию практически не растворимого в воде полимерного гетерометаллического комплекса $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-H}_4\{\text{N}$

$(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_n$ (FeZnNTP, структура которого представлена в работе [47], и гидроксида цинка). Наличие в структуре пассивной пленки гетерополиядерного комплекса FeZnNTP приводит к снижению растворимости пассивной пленки, ее проницаемости для диффузии ионов железа и, следовательно, к уменьшению скорости коррозии. Этот механизм ингибирования коррозии получил название *координационной пассивации* [44].

В настоящей работе изучено влияние ионов Br^- или I^- на процессы координационной пассивации стали СтЗкп в присутствии ингибитора коррозии ZnNTP в нейтральных водных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ZnNTP осуществляли по описанной методике [46]. Структура полученного соединения соответствует структуре, установленной ранее методом монокристалльного рентгено-структурного анализа [45, 46]. Элементный анализ: вычислено для $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (мас. %): P 13.57, Zn 9.55; найдено (мас. %): P 13.65 ± 0.5 , Zn 9.7 ± 0.2 , P 13.57, Zn 9.55.

Для коррозионных испытаний использовали образцы низкоуглеродистой стали СтЗкп (ГОСТ 380–2005, элементный состав, мас. %: C 0.20, Cr 0.1, V 0.02, Ti 0.01, Ni 0.0, Mn 0.22, Si 0.0, остальное — Fe). Образцы обрабатывали наждачной бумагой до $Ra = 0.6\text{--}1$ мкм, затем промывали дистиллированной водой, обезжиривали этанолом и высушивали в эксикаторе.

В качестве коррозионной среды использовали боратно-борнокислый буферный раствор (ББР) с pH 7.4 [48] с добавками NaBr («х.ч.») и NaI («ч.д.а») в следующей концентрационной шкале (ммоль/дм³): 0.028, 0.14, 0.28, 0.56, 1.4, 2.8, 5.6. Для добавок ZnNTP использовали концентрационную шкалу (г/дм³): 0.05, 0.20, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00.

Коррозионные исследования поляризационным методом проводили, используя насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения ЭСр-10101 и вспомогательный платиновый электрод ЭПВ-1-100. Все величины потенциалов в работе даны относительно электрода Ag, AgCl | KCl (нас.) (ХСЭ). Перед регистрацией поляризационных кривых испытуемый

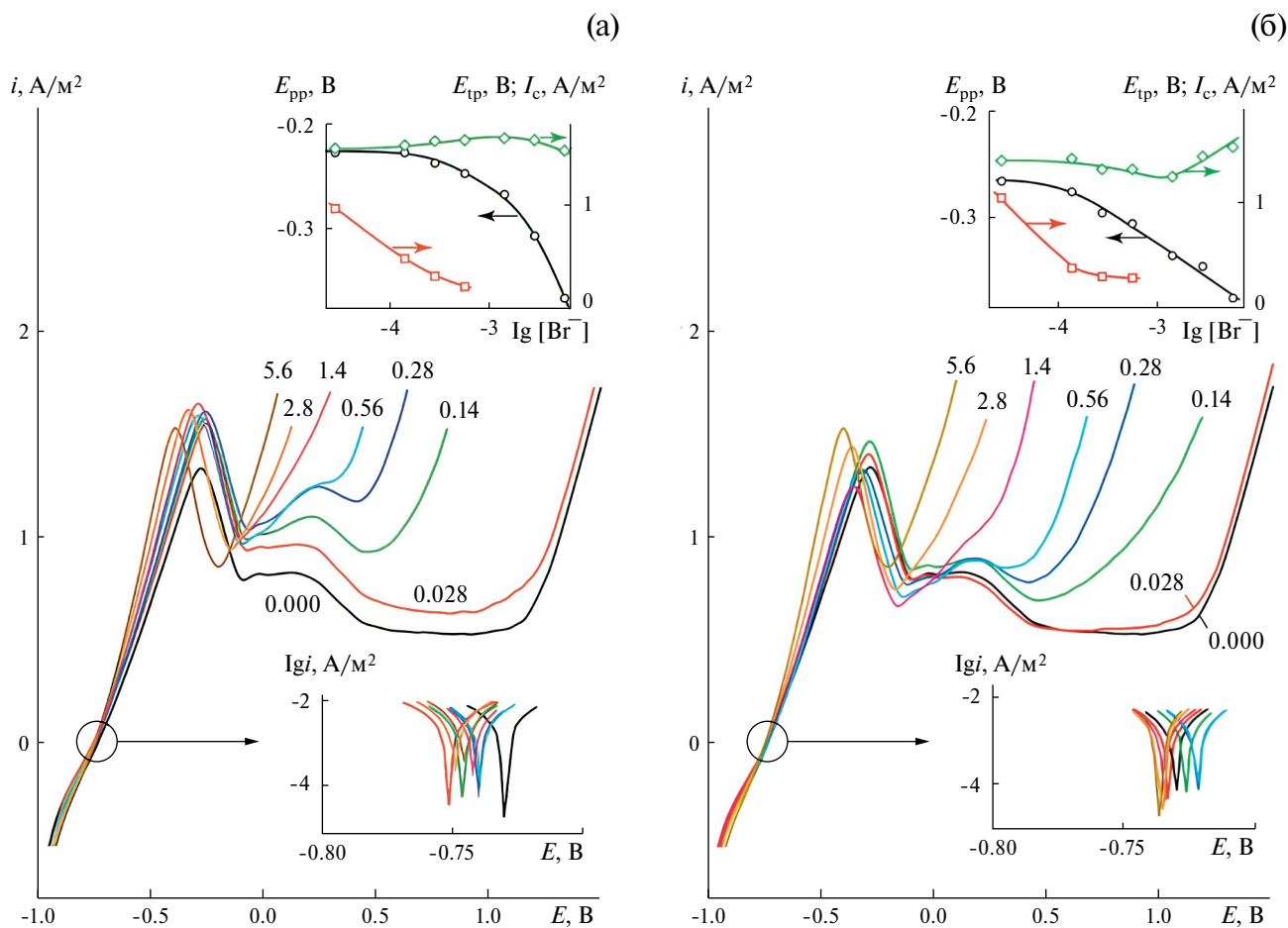


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые образцов стали Ст3кп в ББР (рН 7.4) с добавками различных концентраций ионов Br^- (а) и I^- (б); цифры на кривых обозначают концентрацию галогенид-иона в г/дм³. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки поляризационных кривых в окрестности потенциала разомкнутой цепи $E_{\text{ос}}$ в логарифмическом масштабе плотности тока; зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (1), потенциала начала пассивации E_{pp} (2) и потенциала транспассивности E_{tp} (3) от логарифма концентрации галогенид-иона $\lg[X^-]$, где $X = \text{Br}, \text{I}$.

образец выдерживали при потенциале -0.8 В в течение 10 мин. Поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов от -1.0 В до $+1.5$ В со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в условиях естественной аэрации электролита.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС-спектры) получали с поверхности образцов, подвергнутых поляризации при заданных значениях анодного потенциала в течение 10 мин. Образец переносили из ячейки в среду диэтилового эфира («ч.д.а»), затем образец, смоченный эфиром, быстро устанавливали в рабочую камеру спектрометра и немедленно вакуумировали последнюю до 10^{-4} – 10^{-5} Па, исключая контакт поверхности образца с воздухом.

РФЭС проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [49] с магнитной фокусировкой электронов при возбуждении AlK_α -излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). РФЭС с послойным травлением поверхности образцов ионами Ar с энергией 1000 эВ проводили с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра ЭС-2401 (ФГУП ЭЗАН) с возбуждением MgK_α -излучением ($h\nu = 1253.6$ эВ). Шкала энергии связи электронов (E_B) была откалибрована с использованием линии C1s ($E_B = 284.5$ эВ). Вычитание фона проводили по Ширли [50], статистическую обработку данных выполняли с помощью программного обеспечения Fityk 0.9.8 [51] в открытом доступе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

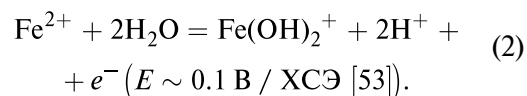
Поляризационные кривые стали СтЗкп в ББР без добавок и с добавками Br^- и I^- -ионов различных концентраций приведены на рис. 1. Значения потенциала образца и плотности тока анодного растворения в характерных точках полученных поляризационных кривых представлены в табл. 2.

В целом влияние Br^- и I^- -ионов на коррозионно-электрохимическое поведение СтЗкп имеет много общего. Значения потенциала разомкнутой цепи E_{oc} мало зависят от природы и концентрации галогенид-иона. Величины потенциала начала пассивации E_{pp} в обоих случаях снижаются с увеличением концентрации ионов, что, по мнению авторов [52], связано с тем, что кратковременное присутствие галогенид-ионов способствует быстрому росту пассивной пленки и улучшает ее защитные свойства. Значения потенциала транспассивности E_{tp} для сред с добавками Br^- и I^- близки и имеют тенденцию к уменьшению с ростом концентрации галогенид-ионов. Концентрация Br^- -ионов практически не влияет на величину критической плотности тока растворения металла i_c , такая же тенденция наблюдается в случае с I^- -ионами при концентрации не более 1.4 ммоль/дм³, при больших концентрациях I^- величины i_c возрастают. Значения i_c и плотности тока в пассивной области i_p в растворах с Br^- оказываются выше, чем в растворах с соответствующими концентрациями I^- . При концентрации I^- -ионов 0.56 ммоль/дм³ на анодной поляризационной кривой наблюдается значительно более широкая пассивная область, чем при такой же концентрации Br^- -ионов.

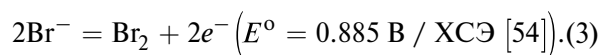
На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые образцов СтЗкп с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br^- и I^- и ингибитора Zn-NTP в различных концентрациях. С увеличением концентрации ингибитора C_{inh} E_{oc} значительно снижается. Очевидно, что увеличение концентрации ингибитора в коррозионной среде облегчает формирование пассивной пленки: E_{pp} постепенно снижается с увеличением C_{inh} . Добавки уже 0.2 г/дм³ ингибитора способствуют появлению пассивной области. В небольших концентрациях Zn-NTP снижает i_c , с этой точки зрения оптимальная концентрация ингибитора в коррозионной среде составляет 0.2–2 г/дм³, введение ингибитора в больших концентрациях

приводит к росту i_c . При концентрациях ингибитора 3 г/дм³ и более в пассивной области можно выделить два участка: при более положительных значениях потенциала наблюдаются участки с пониженной плотностью тока, причем в средах с I^- -ионами падение плотности тока более существенно. При $C_{\text{inh}} < 5$ г/дм³ E_{tp} практически не меняется с ростом концентрации ингибитора, однако при больших концентрациях ингибитора наблюдается значительное увеличение E_{tp} .

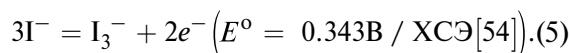
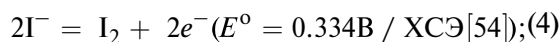
На анодных поляризационных кривых в области потенциалов (–0.1)–0.3 В наблюдаются области с повышенными значениями плотности тока, что можно объяснить процессом окисления Fe^{2+} :



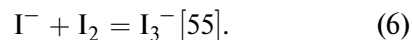
В средах, содержащих Br^- и I^- , возможно протекание реакций окисления с участием галогенид-ионов. Окисление ионов Br^- , вероятно, происходит в области транспассивности:



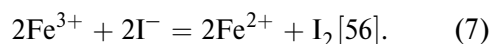
Окисление I^- протекает при более низких значениях потенциала:



Триодид-ион образуется в результате реакции комплексообразования:



Окислителем для I^- -ионов могут выступать ионы Fe^{3+} :



Следует отметить, что продукты взаимодействия Br^- и I^- -ионов с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} растворимы в воде: при 25 °С растворимость FeBr_2 в воде составляет 116, FeBr_3 – 455 г на 100 мл воды, FeI_2 растворим в воде [57]. По этим причинам солевая пассивация поверхности электрода

Таблица 2. Характеристические точки анодных поляризационных кривых образцов стали СтЗкп в чистом ББР и с добавками Br^- - и I^- -ионов и ингибитора ZnNTP

Состав коррозионной среды – концентрация добавок		Характеристические точки анодных поляризационных кривых				
		Потенциал, В			Плотность анодного тока, A/m^2	
C_{X^-} (ммоль/ дм^3)	C_{inh} (г/л)	Разомкнутой цепи E_{oc}	Начала пассивации E_{pp}	Транс-пассивности E_{tp}	Критическая i_{c}	Мини-мальная в пассивной области $i_{\text{p min}}$
0	0	−0.73	−0.27	1.21	1.33	0.52
X = Br^-						
0.028	0	−0.75	−0.25	1.19	1.54	0.62
0.14	0	−0.75	−0.25	0.71	1.57	0.92
0.28	0	−0.74	−0.26	0.54	1.61	1.03
0.56	0	−0.74	−0.27	0.44	1.62	0.89
1.4	0	−0.74	−0.29	—	1.64	—
2.8	0	−0.75	−0.33	—	1.62	—
5.6	0	−0.75	−0.39	—	1.52	—
1.4	0.05	−0.73	−0.39	—	0.83	—
1.4	0.2	−0.72	−0.38	0.14	0.62	0.56
1.4	2.0	−0.73	−0.43	0.20	0.57	0.52
1.4	3.0	−0.76	−0.44	0.21	1.00	0.66
1.4	5.0	−0.77	−0.47	0.23	1.11	0.58
1.4	7.0	−0.78	−0.48	0.31	1.14	0.55
1.4	10.0	−0.78	−0.53	1.08	1.13	0.52
X = I^-						
0.028	0	−0.73	−0.28	1.18	1.39	0.54
0.14	0	−0.73	−0.28	0.52	1.45	0.69
0.28	0	−0.72	−0.31	0.44	1.31	0.76
0.56	0	−0.72	−0.32	0.43	1.31	0.70
1.4	0	−0.73	−0.35	—	1.24	—
2.8	0	−0.74	−0.35	—	1.43	—
5.6	0	−0.74	−0.39	—	1.52	—
1.4	0.05	−0.72	−0.36	—	0.88	—
1.4	0.20	−0.72	−0.37	0.14	0.68	0.61
1.4	1.00	−0.73	−0.35	0.23	0.68	0.65
1.4	3.00	−0.76	−0.44	0.21	0.98	0.60
1.4	5.00	−0.76	−0.47	0.22	1.07	0.55
1.4	7.00	−0.77	−0.48	0.29	1.15	0.52
1.4	10.00	−0.80	−0.49	0.72	1.23	0.56

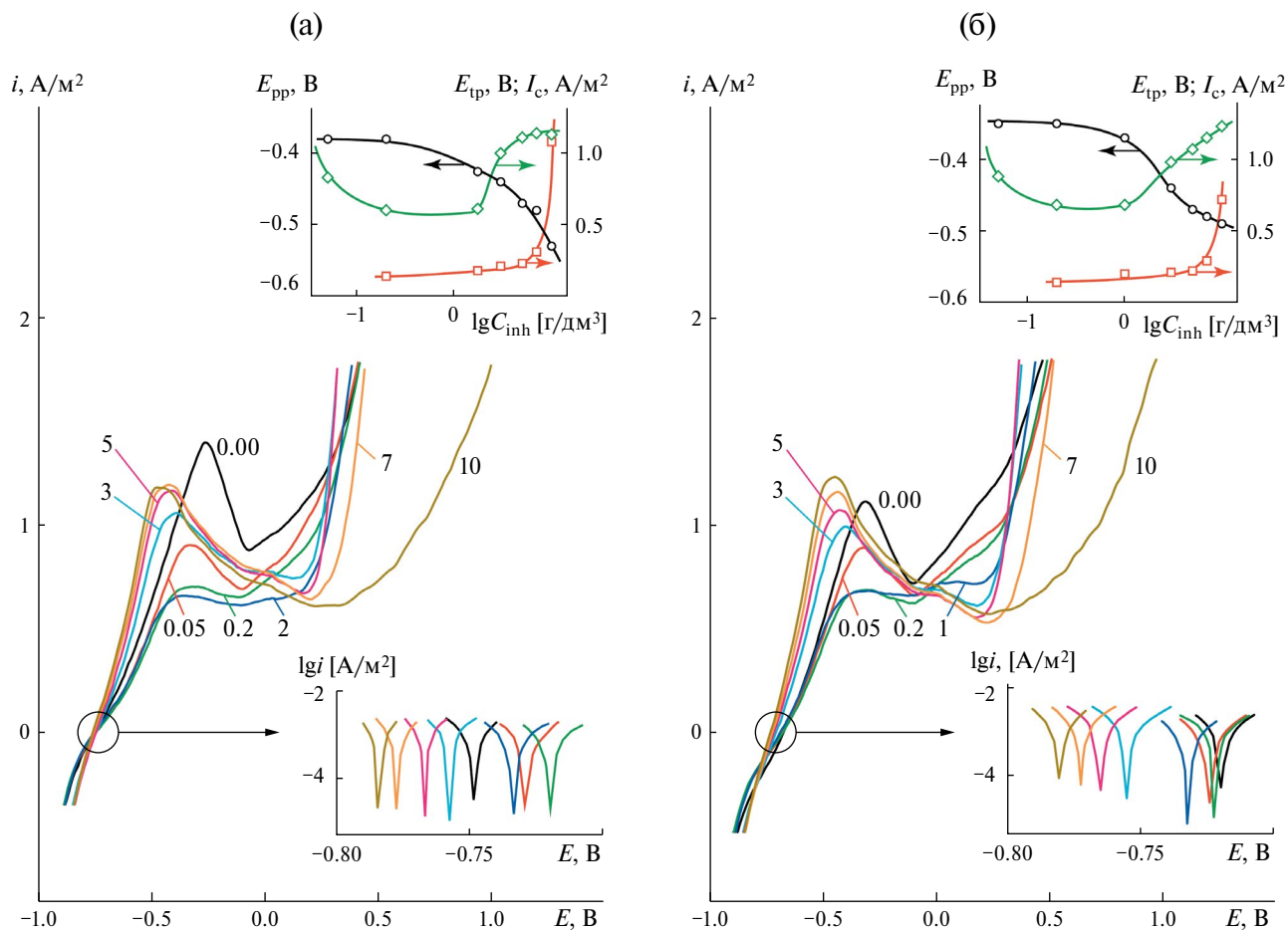


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов стали Ст3кп в ББР (рН 7.4) с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов Br^- (а) и I^- (б) и различных количеств ингибитора ZnNTP; цифры на кривых обозначают концентрацию ингибитора ZnNTP в г/дм³. Зависимость плотности тока анодного растворения металла i , А/м², от потенциала образца E , В. На врезках показаны участки поляризационных кривых в окрестности потенциала разомкнутой цепи E_{oc} в логарифмическом масштабе плотности тока; зависимости критической плотности тока анодного растворения металла i_c (1), потенциала начала пассивации E_{pp} (2) и потенциала транспассивности E_{tp} (3) от логарифма концентрации ZnNTP $\lg[C_{ing}]$.

маловероятна. FeI_3 нестабилен ввиду протекания реакции (7) [56]. Стабилизация соединений Fe^{3+} с I^- возможна за счет комплексообразования: авторами [58] синтезированы нейтральные комплексы Fe^{3+} с I^- и тетраметилмочевиной.

На рис. 3 а представлены РФЭ-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов I^- или Br^- при различных значениях анодного потенциала: E_{oc} , E_{pp} , потенциале, соответствующем минимальному значению плотности тока в условно-пассивной области E_p , и потенциале области транспассивности E_{tp} . Анализ спектров показывает, что при всех значениях потенциала поверхностные пленки содержат значительное

количество неокисленного железа, $\text{Fe}2p_{3/2}$ -спектр которого имеет максимум интенсивности при $E_B = 706.7\text{--}707.2$ эВ. Особенно значителен вклад Fe в пленках, сформированных при низких значениях потенциала, $-E_{oc}$, E_{pp} . В пленках, образованных при E_p и E_{tp} , возрастают доли окисленного железа Fe^{2+} ($E_B = 709.3\text{--}710.5$ эВ) и Fe^{3+} ($E_B = 710.8\text{--}711.7$ эВ). Следует отметить, что пленки, сформированные при E_{tp} в йодидсодержащей среде, характеризуются преобладанием окисленных форм железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , в отличие от пленок, сформированных в среде с Br^- .

На рис. 3б представлены РФЭ-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН

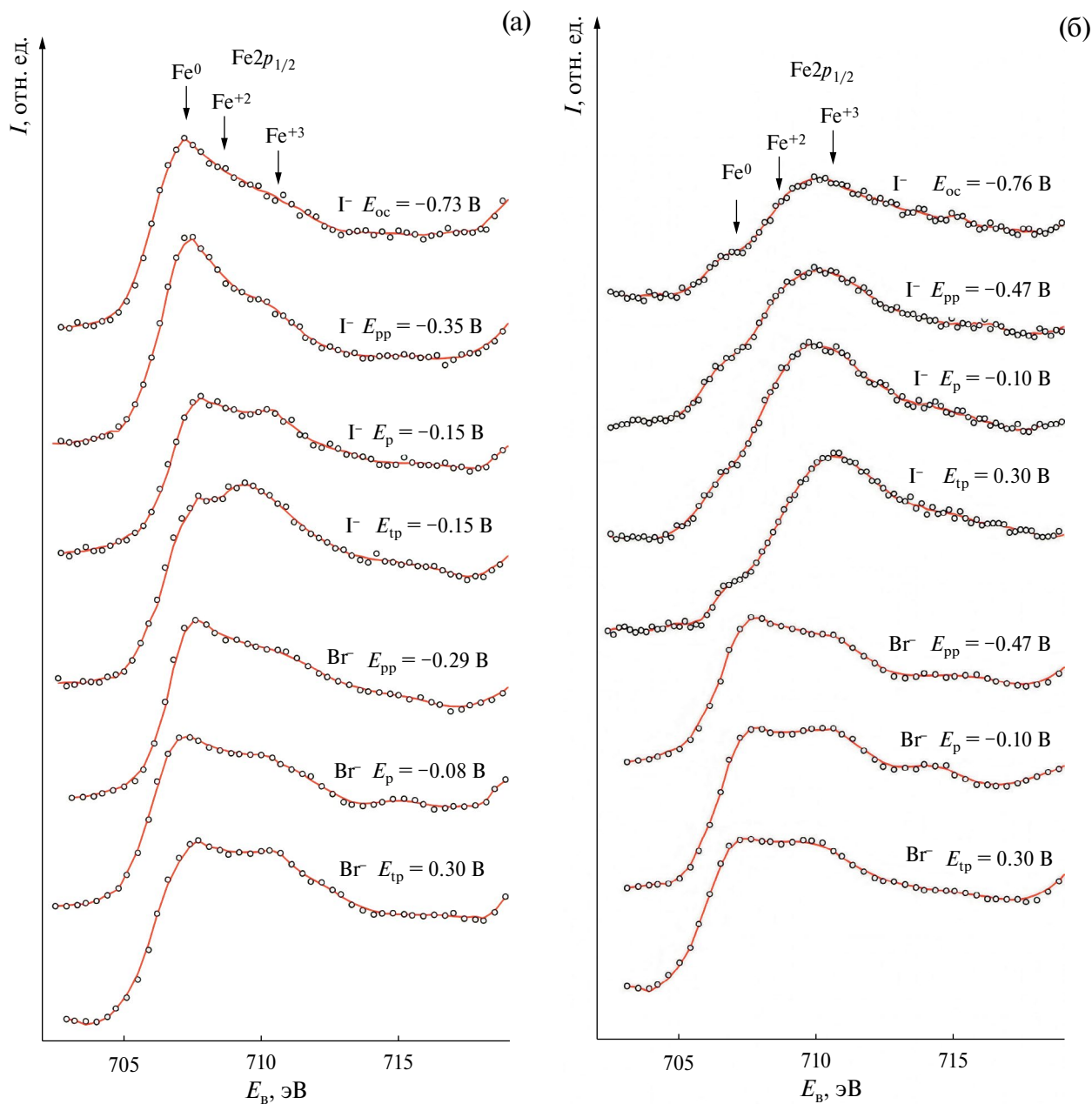


Рис. 3. РФЭ-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали Ст3кп в ББР (рН 7.4), с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов I^-/Br^- при различных значениях потенциала (а) и с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов I^-/Br^- и 5 г/дм³ ингибитора ZnNTP при различных значениях потенциала (б). Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов от энергии связи E_b .

7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм³ ионов I^- или Br^- и 5 г/дм³ ингибитора ZnNTP при различных значениях анодного потенциала: E_{oc} , E_{pp} , потенциале области пассивности E_p и E_{tp} . Судя по интенсивностям максимумов Fe, пленки, сформированные в присутствии ингибитора, содержат меньшее количество неокисленного железа, чем пленки, образующиеся в безингибиторной среде. Анализ спектров показывает, что пассивные слои, образующиеся в ББР, содержащем

Br^- и ZnNTP, состоят из неокисленного железа и окисленных форм Fe^{2+} и Fe^{3+} в приблизительно одинаковых количествах. Напротив, спектры пленок, сформированных в ББР, содержащем I^- и ZnNTP, характеризуются максимумами при 709.3–710.5 и 710.8–711.7 эВ, соответствующими окислительным состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно, металлическое железо представлено малоинтенсивными максимумами при $E_b = 706.7$ –707.2 эВ.

Спектры $P2p$ -электронов фосфора поверхности пассивных пленок (рис. 4) включают три составляющих с максимумами интенсивности при 133.3–133.5, 134.4–134.6 и 135.2–135.3 эВ. Составляющая с максимумом энергии связи $E_B = 133.3$ –133.5 эВ соответствует спектру $P2p$ -электронов эталонного ингибитора ZnNTP. Все атомы фосфора в PO_3 -группах ингибитора ZnNTP, каждая из которых связана с атомом металла, являющегося донором электронов, химически эквиваленты. Составляющие спектра с максимумами энергии $E_B = 134.4$ –134.6 и $E_B = 135.2$ –135.3 эВ соответствуют $P2p$ -спектру эталонного комплекса FeZnNTP, в котором атомы фосфора находятся в химически неэквивалентных PO_3 -группах: две PO_3 -группы участвуют в координации атома металла, являющегося донором электронов, и имеют меньшую величину энергии связи $P2p$ -электронов ($E_B = 134.4$ –134.6 эВ), а третья PO_3 -группа не координирована атомом металла и имеет большую величину энергии связи ($E_B = 135.2$ –135.3 эВ).

Анализ спектров пассивных слоев, образованных в йодидсодержащих средах при различных значениях потенциала, показывает, что в пленках преобладает продукт реакции (1) FeZnNTP, который образуется в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и ZnNTP через оксидную пленку. Адсорбированный ингибитор ZnNTP содержится в незначительных количествах, что свидетельствует о полноте протекания реакции (1). Максимальная степень конверсии ZnNTP в продукт реакции FeZnNTP наблюдается в пассивной области при $E_p = -0.10$ В. В транспассивной области ($E_{tp} = 0.30$ В) интенсивность составляющих спектра $P2p$ -электронов, соответствующих комплексу FeZnNTP, также остается высокой.

Спектры пленок, сформированных в бромидсодержащих средах при потенциале начала пассивации E_{pp} , в отличие от пленок, образованных в йодидсодержащих средах, характеризуются значительным вкладом составляющей, соответствующей непрореагировавшему ингибитору ZnNTP. Судя по интенсивности составляющей с $E_B = 133.3$ –133.5 эВ в пленке, сформированной при E_p в присутствии Br^- , степень превращения исходного ингибитора в гетерометаллический комплекс FeZnNTP, ниже, чем в пленке, сформированной в аналогичных условиях в присутствии I^- , также доля комплекса

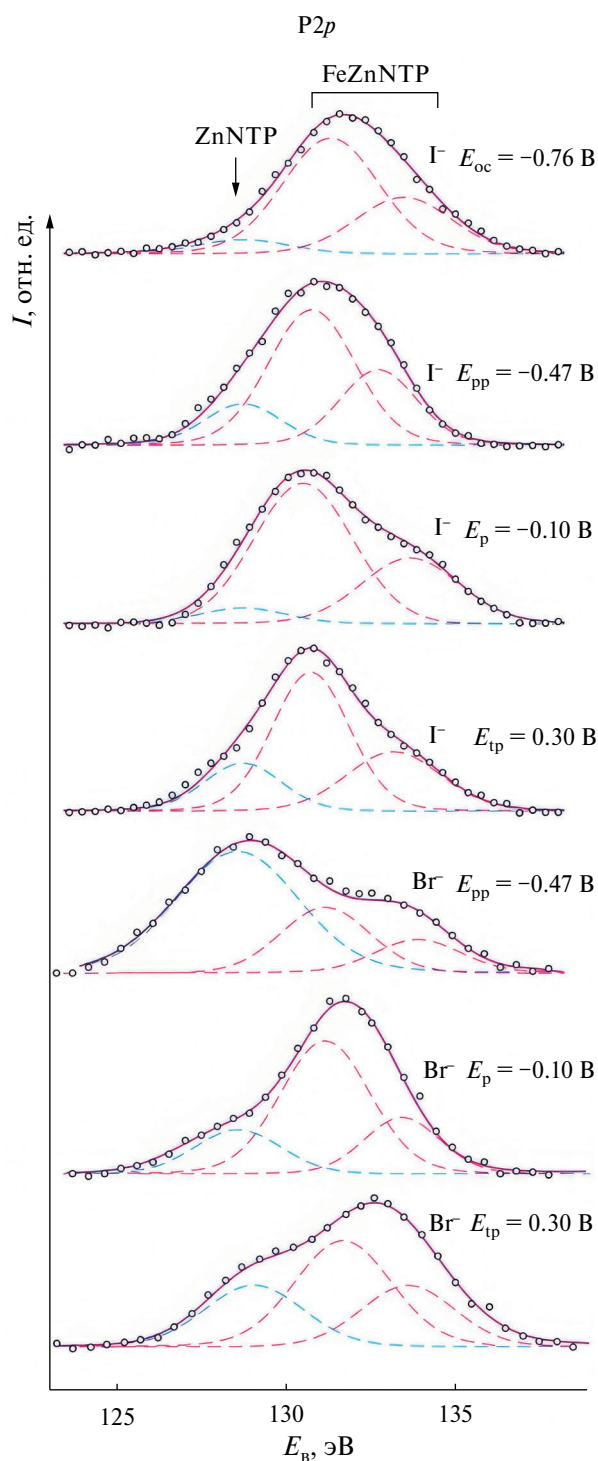


Рис. 4. РФЭ-спектры $P2p$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали СтЗкп в БР (рН 7.4), с добавками 1.4 ммоль/дм³ ионов I^- / Br^- и 5 г/дм³ ингибитора ZnNTP при различных значениях потенциала. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов от энергии связи E_B .

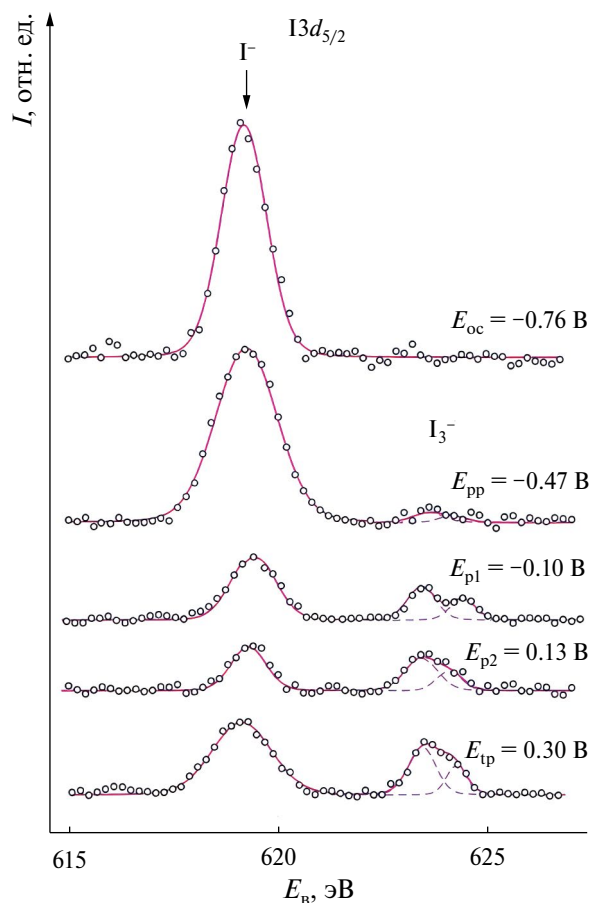


Рис. 5. РФЭ-спектры $3d_{5/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР (рН 7.4), с добавками 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ^- и 5 г/дм^3 ингибитора ZnNTP при различных значениях потенциала. Зависимость интенсивности потока фотоэлектронов от энергии связи E_B .

FeZnNTP в пленке, сформированной при E_{tp} в среде с Br^- -ионами, оказывается меньше, чем в пленке, сформированной в среде с Γ^- -ионами.

На рис. 5 представлены РФЭ-спектры $3d_{5/2}$ -электронов пассивных пленок, сформированных на образцах стали СтЗкп в ББР (рН 7.4), содержащем 1.4 ммоль/дм^3 ионов Γ^- и 5 г/дм^3 ингибитора ZnNTP при различных значениях анодного потенциала: E_{oc} , E_{pp} , потенциалах области пассивности E_{p1} и E_{p2} , E_{tp} . Очевидно, что все пленки, независимо от значения потенциала, при котором они сформированы, содержат значительное количество Γ^- -ионов, о чем свидетельствуют максимумы на спектрограммах при $E_B = 619.2\text{--}619.3 \text{ эВ}$. Однако особенно велика интенсивность пиков Γ^- в спектрах пассивных слоев, образованных при E_{oc} и E_{pp} . С ростом потенциала формирования пленки появляются

фрагменты спектра, соответствующие триодид-иону I_3^- , который образуется в результате протекания реакций (4)–(6). Спектр I_3^- включает две составляющие с максимумами интенсивности при 623.6 и 624.5 эВ. Составляющая с $E_B = 623.6 \text{ эВ}$ соответствует концевым атомам I в линейной структуре I_3^- , составляющая с $E_B = 624.5 \text{ эВ}$ – центральному атому I [59]. РФЭ-спектры с послойным травлением ионами Ag пленок, сформированных в йодидсодержащих растворах, показали присутствие Γ^- и I_3^- только на поверхности. В отличие от Γ^- -ионов, Br^- -ион не регистрируется в РФЭ-спектрах.

На поверхности пассивной пленки ($\delta = 1 \text{ нм}$) на образцах, поляризованных при E_p в ББР с добавками $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ и Γ^- (рис. 6), доля кислорода составляет около 65 ат.%. Доля железа на образце, поляризованном в присутствии Γ^- , – $\sim 15 \text{ ат.}\%$, в присутствии Br^- – $\sim 25 \text{ ат.}\%$. На образце, поляризованном в йодидсодержащей среде, на глубине 20 нм доля железа возрастает до $\sim 55 \text{ ат.}\%$, доля кислорода снижается до $\sim 35 \text{ ат.}\%$. На образце, поляризованном в среде, содержащей Br^- , наблюдается плавное изменение концентрации Fe и O – на глубине 30 нм эти величины составляют около 40 и 50 ат.%, соответственно. Условная толщина оксидно-гидроксидной части пассивной пленки, сформированной в среде Γ^- , соответствующая мольному соотношению O:FeO 1:1, составляет около 12 нм. В пленке, образованной в бромидсодержащей среде, мольное соотношение O:FeO, равное 1:1, не достигается даже на глубине травления 30 нм.

На поверхности пассивной пленки ($\delta = 1 \text{ нм}$) на образце, поляризованном в ББР с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \Gamma^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (рис. 7а), доля железа составляет $\sim 15 \text{ ат.}\%$, доля кислорода – $\sim 53 \text{ ат.}\%$. На образце, поляризованном в ББР с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (рис. 7б), эти величины составляют $\sim 20 \text{ ат.}\%$ и $\sim 57 \text{ ат.}\%$ соответственно. Для обоих образцов доля Fe повышается до $\sim 65 \text{ ат.}\%$ на глубине 20 нм, а доля O снижается до $\sim 20 \text{ ат.}\%$. Эти изменения для пленок, сформированных в йодидсодержащих средах, носят более плавный характер, чем в бромидсодержащих средах. Условная толщина оксидно-гидроксидной части пленки, сформированной в присутствии Γ^- и ZnNTP, с мольным соотношением Fe:O 1:1 составляет

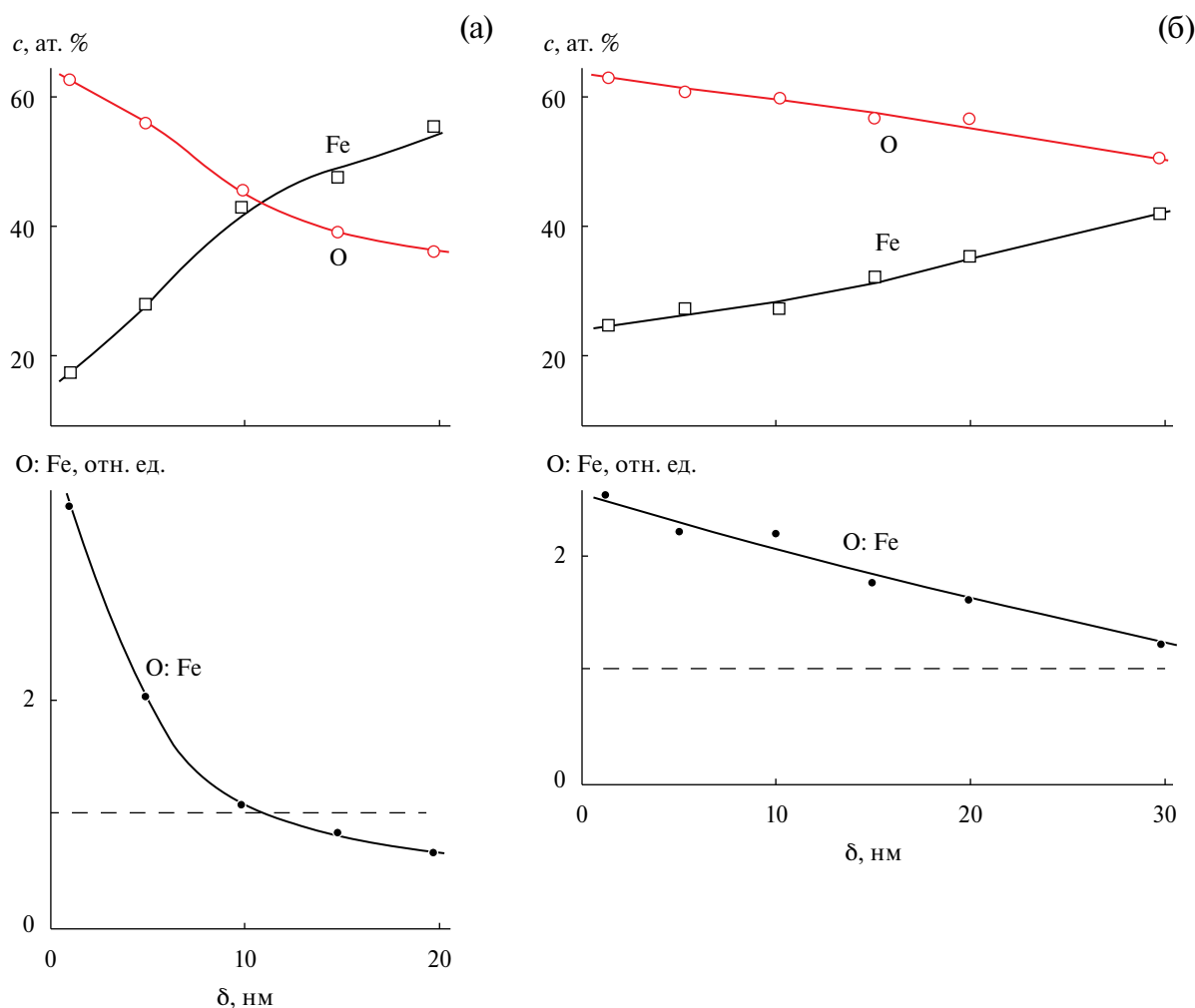


Рис. 6. Профили элементного состава поверхностных слоев образцов стали СтЗкп, подвергнутых поляризации в ББР (рН 7.4), с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ I}^-$ при $E_p = -0.15 \text{ В}$ (а) и с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ при $E_p = -0.08 \text{ В}$ (б). Зависимость концентрации основных элементов c от глубины травления δ .

4–5 нм; пленки, сформированной в среде Br^- и ZnNTP , – 7–8 нм.

Характер изменения атомной доли элементов N, P, Zn, входящих в состав ингибитора, носит различный характер для пленок, образованных в средах, содержащих I^- и Br^- -ионы (рис. 7). В йодидсодержащих средах доли N и P на поверхности значительно выше, чем в глубине, и превышают 5 ат.%, на глубине 20 нм содержание N, P и Zn составляет приблизительно от 3 до 5 ат.%. В пленках, сформированных в бромидсодержащих средах, наблюдается более низкое содержание N, P и Zn даже на поверхности (не более 5 ат.%) и более плавное изменение концентраций этих элементов, чем в пленках, образованных в средах с I^- -ионами.

Таким образом, характер действия бромид- и йодид-ионов на коррозионно-электрохи-

мическое поведение стали СтЗкп является во многом сходным, но, судя по величинам i_c и i_p в чистом ББР без добавок, I^- -ион оказывается менее агрессивным по сравнению с Br^- -ионом. Этот факт хорошо согласуется с данными РФЭ-спектроскопии. Обладая средним значением абсолютной жесткости ($\eta_B = 4.2 \text{ эВ}$), Br^- , по-видимому, практически не адсорбируется ни на неокисленном железе ($\eta_B = 3.7 \text{ эВ}$), ни на его оксидах и гидроксидах ($\eta_B(\text{Fe}^{2+}) = 7.3 \text{ эВ}$; $\eta_B(\text{Fe}^{3+}) = 13.1 \text{ эВ}$). При этом Br^- -ионы активно взаимодействуют с поверхностью образца с образованием хорошо растворимых комплексов $[\text{FeBr}_n]$, которые переходят в электролит. Оксидно-гидроксидные пленки, образующиеся в бромидсодержащих средах, характеризуются значительной толщиной – более 30 нм, что свидетельствует об интенсивных окислительных

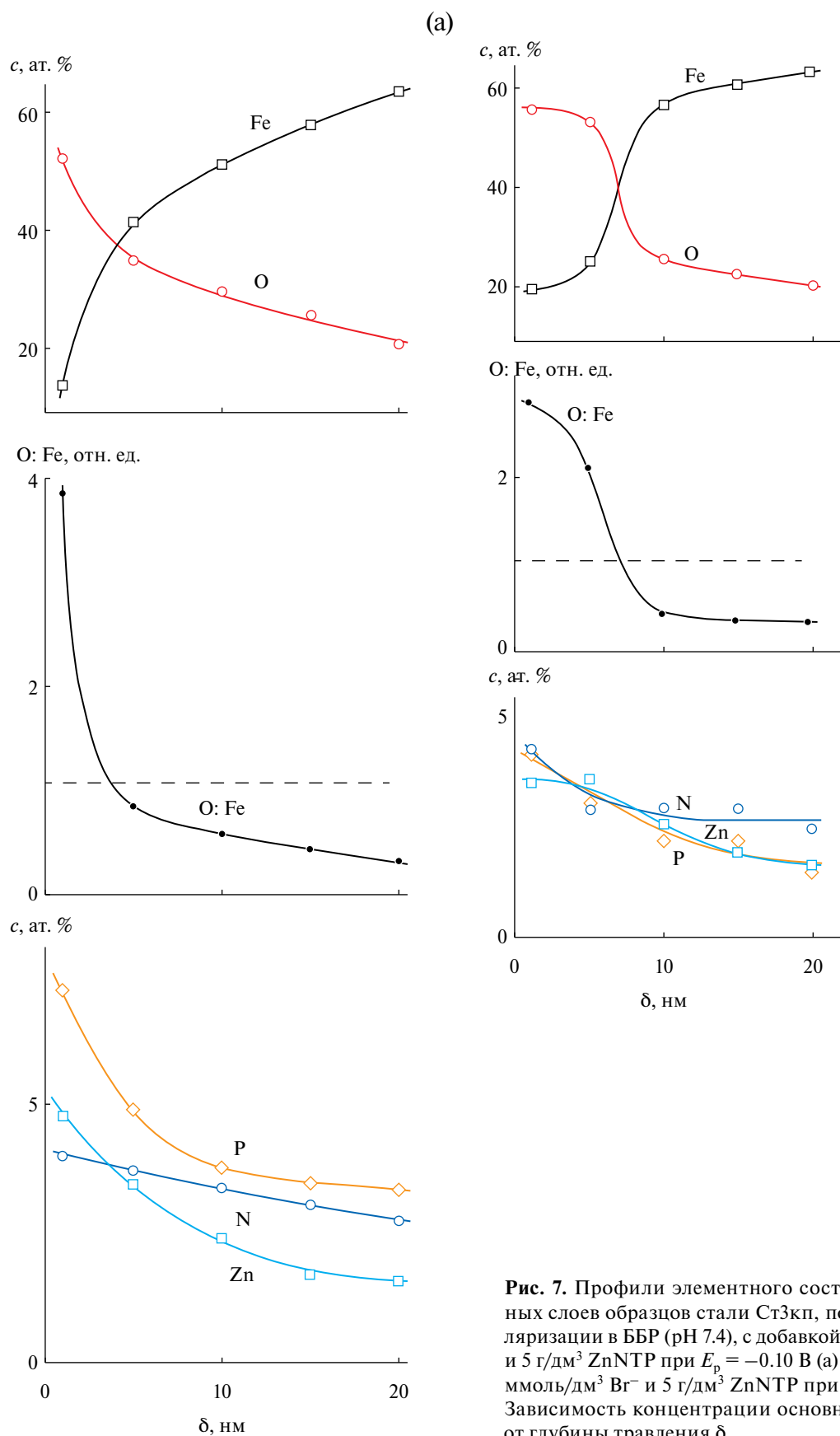


Рис. 7. Профили элементного состава поверхностных слоев образцов стали Ст3кп, подвергнутых поляризации в ББР (рН 7.4), с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ I}^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (а) и с добавкой $1.4 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Br}^-$ и $5 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnNTP}$ при $E_p = -0.10 \text{ В}$ (б). Зависимость концентрации основных элементов c от глубины травления δ .

процессах. Тем не менее эти пленки отличаются несплошностью, о чем свидетельствуют максимумы на спектрах $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов при $E_B = 706.7\text{--}707.2$ эВ, соответствующие Fe^0 , на основании чего можно заключить, что Br^- -ионы стимулируют локальную коррозию.

В отличие от ионов Br^- , I^- -ионы хорошо адсорбируются на поверхности неокисленного железа, тем самым замедляя коррозионные процессы, что подтверждают данные поляризационных измерений и РФЭС. Очевидно, что I^- -ионы практически не разрушают оксидную пленку, что также согласуется с данными РФЭС.

По данным РФЭС, в процессе увеличения потенциала анода происходит окисление I^- до I_3^- в соответствии с уравнениями реакций (4)–(6). В работе [60] изучалась адсорбция I^- и I_3^- на оксидах никеля. Обнаружено, что ионы I^- действуют как необратимые пассивирующие агенты естественных дефектов поверхности NiO , а ионы I_3^- — как необратимые пассивирующие агенты электрогенерированных заряженных участков Ni^{3+} и Ni^{4+} . Можно предположить, что взаимодействие поверхности Fe и FeO_x с ионами I^- протекает аналогично процессам в никельсодержащей системе. Преобладание окисленных форм железа, по данным РФЭС, хорошо согласуется с предположением, что на оксидах железа наблюдается адсорбция ионов I_3^- , которые, по данным [60], могут выступать в качестве пассиватора. Толщина оксидно-гидроксидной части пленки, сформированной в среде ББР с добавкой I^- -ионов, составляет около 12 нм — это существенно меньше толщины пленки, образованной в среде с Br^- -ионами, и свидетельствует о меньшей интенсивности окислительных процессов в йодидсодержащих средах.

Анализ данных поляризационных измерений в бромид- и йодидсодержащих средах с добавкой ингибитора ZnNTP показывает, что действие ZnNTP как ингибитора коррозии сильнее проявляется в бромидсодержащих средах. По данным РФЭС, пленки, сформированные в присутствии Br^- -ионов, содержат значительное количество неокисленного железа, в отличие от пленок, образованных в среде с I^- -ионами. Анализ спектров $\text{P}2p$ -электронов с послойным травлением свидетельствует, что в бромидсодержащих средах степень превращения исходного ингибитора ZnNTP в комплекс FeZnNTP ниже, чем в йодидсодержащих средах.

Связывая этот факт с процессом активного разрушения оксидно-гидроксидной пленки в присутствии Br^- -ионов, можно предположить, что адсорбция ZnNTP с большей вероятностью протекает на окисленной поверхности железа. Толщина оксидно-гидроксидной части пленки, образующейся в присутствии Br^- и ZnNTP , — 7–8 нм, пленки, образующейся в присутствии I^- и ZnNTP , — 4–5 нм. Таким образом, и в присутствии ингибитора окисление является более активным в бромидсодержащих средах по сравнению с йодидсодержащими средами. Сопоставление величин толщины оксидно-гидроксидной части пленок в Br^- -содержащих средах в отсутствие и с добавкой ZnNTP (более 30 нм и 7–8 нм соответственно) свидетельствует о существенном замедлении коррозионных процессов в ингибиторной среде ввиду протекания реакции (1), которая, во-первых, является конкурентной реакции образования растворимых комплексов $[\text{FeBr}_n]$, а во-вторых, способствует образованию защитного слоя. Однако, судя по максимумам интенсивности Fe^0 в спектрах $\text{Fe}2p_{1/2}$ -электронов, образованные в ингибиторной среде в присутствии Br^- пленки оказываются менее сплошными, чем пленки, образованные в среде с I^- и ZnNTP .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным электрохимических измерений и РФЭС, в среде ББР (рН 7.4) в безингибиторной среде Br^- -ионы проявляют большую коррозионную активность по отношению к СтЗкп по сравнению с I^- -ионами. Коррозия в присутствии ионов Br^- носит неравномерный характер. Ионы Br^- и I^- образуют с ионами железа растворимые комплексы $[\text{FeX}_n]$, которые переносятся в коррозионную среду. Пленки, сформированные в йодидсодержащих средах, отличаются большей сплошностью, чем пленки, сформированные в бромидсодержащих средах. I^- -ионы адсорбируются преимущественно на неокисленном железе и в меньшей степени, чем Br^- , разрушают оксидно-гидроксидную пленку. Образующиеся в процессе окисления I^- триодид-ионы I_3^- , по-видимому, склонны к адсорбции на оксидах и гидроксидах железа, хотя влияние I_3^- на коррозионные процессы остается неясным и требует дальнейшего изучения.

Введение ингибитора ZnNTP в коррозионную среду изменяет состав и структуру

пассивной пленки: помимо оксидов и гидроксидов Fe(II) и Fe(III), в пленке обнаруживается гетерометаллический полиядерный комплекс FeZnNTP, существенно повышающий защитные антикоррозионные свойства пассивной пленки. Процесс конверсии исходного ZnNTP в продукт FeZnNTP в большей степени реализуется в йодидсодержащих средах, где поверхность образца содержит большее количество окисленного железа по сравнению с поверхностью образца в бромидсодержащих средах. Условная толщина оксидно-гидроксидной части пленки, сформированной в ингибиторной среде в присутствии Br^- , — 7–8 нм, в присутствии I^- — 4–5 нм. Оксидно-гидроксидные пленки, легированные гетерометаллическим комплексом FeZnNTP, характеризуются сплошностью и низкой проницаемостью для ионов железа и коррозионной среды. Особенно эффективно проявляются защитные свойства FeZnNTP в бромидсодержащих средах.

Ингибитор ZnNTP эффективно подавляет коррозионные процессы в нейтральных водных средах, содержащих Br^- - и I^- -ионы. Присутствие ингибитора в коррозионной среде способствует пассивации стали и возрастанию потенциала транспассивности $E_{\text{тр}}$. Оптимальная концентрация ингибитора ZnNTP в средах, содержащих 1.4 ммоль/дм³ Br^- или I^- -ионов, составляет 0.2–2 г/дм³ — в данных условиях наблюдаются минимальные значения критической плотности тока i_c и плотности тока в пассивной области i_p .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kappes M.A. // Corros. Rev. 2019. V. 38. № 1. P. 1.
2. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
3. Itzhak D., Elias O. // Corrosion. 1994. V. 50. P. 131.
4. Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects / By ed. Preedy V.R., Burrow G.N., Watson R. Academic Press, 2009. 1334 p.
5. Петрашень В.И. Объемный анализ. М.: Госхимиздат, 1946. 292 с.
6. Колотыркин Я.М., Головина Г.В., Флорианович Г.М. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 5. С. 1106.
7. Heusler K.E., Landolt D., Trasatti S. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 1. P. 19.
8. Strehblow H.-H., Titze B. // Corros. Sci. 1977. V. 17. P. 461.
9. Tousek J. // Corros. Sci. 1975. V. 15. P. 147.
10. De Castro M.A.C., Wilde B.E. // Corros. Sci. 1979. V. 19. № 11. P. 923.
11. Janik-Czachor M. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 12. P. 513C.
12. Ogura K., Ohama T. // Corrosion. 1981. V. 37. P. 569.
13. Khalil W., Haupt S., Strehblow H.-H. // Mater. Corros. 1985. V. 36. № 1. P. 16.
14. Vásquez Moll V.D., Acosta C.A., Salvarezza R.C. et al. // Corros. Sci. 1985. V. 25. P. 239.
15. Szklarska-Smialowska Z. Pitting and crevice corrosion. Houston, TX: NACE International, 2005. 88 p.
16. Tzaneva B.R., Fachikov L.B., Raicheff R.G. // Corros. Eng. Sci. Technol. 2006. V. 41. P. 62.
17. Pahlavan S., Moazen S., Taji I. et al. // Corros. Sci. 2016. V. 112. P. 233.
18. Salih S.M., Shakir I.K., Al-Sammarraie A.M.A. // Mater. Sci. Appl. 2017. V. 8. № 12. P. 889.
19. Soltis J. // Review. Cor. Sci. 2015. V. 90. P. 5.
20. Trompette J.L. // Corros. Sci. 2014. V. 82. P. 108.
21. Parr R.G., Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7512.
22. Guo L., Ou Y., Shen X. et al. // J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 7064.
23. Liang D.D., Wei X.S., Wang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 766. P. 964.
24. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
25. Hoar T.P., Jacob W.R. // Nature. 1967. V. 216. P. 1299.
26. Strehblow H.-H. Corrosion mechanisms in theory and practice (ed. P. Marcus and J. Oudar). NY: Marcel Dekker, 1995. 201 p.
27. Макдональд Д.Д. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 3. С. 259.
28. Ghanbari E., Saatchi A., Kovalov D. et al. // Conference: CORROSION 2018. At: Phoenix Convention Center. Phoenix, AZ, USA. Paper № 11025.
29. Jesionek M., Szklarska-Smialowska Z. // Corros. Sci. 1983. V. 23. P. 183.
30. Abd El Rehim S.S., Abd El Wahaab S.M., Abdel Maguid E.A. // Mater. Corros. 1986. V. 37. P. 550.
31. Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6801.
32. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 79.

33. Wang G., Qafoku N.P., Szecsody J.E. et al. // ACS Earth and Space Chem. 2019. V. 3. № 11. P. 2415.
34. Mor E., Scotto V., Wrubl C. // Br. Corros. J. V. 7. № 6. P. 276.
35. Oguzie E.E., Li Y., Wang F.H. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 310. № 1. P. 90.
36. Obot I.B. // Port. Electrochimica Acta. 2009. V. 27. № 5. P. 539.
37. Mansri A., Bouras B., Tennouga L. et al. // Der Pharma Chem. 2012. V. 4. № 5. P. 1803.
38. Adam M.R., Rahim A.A., Shah A.M. // Ann. For. Sci. 2015. V. 72. № 1. P. 9.
39. Sangeetha Y., Meenakshi S., Sundaram C.S. // Adv. Mater. Lett. 2016. V. 7. № 7. P. 587.
40. Liu H., Yang Y.-J., Wang L. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 10718.
41. Ojo F.K.; Adejoro I.A.; Akpomie K.G. et al. // J. Appl. Sci. Environ. Manage. 2018. V. 22. № 5. P. 775.
42. Zhou L., Cheng W., Wang D. et al. // J. Electrochem. Sci. Technol. 2022. V. 13. № 1. P. 138.
43. Singh P., Chauhan D.S., Chauhan S.S. et al. // Chemistry Select. 2021. V. 6. P. 11417.
44. Kazantseva I.S., Chausov F.F., Lomova N.V. et al. // Mater. Today Commun. 2022. V. 32. Article number 104022.
45. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71. [Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. P. 66.]
46. Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M. et al. // Chemistry Select. 2020. V. 5. P. 13711.
47. Chausov F.F., Lomova N.V., Dobysheva L.V. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. Article number 121324.
48. Holmes W. // Anat. Rec. 1943. V. 86. P. 157.
49. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V. et al. // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2004. 2004. V. 137–140. P. 383.
50. Shirley D.A. // Phys. Rev. 1972. V. 5. P. 4709.
51. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
52. Xu L., Wu P., Zhu X. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 207. Article number 110563.
53. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
54. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965. 390 с.
55. Laurence G.S., Ellis K.J. // J. Chem. Soc. Dalton. 1972. V. 20. P. 2229.
56. Lemire R.J., Palmer D.A., Taylor P., Schlenz H. Chemical Thermodynamics of Iron. Part 2. Boulogne-Billancourt: OECD NEA, 2020. 921 p.
57. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
58. Pohl S., Opitz U., Saak W. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. Bd. 619. S. 608.
59. Arbmán M., Holmberg S., Lundholm M. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 81. P. 113.
60. Bonomo M., Dini D., Marrani A.G. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 11540.

УДК 544.431.11+544.015.4

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ CO₂ С ДОБАВКОЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И L-ЛЕЙЦИНА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. А.Н. Нестеров^{а,*}, А.М. Решетников^а

^аИнститут криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия

*e-mail: nesterov@ikz.ru

Поступила в редакцию 26.05.2023

После доработки 26.05.2023

Принята к публикации 09.06.2023

В настоящее время для решения ключевой проблемы повышения эффективности гидратных технологий транспортирования, хранения и утилизации природных и техногенных газов в форме газовых гидратов предлагается использование добавок-промоторов, среди которых наиболее эффективной и изученной считается додецилсульфат натрия (SDS). Однако промотирующий эффект SDS не распространяется на гидратообразование CO₂. Аминокислоты являются новым классом промоторов гидратообразования газов, интенсивно исследуемым в последнее время. В работе изучено влияние аминокислоты L-лейцина на кинетику и морфологию роста гидратов CO₂. Показано, что добавка 0.5 мас.% L-лейцина в десятки раз увеличивает скорость гидратообразования и конверсию воды в гидрат. Установлено, что гидратная пленка, образующаяся на межфазной границе газ – жидкость со стороны газовой фазы, является проницаемой для жидкости, тогда как со стороны жидкой фазы образование непроницаемой гидратной пленки ингибируется добавкой L-лейцина. Такое комбинированное влияние L-лейцина на морфологию гидратной пленки на поверхности газ – жидкость приводит к образованию пористых гидратных отложений на боковой поверхности реактора и росту гидратов CO₂ в объеме газовой фазы по капиллярному механизму.

Ключевые слова: гидраты CO₂, кинетика, промоторы, морфология, капиллярный рост.

DOI: 10.31857/S0044453724020059, EDN: RDRMXZ

Гидратообразование диоксида углерода представляет перспективную альтернативу известным методам улавливания и захоронения CO₂ (адсорбция, абсорбция, мембранное разделение, криогенная дистилляция), применяемым в современных технологиях декарбонизации газовых выбросов промышленных предприятий и тепловых электростанций [1–3]. При образовании одного объема гидрата CO₂ поглощается до 175 нормальных объемов газа (100 кПа, 273.15 К). Однако существенным недостатком гидратных технологий, препятствующим их коммерциализации, является низкая скорость гидратообразования, а также низкие значения конверсии воды в гидрат, особенно в статических условиях (без перемешивания) [4, 5].

Для интенсификации массообменных процессов при образовании газовых гидратов предложены различные физико-химические методы, среди которых – использование добавок так называемых кинетических промоторов (катализаторов) [6,7]. Кинетические промоторы в количестве менее 1% не влияют на равновесные условия гидратообразования газов, однако в десятки раз увеличивают скорость гидратообразования и конверсию воды в гидрат, даже в статических условиях. Первым установленным кинетическим промотором был додецилсульфат натрия (sodium dodecyl sulfate, SDS), анионоактивное ПАВ [8]. Добавка SDS в количестве 0.01–0.1 мас.% в статических условиях приводила к изменению механизма роста гидратов углеводородных газов

с пленочно-диффузионного на межфазной поверхности газ – жидкость на рост пористых гидратных отложений на стенках реактора по капиллярному механизму [8–10]. В результате наблюдались резкое увеличение скорости гидратообразования и рост конверсии воды в гидрат с 1.5–2.0% без добавки до 90–95% с добавкой SDS. На сегодняшний день SDS является наиболее изученной и часто используемой добавкой для промотирования гидратообразования газов, по крайней мере, в исследовательских целях. Однако промотирующее влияние SDS, общее для метана и других углеводородных газов и их смесей, не распространяется на кинетику гидратообразования CO_2 в целом [11,12]. В работе [13] показано, что капиллярный механизм роста гидратов CO_2 с добавкой SDS в статических условиях возможен лишь при малых значениях движущей силы гидратообразования (переохлаждение или пересыщение). Это исключает существенное увеличение скорости гидратообразования, хотя при определенной методике получения гидратов CO_2 конверсия воды в гидрат может сохраняться высокой.

Недавно был обнаружен новый класс кинетических промоторов гидратообразования газов в статических условиях (в том числе и CO_2) – аминокислоты [14–16]. Аминокислоты относятся к цвиттер-ионным (амфотерным) ПАВ, содержащим в составе молекул одновременно карбоксильную $-\text{COOH}$ - и аминную $-\text{NH}_2$ -группы, а также углеводородный радикал. Наличие в составе аминокислот гидрофильной и гидрофобной компоненты делает их строение схожим с химическим строением ПАВ, традиционно используемых в качестве промоторов роста газовых гидратов [17]. Дополнительно к этому природные аминокислоты являются экологически чистыми добавками и, в отличие от SDS, не вызывают пенообразования при диссоциации газовых гидратов [14]. Установлено, что рост гидратов метана и других углеводородных газов с добавкой аминокислот происходит по капиллярному механизму [16, 18], аналогично росту газовых гидратов с добавкой SDS. Однако роль аминокислот и их влияние на механизм гидратообразования CO_2 остаются плохо изученными и малопонятными.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном исследовании морфологии и кинетики роста гидратов CO_2 с добавкой SDS и L-лейцина

для выяснения влияния добавки аминокислоты на механизм промотирования гидратообразования CO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гидратов использовались газообразный CO_2 (99.98 мол %) и дистиллированная вода. Добавки SDS (чистота $\geq 99\%$, PanReac Applichem) и L-лейцин (чистота $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) приобретались у компании «Ди-аэм» (Россия). Водные растворы SDS (0.1 мас.%) и L-лейцина (0.5 мас.%) готовились весовым методом. Добавки и значения концентраций выбирались исходя из полноты имеющихся литературных данных по влиянию добавок на механизм и кинетику роста гидратов CO_2 (для SDS [13]) и метана (для L-лейцина [18]). Отметим, что недавно сообщалось о промотирующем влиянии добавки L-изолейцина на кинетику гидратообразования CO_2 в интервале концентраций 0.1–1.0 мас.% и отсутствии такого влияния для L-лейцина при концентрации добавки 0.2 мас.% [19]. Выбранная нами концентрация L-лейцина 0.5 мас.% определяет дополнительную новизну настоящих исследований.

Кинетические исследования включали получение гидратов CO_2 и измерения количества газа, поглощаемого при образовании гидратов. Изучение морфологии гидратов предполагало визуальные микроскопические наблюдения образования и роста гидратов на межфазной поверхности газ – жидкость и примыкающей к ней боковой поверхности реактора.

Кинетические исследования проводились в реакторе высокого давления объемом 50 см³, содержащем газ и воду (водный раствор добавок) в количестве 20 г. Реактор заправляли газом при температуре $T_0=298$ К до начального давления $p_0=4.5\pm 0.05$ МПа. Число молей газа n_0 , заправленного в реактор, вычисляли по уравнению состояния для реальных газов:

$$n_0 = \frac{p_0 V_0}{z R T_0}, \quad (1)$$

где V_0 – начальный объем газовой шапки в реакторе, z – коэффициент сжимаемости, R – универсальная газовая постоянная.

После заправки реактора газом в течение следующих 60 мин в изохорных условиях и при

температуре 298 К проводилось насыщение жидкой фазы газом при перемешивании содержимого реактора магнитной мешалкой со скоростью 500 об./мин. Число молей n CO_2 , растворенного в жидкой фазе в равновесии с газом, можно определить из выражения $n = x(1-x)^{-1} n_w$. Здесь x – равновесная растворимость газа в жидкости, а n_w – число молей воды в реакторе. Растворимость газа при данных значениях давления p и температуры T рассчитывали по уравнению Кричевского – Казарновского:

$$x = \frac{f}{H \exp(p\bar{V} / RT)}, \quad (2)$$

где f – фугитивность газа, H – константа Генри, $\bar{V}$ – парциальный мольный объем CO_2 в бесконечно разбавленном водном растворе. Коэффициент сжимаемости в уравнении (1) и фугитивность рассчитывали по уравнению состояния газа Пенга – Робинсона, для H значение брали из [20].

Гидраты получали при изохорном охлаждении исследуемой системы, помещая реактор в воздушный термостат с температурой 274 К. Средняя скорость охлаждения реактора составляла примерно 0.1 К/мин. Охлаждение и гидратообразование CO_2 проходило в статических условиях (с выключенной мешалкой). Измеряемыми параметрами при кинетических исследованиях являлись температура и давление в реакторе. Измерения проводились каждую секунду с регистрацией данных каждые 10 с. Поскольку реакция гидратообразования является экзотермической, начало гидратообразования фиксировалось по скачку температуры на температурной кривой охлаждения реактора. После завершения гидратообразования, о чем судили по прекращению падения давления в реакторе, реактор извлекали из термостата и нагревали при комнатной температуре в течение трех часов до полной диссоциации гидратов. Затем реактор выдерживали еще 30 мин, перемешивая его содержимое магнитной мешалкой со скоростью 500 об./мин. После этого реактор помещали в термостат для повторного гидратообразования. Для каждой из исследуемой систем – чистой воды и водных растворов SDS и L-лейцина с концентрацией 0.1 и 0.5 мас.% соответственно – было проведено по пять последовательных экспериментов образование – диссоциация гидратов CO_2 .

Изучение морфологии гидратов проводили в цилиндрическом реакторе, имеющем на боковой поверхности четыре смотровых окна для визуальных наблюдений. Окна располагались на разной высоте попарно друг против друга. Количество воды (раствора), заливаемого в реактор, выбиралось из условия о том, чтобы межфазная поверхность газ – жидкость находилась на середине нижней пары окон. В качестве микроскопа для визуальных наблюдений использовался катетометр В-630, окуляр которого был состыкован с цифровой фотокамерой.

Более подробная информация об используемом оборудовании (включая схемы экспериментальных установок для кинетических исследований и визуальных наблюдений), измерениях количества газа, поглощаемого при охлаждении реактора и образовании гидратов, получении, обработке и анализе визуальной информации при морфологических исследованиях содержится в ранее опубликованных работах [13, 21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О кинетике гидратообразования судили по изменению числа молей CO_2 в газовой шапке реактора [21]. Учитывался также растворенный в жидкости газ. На рис. 1 показаны характерные кривые изменения давления в системе при изохорном охлаждении реактора в статических условиях для чистой воды, с добавкой 0.1 мас.% SDS и 0.5 мас.% L-лейцина. Для наглядности символами на графике отмечена лишь малая часть полученного массива экспериментальных данных. Здесь же, на графике, приведена равновесная кривая гидратообразования CO_2 для чистой воды, рассчитанная с использованием компьютерной программы CSMGem [22]. Точка S ($p=p_s$, $T=T_0$) на графике отвечает началу охлаждения системы. После заправки реактора газом до начального давления $p_0=4.5$ МПа и при последующем насыщении газом чистой воды или водных растворов SDS и L-лейцина в изохорных условиях для всех исследуемых систем в реакторе устанавливалось одинаковое давление p_s , равное примерно 4 МПа. Из этого следует, что добавка SDS (0.1 мас.%) или L-лейцина (0.5 мас.%) не влияет на равновесную растворимость CO_2 , рассчитываемую по уравнению (2). Для SDS это было известно и раньше [13, 20, 21], однако для L-лейцина подобные исследования,

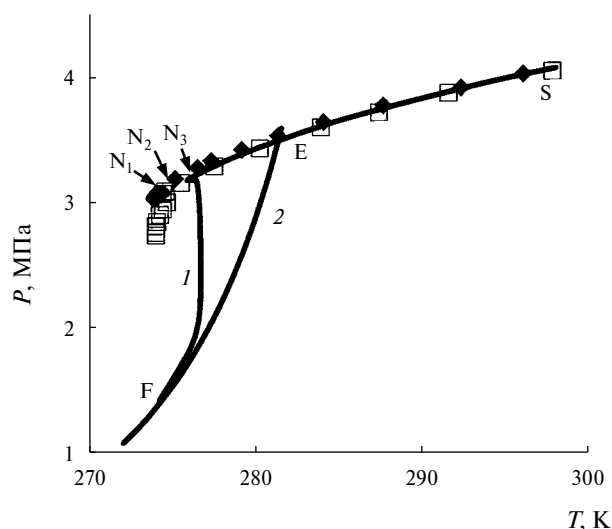


Рис. 1. Изменение давления при изохорном охлаждении реактора и образовании гидратов CO_2 . Сплошные линии: 1 – 0.5 мас.% раствор L-лейцина, 2 – кривая равновесия вода – гидрат CO_2 – газ [22]. Символы: $\blacklozenge$ – чистая вода, $\square$ – 0.1 мас.% раствор SDS, остальные обозначения в тексте

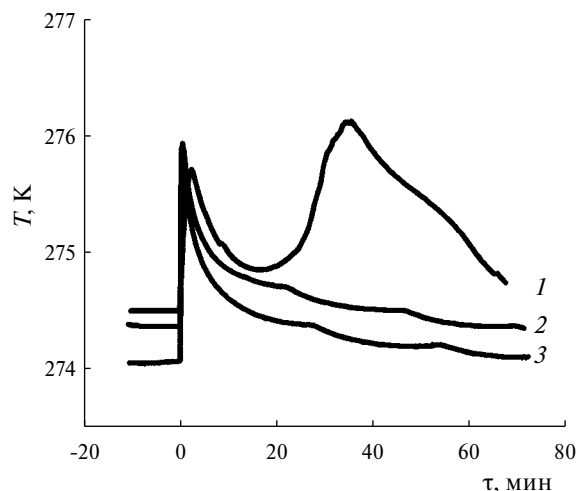


Рис. 2. Изменение температуры в реакторе при нуклеации гидратов CO_2 ; 1 – 0.5 мас.% раствор L-лейцина, 2 – 0.1 мас.% раствор SDS, 3 – чистая вода.

по нашим сведениям, ранее не проводились. Характер изменения давления при изохорном охлаждении в статических условиях исследуемых систем указывает на то, что при одинаковой скорости охлаждения добавки SDS и L-лейцина в указанных концентрациях также не оказывают влияние на кинетику растворения CO_2 на участках SN_1 и SN_2 по сравнению с растворением CO_2 в чистой воде на участке SN_3 . На графике точки N_1 , N_2 и N_3 отвечают нуклеации гидратов CO_2 с добавкой L-лейцина, SDS и для чистой воды соответственно. Время нахождения системы в метастабильном состоянии с момента создания в ней условий для гидратообразования (точка E на рис.1) и до начала нуклеации называется индукционным периодом [22]. Индукционный период имеет стохастическую природу и является важной кинетической характеристикой процесса образования газовых гидратов. Однако в силу недостаточного числа полученных данных для индукционного периода каждой из исследуемых систем (по пять последовательных циклов образование – диссоциация гидратов) и большом разбросе измеренных значений индукционного периода для всех систем (от 60 до 583 мин) сделать однозначный вывод о возможном влиянии добавок на индукционный период гидратообразования CO_2 в наших исследованиях не представляется возможным.

Гидратообразование газов сопровождается повышением температуры (экзотермическая реакция) и падением давления в реакторе, вызванным поглощением газа. Однако в нашем случае в статических условиях существенное падение давления вплоть до равновесного наблюдалось лишь для гидратообразования с добавкой L-лейцина (рис. 1, кривая 1). Для раствора SDS после нуклеации давление падает незначительно, а для чистой воды единственным достоверным доказательством образования гидратов остается экзотермический пик на температурной кривой охлаждения (рис. 2, кривая 3). Известно, что в статических условиях гидратообразование CO_2 для чистой воды и раствора SDS ограничивается ростом гидратной пленки на поверхности газ – жидкость [13]. Наличие второго экзотермического пика на температурной кривой охлаждения реактора с раствором L-лейцина (рис. 2, кривая 1) свидетельствует о более сложном характере гидратообразования и механизме роста гидратов CO_2 с добавкой L-лейцина.

На рис. 3 приведены кривые конверсии воды в гидрат при гидратообразовании CO_2 . Конверсия C рассчитывалась как $C(\%) = (\Delta n N / n_w) 100$. Здесь Δn – число молей газа, поглощенных при образовании гидратов; N – гидратное число (для N принимали значение $N=7.3$ [23,24]);

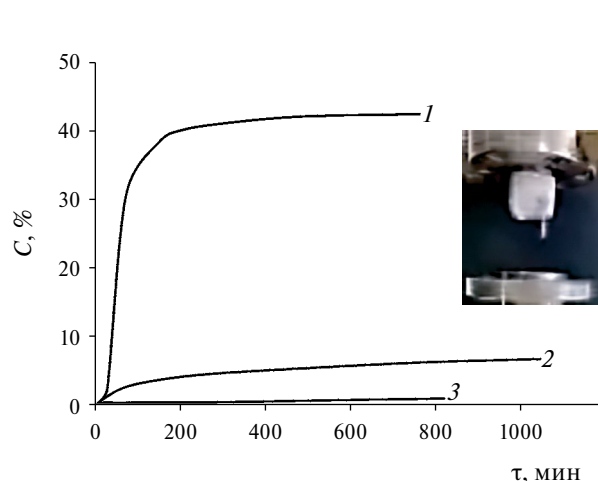


Рис. 3. Конверсия воды в гидрат CO_2 при изохорном охлаждении реактора; $p_s=4.0$ МПа, $T_0=298$ К; 1 – 0.5 мас.% раствор L-лейцина, 2 – 0.1 мас.% раствор SDS, 3 – чистая вода. На вставке показан образец гидрата CO_2 , извлеченный из реактора после завершения гидратообразования, для раствора L-лейцина.

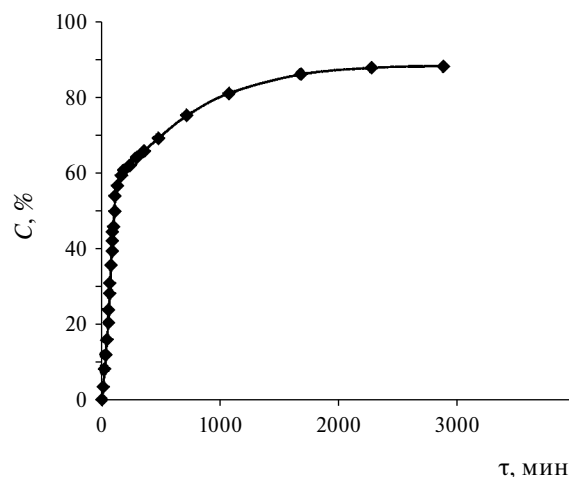


Рис. 4. Конверсия воды в гидрат при изобарном гидратообразовании CO_2 и постоянной температуре для 0.5 мас.% раствора L-лейцина. $P = 2.8$ МПа, $T = 275$ К.

n_w — число молей воды, изначально заправленной в реактор. Для чистой воды конверсия составила чуть более 1% (кривая 3), что, как хорошо известно [6, 7, 22], объясняется быстрым зарастанием межфазной поверхности газ — жидкость непроницаемой гидратной пленкой. Для раствора SDS гидратная пленка также образуется на межфазной поверхности газ — жидкость [13]. Однако, как следует из полученных данных для раствора SDS (кривая 2), некоторое время сразу после образования она не препятствует росту гидратов CO_2 , скорость которого (dC/dt , t — время) сравнима на этом этапе со скоростью гидратообразования для раствора L-лейцина (рис. 3, кривая 1). Известно, что со временем из-за уменьшения проницаемости гидратной пленки на межфазной поверхности газ — раствор SDS скорость гидратообразования CO_2 уменьшается [13], так что конверсия воды в гидрат в наших экспериментах с добавкой SDS не превысила 7 % (кривая 2). В то же время для раствора L-лейцина кривая конверсии воды (кривая 1) имеет S-образный характер, указывающий на увеличение скорости гидратообразования примерно через 30 мин после нуклеации. Затухание гидратообразования CO_2 через 150 мин после нуклеации вплоть до его полной остановки ($dC/dt \gg 0$) для раствора L-лейцина связано с установлением в реакторе равновесия газ — вода — гидрат (точка F, рис. 1)

и исчезновением движущей силы гидратообразования по причине недостаточного количества газа в реакторе для продолжения гидратообразования. На вставке на рис. 3 показан образец гидрата, полученный из раствора L-лейцина. Образец извлечен из реактора после завершения гидратообразования и быстрого понижения давления. Образец имел форму пустотелого пористого цилиндра с толщиной стенки порядка 7–10 мм. При конверсии воды 40% вся оставшаяся непрореагировавшая вода (порядка 12 г) находилась в порах образца. По внешнему виду образца и его форме можно сделать вывод, что основной рост гидратов CO_2 из раствора L-лейцина проходил на стенках реактора по капиллярному механизму, как это имеет место для гидратообразования углеводородных газов с добавкой ПАВ [17].

Потенциальные возможности L-лейцина в качестве кинетического промотора гидратообразования CO_2 в статических условиях при наличии достаточного количества газа в реакторе демонстрируют данные, представленные на рис. 4. В данном случае газ, расходуемый на гидратообразование, подавался в реактор из дополнительного сосуда.

В реакторе поддерживались постоянная температура 275 К и давление 2.8 МПа. Количество газа, поглощенного при гидратообразовании, рассчитывали по падению давления

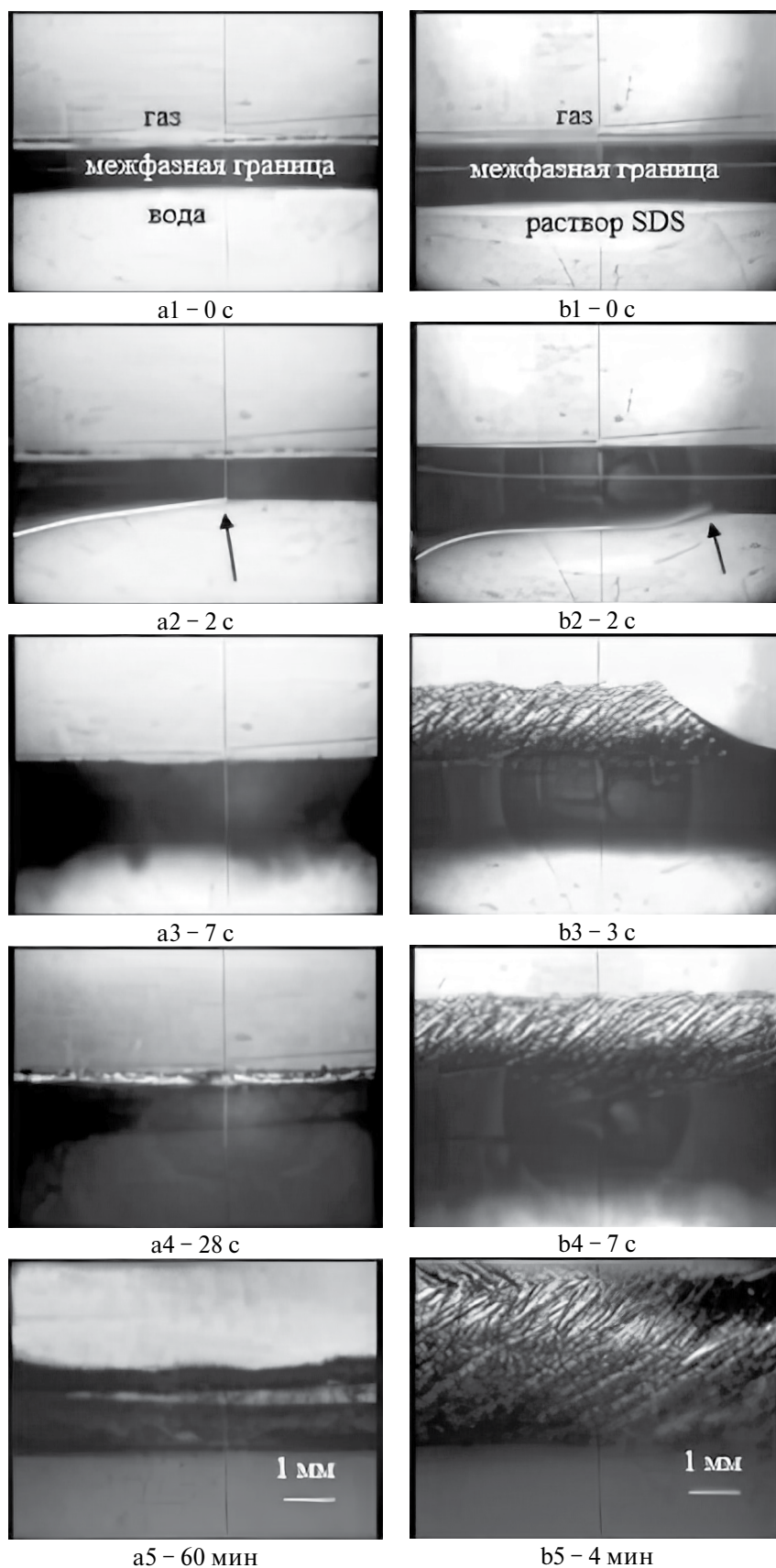


Рис. 5. Морфология гидратов CO_2 , образующихся на межфазной поверхности газ–жидкость (a1–a5) для чистой воды, $p=3.4$ МПа, $T=274.8$ К, $\Delta T=6.3$ К и (b1–b5) для 0.1 мас.% раствора SDS, $p=3.3$ МПа, $T=275.1$ К, $\Delta T=5.8$ К.

в дополнительном сосуде. По завершении гидратообразования, о чем судили по прекращению падения давления в дополнительном сосуде, линия питания реактора газом перекрывалась, а температура в реакторе повышалась до 298 К для диссоциации образовавшихся гидратов. После завершения диссоциации гидратов, применив барабанный газовый счетчик RITTER TG 05, измерили общее количество газа, находившегося в реакторе после диссоциации гидратов, и рассчитали гидратное число N . Хотя рассчитанное $N = 6.4 \pm 0.3$ отличалось от используемого нами выше значения $N = 7.3$ (рис. 3), однако оно согласуется с данными других авторов, $N = 5.75\text{--}6.9$ [25]. Такой разброс значений N характерен для газовых гидратов, являющихся нестехиометрическими соединениями, состав которых зависит от условия их получения [22]. Для данных, представленных на рис. 4, использовалось значение $N = 6.4$. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что L-лейцин при концентрации добавки 0.5 мас.% является эффективным промотором роста гидратов CO_2 , обеспечивающим по сравнению с чистой водой и раствором SDS увеличение скорости гидратообразования и конверсию воды в гидрат в статических условиях в десятки раз.

Эффективным инструментом изучения механизма гидратообразования газов показали себя морфологические исследования роста газовых гидратов на межфазной поверхности газ – жидкость [9, 18, 26]. На рис. 5 приведены результаты визуального наблюдения образования и роста гидратов CO_2 для чистой воды и SDS, полученные в ходе настоящих исследований. В обоих случаях гидратообразование начинается с латерального роста гидратной пленки на межфазной поверхности газ – жидкость. Кажущаяся толщина межфазной границы газ – жидкость (рис. 5a1, 5b1) объясняется ее искривлением в месте примыкания к поверхности смотрового окна. Гидратная пленка образуется и растет со стороны жидкой фазы (рис. 5a2, 5b2). Для наглядности контур пленки обрисован белой линией. Стрелка указывает на положение фронта пленки, движущегося слева направо с линейной скоростью порядка 2.3 и 3.0 мм/с для гидратов, образованных в чистой воде и растворе SDS соответственно. С добавкой SDS еще одна гидратная пленка образуется и растет со стороны газовой фазы (рис. 5b3). При этом

влияния на скорость латерального роста гидратной пленки со стороны жидкой фазы добавка SDS не оказывает. Измеренные скорости латерального роста пленки гидратов CO_2 2.3 – 3.0 мм/с согласуются с нашими прежними результатами [13], а также данными других авторов [27] и приводятся здесь для их последующего сравнения с данными для гидратообразования CO_2 в растворе L-лейцина, полученными нами на этом же оборудовании. Сразу вслед за образованием гидратной пленки в объеме жидкой фазы наблюдается рост многочисленных игольчатых кристаллов из растворенного газа, напоминающих частокол с основанием на поверхности пленки и направленных острием в объем жидкой фазы (рис. 5a3–a5, рис. 5b4–b5). Известно, что гидратная пленка, образующаяся на поверхности воды, препятствует контакту воды с газом, что приводит к остановке гидратообразования [22]. В случае с раствором SDS добавка ПАВ приводит к тому, что гидратная пленка на поверхности жидкости является проницаемой, по крайней мере, некоторое время после своего образования. В результате гидраты растут не только в объеме раствора, но и в газовой фазе вверх от границы газ – жидкость (рис. 5b4, b5) на стенках реактора (смотровом стекле) по капиллярному механизму, хорошо известному для гидратообразования углеводородных газов [8–10]. Однако, как было показано в [13], при переохлаждениях $\Delta T \geq 2$ К интенсивное гидратообразование CO_2 из растворенного газа в растворе SDS приводит к уменьшению проницаемости гидратной пленки и рост гидратов также останавливается, как это следует из данных по кинетике, представленных на рис. 3.

На рис. 6 показан рост гидратов CO_2 для 0.5 мас.% раствора L-лейцина.

Нам не удалось наблюдать момент образования и латерального роста гидратной пленки на поверхности газ – жидкость. Однако из полученных данных следует, что вначале гидраты образуются на поверхности газ – раствор L-лейцина со стороны газовой фазы (рис. 6b). В дальнейшем рост гидратов наблюдается как вверх от границы газ – жидкость в сторону газовой фазы в форме гидратных отложений на боковой поверхности реактора, так и вниз от межфазной поверхности газ – жидкость в объеме раствора в форме частокола кристаллических игл (рис. 6в–е). При этом по сравнению с водой и раствором SDS плотность игл и скорость их

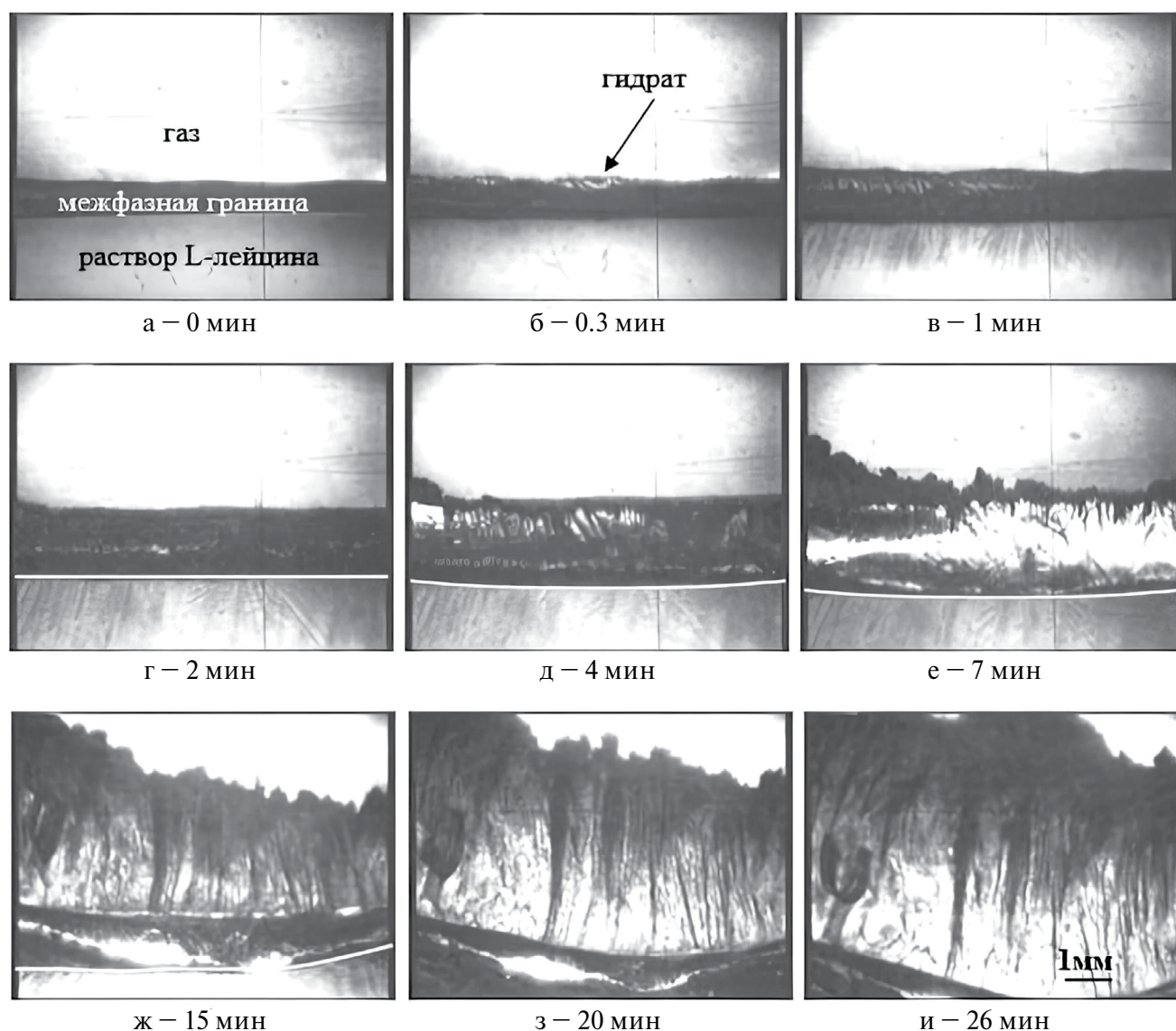


Рис. 6. Морфология гидратов CO_2 , образующихся на межфазной поверхности газ – жидкость для 0.5 мас.% раствора L-лейцина. $P = 3.5$ МПа, $T = 276.5$ К, $\Delta T = 4.7$ К.

линейного роста была значительно меньше, чем для чистой воды и раствора SDS. Одновременно с ростом гидратов в газовой фазе происходит понижение уровня объемной воды в реакторе (отмечено линией) (рис. 6г–ж). При этом количество объемной воды, остающейся в реакторе, определяемое по ее уровню, меньше количества воды, рассчитываемого с учетом ее конверсии в гидрат. Это связано с тем, что гидратные отложения, растущие на боковой поверхности реактора в сторону газовой фазы, имеют пористую структуру и только часть воды (раствора L-лейцина), мигрирующая из объема жидкости в поры гидратных отложений, на данном этапе переходит в гидрат. Аналогичный эффект

отставания расхода газа при гидратообразовании от поглощения воды наблюдался раньше при росте гидратов углеводородных газов с добавкой как SDS [9, 28–30], так и L-лейцина [18]. Для гидратообразования CO_2 о подобном эффекте сообщается впервые в настоящем исследовании. В [28] высказано предположение о существовании переходного твердopodobного (льдоподобного) состояния воды при образовании гидратов на стенках реактора в присутствии SDS, которое предшествует заполнению гидратных полостей молекулами газа. Однако исследования в [29, 30], выполненные с использованием рамановской спектроскопии, не подтверждают гипотезу о переходном состоянии

Таблица 1. Сводные данные образования, скорости роста и морфологии гидратов CO₂

Образец	p , МПа	T , К	ΔT , К	Положение пленки гидратов	Морфология гидратов в объеме жидкой/газовой фазы, направление роста гидратов	Скорость роста, мм/с
CO ₂ + H ₂ O	3.4	274.8	6.3	Межфазная поверхность газ — жидкость со стороны жидкой фазы (рис. 5a2)		2.3
					иглы, растущие вниз, в жидкую фазу (рис. 5a3—a5)	0.25
CO ₂ + 0.1 мас.% раствор SDS	3.3	275.1	5.8	Межфазная поверхность газ — жидкость со стороны жидкой фазы (рис. 5b2)		3
				Межфазная поверхность газ — жидкость со стороны газовой фазы (рис. 5b3)		3
					иглы, растущие вниз, в жидкую фазу (рис. 5b3—b5)	0.3
CO ₂ + 0.5 мас.% раствор L-лейцина	3.5	276.5	4.7	Момент образования и рост пленки гидратов не зафиксированы	иглы, растущие вниз, в жидкую фазу (рис. 6в—е) пористые гидратные отложения на стенках реактора, растущие вверх, в сторону газовой фазы (рис. 6б—и)	0.01 0.004*

* Скорость роста в первые 5 мин.

воды, указывая на то, что пористые гидраты, образованные на стенках реактора в присутствии SDS, растут за счет воды, мигрирующей на стенки реактора из объема жидкой фазы, что визуально наблюдалось также в [9].

Сводные данные, обобщающие результаты визуальных исследований образования и роста гидратов CO₂ на межфазной поверхности газ — жидкость, представлены в табл. 1.

Таким образом, выполненные морфологические исследования образования и роста гидратов CO₂ с добавкой 0.5 мас.% L-лейцина позволяют заключить, что основной рост гидратов происходит по капиллярному механизму, хорошо известному для гидратообразования углеводородных газов с добавкой SDS.

Образование гидратов на межфазной поверхности газ — жидкость не препятствует последующему образованию пористых гидратных отложений на стенках реактора. При этом добавка L-лейцина, ингибируя рост игольчатых гидратов из растворенного газа на межфазной поверхности газ — жидкость со стороны жидкой фазы (это вторая роль добавки в механизме промотирования гидратообразования CO₂), сохраняет проницаемость межфазной поверхности газ — жидкость для миграции жидкости из объемной фазы в поры гидратных отложений на стенки реактора.

Таким образом, выполнено сравнительное исследование влияния SDS, известного промотора гидратообразования углеводородных газов, и добавки 0.5 мас.% аминокислоты L-лейцина,

нового класса промоторов гидратообразования газов, на механизм и кинетику гидратообразования CO_2 в статических условиях. Полученные результаты подтверждают известные данные о том, что SDS не является промотором гидратообразования CO_2 в силу образования из растворенного газа на межфазной границе газ — жидкость со стороны жидкой фазы непроницаемой гидратной пленки, аналогично той, которая образуется в чистой воде. Впервые установлено, что добавка L-лейцина в количестве 0.5 мас.% в десятки раз увеличивает скорость гидратообразования и конверсию воды в гидрат. При этом добавка L-лейцина не только не влияет на равновесную растворимость CO_2 , но также не влияет и на кинетику растворения CO_2 в статических условиях. Показано, что при избытке воды гидратообразование в изохорных условиях в системе газ — раствор L-лейцина продолжается до установления в системе равновесных значений давления и температуры, совпадающих с равновесными параметрами гидратообразования для чистой воды. При достаточном количестве газа конверсия воды в гидрат достигала 90%, а гидратное число полученных гидратов равнялось 6.4. Морфологические исследования образования и роста гидратов CO_2 в 0.5 мас.% растворе L-лейцина показали, что гидратная пленка, образованная на межфазной поверхности газ — жидкость со стороны газовой фазы, является непроницаемой для жидкости. Одновременно с этим добавка L-лейцина ингибирует рост гидратов из растворенного газа в объеме жидкой фазы, препятствуя образованию непроницаемой гидратной пленки на межфазной поверхности газ — жидкость со стороны жидкой фазы. Благодаря такому комбинированному действию L-лейцина гидратная пленка на межфазной поверхности газ — жидкость в целом сохраняла свою проницаемость, обеспечивая образование и рост пористых гидратных отложений на боковой поверхности реактора по капиллярному механизму, аналогично тому, как это известно для гидратообразования углеводородных газов в присутствии ПАВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИКЗ ТюмНЦ СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего

образования Российской Федерации (проекты № 121041600040-3 и № 122011400146-6), при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Тюменской области (проект № 20-43-720002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen N.N., La V.T., Huynh C.D., Nguyen A.V.* // Appl. Energ. 2022. V. 307. P. 118237. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118237>
2. *Rehman A., Lal B.* // Energies. 2022. V. 15. № 21. P. 8309. <https://doi.org/10.3390/en15218309>
3. *Pandey G., Poothia T., Kumar A.* // Appl. Energ. 2022. V. 326. P. 119900. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119900>
4. *Veluswamy H.P., Wong A.J.H., Babu P. et al.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 290. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.026>
5. *Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Vasheghani Farahani M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 15. P. 5225. <https://doi.org/10.1039/c8cs00989a>
6. *Манаков А.Ю., Пенков Н.В., Родионова Т.В. и др.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 845. [*Manakov A.Yu., Penkov N.V., Rodionova T.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2017. Т. 86. № 9. С. 845. <https://doi.org/10.1070/RCR4720>]
7. *Манаков А.Ю., Стопоров А.С.* // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 5. С. 566. [*Manakov A.Yu., Stoporev A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 566. <https://doi.org/10.1070/RCR4986>]
8. *Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н.* // Докл. Акад. Наук. 1992. Т. 323. № 3. С. 549. [*Kutergin O.B., Melnikov V.P., Nesterov A.N.* // Dokl. Akad. Nauk. 1992. V. 323. № 3. P. 549.]
9. *Gayet P., Dicharry C., Marion G. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 21. P. 5751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.069>
10. *Okutani K., Kuwabara Y., Mori Y.H.* // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. № 1. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.012>
11. *Zhang J., Lee J.W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 13. P. 5934. <https://doi.org/10.1021/ie801170u>
12. *Daniel-David D., Guerton F., Dicharry C. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 132. P. 118. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.04.015>
13. *Molokitina N.S., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M.* // Fuel. 2019. V. 235. P. 1400. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.126>

14. *Liu Y., Chen B., Chen Y. et al.* // *Energy Technol.* 2015. V. 3. № 8. P. 815. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201500048>
15. *Cai Y., Chen Y., Li Q. et al.* // *Energy Technol.* 2017. V. 5. № 8. P. 1195. <https://doi.org/10.1002/ente.201600731>
16. *Bhattacharjee G., Linga P.* // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. № 9. P. 7553. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00502>
17. *Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B.D., Kumar R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 49. P. 12217. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03476>
18. *Veluswamy H.P., Hong Q.W., Linga P.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. № 10. P. 5932. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00997>
19. *Liu Z., Zeng Y., Wang W.* // *IOP Conf. Ser.: Earth and Environ. Sci.* 2020. V. 474. № 5. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/474/5/052054>
20. *Ricaurte M., Torré J.P., Asbai A. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 7. P. 3157. <https://doi.org/10.1021/ie2023993>
21. *Nesterov A.N., Reshetnikov A.M.* // *J. Natural Gas Sci. Eng.* 2022. V. 99. P. 104424. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104424>
22. *Sloan E.D., Koh C.A.* *Clathrate Hydrates of Natural Gases.* 3rd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
23. *Uchida T., Hondoh T., Mae S., Kawabata J.* где название работы?? / In: Uchida T., Hondoh T., editors. *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide.* Tokyo: TERRAPUB, 1995. P. 45.
24. *Драчук А.О., Молокитина Н.С., Кибкало А.А., Поденко Л.С.* // *Журн. прикл. химии.* 2022. Т. 95. № 4. С. 444. [*Drachuk A.O., Molokitina N.S., Kibkalo A.A., Podenko L.S.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. № 4. P. 506. <https://doi.org/10.1134/S107042722204005X>]
25. *Circone S., Stern L.A., Kirby S.H. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. №. 23. P. 5529. <https://doi.org/10.1021/jp027391j>
26. *Ohmura R., Shimada W., Uchida T. et al.* // *Philos. Mag.* 2004. V. 84. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/14786430310001623542>
27. *Adamova T.P., Skiba S.S., Manakov A.Y., Misyura S.Y.* // *Chin. J. Chem. Eng.* 2023. V. 56. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.07.006>
28. *Botimer J.D., Dunn-Rankin D., Taborek P.* // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 142. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.11.035>
29. *Venet S., Guerton F., Desmedt A., Broseta D.* // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 248. P. 117193. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117193>
30. *Zhang X., Zhao J., Chen C. et al.* // *Chem. Eng. Sci.* 2023. V. 276. P. 118761. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118761>

УДК 544.145:544.012:547.81

СПЕЦИФИЧНОСТЬ МЕЖИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАК ФАКТОР ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ «МЯГКИХ» АНИОНОВ 2(4)-ОКТИЛАМИНОПИРИДИНАМИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2024 г. Л.С. Агеева^{а,*}, Н.А. Борщ^а, Н.В. Кувардин^а, И.В. Егельский^а

^а Юго-Западный государственный университет, Курск, 305040, Россия

*e-mail: millfi@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023

После доработки 02.08.2023

Принята к публикации 09.08.2023

На основании результатов исследования солей 2(4)-октиламинопиридинов (2(4)-ОАП) физическими методами и их распределения в двухфазной системе вода — хлороформ обсуждается специфичность межиионного взаимодействия в ассоциатах с неорганическими анионами. Перераспределение электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона связывается с наблюдаемыми нарушениями обменно-экстракционного ряда анионов и избирательностью экстракции «мягких» (по Пирсону) анионов 2(4)-ОАП из водных сред.

Ключевые слова: ароматические амины, 2(4)-октиламинопиридины, экстракция анионов аминами, межиионное взаимодействие в ассоциатах с органическим катионом, обменно-экстракционный ряд анионов.

DOI: 10.31857/S0044453724020064, EDN: RDOQQB

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические амины (АА) как перспективные экстрагенты по сравнению с алифатическими аминами и четвертично-аммониевыми основаниями (ЧАО) обладают рядом новых и интересных свойств [1]. Специфика АА как потенциально координационноактивных реагентов обсуждалась ранее [2]. Недостаточно изучены закономерности анионообменной экстракции АА. Полученные результаты исследования экстрагента 2-ОАП показали [3, 4], что в этом случае нарушаются закономерности, характерные для экстракции анионов алифатическими аминами и ЧАО [5–7]. Другие процессы с участием ароматических катионов демонстрируют эмерджентные свойства [8, 9]. В этой связи представляло интерес исследовать специфику межиионного взаимодействия, оказывающую влияние на избирательность экстракции «мягких» (по Пирсону) анионов ароматическими аминами на примере 2(4)-ОАП, все шире используемых для экстракционного выделения и разделения

платиновых и других редких металлов, включая иридий и родий, из водных растворов сложного состава [10, 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. Использованы следующие реактивы: 4-аминопиридин (98 %, Acros Organics); амид натрия (99 %, Acros Organics); октил йодистый (98 %, Acros Organics); диоксан («ч.д.а.»); хлороформ («х.ч.»); этиловый спирт (ректификат); гексан («ч.»); изопропиловый спирт («х.ч.»); уксусная кислота («х.ч.»); хлористоводородная кислота («х.ч.»); бромистоводородная кислота («х.ч.»); йодистоводородная кислота («х.ч.»); хлорная кислота («ч.д.а.»); гидрооксид калия («ч.д.а.»); бидистиллированная вода H₂O, полученная перегонкой на лабораторном дистилляторе.

Соли KX «х.ч.» (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻), NH₄SCN, NaClO₄ «х.ч.» перед приготовлением растворов сушили в вакууме при 60–70 °С.

2-ОАП и 4-ОАП синтезировали соответственно по методике [12] и [13]. Галогениды 2(4)-ОАП и ассоциат $(2\text{-ОАП})^+[\text{GaCl}_4]$ готовили встряхиванием 0.2 моль/л раствора 2(4)-ОАП в хлороформе соответственно, с концентрированными растворами галогеноводородных кислот и 2 моль/л раствором галлия (III) в 6 моль/л HCl до насыщения органической фазы. Из экстракта испаряли хлороформ, а остаток сушили от растворителя в вакууме.

Солянокислый 2-АП получали, насыщая раствор 2-АП в хлороформе сухим хлористым водородом. Растворитель испаряли в вакууме. Соли 2-АП и 2(4)-ОАП идентифицировали по содержанию минеральной кислоты.

Для отбора объемов жидкостей использовали аналитическую мерную посуду, а для измерения массы веществ — аналитические весы «Невские ВСЛ-200/0.1А».

Потенциометрические измерения проводили при температуре 20 ± 2 °C с использованием потенциометра «Мультитест КСЛ-101», стеклянного водородного и хлорсеребряного электрода сравнения. Для регистрации электронных спектров и измерений оптической плотности растворов использовали спектрофотометры СФ-16, UV-1800 (Shimadzu) и кварцевые кюветы ($l = 1$ см).

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре IS 10 Nicolet с приставкой СМАРТ (кристалл — германий).

Для записи ПМР-спектров использовали импульсный фурье-спектрометр Bruker MSL-300 с рабочей частотой 300 МГц. Готовили 0.1 моль/л растворы образцов в дейтерированном хлороформе с тетраметилсилианом в качестве внутреннего стандарта.

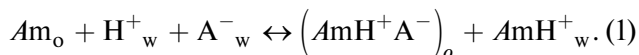
ЭСХА-спектры регистрировали на спектрометре Riber SIA-200.

Экстракция. 2(4)-ОАП — органические основания. Распределение 2(4)-ОАП в двухфазной системе вода (HCl) — хлороформ исследовано в [14], где на примере экспериментально определяемых констант показано, что экстракция кислот 2(4)-ОАП по механизму нейтрализации, а, следовательно, и анионообменная экстракция описываются аналогичными уравнениями, как и в случае алифатических аминов [7]. Обращает на себя внимание низкая сверхстехиометрическая экстракция HCl 2-ОАП (около

30 % из 12 моль/л HCl), тогда как в случае 4-ОАП она достигает 100 % уже из 6 М HCl.

Для изучения закономерностей анионообменной экстракции использовали 2-аминопиридин (2-АП) и 4-ОАП. Устранением гидрофобного октильного радикала в случае 2-ОАП при неизменном активном центре реагента преследовалась цель понизить извлечение соли амина в малополярную органическую фазу, чтобы устранить возможные эффекты ассоциации и агрегации экстрагируемых соединений. Экстрагируемость анионов 2(4)-ОАП характеризовали константами распределения соответствующих солей в двухфазной системе вода — хлороформ, которые пропорциональны соответствующим константам обмена.

Процесс распределения амина между фазами можно описать следующим уравнением:



Экстракцию однозарядных анионов 0.1 моль/л 2-АП в хлороформе изучали при 25 ± 2 °C, длительности контакта фаз 30 мин, достаточной для установления равновесия, равном соотношении водной и органической фаз и одинаковой ионной силе, создаваемой 0.2 моль/л КХ ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SCN^-, ClO_4^-$) и 0.3 моль/л H_3PO_4 . Фазы разделяли центрифугированием. 2-АП практически весь переходит в водную фазу, где протонируется, а ассоциат AmH^+A^- переходит в органическую фазу. Концентрацию протонированного амина в органической фазе после экстракции находили спектрофотометрически при длине волны 300 нм по градуировочному графику

$$C_{AmH^+_o} = (19.2A + 0.16) \times 10^{-5} \quad (R = 0.999), \text{ моль/л,}$$

где A — оптическая плотность экстракта. В качестве стандартного раствора использовали раствор 0.001 моль/л солянокислого 2-АП в хлороформе. Раствором сравнения служил хлороформ, предварительно приведенный в контакт (30 мин) с раствором водной фазы такого же состава, что и в опытах по распределению.

Экстракцию однозарядных анионов 1×10^{-4} моль/л 4-ОАП в хлороформе изучали при 25 ± 2 °C, длительности контакта фаз 30

Таблица 1. Константы распределения солей 2-АП (25 ± 2 °C, $\mu \approx 2$) и 4-ОАП (25 ± 2 °C, $\mu \approx 0.12$) между хлороформом и водой и термодинамические характеристики гидратации анионов в бесконечно разбавленных растворах при 298 К [15]

Анион, X^-	$\lg K_{AmH^+X^-}$		$-\Delta H_h$, ккал/ моль	$-\Delta S_h$, ккал/ (моль град)	$-\Delta G_h$, ккал/ моль	R , Å°
	2-АП	4-ОАП				
I ⁻	-2.32 ± 0.05	3.84 ± 0.04	67	8.05	64	-
SCN ⁻	-2.74 ± 0.06	3.65 ± 0.03	74	20*	68	1.95
ClO ₄ ⁻	-3.13 ± 0.10	3.63 ± 0.04	54	13.30	50	2.36
Br ⁻	-3.24 ± 0.05	3.12 ± 0.03	76	13.42	72	-
NO ₃ ⁻	-3.27 ± 0.04	2.99 ± 0.02	74	16.90	69	1.89
Cl ⁻	-3.31 ± 0.07	2.48 ± 0.02	84	17.10	79	-
F ⁻	-3.35 ± 0.09	1.63 ± 0.01	116	30.70	107	-

*Рассчитано по корреляционной зависимости $\Delta S_h = f(R, A^\circ)$, где R – радиус многоатомных ионов в воде [15].

мин, равном соотношении водной и органической фаз и одинаковой ионной силе, создаваемой 1×10^{-3} моль/л KX ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SCN^-, ClO_4^-$) и 1×10^{-2} моль/л H_3PO_4 . Фазы разделяли центрифугированием. Концентрацию протонированного амина уже в водной фазе после экстракции находили спектрофотометрически при длине волны 270 нм по градуировочному графику

$$C_{AmH^+} = (0.178A + 0.052) \times 10^{-5} (R = 1), \text{ моль/л,}$$

где A – оптическая плотность экстракта. В качестве стандартного раствора использовали 1×10^{-4} М раствор 4-ОАП в 0.01 М фосфорной кислоте. Раствором сравнения служил хлороформ, предварительно приведенный в контакт (30 мин) с раствором водной фазы такого же состава, что и в опытах по распределению. Выбор исходных концентраций амина, солей и фосфорной кислоты обусловлен условиями спектрофотометрического определения протонированного амина в водной или органической фазе.

Константы распределения солей 2-АПН⁺А⁻ рассчитывали по уравнению:

$$K_{AmH^+X^-} = \frac{[AmH^+X^-]_o}{[AmH^+]_w [X^-]_w} = \frac{C_{AmH^+}_o}{(C_{Am}^o - C_{AmH^+}_o)(C_{KX}^o - C_{AmH^+}_o)} \quad (2)$$

принимая во внимание, что практически весь 2-АП находится в катионной форме, а в органической фазе присутствует только соль AmH^+X^- (экстракцией фосфат-ионов, как показал постановочный эксперимент, можно пренебречь). Здесь C_{Am}^o (0.1 моль/л) и $C_{AmH^+}_o$ – концентрация 2-АП в органической фазе, соответственно, до и после экстракции; C_{KX}^o (0.2 моль/л) – концентрация соответствующей соли в водной фазе до экстракции.

Константы распределения солей 4-ОАП рассчитывали по результатам спектрофотометрического определения концентрации протонированного амина в водной фазе:

$$K_{AmH^+X^-} = \frac{[AmH^+X^-]_o}{[AmH^+]_w [X^-]_w} = \frac{(C_{Am}^o - C_{AmH^+}_w)}{C_{AmH^+}_w (C_{KX}^o - C_{Am}^o + C_{AmH^+}_w)} \quad (3)$$

Здесь C_{Am}^o (1×10^{-4} моль/л) и $C_{AmH^+}_w$ – концентрация 4-ОАП в органической и водной фазе соответственно, до и после экстракции; C_{KX}^o (1×10^{-3} моль/л) – концентрация соответствующей соли в водной фазе до экстракции.

Результаты определения констант, как средние из 10 опытов, приведены в табл. 1. Обменно-экстракционный ряд при экстракции однозарядных анионов с помощью 2(4)-ОАП имеет вид:

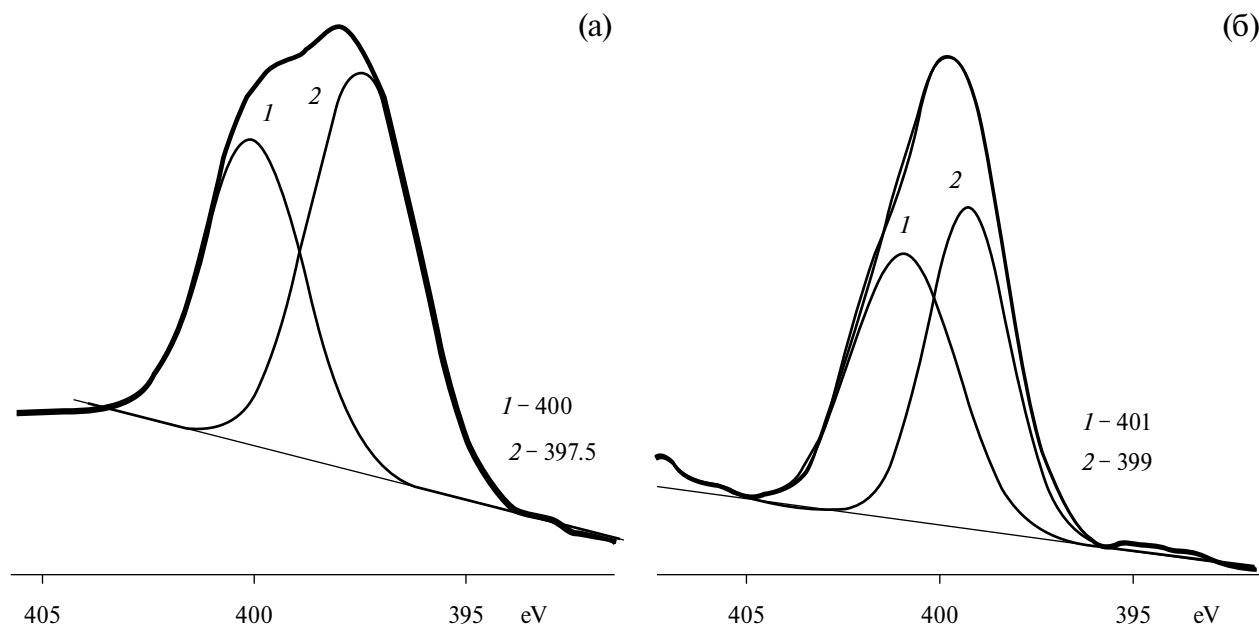
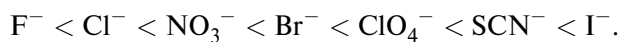


Рис. 1. Разложение энергетического профиля N_{1s} уровня на индивидуальные составляющие для гетероциклического и аминного азота: а – 4-ОАП, б – 4-ОАП·HCl.



Спектроскопия. В качестве модели экстрагируемых соединений для исследования физическими методами использовали синтезированные галогениды 2(4)-ОАП, а также ассоциат (2-ОАПН⁺)[GaCl₄]⁻. 2(4)-ОАП и синтезированные соединения исследовали методами ИК-, ПМР- и ЭСХА-спектроскопии.

Энергия связи N_{1s} (эВ) для 2(4)-ОАП и их хлоридов приведена ниже:

	2-ОАП	4-ОАП	2-ОАП·HCl	4-ОАП·HCl
N_{py}	399.2	397.5	401	401
N_{Am}	399.2	400	399.9	399

Максимумы энергетического профиля отдельно для гетероциклического и аминного азота находили разложением суммарной кривой на индивидуальные составляющие так, как это показано на рис. 1. В случае 2-ОАП N_{1s} уровень вырожден (максимумы совпадают); при протонировании вырождение снимается. Найденные значения N_{1s} уровня использовали для определения эффективного заряда на атомах азота по методике [4, 16].

В табл. 2 приведены частоты и их отнесение в ИК-спектрах 2(4)-ОАП и их галогенидах. При протонировании 2(4)-ОАП повышаются частоты ароматического кольца (ν_{CC} , ν_{CCH} , ν_{CN}) на 50–75 см⁻¹.

В спектре хлорида 2(4)-ОАП в области 2600–2800 см⁻¹ появляется широкая и интенсивная «аммонийная» полоса ($\frac{1}{2}\nu_{NH^+}$). В спектре других галогенидов и ассоциата (2-ОАПН⁺)[GaCl₄]⁻ эта полоса смещается в область более высоких частот и накладывается на полосы колебаний ν_{CH} и ν_{NH} (2840–3050 см⁻¹). Полоса ν_{NH} смещается в область низких частот на 200–300 см⁻¹ для галогенидов и на 30–50 см⁻¹ для ассоциата.

Отнесение химических сдвигов протонов в ПМР спектрах 2(4)-ОАП и их солей приведено в табл. 3. Сигнал от «аммонийного» протона обнаруживается в области слабого поля, при этом химический сдвиг (α_{NH^+}) значительно ниже в случае 2-ОАП и уменьшается в ряду Cl⁻ > Br⁻ > [GaCl₄]⁻ > I⁻. Сигнал протона от аминогруппы сдвигается в область слабого поля. Его положение меньше зависит от природы аниона, хотя химический сдвиг (α_{NH}) несколько уменьшается в ряду Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ >> [GaCl₄]⁻. Химический сдвиг протонов ближайшей к азоту метиленовой группы также зависит от природы аниона, однако уменьшается в противоположном ряду: I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > [GaCl₄]⁻.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В принципе, при описании экстракции ионных ассоциатов допускается возможность любой последовательности экстрагируемости

Таблица 2. Отнесение некоторых частот (см^{-1}) в ИК-спектрах 2(4)-ОАП и его галогенидах

Соединение	ν_{NH}	ν_{CH} $\frac{1}{2}\nu_{\text{NH}^+}$	ν_{CC} ν_{CCH} ν_{CN}	δ_{NCH}	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$ δ_{CCH}	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$	ν_{CH} δ_{CCH}	ν_{CC} δ_{CCH}
2-ОАП	3460 3360 3270	2910 2845	1609 1560 1510	-	1470	1380	1330 1290	1090 1015
4-ОАП	3230 3138 3022	2956 2923 2849	1600 1529	-	1467	1353	1320 1215	1086 984
2-ОАП·HCl	3240 3180 3100	3000 2910 2840	1655 1625 1585	1495	1470	1380	1280 1230	1170 1100
4-ОАП·HCl	3210 3118 3083	3022 2957 2931 2859	1653 1589 1546	-	1472	1379	1264 1204	1193 1107
2-ОА- П·HBr	3230 3180 3120	3050 3000 2910	1660 1620 1580	1492	1465	1380	1280 1230	1170 1100
4-ОА- П·HBr	3206 3119 3080	3044 3024 2957 2930	1652 1590 1544	-	1471	1380	1267	1182 1098
2-ОАП·HI	3230 3180 3120	3050 3000 2910	1620 1580	1490	1470	1380	1330 1290	1170 1095
4-ОАП·HI	3243 3132 3083	3061 2960 2932 2860	1655 1586 1544	-	1471	1367	1255 1199	1183 1076
(2-ОАПН ⁺) [GaCl ₄] ⁻	3330 3200	3085 2915 2845	1665 1635 1580	1495	1475	1385	1330 1290	1170 1095

Таблица 3. Химические сдвиги протонов (м.д.) в ПМР спектрах 2(4)-ОАП и их галогенидов и степень делокализации заряда в катионе в зависимости от поляризуемости связи Н–Х [17] (0.1 моль/л 2(4)-ОАП и 2(4)-ОАПН⁺Х⁻ в хлороформе, тетраметилсилан в качестве внутреннего стандарта

Соединение	α_{NH^+}	α_{NH}	$\alpha\text{-H(Py)}$	$\text{N-CH}_2\text{-}$	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$	-CH_3	$\alpha, \%$	$P, \text{см}^3$
2-ОАП	-	4.60	8.07	3.23	1.31	0.86	-	-
AmH ⁺ [GaCl ₄] ⁻	11.20	6.90	7.81	3.25	1.31	0.86	61	-
2-ОАП·HCl	15.10	8.70	7.73	3.31	1.31	0.86	62	6.7
2-ОАП·HBr	14.10	8.50	7.78	3.33	1.31	0.86	64	9.6
2-ОАП·HI	9.20	8.40	7.83	3.41	1.31	0.86	92.5	13.7
4-ОАП	-	5.25	8.74	3.75	1.89	1.48	-	-
4-ОАП·HCl	9.01	6.53	7.80	3.19	1.19	0.79	30	-
4-ОАП·HBr	8.50	6.53	7.96	3.22	1.21	0.83	35	-
4-ОАП·HI	8.05	6.61	7.89	3.27	1.22	0.83	46	-

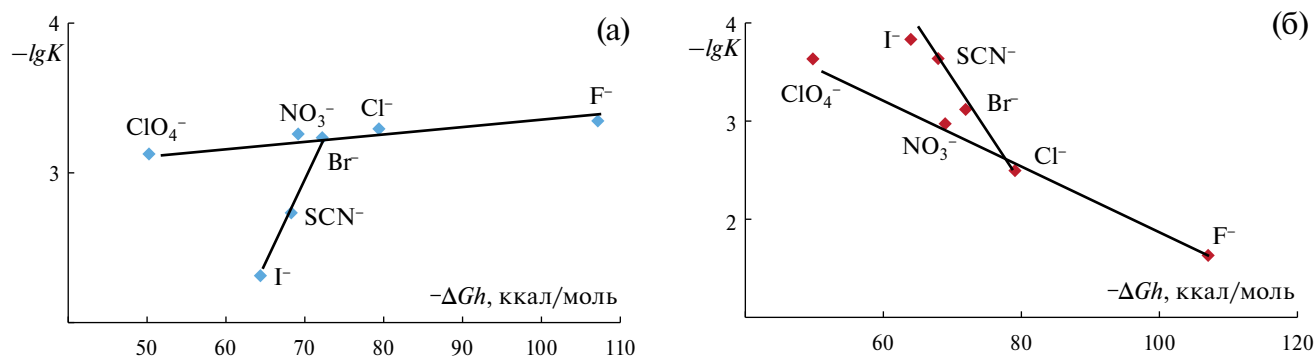


Рис. 2. Зависимости логарифма констант распределения солей 2-АП (а) и 4-ОАП (б) в двухфазной системе вода – хлороформ от свободной энергии гидратации аниона.

анионов, так как экстракция в этом случае определяется энергией гидратации в водной фазе и энергией сольватации в органической фазе, а также энергией ассоциации в обеих фазах. Тем не менее для всех изученных до настоящего времени экстракционных систем с участием аминов (и не только) энергия гидратации аниона в водной фазе определяла его положение в обменно-экстракционном ряду. Так, экстрагируемость однозарядных анионов повышается в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < ClO_4^-$ и не зависит от строения катиона ЧАО, причем наблюдается корреляция констант обмена с теплотой гидратации аниона [18]. Константы экстракции одноосновных кислот алифатическими аминами по механизму нейтрализации хорошо описываются уравнением:

$$\lg K = \lg K_o + b \Delta G_h,$$

где ΔG_h – свободная энергия гидратации аниона; $\lg K_o$ – константа экстракции кислоты для данного разбавителя, анион которой принят за эталон ($\Delta G_h = 0$); b – коэффициент чувствительности, постоянный для серии экстракционных систем, различающихся только природой аниона, и зависящий от сольватирующей способности растворителя [7].

В случае 2(4)-ОАП такая последовательность экстрагируемости анионов нарушается. Представленные выше анионы можно разбить на два ряда, для которых наблюдается рост констант обмена с уменьшением теплоты (свободной энергии) гидратации: $Br^- < SCN^- < I^-$ и $F^- < Cl^- < NO_3^- < ClO_4^-$.

В целом анионы первого ряда экстрагируются лучше, чем анионы второго. Линейная

корреляция между логарифмами констант распределения, а следовательно, и констант экстракции соответствующих кислот, и свободной энергией гидратации анионов соблюдается отдельно в каждом ряду (рис. 2), но не для всего ряда изученных анионов в целом, как это имеет место в случае алифатических аминов [7]. Чувствительность констант к изменению свободной энергии гидратации для анионов первого ряда намного выше, чем для анионов второго. Как и в случае алифатических аминов, при использовании хлороформа чувствительность констант к изменению свободной энергии гидратации для анионов второго ряда весьма мала из-за сильной сольватирующей способности растворителя [7].

Отличительная особенность анионов первого ряда состоит в том, что они образуют прочные комплексы с «мягкими» (по Пирсону) катионами металлов и относятся к «мягким» основаниям. Анионы второго ряда, напротив, – весьма «жесткие» основания. 2(4)-ОАП проявляет избирательность при экстракции «мягких» анионов. Причины этого, очевидно, обусловлены специфичностью межионного взаимодействия в ассоциатах 2(4)-ОАП, о чем, в частности, свидетельствуют вышеприведенные результаты исследования 2(4)-ОАП и его солей с помощью физических методов.

Эти результаты удобнее интерпретировать в терминах мезомерного эффекта. Вклад каждой из канонических структур в реальную молекулу можно оценить, используя самую простую теоретическую модель и значения энергии N_{ls} – уровня [16]. Энергия N_{ls} – уровня коррелирует с эффективным зарядом на атоме азота. Удовлетворительная корреляция этих величин

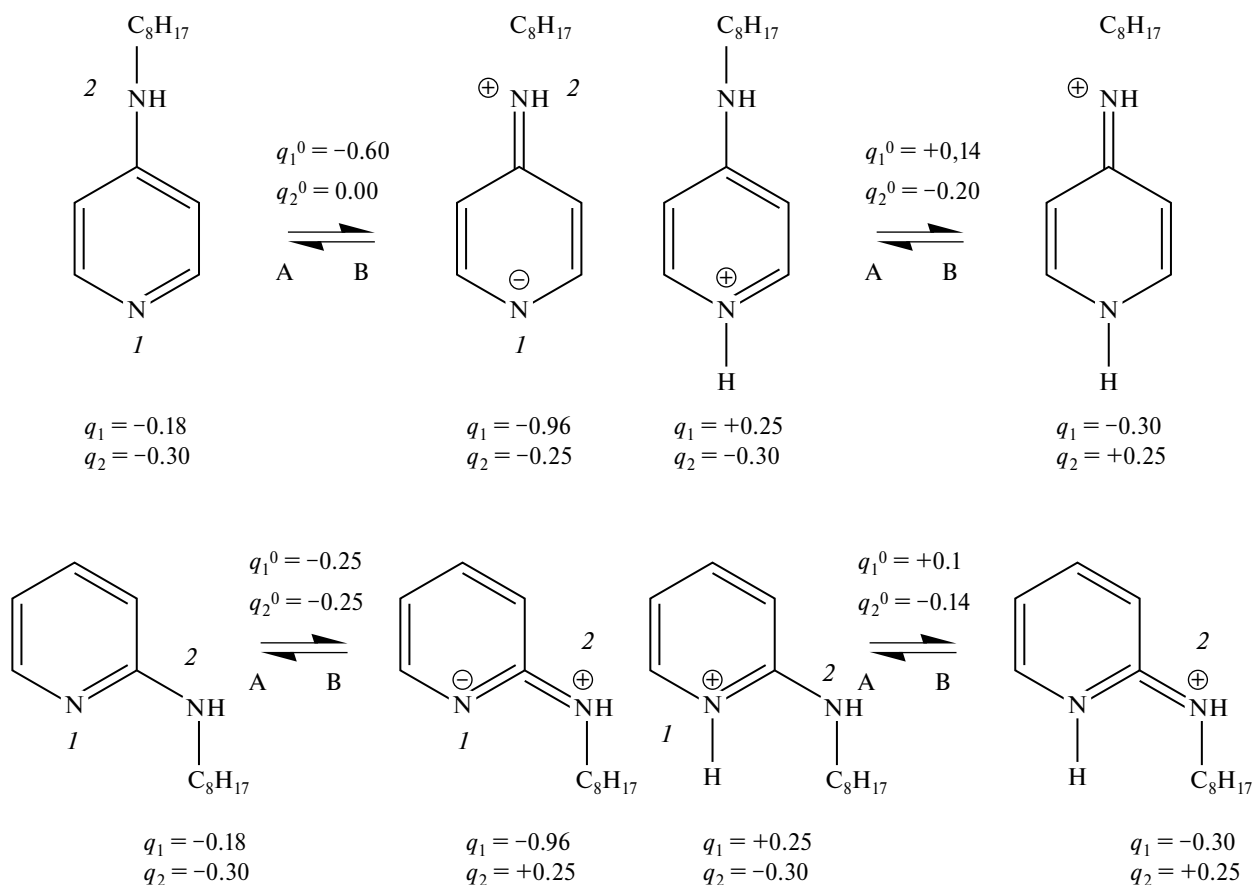


Рис. 3. Канонические структуры молекулы 2(4)-ОАП (А) и его катиона (В). Рассчитанные (q_1 и q_2) и экспериментальные (q_1^0 и q_2^0) эффективные заряды на атомах азота (В – 2(4)-ОАП·HCl).

для большой группы азотсодержащих соединений различной структуры получена в работе [16]. Эффективные заряды на атомах азота для предельных структур можно рассчитать, используя концепцию ионного характера [19].

Канонические структуры 2(4)-ОАП и его катиона и рассчитанные эффективные заряды на атомах азота для этих структур и реальной молекулы показаны на рис. 3. Из уравнений баланса заряда на атомах азота оценен вклад пиридонииминной структуры (В) в молекулах 2-ОАП и 4-ОАП: 9 и 54 % соответственно.

Таким образом, в первом приближении можно полагать, что молекула 2(4)-ОАП представляет собой резонансную структуру с вкладом пиридонииминной составляющей В. Это приводит к повышенной основности гетероциклического азота в сравнении с пиридином за счет подкачки электронной плотности от аминогруппы в *орто*- и *пара*-положении пиридинового кольца и частичной делокализации заряда

в катионе. Так как «глубина» резонанса выше в случае 4-ОАП, то его основность на два порядка превышает основность 2-ОАП.

Это же наблюдается и в катионе 2(4)-ОАП: положительный заряд протона делокализуется по молекуле. Примечательно, что степень делокализации заряда в катионе зависит от природы аниона и возрастает в ряду $[\text{GaCl}_4]^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Это видно из данных табл. 3. и рис. 4, где показано, что экспериментально определяемый эффективный заряд на атомах азота в молекуле 2(4)-ОАП и их хлоридов коррелирует с химическим сдвигом соответствующих протонов. Так, сигналы от протонов в ПМР-спектрах, связанных с гетероциклическим и аминным азотом, сближаются в этом ряду, что свидетельствует о выравнивании эффективного заряда на атомах азота. Следовательно, можно оценить степень делокализации заряда в зависимости от природы аниона количественно, обратившись к прежней модели (рис. 3).

Решая совместно уравнения сохранения заряда на атомах азота для протонированного амина:

$$q_1^A (100 - x) + xq_1^B = 100q_1^o \text{ и}$$

$$q_2^A (100 - x) + xq_2^B = 100q_2^o, \quad (4)$$

$$q_1^o + q_2^o \approx q_1^A + q_1^B = q_2^A + q_2^B,$$

$$q_1^A = q_2^B = q' = 0.25, \quad (5)$$

$$q_2^A = q_1^B = q'' = -0.30, \quad (6)$$

можно получить:

$$x \approx 50 \left(1 - (q_1^o - q_2^o) / (q_1^o + q_2^o - 2q'') \right). \quad (7)$$

Здесь $x, \%$, – вклад пиридониминной структуры В; q_1^o и q_2^o – эффективные заряды, рассчитанные по экспериментальным значениям N_{1s} уровня для реальной молекулы на гетероциклическом и аминном азоте соответственно [4, 16]; $q_1^A, q_2^A, q_1^B, q_2^B$ – эффективные заряды на атомах азота для канонических структур, рассчитанные на основе представлений об ионном характере связи [4, 16] (рис. 3).

Полная делокализация заряда ($\alpha, \%$) достигается при одинаковом вкладе канонических структур А и В. Рассчитанный по данным рентгеноэлектронной спектроскопии, вклад пиридониминной структуры В (x) в случае хлоридов 2-ОАП и 4-ОАП составил соответственно 27 и 19 %, α – 54 и 38 %.

Отношение эффективных зарядов можно заменить отношением химических сдвигов соответствующих протонов, связанных с азотом. При таких допущениях степень делокализации заряда рассчитывается по уравнению:

$$\alpha \approx 100 \left(1 - (\mu_1 - q_2) / (\mu_1 + \mu_2 - 2\mu'') \right), \quad (8)$$

где μ_1 и μ_2 – химический сдвиг протона у гетероциклического и аминного азота соответственно; μ'' – химический сдвиг протона при атоме азота с эффективным зарядом -0.30 , определяемый по корреляционным кривым $q^o = f(\mu)$: 3.5 и 6 м.д. в случае 2-ОАП и 4-ОАП соответственно (рис. 4).

Результаты расчета α по данным ПМР-спектров приведены в табл. 3. Расчеты по рентгеноэлектронным и ПМР-спектрам на примере хлорида 2(4)-ОАП в первом приближении согласуются между собой, что свидетельствует о корректности сделанных допущений в рамках принятой модели: степень делокализации заряда в катионе амина возрастает в ряду $[\text{GaCl}_4]^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ в порядке увеличения поляризуемости аниона.

Таким образом, специфика межионного взаимодействия в ассоциатах 2(4)-ОАП проявляется, прежде всего, в перераспределении электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона. Другой фактор – образование водородных связей.

Водородные связи образуют протоны у гетероциклического и аминного азота. На взаимодействие хлорид-иона в случае 2-ОАП, например, с двумя протонами при разных атомах азота указывает наличие широкой «аммонийной» полосы (ν_{NH^+}) в области значительно более высоких частот, чем это следовало ожидать, принимая во внимание основность гетероатома азота. Это приводит к менее выраженному разделению указанной полосы и полосы ν_{CH} чем, например, в случае триалкиламинов [20]. Одновременно на 200 см^{-1} понижается частота ν_{NH^+} . Такое положение частот свидетельствует об упрочнении связи «аммонийного» протона с гетероциклическим азотом и ослаблении его водородной связи с хлорид-ионом. Это можно связать с уменьшением электронной плотности на анионе за счет образования второй водородной связи с замыканием цикла.

Прочность водородных связей аниона в цикле и их эквивалентность зависят от природы аниона и, прежде всего, от плотности заряда и его локализации. Так, частота ν_{NH^+} в значительной степени повышается в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < [\text{GaCl}_4]^-$ с уменьшением плотности заряда на свободном или координированном анионе. В этом же ряду, но в меньшей степени повышается частота ν_{NH} ; в случае $(2\text{-ОАПН}^+)[\text{GaCl}_4]^-$ эти частоты накладываются друг на друга и лишь на $40\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ меньше частоты ν_{NH^+} в 2-ОАП. Это свидетельствует о понижении прочности водородного цикла в целом по ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > [\text{GaCl}_4]^-$. Следует отметить, что в ряду галогенидов прочность водородной связи протона гетероциклического азота падает заметно быстрее,

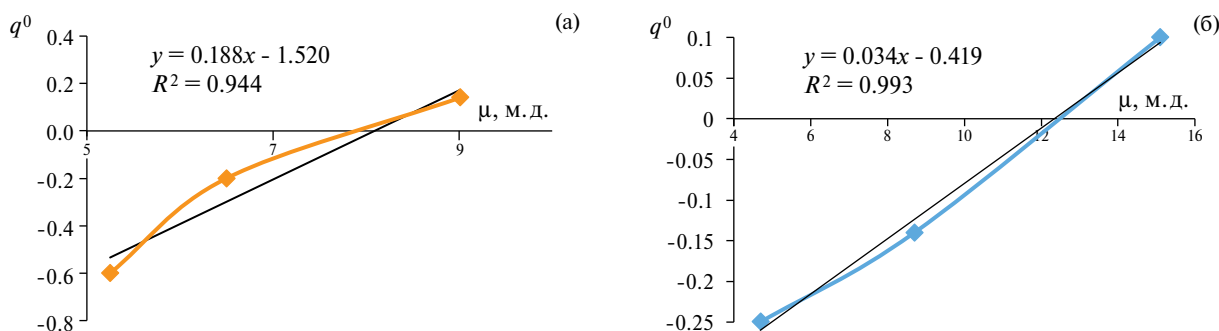


Рис. 4. Корреляции между эффективным зарядом (q^0) и химическим сдвигом (μ) протонов при атомах азота: а) 4-ОАП и его хлорид; б) 2-ОАП и его хлорид.

чем в случае протона аминогруппы. Этот протон становится более «кислым» с увеличением эффективного положительного заряда на азоте за счет делокализации в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, что частично компенсирует эффект уменьшения плотности заряда на анионе. Поэтому наблюдается весьма небольшое изменение химического сдвига протона аминогруппы в ПМР-спектрах галогенидов (табл. 3), так как в этом случае имеет место взаимная компенсация вкладов в константу диамагнитного экранирования за счет делокализации заряда и водородной связи. Именно поэтому химический сдвиг протонов ближайшей к азоту метиленовой группы, не образующих водородных связей, возрастает в ряду $[\text{CaCl}_4]^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ согласно увеличению степени делокализации заряда (табл. 3). Напротив, химический сдвиг протона аминогруппы незначительно возрастает и в противоположном ряду галогенидов $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$, указывая на образование второй водородной связи в цикле, прочность которой растет в этом же ряду.

Таким образом, ассоциаты 2-ОАП имеют следующее строение, отражающее специфику межйонного взаимодействия (рис. 5).

Образование цикла, основанного на водородных связях, отличает 2-ОАП от 4-ОАП и традиционных анионообменников, содержащих азот. Этим, в частности, можно объяснить аномально высокие константы распределения хлорида 2-ОАП и экстракции HCl по механизму нейтрализации, отсутствие воды в составе экстрагируемой соли и незначительную сверхстехиометрическую экстракцию HCl [14]; присоединение второй молекулы HCl требует, видимо, разрыва энергетически выгодного цикла. Возможно, это также способствует эффективности использования 2-ОАП в качестве экстрагента

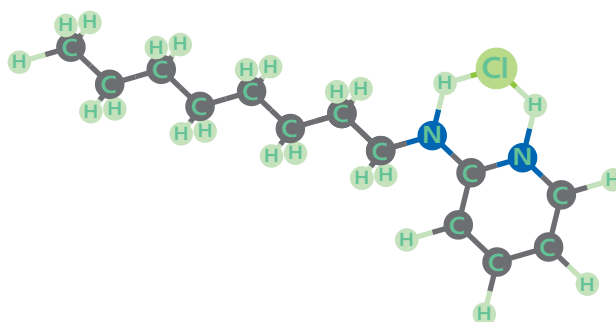


Рис. 5. 3D-структура галогенидов 2-ОАП на примере его хлорида.

для выделения и разделения платиновых и других редких металлов из хлоридных, малонатных, сукцинатных, салицилатных и цитратных сред [21]. Однако этим нельзя объяснить нарушение обменно-экстракционного ряда однозарядных анионов, так как прочность цикла, наоборот, понижается при переходе к аниону с лучшей экстрагируемостью. Следовательно, избирательность экстракции 2(4)-ОАП «мягких» анионов прямо связана с перераспределением электронной плотности в ароматическом катионе в зависимости от природы аниона.

«Мягкость» аниона как донора электронов предложено оценивать количественно орбитальной электроотрицательностью, представляющей собой производную энергии соответствующей орбитали по ее заселенности [22]. Для галогенидов в водном растворе она составляет $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ соответственно, $9.94 > 9.22 > 8.31$ (эВ) [23]. Как видно на рис. 6, имеет место корреляция этого параметра и рассчитанной степени делокализации заряда в катионе 2(4)-ОАП.

При описании экстракции анионов в виде ионообменного процесса, видимо, нельзя пренебрегать различием в энергии ассоциации

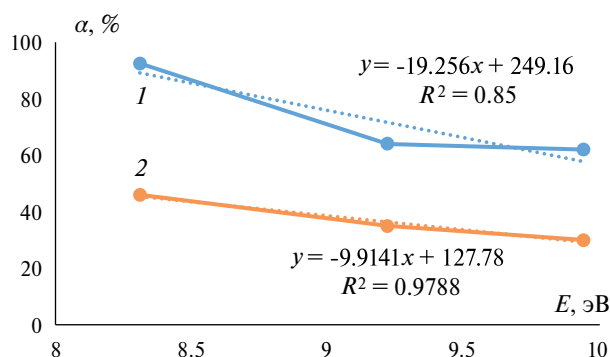


Рис. 6. Делокализация заряда (α , %) в катионе 2-ОАП (1) и 4-ОАП (2) в зависимости от параметра «мягкости» (E , эВ) галогенида в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

«мягкого» и «жесткого» аниона, которое может быть сравнимым или превышающим эффект пересольватации анионов. В этом случае целесообразно рассматривать константу распределения соли амина как двухфазную константу устойчивости ассоциата:

$$K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_{\text{o}} / [\text{AmH}^+]_{\text{w}} [\text{X}^-]_{\text{w}} = K_{\text{D}} K_{\text{acc}}, \quad (9)$$

где $K_{\text{AmH}^+\text{X}^-} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_{\text{o}} / [\text{AmH}^+]_{\text{w}}$ — константа распределения ассоциата в двухфазной системе; $K_{\text{acc}} = [\text{AmH}^+\text{X}^-]_{\text{w}} / [\text{AmH}^+]_{\text{w}} [\text{X}^-]_{\text{w}}$ — его константа устойчивости в воде. Избирательность экстракции ОАП «мягких» анионов можно объяснить обращением ряда устойчивости ассоциатов (аналогично обращению ряда устойчивости при комплексообразовании «жестких» и «мягких» катионов металлов [24]) за счет возрастания вклада делокализационной составляющей в энергию полярной связи и связанных с этим эффектов среды при переходе от «жесткого» к «мягкому» аниону (рис. 7).

Полученные результаты согласуются с исследованиями ионных пар и процессов мицеллообразования RPy^+X^- в воде и органических растворителях (RPy^+ — длинноцепочечный алкилпиридиний-ион, X^- — анионы различной природы) [9, 25, 26]. На поверхности мицелл в водном растворе обнаружено взаимодействие с переносом заряда (ПЗ) согласно увеличению «мягкости» аниона в ряду $\text{Br}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{N}_3^- < \text{I}^- < \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Аналогичное взаимодействие в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ наблюдается для ионных пар в хлороформе и отсутствует в случае «жесткого» ClO_4^- . ПЗ в ионных парах и на поверхности мицелл отсутствует в случае «жестких» Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , HCOO^- , SO_4^{2-} , а также в ионных парах «жестких» катионов тетраалкил- и тетраалкилфениламмония с «мягкими» Br^- и I^- . Различие в свободной энергии адсорбции «мягкого» I^- и «жесткого» Cl^- на поверхности мицелл составляет 1.7 ± 0.5 ккал/моль [26].

В формулировке Малликена [27, 28] ПЗ обусловлен смешением волновых функций близлежащих возбужденных состояний с волновой функцией основного состояния. Так как в ионной паре основное состояние — заряженное, а возбужденное — нейтрально, ПЗ соответствует большему или меньшему ковалентному вкладу (энергии делокализации в терминах МО) в ассоциатах «мягкого» катиона амина с «мягким» анионом, который отсутствует в ассоциатах с «жестким» ионом (катионом или анионом).

Таким образом, закономерности анионообменной экстракции 2(4)-ОАП, а также, видимо, и других ароматических аминов, с одной стороны, и алифатических аминов и ЧАО, с другой, совпадают только по отношению к «жестким» анионам.

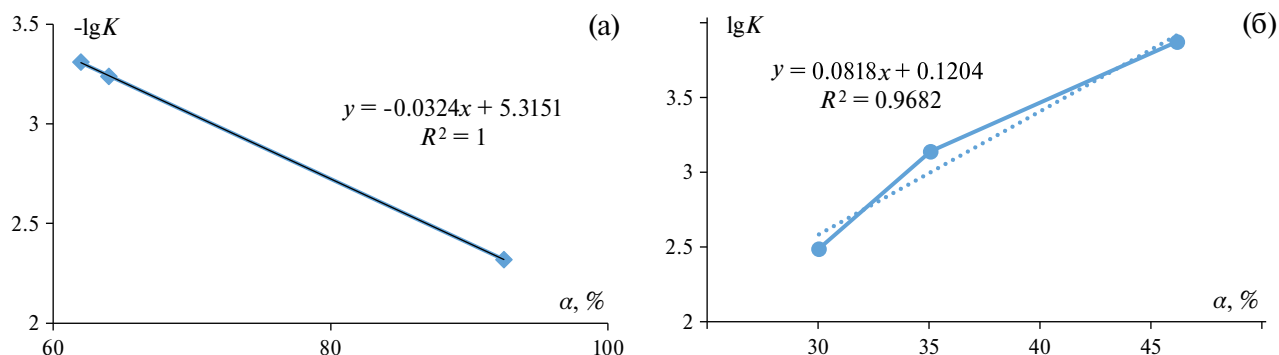


Рис. 7. Зависимости логарифма констант распределения галогенидов 2-АП (а) и 4-ОАП (б) в двухфазной системе вода — хлороформ от степени делокализации заряда в ароматическом катионе.

Положение меняется при экстракции «мягких» анионов. Из-за специфичности межиионного взаимодействия ароматические амины более избирательны по отношению к «мягким» (по Пирсону) анионам, в том числе, видимо, и к некоторым ацидокомплексам «мягких» катионов металлов, например, по отношению к галогенидным комплексам платиновых и других редких металлов, которые экстрагируются АА лучше, чем алифатическими аминами и ЧАО [21, 29].

Исследование выполнено в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борщ Н.А.* Теория и практика экстракционных методов / Отв. ред. И.П. Алимарин, В.В. Багреев. М.: Наука, 1985. С. 111.
2. *Агеева Л.С., Борщ Н.А., Кувардин Н.В., Егелский И.В.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 24. [*Ageeva L.S., Borshch N.A., Kuvaradin N.V.* // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2023. V. 97. № 1. P. 26.] DOI: 10.1134/S0036024419050066.
3. *Борщ Н.А., Мальцева Н.Г.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2355.
4. *Борщ Н.А.* Дис. ... канд. хим. наук. ГЕОХИМ АН СССР. М., 1978. С. 234.
5. *Чичагова Г.Н., Гиндин Л.М., Иванов И.М.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып. 2. № 4. С. 58.
6. *Шмидт В.С.* Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970.
7. *Шмидт В.С., Межов Э.А., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 10. С. 2756.
8. *Davies I.T., Ridcal E.K.* Interfacial phenomena. Academic Press. Inc. N.Y., 1961.
9. *Ray A., Mukerjee P.J.* // *Phys. Chem.* 1966. V. 70. № 7. P. 2144.
10. *Борщ Н.А., Петрухин О.М.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2181.
11. *Серегина И.Ф., Петрухин О.М., Формановский А.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 385.
12. *Борщ Н.А., Петрухин О.М.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 9. С. 1805.
13. *Сидоренко С.В., Агеева Л.С., Борщ Н.А.* // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия: Техн. и технолог. 2017. Т. 7. № 1(22). С. 117.
14. *Борщ Н.А., Агеева Л.С., Фролова А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 661. [*Borshch N.A., Ageeva L.S., Frolova A.Yu.* // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 5. P. 828]. DOI: 10.1134/S0036024419050066.
15. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. М.: Химия, 1965.
16. *Nordberg R., Albridge H.G., Bergmark T. et al.* // *Ark. Kemi.* 1967. V. 28. P. 257.
17. *Краткая химическая энциклопедия.* М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 254.
18. *Иванов И.М.* V Всесоюзная конференция по химии экстракции. Тез. докл. Новосибирск, 1978. С. 116.
19. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. New York. 1960. P. 97.
20. *Вдовенко В.М., Липовский А.А., Никитина С.А.* // Радиохимия. 1964. Т. 6. С. 56.
21. *Ageeva L.S., Borshch N.A., Kuvaradin N.V.* 2(4)-Aminopyridines as Ligands in the Coordination and Extraction Chemistry of Platinum Metals // Exploring Chemistry with Pyridine Derivatives. Jan. 2023. DOI: 10.5772/intechopen.106376.
22. *Klopman G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 223.
23. *Клопман Г.Н.* Реакционная способность и пути реакций. М.: Мир, 1977. 384 с.
24. *Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И.* Исследование сложных равновесий в растворах. Новосибирск: Наука, 1978. С. 195.
25. *Ray A., Mukerjee P.J.* // *Phys. Chem.* 1966. V. 70. № 7. P. 2138.
26. *Ray A., Mukerjee P.J.* // *Ibid.* 1966. V. 70. № 7. P. 2150.
27. *Mulliken R.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 811.
28. *Mulliken R.S.* // *J. Phys. Chem.* 1952. V. 56. P. 801.
29. *Борщ Н.А., Петрухин О.М., Соколов А.Б. и др.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 3. С. 734.

УДК:621.78

КАВИТАЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕФТРИАКСОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Д.Г. Асеев^{а,*}, М.Р. Сизых^а, А.А. Батоева^а

^аБайкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

*e-mail: Aseev.Denis.G@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2023

После доработки 11.08.2023

Принята к публикации 14.08.2023

Впервые исследованы основные закономерности процессов деструкции цефалоспориновых антибиотиков (на примере цефтриаксона) персульфатом (ПС) при совместном воздействии низконапорной гидродинамической кавитации (ГК) и высокочастотного ультразвука мегагерцового диапазона (АК). Дана сравнительная оценка индивидуальных, комбинированных и гибридных окислительных систем. Эффективность деструкции цефтриаксона (ЦЕФ) возрастает в ряду: $ГК < АК < АК+ГК (ГАК) < АК/ПС < ГК/ПС < ГАК/ПС < ГАК/ПС/Fe^{2+}$. Только в гибридной системе $ГАК/ПС/Fe^{2+}$ достигается глубокое окисление ЦЕФ (93 %), при давлении на входе в кавитационное устройство 5 атм. Экспериментально, методом ингибирования радикальных реакций доказано, что в окислении цефтриаксона в гибридной системе $ГАК/ПС/Fe^{2+}$ принимают участие как $SO_4^{\cdot-}$, так и $HO^{\cdot}$ -радикалы. Рассмотрено влияние неорганических анионов (SO_4^{2-} , Cl^- и HCO_3^-) на процесс окислительной деструкции ЦЕФ. Степени мешающего влияния на скорость реакций окисления целевого соединения снижается в ряду: $HCO_3^- >> SO_4^{2-} > Cl^-$. Данное исследование демонстрирует большой потенциал гибридной системы $ГАК/ПС/Fe^{2+}$ для эффективной деструкции биорезистентных органических загрязняющих веществ.

Ключевые слова:цефтриаксон, гидродинамическая кавитация, акустическая кавитация, персульфат, окислительная деструкция.

DOI: 10.31857/S0044453724020076, EDN: RDHEIQ

В течение последнего десятилетия глобальная проблема растущего неконтролируемого присутствия остатков лекарственных средств и их метаболитов в окружающей среде привлекает внимание многих исследователей [1, 2]. Среди них особое место занимают антибиотики, так как, попадая в окружающую среду, они потенциально могут способствовать развитию резистентности у патогенных микроорганизмов, а это является приоритетной проблемой в современном здравоохранении, поскольку приводит к росту заболеваемости и смертности от инфекций, а также значительным экономическим потерям [3–5]. Неизмененные остатки антибиотиков и их метаболиты попадают в окружающую среду вследствие физиологической экскреции людей, животных и в составе бытового мусора. За годы мировой пандемии COVID-19

существенно увеличились объемы использования цефалоспориновых антибиотиков. Так, по данным Захаренкова И.А. и др. [6], с 2017 по 2021 год амбулаторное потребление цефтриаксона в России возросло на 75 %. В неочищенных сточных водах концентрация цефтриаксона (ЦЕФ) достигает 334 мкг л^{-1} , в подземных водах — 59.5 мкг л^{-1} [7]. Обнаружение цефалоспориновых антибиотиков в окружающей среде считается опасным сигналом, так как они долгое время могут оставаться биологически активными в почвенных и водных экосистемах, что приводит к развитию у микроорганизмов резистентности [8], а длительное употребление питьевой воды, содержащей цефтриаксон, способно вызвать ряд тяжелых заболеваний у человека, сопровождающихся желтухой, эозинофилией, агранулоцитозом и т.п. [9].

Известно, что большинство антибиотиков и их метаболитов являются биорезистентными и поэтому практически не удаляются традиционными системами биологической очистки сточных вод. В связи с этим возникает острая необходимость в разработке высокоэффективных инновационных методов, позволяющих минимизировать поступление антибиотиков в окружающую среду.

Наиболее перспективными являются усовершенствованные комбинированные процессы (AOPs – Advanced Oxidation Processes), в которых в качестве окислителей выступают высокореакционные активные формы кислорода (АФК) – гидроксильные радикалы, сульфатные и супероксидные анион-радикалы, синглетный кислород и др. [10–12]. Анализ публикаций показал, что максимальной эффективности удаления акватоксикантов и минерализации интермедиатов позволяют добиться гибридные методы, сочетающие химическое и физическое воздействие [13–15]. При этом методы с использованием эффектов кавитации в сочетании с известными AOPs обеспечивают меньшую концентрацию окислителя, снижение эксплуатационных затрат, а также сокращение продолжительности обработки [16–18]. Интенсификация процессов при кавитационном воздействии происходит за счет образования дополнительных АФК, что способствует окислительной деструкции биорезистентных загрязняющих веществ. Кроме того, кавитация способствует повышению интенсивности массообменных процессов путем создания нестационарной гидродинамической обстановки [16].

Акустическая кавитация (АК) и гидродинамическая кавитация (ГК) – два широко используемых способа создания кавитационных условий. АК создается с помощью ультразвука, при этом большое значение имеет его акустическая частота. Так, экспериментально установлено, что более высокие скорости деструкции микрополлютантов и инактивации микроорганизмов, а как следствие – энергоэффективность процессов, достигаются при высокочастотном ультразвуковом воздействии [11, 19, 20]. ГК возникает в результате изменения давления во время прохождения жидкости через кавитирующее устройство. Образование кавитации происходит при сужении потока жидкости, когда статическое давление становится ниже давления пара. После восстановления давления

образовавшиеся полости разрушаются [21, 22]. Термодинамические переменные состояния, такие как давление и температура, а также тип кавитационного генератора, геометрия реактора, природа растворенных газов и соединений, подлежащих деструкции, оказывают большое влияние на динамику пузырьков, и их взаимосвязь является сложной и полностью не изученной [23]. Необходимо отметить, что важными преимуществами использования ГК являются низкая стоимость оборудования, простота масштабирования и возможность комбинирования с другими процессами [24–26].

Большое внимание в настоящее время уделяется SR-AOPs (sulfate radical-based AOPs) методам, основанным на использовании в качестве прекурсоров АФК персульфатов, так как формирующиеся при этом в растворе сульфатные анион-радикалы обладают высокой окислительной способностью, более длительным временем существования в растворе и большей селективностью [27, 28]. Применение кавитации в SR-AOPs позволяет повысить эффективность окислительной деструкции органических соединений за счет увеличения генерации АФК, включая гидроксильные и сульфатные радикалы [29]. Экспериментально доказана возможность применения АК или ГК в SR-AOPs для деструкции антибиотиков [30–32].

Сочетание ГК и АК в одной реакторной системе (последовательно или одновременно) – «гидродинамическая/акустическая кавитация» (ГАК), привлекает внимание исследователей из-за потенциальной возможности использования преимуществ каждого метода генерации для достижения более высокой степени деструкции загрязняющих веществ в процессе обработки [33–35]. При этом необходимо отметить, что во всех проведенных ранее исследованиях в комбинированной системе ГАК использовался низкочастотный ультразвук (< 100 кГц).

Таким образом, изучение возможности применения сочетания низконапорной гидродинамической и высокочастотной акустической кавитации для активации процесса окислительной деструкции цефалоспориновых антибиотиков персульфатом представляет научный и практический интерес и выполняется впервые.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей процессов деструкции

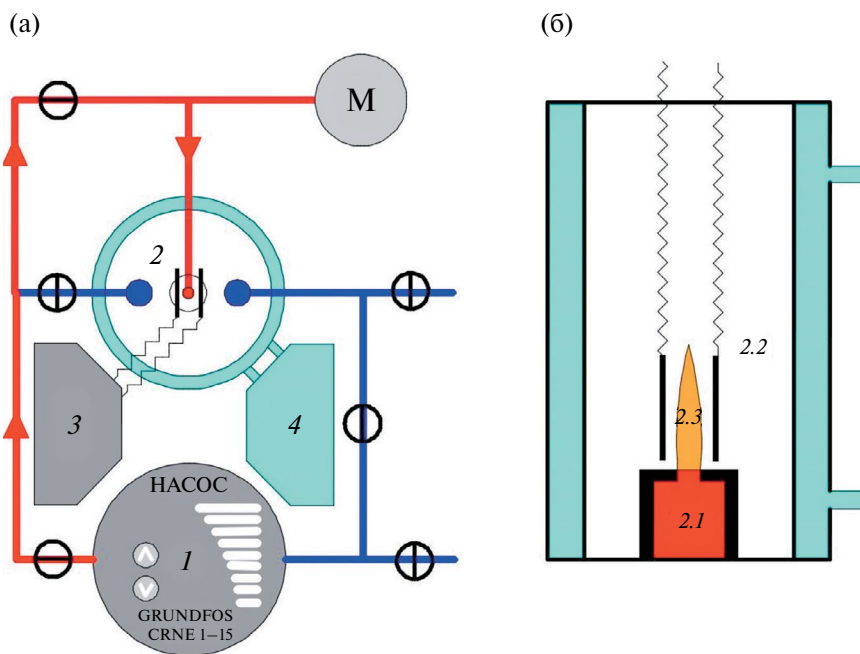


Рис. 1. Схема лабораторной установки (а) и кавитационной камеры (б): 1 – насос, 2 – кавитационная камера, 2.1 – форсунка, 2.2 – пьезоэлементы, 2.3 – кавитационное облако, 3 – генераторы высокой частоты 1.7 МГц, 4 – термостат.

цефалоспориновых антибиотиков (на примере цефтриаксона) персульфатом при совместном воздействии низконапорной гидродинамической кавитации и высокочастотного ультразвука мегагерцового диапазона (1.7 МГц).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах антибиотика цефтриаксона ($C_{18}H_{18}N_8O_7S_3$, 554.58 г моль⁻¹, ПАО «Биосинтез» Россия) с концентрацией 10–50 мкМ, приготовленных на дистиллированной воде (рН 5.6±0.2, УЭП 2 мкСм/см).

Эксперименты проводили на лабораторной установке (рис. 1), которая включала в себя: вертикальный центробежный многоступенчатый насос Grundfos CRNE-15 с частотным преобразователем (1), кавитационную камеру (2), генераторы акустической кавитации (3), термостат (4) и манометр. В кавитационной камере (рис. 1б) расположены форсунка из титана со внутренним диаметром 10 мм, диаметром выходного отверстия 4 мм, высотой 30 мм (2.1), а также ультразвуковые пьезокерамические преобразователи (2.2), подключенные к акустическим генераторам 1.7 МГц (3), расстояние между пьезоэлементами – 10 мм. Общий объем обрабатываемого раствора составлял

6.4 л. Все эксперименты проводились в термостатированных условиях, при температуре 25°C. Основные элементы установки, контактирующие с обрабатываемым раствором, изготовлены из нержавеющей стали. Потребление электроэнергии контролировали с помощью энергомонитора (Voltcraft Energie Monitor 3000, Conrad Electronic SE, Германия, точность: ±1%). Потребляемая мощность для генерирования АК составляла 50 Вт, а для ГК при давлении $P_{вх}=5$ атм – 400 Вт.

В работе использовали сульфат железа (II) (100%, Scharlab, Испания), пероксидисульфат калия, сульфат натрия, хлорид натрия, карбонат натрия, метиловый спирт, *трет*-бутиловый спирт («ч.д.а.», ООО «Химреактивснаб», Россия). Для измерения рН применяли портативный прибор Multi 3410 с комбинированным цифровым электродом SenTix®940 (WTW, Германия).

Изменение концентрации ЦЕФ в растворе контролировали методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором, колонка Zorbax SB-C18 4.6x150 мм). Объем пробы – 95 мкл, температура – 25°C, элюент – ацетонитрил:фосфорная кислота (0.1%) (30:70). Скорость элюирования – 0.3 мл/мин. Перед

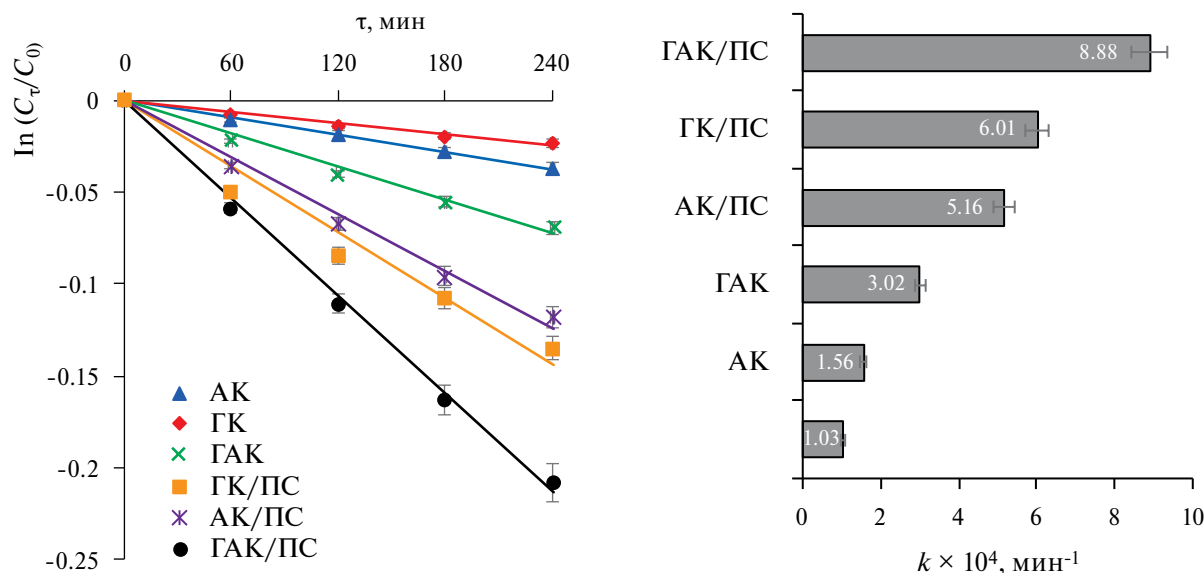


Рис. 2. Деструкция ЦЕФ в различных окислительных системах: [ЦЕФ] = 36 мкМ, [ПС] = 2 мМ, $P_{\text{вх}} = 5.0$ атм.

анализом пробы доводили до pH 7–8 0.1% раствором NaOH и фильтровали через мембранные фильтры ФМПТФЭ-0.45 мкм (ЗАО «Владисарт», Россия).

Эффективность процесса окислительной деструкции ЦЕФ (E) оценивали по изменению его концентрации в обрабатываемом растворе в момент времени τ , по формуле:

$$E(\%) = \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) \times 100, \quad (1)$$

где C_0 и C_τ – исходная и в момент времени τ (мин) концентрации ЦЕФ.

Все эксперименты проводились как минимум в двух повторностях.

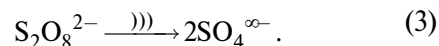
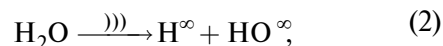
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведена сравнительная оценка кинетики окисления ЦЕФ в индивидуальных системах АК и ГК, комбинированных системах АК/ПС, ГК/ПС, ГАК (совместное воздействие АК и ГК в одном реакторе) и гибридной окислительной системе ГАК/ПС (рис. 2).

Скорость реакции окисления ЦЕФ в комбинированной системе ГАК ($k = 3.02 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$) возрастает в 1.94 и 2.93 раза по сравнению с индивидуальными процессами в АК и ГК соответственно. При добавлении персульфата (2 мМ), в гибридной окислительной системе

ГАК/ПС наблюдается ускорение процесса деструкции ЦЕФ по сравнению с ГАК в 2.94 раза ($k = 8.88 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$).

В гибридной окислительной системе ГАК/ПС в условиях неоднородного гидродинамического поля кавитации, в котором образуется большое количество кавитирующих микропузырьков, попадающих в область ультразвукового воздействия (1.7 МГц), увеличивается количество их колебаний, что, в конечном итоге, приводит к образованию множества АФК, реагирующих с ЦЕФ [36, 37]:



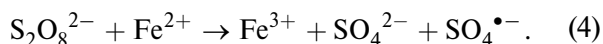
Эффективность процесса окислительной деструкции ЦЕФ возрастает в ряду: $\text{ГК} < \text{АК} < \text{ГАК} < \text{АК/ПС} < \text{ГК/ПС} < \text{ГАК/ПС}$.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования ГАК-систем для кавитационной активации окислительных процессов в SR-AOPs. В то же время необходимо отметить, что при данных экспериментальных условиях процессы окисления ЦЕФ протекают достаточно медленно, эффективность деструкции не превышает 20 % после 240 минут обработки.

Таблица 1. Окислительная деструкция ЦЕФ в гибридной системе ГАК/ПС/Fe²⁺, P_{вх} = 5 атм, t=120 мин

[ЦЕФ], мкМ	[Fe ²⁺], мкМ	[ПС], мкМ	[ПС]/[ЦЕФ]	Деструкция ЦЕФ	
				W ₀ , мкМ мин ⁻¹	E, %
36	100	180	5	2.09	67
36	100	360	10	3.74	78
36	100	540	15	5.09	80
36	100	720	20	5.27	86
36	100	1082	30	6.15	93
36	50	360	10	2.79	67
36	150	360	10	5.33	79
10	100	100	10	1.15	68
20	100	200	10	2.35	74
50	100	500	10	5.06	83

Для интенсификации процесса окисления ЦЕФ далее рассмотрена гибридная фентон-подобная окислительная система ГАК/ПС/Fe²⁺, в которой одновременно возможно реализовать условия как для кавитационной активации ПС (3), так и его активации ионами Fe²⁺ [38]:



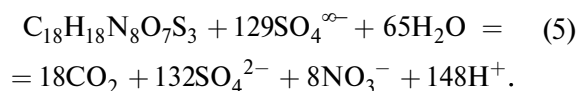
В присутствии ионов Fe²⁺ в гибридной фентон-подобной окислительной системе ГАК/ПС/Fe²⁺ наблюдается значительный рост скорости реакций окисления ЦЕФ, через 240 мин обработки достигает 81% ([ПС]/[ЦЕФ]=10:1) (табл.1). Полученные результаты хорошо согласуются с выводами авторов работы [39] о том, что сочетание нескольких видов активации способствует более быстрому и эффективному образованию АФК из персульфата.

Оптимизация содержания Fe²⁺ крайне важна при реализации фентон-подобных процессов, поскольку избыточное количество железа может привести к уменьшению эффективности деструкции за счет реакций нецелевого расходования радикалов. Так, например, Оздемир и др. [40] установили, что при окислении красителя реактивного желтого 145 в соно-фентон-системе максимальное снижение ХПК и цветности раствора достигалось при концентрации Fe²⁺ 20 мг/л, а дальнейшее увеличение Fe²⁺ привело к снижению эффективности процесса.

Экспериментально установлено, что концентрация Fe²⁺ оказывает значительное влияние

на степень деструкции ЦЕФ в системе ГАК/ПС/Fe²⁺ (табл. 1, рис. 3). При увеличении концентрации Fe²⁺ с 50 мкМ до 100 мкМ начальная скорость реакции окисления ЦЕФ возросла на 34 %, а степень деструкции – с 67 до 78 % после двухчасовой обработки. Дальнейшее увеличение концентрации ионов железа до 150 мкМ приводит к увеличению начальной скорости реакции окисления ЦЕФ, но не оказывает существенного влияния на эффективность процесса (после 120 мин обработки), поэтому в наших дальнейших исследованиях была принята концентрация 100 мкМ.

При увеличении концентрации персульфата в диапазоне мольных соотношений [окислитель]:[субстрат] от 5:1 до 30:1 начальная скорость реакции окисления ЦЕФ в системе ГАК/ПС/Fe²⁺ увеличилась в 2.9 раза (табл. 1). При мольном соотношении [ПС]:[ЦЕФ]=30:1, что составляет 46.5% от стехиометрически необходимого количества окислителя, рассчитанного по уравнению реакции окисления ЦЕФ (5), эффективность процесса деструкции составила 89 % уже через 5 мин обработки (рис. 4):



Изучено влияние исходной концентрации цефтриаксона на кинетику его окисления в гибридной системе ГАК/ ПС /Fe²⁺. Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации ЦЕФ в диапазоне от 10 мкМ до 50 мкМ начальная скорость реакции окисления

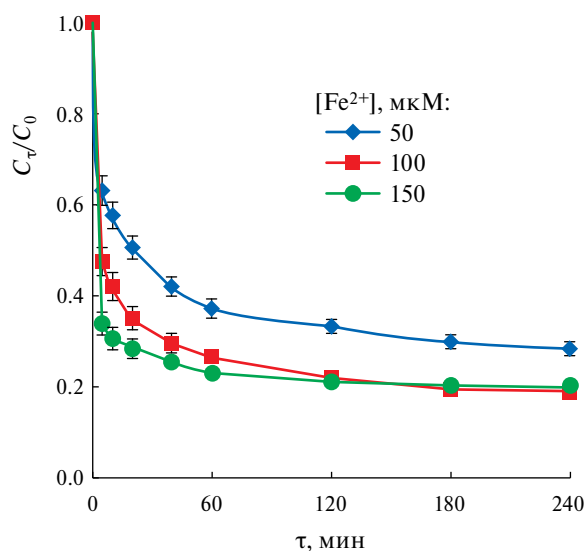


Рис. 3. Влияние концентрации Fe^{2+} на деструкцию ЦЕФ в гибридной системе ГАК/ПС/ Fe^{2+} : $[\text{ЦЕФ}] = 36 \text{ мкМ}$, $[\text{ПС}] = 360 \text{ мкМ}$, $P_{\text{вх}} = 5 \text{ атм}$.

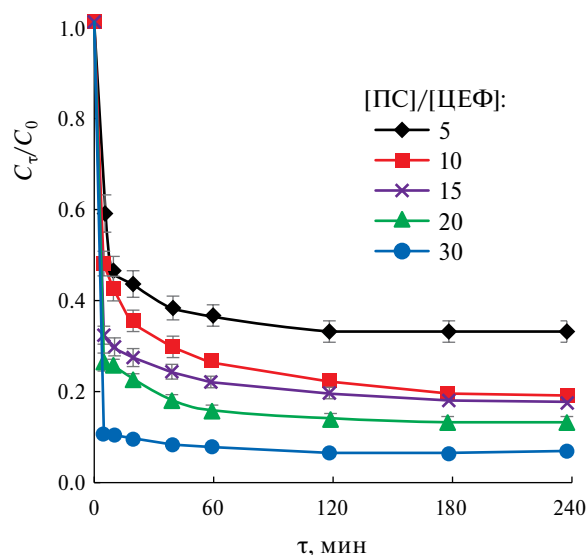


Рис. 4. Влияние концентрации персульфата на деструкцию ЦЕФ в гибридной системе ГАК/ПС/ Fe^{2+} : $[\text{ЦЕФ}] = 36 \text{ мкМ}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ мкМ}$, $P_{\text{вх}} = 5 \text{ атм}$.

ЦЕФ растет линейно (рис. 5, табл. 1). Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями по окислению флуоксетина и родамина Б в условиях АК (600 кГц, 60 Вт) и ГК (4 атм) [41,42], в которых также установлено, что при малых концентрациях скорость окисления целевых соединений линейно зависит от их концентрации.

В гидродинамической кавитационной системе давление на входе в кавитирующее устройство является важным рабочим параметром, поскольку оно определяет количество и интенсивность кавитационных эффектов. С увеличением давления на входе возрастает скорость потока жидкости, что приводит к увеличению количества полостей в единице объема и уменьшению кавитационного числа [43]. При этом установлено, что оптимальное давление на входе в кавитационное устройство, при котором удастся избежать подавления кавитации, зависит от химической природы акватороксикантов, типа кавитирующего устройства и его геометрии [44].

Экспериментально установлено, что давление на входе в кавитационное устройство является существенным фактором в процессе деструкции ЦЕФ в гибридной окислительной системе ГАК/ПС/ Fe^{2+} . С увеличением входного давления возрастает скорость реакций окисления ЦЕФ (рис. 6). При этом максимальная эффективность деструкции ЦЕФ (81%) достигалась

при 5 атм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными исследований Йоши Р.К. и Гогейта П.Р.[45], Сахарана В.К. и др. [46], в которых установлено, что в условиях гидродинамической кавитации оптимальные условия для деструкции дихлофоса и красителя реактивного красного 120 реализуются при давлении 5 атм и дальнейшее его увеличение ингибирует окислительный процесс.

Для выявления роли $\cdot\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\cdot-}$ — радикалов в процессах деструкции ЦЕФ в гибридной окислительной системе ГАК/ПС/ Fe^{2+} — были проведены эксперименты с добавлением метилового и *трет*-бутилового спиртов — ингибиторов радикальных реакций. Анализируя константы взаимодействия АФК со спиртами и β -лактамами антибиотиками цефалоспоринового ряда (табл. 2), можно заключить, что метанол будет взаимодействовать как с $\cdot\text{OH}$, так и с $\text{SO}_4^{\cdot-}$ радикалами, тогда как *трет*-бутанол — преимущественно с $\cdot\text{OH}$. Учитывая высокие скорости реакции взаимодействия АФК с целевым соединением, эксперименты проводили при мольном соотношении $[\text{спирт}]:[\text{персульфат}] = 500:1$.

В присутствии спиртов наблюдается ингибирование реакции окисления ЦЕФ. При добавлении метанола начальная скорость реакции окисления ЦЕФ снизилась в 1.7 раза (с $3.74 \text{ мкМ мин}^{-1}$ до $2.16 \text{ мкМ мин}^{-1}$), а эффективность деструкции — на 9 %. В присутствии

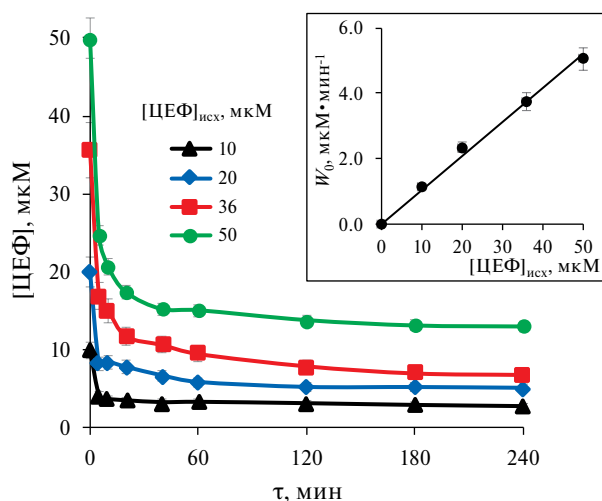


Рис. 5. Влияние исходной концентрации цефтриаксона на его деструкцию в гибридной системе ГАК/ПС/Fe²⁺: [ПС]=360 мкМ, [Fe²⁺]=100 мкМ, $P_{\text{вх}}$ = 5 атм.

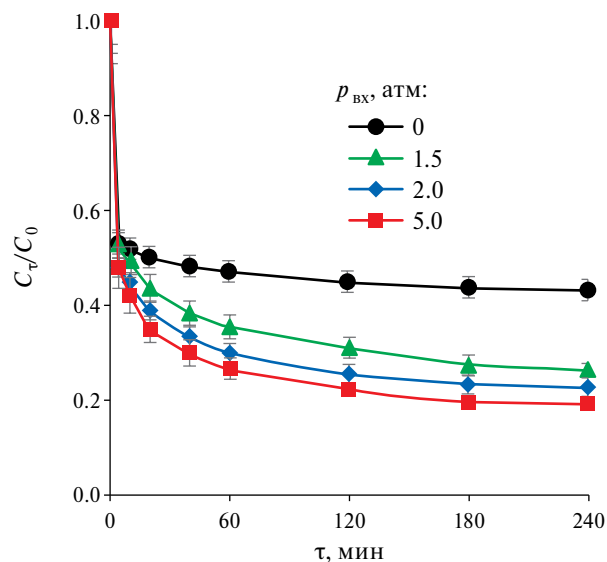


Рис. 6. Влияние входного давления на деструкцию цефтриаксона в гибридной системе ГАК/ПС/Fe²⁺: [CEF] = 36 мкМ, [ПС] = 360 мкМ, [Fe²⁺] = 100 мкМ.

Таблица 2. Константы скорости реакции метанола, трет-бутанола и β-лактамных антибиотиков цефалоспоринового ряда с АФК

Вещества	$k(\cdot\text{OH})$, М ⁻¹ с ⁻¹	$k(\text{SO}_4^{\cdot-})$, М ⁻¹ с ⁻¹
Метанол	9.7×10^8 [47]	1.1×10^7 [47]
Трет-бутанол	6.0×10^8 [47]	$(4.0-9.0) \times 10^5$ [47]
Антибиотики цефалоспоринового ряда	$(5.37-9.8) \times 10^9$ [36]	$(1.24-3.5) \times 10^9$ [37]

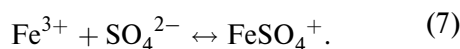
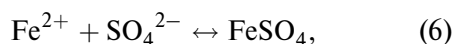
трет-бутанола начальная скорость реакции окисления ЦЕФ снизилась меньше — в 1.3 раза (до 2.88 мкМ мин⁻¹), а эффективность деструкции — на 5 %. Результаты экспериментов доказывают, что при окислительной деструкции ЦЕФ в рассматриваемой гибридной системе ГАК/ПС/Fe²⁺ принимают участие генерируемые *in situ* АФК, как $\cdot\text{OH}$, так и $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Взаимодействие неорганических анионов, присутствующих в реальных водных матрицах, с АФК может привести к изменению типа и концентрации радикалов и, как следствие, существенно влиять на эффективность удаления органических загрязняющих веществ. Влияние неорганических анионов на эффективность окислительной деструкции является сложным и зависит от свойств целевых соединений, анионов, окислителя и их концентрации [48, 49].

Экспериментально установлено, что при добавлении гидрокарбонатов (10 мМ) деструкции ЦЕФ в системе ГАК/ПС/Fe²⁺ практически не

происходит, даже после 240 мин обработки (рис. 7). При добавлении HCO_3^- pH раствора становится слабощелочной (pH~8), что ведет к гидролизу железа, выпадению его в осадок и выведению из реакционной среды. Кроме того, гидрокарбонаты реагируют с АФК с высокой скоростью ($k_{\cdot\text{OH}} = 8.5 \times 10^6 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 1.6 \times 10^6 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ [49–51]) и могут конкурировать с целевым соединением.

Добавление сульфатов и хлоридов в количестве 10 мМ ингибирует процесс окисления ЦЕФ (рис. 7), эффективность его деструкции снижается на 14.8 % и 8.6 % соответственно. Аналогичное влияние сульфатов и хлоридов было установлено и авторами других работ при окислении бисфенола А персульфатом, активированным ультразвуком или солнечным светом [52, 53]. При этом предполагают, что сульфаты могут образовывать аквакомплексы с Fe²⁺ и Fe³⁺, что снижает количество свободных ионов железа в растворе, способных участвовать в активации персульфата [54, 55]:



Хлориды реагируют с АФК с высокой скоростью ($k_{\text{OH}} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 3.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [49]), в результате в растворе формируются хлор-содержащие радикалы ($\text{Cl}^\cdot$, $\text{Cl}_2^\cdot$, $\text{ClO}^\cdot$ и др.), причем преимущественно в кислой и слабокислой среде обнаруживают $\text{Cl}_2^\cdot$, окислительный потенциал которого ниже (2.0 В [49]), чем у $\cdot\text{OH}$ (2.8 В) и $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (2.5–3.1 В [56]).

Таким образом, впервые исследованы основные закономерности процессов деструкции цефалоспориновых антибиотиков (на примере цефтриаксона) персульфатом при совместном воздействии низконапорной гидродинамической кавитации и высокочастотного ультразвука мегагерцового диапазона (1.7 МГц). Дана сравнительная оценка рассмотренных окислительных систем. Эффективность деструкции целевого соединения возрастает в ряду: $\text{ГК} < \text{АК} < \text{ГАК} < \text{АК/ПС} < \text{ГК/ПС} < \text{ГАК/ПС} < \text{ГАК/ПС/Fe}^{2+}$. Максимальная степень деструкции ЦЕФ (93 %) достигается в системе ГАК/ПС/ Fe^{2+} при давлении на входе в кавитационное устройство 5 атм, концентрации Fe^{2+} 100 мкМ и при мольном соотношении $[\text{ПС}]:[\text{ЦЕФ}] = 30:1$, что составляет 46.5% от стехиометрически необходимого количества окислителя, рассчитанного по уравнению реакции окисления ЦЕФ.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования гибридной системы ГАК для деструкции антибиотиков цефалоспоринового ряда в гибридных железо-персульфатных системах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–29–00406 (<https://rscf.ru/project/22-29-00406/>), с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ, Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гетьман М.А., Наркевич И.А. // Ремедиум. 2013. С. 50.
2. Yu X., Tang X., Zuo J. et al. // Sci. Total Environ. 2016. V. 569–570. P. 23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.113>.
3. Kumar M., Jaiswal S., Sodhi K.K. et al. // Environ. Int. 2019. V. 124. P. 448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.065>.
4. Dadgostar P. // Infect. Drug Resist. 2019. V. 12. P. 3903. DOI: [/10.2147/IDR.S234610](https://doi.org/10.2147/IDR.S234610).
5. Hofer U. // Nat. Rev. Microbiol. 2019. V. 17. P. 3. DOI: [10.1038/s41579-018-0125-x](https://doi.org/10.1038/s41579-018-0125-x).
6. Захаренков И.А., Рачина С.А., Козлов Р.С. и др. // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2022. V. 24. P. 220. DOI: [10.36488/смас.2022.3.220-225](https://doi.org/10.36488/смас.2022.3.220-225).
7. Ivetić T.B., Finčur N.L., Šojić Merkulov D.V. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. DOI: [10.3390/catal11091054](https://doi.org/10.3390/catal11091054).
8. Qian Y., Liu X., Li K. et al. // Chem. Eng. J. 2020. V. 384. P. 123332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123332>.
9. Zhao Y., Liang X., Wang Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 523. P. 7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.078>.
10. Dewil R., Mantzavinos D., Poullos I. et al. // J. Environ. Manage. 2017. V. 195. P. 93. DOI: [10.1016/j.jenvman.2017.04.010](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010).
11. Wang B., Wang Y. // Sci. Total Environ. 2022. V. 831. P. 154906. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154906>.
12. Lin W., Liu X., Ding A. et al. // J. Water Process Eng. 2022. V. 45. P. 102468. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102468>.

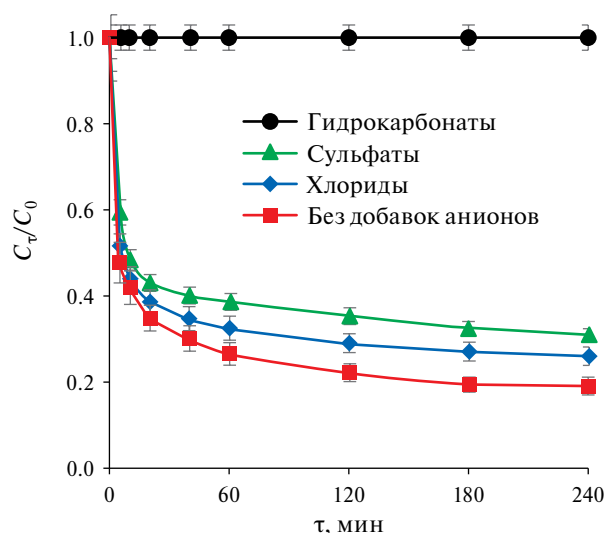


Рис. 7. Влияние неорганических анионов на деструкцию ЦЕФ в гибридной системе ГАК/ПС/ Fe^{2+} : $[\text{ЦЕФ}] = 36 \text{ мкМ}$, $[\text{ПС}] = 360 \text{ мкМ}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ мкМ}$, $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ мМ}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 10 \text{ мМ}$, $[\text{HCO}_3^-] = 10 \text{ мМ}$, $P = 5 \text{ атм}$.

13. Li S., Wu Y., Zheng H. *et al.* // *Chemosphere*. 2023. V. 311. P. 136977. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136977>.
14. Kulišťáková A. // *J. Water Process Eng.* 2023. V. 53. P. 103727. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103727>.
15. Tanveer R., Yasar A., Nizami A.-S. *et al.* // *J. Clean. Prod.* 2023. V. 383. P. 135366. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135366>.
16. Mohod A.V., Teixeira A.C.S.C., Bagal M.V. *et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. V. 11. P. 109773. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109773>.
17. Raut-Jadhav S., Badve M.P., Pinjari D.V. *et al.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 295. P. 326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.019>.
18. Wang L., Luo D., Hamdaoui O. *et al.* // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 876. P. 162551. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162551>.
19. Aseev D.G., Batoeva A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. P. 1585. DOI: 10.1134/S0036024415090046.
20. Garkusheva N., Tsenter I., Kobunova E. *et al.* // *Water*. 2022. V. 14. DOI: 10.3390/w14172604.
21. Sampath Kumar K., Moholkar V.S. // *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62. P. 2698. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.010>.
22. Suslick K.S., McNamara W.B., Didenko Y. *Hot Spot Conditions during Multi-Bubble Cavitation BT in Sonochemistry and Sonoluminescence* / Eds: L.A. Crum, T.J. Mason, J.L. Reisse, K.S. Suslick. Netherlands, Dordrecht: Springer, 1999.
23. Šarc A., Stepišnik-Perdih T., Petkovšek M. *et al.* // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 34. P. 51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.020>.
24. Choi J., Cui M., Lee Y. *et al.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 338. P. 323. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.018>.
25. Gujar S.K., Gogate P.R., Kanthale P. *et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 257. P. 117888. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117888>.
26. Thanekar P., Gogate P.R. // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 239. P. 116563. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116563>.
27. Ghanbari F., Moradi M. // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 310. P. 41. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.064.
28. Zhou Y., Gao Y., Pang S.-Y. *et al.* // *Water Res.* 2018. V. 145. P. 210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.026>.
29. N.J. L., Gogate P.R., Pandit A.B. // *Process Saf. Environ. Prot.* 2021. V. 153. P. 178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.07.023>.
30. Calcio Gaudino E., Canova E., Liu P. *et al.* // *Molecules*. 2021. V. 26. DOI: 10.3390/molecules26030617.
31. Liu P., Wu Z., Abramova A.V. *et al.* // *Ultrason. Sonochem.* 2021. V. 74. P. 105566. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105566>.
32. Meng X., Chu Y.B. // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 763. P. 33. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.763.33.
33. Wu Z., Yuste-Córdoba F.J., Cintas P. *et al.* // *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 40. P. 3. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.016>.
34. Braeutigam P. *Degradation of Organic Micropollutants by Hydrodynamic and/or Acoustic Cavitation BT. Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry* / Ed. Ashokkumar M. Springer Singapore, Singapore. 2015.
35. Braeutigam P., Franke M., Schneider R.J. *et al.* // *Water Res.* 2012. V. 46. P. 2469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.013>.
36. Wojnárovits L., Tóth T., Takács E. // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 48. P. 575. DOI: 10.1080/10643389.2018.1463066.
37. Wojnárovits L., Takács E. // *Chemosphere*. 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.156.
38. Kusic H., Peternel I., Ukic S. *et al.* // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 172. P. 109. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.076.
39. Wang J., Wang S. // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 1502. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
40. Özdemir C., Öden M.K., Şahinkaya S. *et al.* // *Color. Technol.* 2011. V. 127. P. 268. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00310.x>.
41. Serna-Galvis E.A., Silva-Agredo J., Giraldo-Aguirre A.L. *et al.* // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 524–525. P. 354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.053>.
42. Yi C., Lu Q., Wang Y. *et al.* // *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 43. P. 156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.01.013>.
43. Gogate P.R., Pandit A.B. // *Adv. Environ. Res.* 2004. V. 8. P. 501. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
44. Wang X., Zhang Y. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 161. P. 202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.073>.

45. *Joshi R.K., Gogate P.R.* // *Ultrason. Sonochem.* 2012. V. 19. P. 532. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.005>.
46. *Saharan V.K., Badve M.P., Pandit A.B.* // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 178. P. 100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.018>.
47. *Bu L., Shi Z., Zhou S.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 169. P. 59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.037>.
48. *Ismail L., Ferronato C., Fine L. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 2651. DOI: 10.1007/s11356-017-0629-3.
49. *Wang J., Wang S.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 411. P. 128392. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128392.
50. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. P. 513. DOI: 10.1063/1.555805.
51. *Lee Y.-M., Lee G., Zoh K.-D.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 403. P. 123591. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123591>.
52. *Darsinou B., Frontistis Z., Antonopoulou M. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 280. P. 623. DOI: 10.1016/j.cej.2015.06.061.
53. *Khandarkhaeva M., Batoeva A., Sizykh M. et al.* // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 249. P. 109348. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109348.
54. *Machulek A., Ermírio F., Moraes J., Okano L. et al.* // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009. V. 8. P. 985. DOI: 10.1039/b900553f.
55. *Benkelberg H.-J., Warneck P.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 5214. DOI: 10.1021/j100014a049.
56. *Guerra-Rodríguez S., Rodríguez E., Singh D.N. et al.* // *Water.* 2018. V. 10. DOI: 10.3390/w10121828.

УДК 543.4+544.36

ЗАКОН БУГЕРА – ЛАМБЕРТА – БЕРА. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2024 г. Ю.Э. Зевацкий^{a,b,c}, С.С. Лысова^{a,b}, Т.А. Скрипникова^{a,b,*}, С.В. Ворона^{b,c}, Л.В. Мызников^{b,d}

^aСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 191186, Санкт-Петербург, Россия

^bАО «Новбытхим», 188300, ЛО, Гатчина, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Россия

^dИнститут экспериментальной медицины, 197376, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: t-star07@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.12.2022

После доработки 18.05.2023

Принята к публикации 30.08.2023

В работе показано, что при формальной линейной зависимости оптической плотности от концентрации $A = f(C)$ с коэффициентом корреляции $r \approx 0.99$ и более для слабых электролитов можно обнаружить сильное отклонение от закона Бугера – Ламберта – Бера экспериментально определяемого молярного коэффициента поглощения $\epsilon_{\text{набл}}$ в зависимости от концентрации раствора электролита. В статье представлены экспериментальные и расчетные материалы, иллюстрирующие причины, приводящие к непостоянству молярного коэффициента поглощения $\epsilon_{\text{набл}} \neq \text{const}$ в растворах с концентрацией менее 10^{-3} моль/дм³. Показано, что при необходимости проведения прецизионных спектрофотометрических измерений наиболее информативной является зависимость $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$, а не $A = f(C)$. Впервые предложена теоретическая модель, достоверно описывающая зависимости $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$ для электролитов различной силы, что позволит в дальнейшем более детально изучать и анализировать равновесия в растворах электролитов, используя новый метод – концентрационную спектрофотометрию.

Ключевые слова: закон Бугера – Ламберта – Бера, УФ/вид спектрофотометрия, сильные и слабые электролиты, молярный коэффициент поглощения.

DOI: 10.31857/S0044453724020083, **EDN:** RDFWUU

Закон Бугера – Ламберта – Бера считается одним из ключевых в спектрофотометрических исследованиях. В последние десятилетия исследователи обращают внимание на различные факторы, влияющие на соблюдение этого закона. Объединенный закон Бугера – Ламберта и Бера впервые был представлен в 1913 году [1, 2]:

$$\lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = \epsilon Cl, \quad (1)$$

где ϵ – молярный коэффициент поглощения, A – оптическая плотность, C – концентрация раствора, l – оптическая длина пути.

С тех пор полуэмпирический закон Бугера – Ламберта – Бера (БЛБ) успешно используется как одно из фундаментальных допущений в оптической спектроскопии и, в частности, в абсорбционной спектрометрии [3–5]. Самое главное ожидание всех исследователей заключается в том, что закон БЛБ обеспечивает точное описание эффектов, возникающих при взаимодействии света и материи [1, 6, 7]. Теоретически не существует никаких аргументов против справедливости закона БЛБ, поэтому он лежит в основе обязательной процедуры установления фотометрической линейности для

спектрофотометров на примере зависимости $A = f(C)$ [8].

Тем не менее соблюдение закона БЛБ зависит от условий проведения эксперимента [9]. Например, он может не соблюдаться в случаях, когда:

- а) источник света далек от монохроматического;
- б) среда обладает высокой рассеивающей способностью;
- в) концентрации анализируемых соединений очень высоки.

Кроме того, считается, что нелинейный вид зависимости $A = f(C)$ также может быть связан с химическим взаимодействием между частицами исследуемого соединения (процессами диссоциации, димеризации, агрегации) [10], т.е. при данной длине волны для соблюдения закона БЛБ должны поглощать только частицы одного типа и не должно протекать побочных химических реакций, изменяющих концентрацию поглощающих соединений.

В растворах слабых электролитов в результате диссоциации может присутствовать несколько частиц, обладающих разными спектрами поглощения. Поэтому диссоциацию стараются либо подавить (как это делают при анализе соединений методом ВЭЖХ [11–13]), либо зафиксировать путем использования буферных систем, как это принято при проведении традиционного спектрофотометрического рН-титрования для определения констант диссоциации pK_a^T [14–16]. Иными словами, исследователями принято решение работать только со спектрофотометрическими данными, полученными для систем, в которых зависимость $A = f(C)$ линейна, а, следовательно, $\epsilon = \text{const}$ и не зависит от концентрации соединения в растворе.

Ранее мы посвящали свои работы определению термодинамических констант диссоциации pK_a^T соединений разного строения и силы в водных и органических растворах методом концентрационной спектрофотометрии [17–20]. По сравнению с традиционным спектрофотометрическим методом он обладает рядом преимуществ:

- не требует измерений значений рН-среды;
- не требует использования буферных систем с постоянной ионной силой;

- не требует внесения поправок на ионную силу по уравнениям Дебая – Хюккеля, Стокса – Робинсона и др.;

- позволяет получить значения молярных коэффициентов поглощения нейтральной и ионизированной форм без использования концентрированных растворов кислот или щелочей;

- позволяет получить точные значения термодинамических констант диссоциации для соединений с плохо разрешенными спектрами прототропных форм, что в традиционном спектрофотометрическом методе является затруднительным.

При проведении спектрофотометрических измерений мы постоянно сталкивались с тем, что экспериментально определяемый молярный коэффициент поглощения $\epsilon_{\text{набл}}$ слабого электролита не является постоянной величиной и изменяется в зависимости от концентрации исследуемого соединения, при этом зависимость $A = f(C)$ имела практически линейный вид с коэффициентом корреляции $r \approx 0.99$. Стоит отметить, что исследуемые концентрации во многих случаях не превышали значений 10^{-3} моль/дм³. В этих растворах с очень низкой ионной силой ($I \rightarrow 0$) обычно пренебрегают межмолекулярными взаимодействиями и ассоциацией, считая такие растворы близкими к идеальным.

Поэтому в данной работе мы изучили это явление и на примере диссоциации электролитов показали, как теоретически, так и экспериментально, что закон БЛБ в растворах с протекающим процессом диссоциации не соблюдается для смеси частиц, но соблюдается отдельно для каждого типа частиц. Также мы продемонстрировали необходимость проверки соблюдения закона БЛБ не только в координатах оптической плотности A от концентрации C , но и в координатах $\epsilon_{\text{набл}}$ от C и предложили теоретическую модель, позволяющую достоверно описывать зависимость $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$ для электролитов различной силы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В растворах электролитов в результате процессов диссоциации и ионизации (например, образование ионов при протонировании оснований) происходит образование более одной частицы, причем их спектры могут различаться. Таким образом, проводя измерение

интенсивности проходящего света, следует учитывать, что поглощение осуществляется смесью частиц, каждая из которых может иметь свой спектр и свой молярный коэффициент поглощения. При изменении концентрации соотношение количества форм электролита при наличии равновесий между ними непостоянно, в случае предельно разбавленных растворов, оно определяется законом разбавления Оствальда:

$$K_a^T = \frac{C}{1-\alpha} \alpha^2, \quad (2)$$

где K_a^T — термодинамическая константа диссоциации, α — степень диссоциации электролита, C — его молярная концентрация.

При значениях концентраций порядка значения K соотношение количеств различных форм электролита будут существенно зависеть от изменения содержания электролита в растворе.

Согласно закону аддитивности светопоглощения, когда отсутствует взаимодействие между поглощающими компонентами, выражение для оптической плотности имеет вид:

$$A_{\text{см}} = \sum A_i = \sum \varepsilon_i C_i l, \quad (3)$$

в случае бинарного электролита с единой длиной оптического пути l имеет вид:

$$A = (x \varepsilon_1 + (1-x) \varepsilon_2) C l, \quad (4)$$

где C — общая концентрация раствора, x — молярная доля 1 компонента.

В применении к 1,1-валентным электролитам, которые диссоциируют в растворе, выражение приобретает вид:

$$A = (\alpha \varepsilon_{\pm} + (1-\alpha) \varepsilon_0) C l, \quad (5)$$

где $\varepsilon_{\pm}$ и ε_0 — молярные коэффициенты поглощения диссоциированной формы и нейтральной недиссоциированной формы электролита. Согласно закону БЛБ, нами было найдено выражение для наблюдаемого молярного коэффициента поглощения смеси $\varepsilon_{\text{набл}}$:

$$A = \varepsilon_{\text{набл}} C l = (\alpha (\varepsilon_{\pm} - \varepsilon_0) + \varepsilon_0) C l, \quad (6)$$

откуда

$$\varepsilon_{\text{набл}} = \varepsilon_0 + \alpha (\varepsilon_{\pm} - \varepsilon_0). \quad (7)$$

Степень диссоциации α , согласно закону разбавления Оствальда, — величина непостоянная и зависит от концентрации электролита C ; таким образом, $\varepsilon_{\text{набл}}$ тоже является непостоянной величиной, зависящей от концентрации.

Ниже приведена теоретическая модель расчетов $\varepsilon_{\text{набл}}$ для водных растворов кислот и оснований различной силы. Процесс диссоциации кислоты и константу ее равновесия можно записать следующим образом:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}. \quad (8)$$

Равновесные концентрации диссоциированной и нейтральной форм кислоты выражают через ее степень диссоциации α :

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = \alpha C, \quad (9)$$

$$[\text{AH}] = (1-\alpha) C.$$

В случае слабых кислот, для которых справедливо соотношение:

$$K_a \gg \sqrt{K_w},$$

где K_w — константа автопротолиза растворителя, можно пренебречь диссоциацией растворителя. Таким образом, получим выражение для расчета степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{K_a}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K_a}} - 1 \right). \quad (10)$$

Для раствора слабой кислоты $\varepsilon_{\text{набл}}$ можно записать, согласно (7):

$$\varepsilon_{\text{набл}} = \varepsilon_0 + \frac{K_a}{2C} \left(\sqrt{1 + \frac{4C}{K_a}} - 1 \right) (\varepsilon_{\pm} - \varepsilon_0). \quad (11)$$

В случае очень слабых кислот, для которых справедливо соотношение:

$$K_a \ll \sqrt{K_w},$$

в растворе преимущественно присутствует только нейтральная форма, $\varepsilon_{\text{набл}}$ не будет изменяться и совпадет с молярным коэффициентом поглощения нейтральной формы кислоты:

$$\varepsilon_{\text{набл}} \rightarrow \varepsilon_0.$$

Диссоциацию протонированного основания и его константу равновесия можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{BH}^+ &\rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+, \\ K_{\text{BH}^+} &= \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{1-\alpha}{\alpha} [\text{H}^+] = \\ &= \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{K_w}{\alpha C}, \\ \frac{K_w}{K_{\text{BH}^+}} &= \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \end{aligned} \quad (12)$$

В случае слабых оснований, для которых справедливо соотношение: $K_{\text{BH}^+} \ll \sqrt{K_w}$, согласно (8), получим выражение для расчета $\varepsilon_{\text{набл}}$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{набл}} &= \varepsilon_0 + \frac{K_w}{2 C K_{\text{BH}^+}} \times \\ &\times \left(\sqrt{1 + \frac{4 C K_{\text{BH}^+}}{K_w}} - 1 \right) (\varepsilon_+ - \varepsilon_0). \end{aligned} \quad (13)$$

В случае очень слабых оснований, для которых справедливо соотношение:

$$K_{\text{BH}^+} \gg \sqrt{K_w},$$

в растворе в подавляющем количестве присутствует нейтральная форма молекулы основания. Тогда:

$$\varepsilon_{\text{набл}} \rightarrow \varepsilon_0.$$

Результаты расчетов основываются на законе БЛБ и предположении, что для каждой отдельно взятой частицы в растворе слабого электролита зависимость $A = f(C)$ линейна, а $\varepsilon = \text{const}$. Поскольку изучаемая система представляет собой смесь частиц, могут наблюдаться отклонения от линейности при изображении зависимости $A = f(C)$, как представлено на рис. 1.

Кривая 3 описывает зависимость $A = f(C)$ в случаях, когда $C_1 < C < C_2$, $0 < \alpha < 1$, при этом $\varepsilon_{\text{набл}} \neq \text{const}$. На малых концентрациях оптическая плотность слабых электролитов совпадает с прямой 1 ($C < C_1$, $\alpha \rightarrow 1$ и $\varepsilon_{\text{набл}} = \text{const}$), а на больших – приближается к прямой 2 ($C > C_2$, $\alpha \rightarrow 0$ и $\varepsilon_{\text{набл}} = \text{const}$).

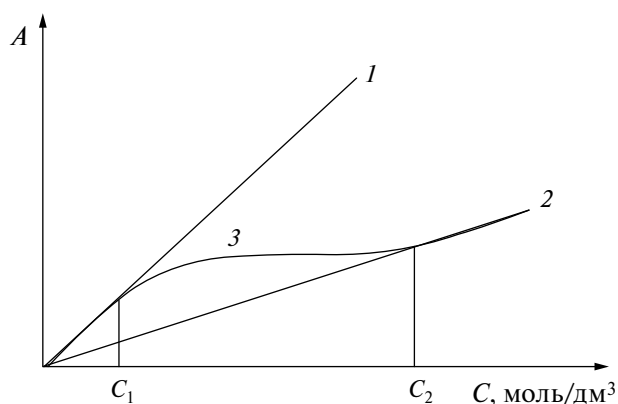


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от концентрации: 1 – полностью диссоциированный электролит: $A = \varepsilon_+ C$; 2 – очень слабо диссоциированный электролит: $A = \varepsilon_0 C$; 3 – слабый электролит, где A рассчитана по формуле (6).

В качестве метода обработки результатов спектрофотометрических концентрационных измерений наилучшим образом себя зарекомендовал метод линейной регрессии [17–20]. В контексте данной работы его применение представляет собой процедуру минимизации суммы квадратов разных теоретических и экспериментальных значений. Допустим, имеется N пар экспериментальных значений оптической плотности A_i^{ex} при соответствующих значениях концентраций C_i . Согласно уравнению (11), можно при каждом C_i записать теоретическое значение оптической плотности:

$$A_i^{\text{th}} = \left[\varepsilon_0 C_i + \frac{K_a}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4 C_i}{K_a}} \right) (\varepsilon_- - \varepsilon_0) \right] \quad (14)$$

являющееся функцией от трех независимых неизвестных: константы диссоциации K_a , ε_0 – молярного коэффициента поглощения недиссоциированной и ε_- – молярного коэффициента поглощения диссоциированной формы электролита. Таким образом, требуется минимизировать сумму:

$$S = \sum_i^N (A_i^{\text{ex}} - A_i^{\text{th}})^2, \quad (15)$$

которая также является функцией трех неизвестных переменных K_a , ε_0 , ε_- . Необходимым условием существования глобального минимума функции S является совместное соблюдение трех равенств:

$$\frac{\partial S}{\partial K_a} = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_0} = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_-} = 0. \quad (16)$$

В настоящей работе для решения системы (16) использовали численные методы программного пакета MATHCAD [21]. В результате получены наиболее достоверные значения константы K_a и коэффициентов ε_0 и ε_- [17–20].

Далее будет рассмотрено несколько модельных систем (сильный электролит, слабый и очень слабый электролит), для каждой из которых мы получили экспериментальные и теоретические зависимости $A = f(C)$ и $\varepsilon_{\text{набл}} = f(C)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Триэтиламин (Sigma-Aldrich; $\geq 99.5\%$) использовали без дополнительной очистки. Бензойную кислоту (Sigma-Aldrich; $\geq 99.5\%$) и фенол (Sigma-Aldrich; $\geq 99\%$) очищали возгонкой при атмосферном давлении. Раствор перманганата калия готовили из фиксанала 0.1 н (Уралхиминвест). В качестве первичного стандарта для установления точной концентрации раствора перманганата калия использовали стандарт-титр щавелевой кислоты 0.1 Н ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Уралхиминвест).

Аппаратура. Аналитические весы МВ 210-А с электронной точностью ± 0.1 мг использовали для взвешивания образца исследуемого соединения и его растворов. Плотность водных растворов исследуемых соединений измеряли плотномером DMA-5000 М Anton Paar (Австрия) с электронной точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г см⁻³. УФ/вид спектры каждого водного раствора с различной концентрацией исследуемых соединений регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2700 (Япония) с фотометрической точностью ± 0.002 Abs (при 0.5 Abs). Контроль температуры исследуемого раствора и кюветы сравнения осуществляли с помощью держателя кювет Shimadzu TCC-100 с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Метод концентрационной УФ/вид-спектрофотометрии

Серию рабочих растворов каждого соединения готовили весовым методом разбавления, преимущество которого было показано в работах [21, 22]. Небольшие навески исследуемых соединений и растворов взвешивали

на аналитических весах МВ 210-А. Время хранения растворов не превышало 24 ч.

Серию эксперимента начинали с регистрации УФ/вид спектра наиболее концентрированного раствора, используя спектрофотометр UV 2700 (Shimadzu, Япония). Затем постепенным разбавлением свежей дистиллированной водой снижали концентрацию исходного раствора, каждый раз измеряя оптическую плотность получившегося раствора.

Молярные концентрации растворов рассчитывали по результатам плотности растворов и взвешивания растворов до и после разбавления. Для измерения плотности растворов использовали плотномер DMA-5000 М (Anton Paar, Австрия). Все измерения проводили при температуре 25°C .

При спектрофотометрических измерениях использовали кварцевые кюветы размером 0.1 и 1.0 см. Аналитическую длину волны выбирали на максимуме поглощения исследуемого соединения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние концентрации на спектрофотометрические характеристики

Сильные электролиты. В качестве примера раствора сильного электролита мы рассмотрели водный раствор перманганата калия:



В растворе перманганата калия поглощает только одна частица — перманганат-ион. Этот случай, как и следовало ожидать, строго подчиняется закону БЛБ, и зависимость $A = f(C)$ имеет линейный вид с коэффициентом корреляции $r = 1.0000$, при этом $\varepsilon_{\text{набл}} = \text{const}$ (рис. 2).

На рис. 2 также представлен модельный вид зависимости $\varepsilon_{\text{набл}} = f(C)$, полученный расчетным методом, который показывает хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Аналогичным образом моделировались подобные зависимости и для других соединений.

Сильные электролиты рассматриваются здесь как частные случаи, так как на практике подобные соединения встречаются нечасто. Основными же объектами для изучения являются слабые электролиты — широко распространенные

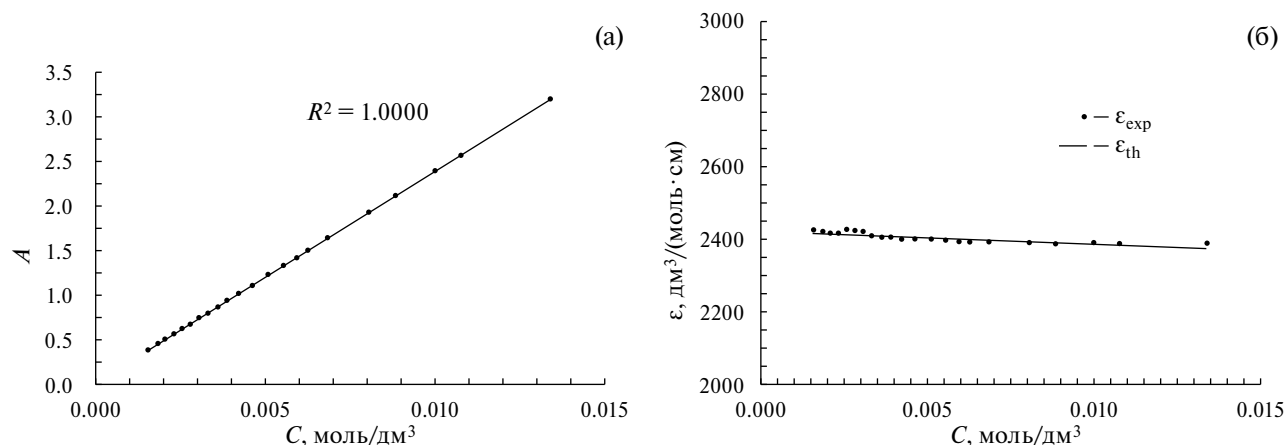


Рис. 2. Зависимости оптической плотности (а) и молярного коэффициента поглощения (б) от концентрации водного раствора перманганата калия ($\lambda=525.5$ нм, $l=0.1$ см).

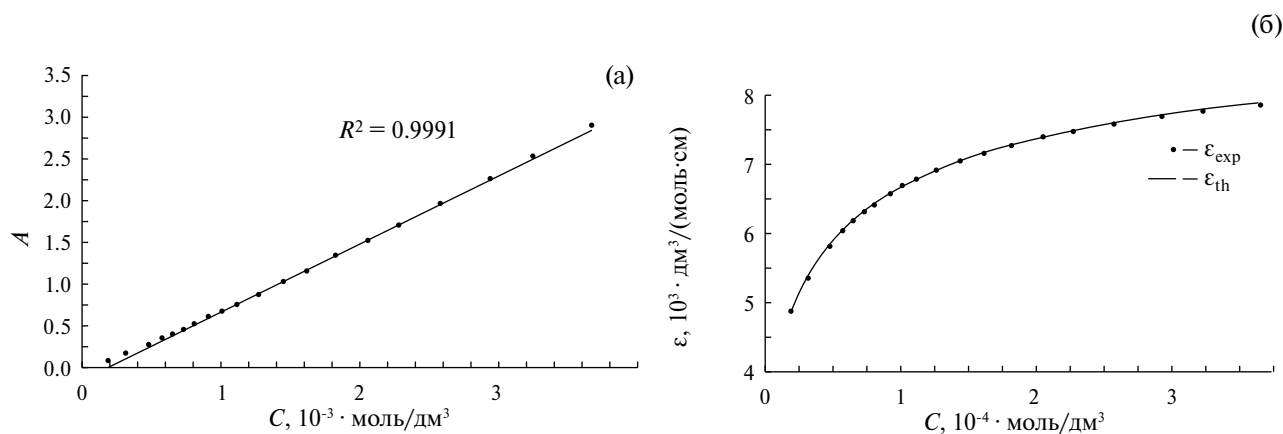
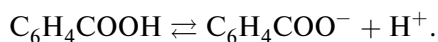


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (а) и молярного коэффициента поглощения (б) от концентрации водного раствора бензойной кислоты ($\lambda=235.5$ нм, $l=1.0$ см).

химические соединения различного строения, представляющие практический интерес.

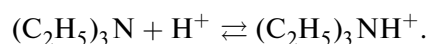
Слабые электролиты. В качестве примера раствора слабой кислоты мы рассмотрели водный раствор бензойной кислоты:



Зависимости $A = f(C)$ и $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$ представлены на рис. 3. Как видно, при практически линейном характере зависимости $A = f(C)$ для бензойной кислоты ($r = 0.9991$), $\epsilon_{\text{набл}}$ при малых концентрациях ($2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³) исследуемого соединения существенно изменяется, так как в водном растворе бензойной кислоты поглощают два вида частиц — анионная и нейтральная формы. Очевидно, что если было бы возможно измерить $\epsilon_{\text{набл}}$ в более широком интервале концентраций, то такая зависимость

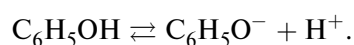
имела бы сигмоидный вид с выходом на значения $\epsilon(A)$ при малых концентрациях и $\epsilon(AH)$ при высоких концентрациях, как показано на рис. 1 (кривая 3).

В качестве примера раствора слабого основания мы рассмотрели водный раствор триэтиламина (рис. 4):



На рис. 4 зависимости $A = f(C)$ и $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$ для триэтиламина выглядят аналогично случаю с бензойной кислотой.

Очень слабые электролиты. Следует также рассмотреть пример раствора очень слабого электролита, такого как фенол (рис. 5):



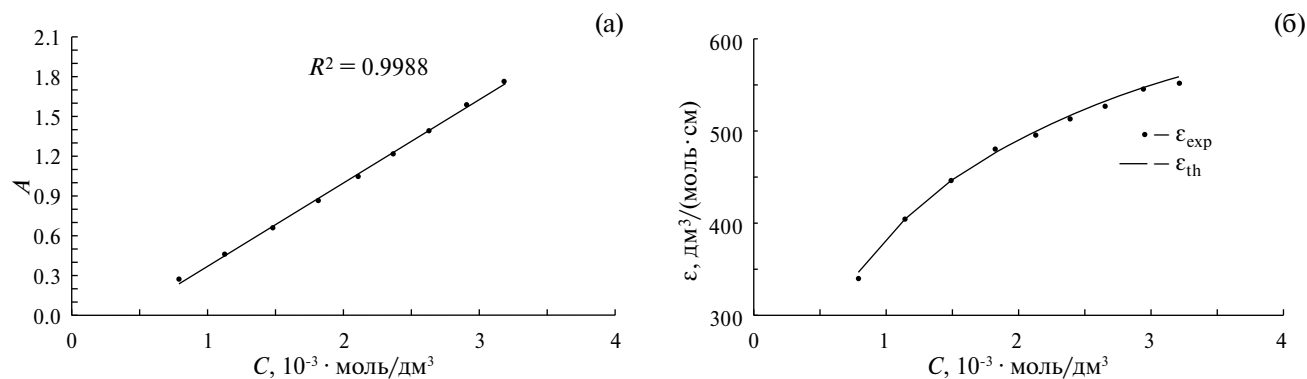


Рис. 4. Зависимости оптической плотности (а) и молярного коэффициента поглощения (б) от концентрации водного раствора триэтиламина ($\lambda=262.0$ нм, $l=1.0$ см).

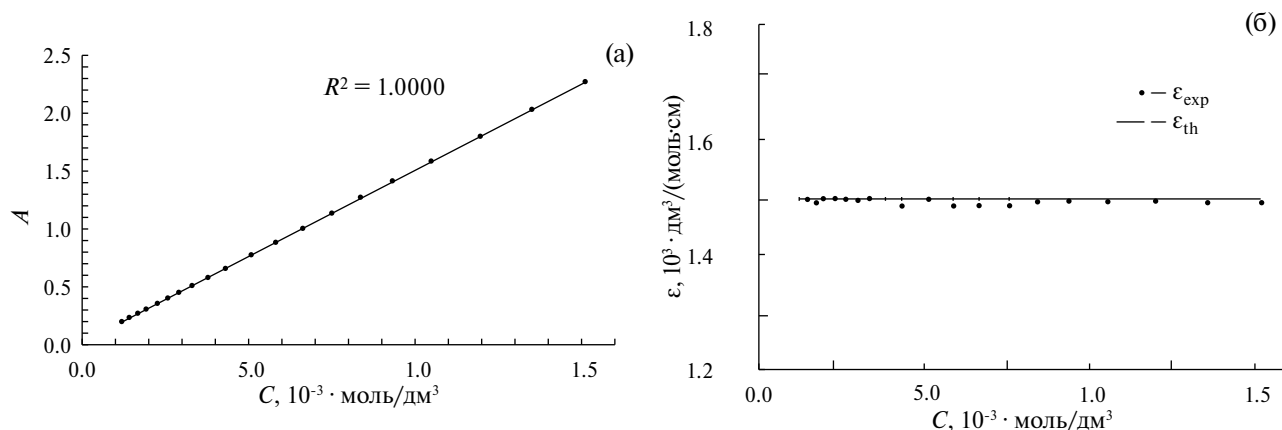


Рис. 5. Зависимости оптической плотности (а) и молярного коэффициента поглощения (б) от концентрации водного раствора фенола ($\lambda=269.5$ нм, $l=1.0$ см).

Здесь равновесие существенно смещено влево и зависимость $A=f(C)$ для этого соединения линейна, а $\epsilon_{\text{набл}} = \text{const}$. Полученные данные показывают, что такой электролит в водном растворе присутствует преимущественно в нейтральной форме.

ВЫВОДЫ

Показано, что в отсутствие буферных систем при изменении концентрации растворов слабых электролитов, для которых соблюдается условие $0 < \alpha < 1$, наблюдаемый молярный коэффициент поглощения не является постоянной величиной. В то же время в растворах электролитов, у которых степень диссоциации стремится к единице или к нулю, при изменении концентрации наблюдаемый молярный коэффициент поглощения остается постоянным.

Впервые предложен математический аппарат для расчета зависимости $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$ для электролитов различной силы в отсутствие буферных систем.

При проведении спектрофотометрических измерений зависимость $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$, а не $A = f(C)$ является более чувствительной к несоблюдению закона Бугера – Ламберта – Бера.

Зависимость $\epsilon_{\text{набл}} = f(C)$ может быть использована для детального изучения равновесий в растворах слабых электролитов, например для определения констант протолитических равновесий [17–20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mayerhöfer T.G., Pahlow S., Popp D.J. // ChemPhysChem. 2020. V. 21 (18). P. 2029. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>
2. Mayerhöfer T.G., Pipa A.V., Popp D.J. // Ibid. 2019. V. 20 (21). P. 2748. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900787>
3. Perkampus H.-H.. Analytical Applications of UV-VIS Spectroscopy, UV-VIS Spectroscopy and Its Applications. Springer Lab Manuals. Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. 26–80. https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5_4

4. *Delgado R.* Misuse of Beer – Lambert Law and other calibration curves. Royal Society of Chemistry. 2022. 9 (2). P. 1.
<https://doi.org/10.1098/rsos.211103>
5. *Huang G., He J., Zhang X. et al.* // Construction and Building Materials. 2021. V. 273 (1). P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121582>
6. *Proskurnin M.A., Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., et al.* // Physics-Uspekhi. 2022. V. 65 (3). P. 270.
<https://doi.org/10.3367/UfNe.2021.05.038976>
7. *Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.* Solution equilibria. Horwood, Chichester, 1980. P. 361.
8. <https://www.shimadzu.ru/sites/shimadzu.seg/files/SMO/brochures/UV-2600i-2700i-Brochure-C101-E169-RUS-10.21.pdf>
9. *Mamouei M., Budidha K., Baishya N., et al.* // Scientific Reports. 2021. V. 11 (1). P. 13734.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-92850-4>
10. *Tolbin A.Yu., Pushkarev V. E., Tomilova L. G. and Zefirov N. S.* // Phys.Chem.Chem.Phys. 2017. V. 19. P. 12953.
<https://doi.org/10.1039/C7CP01514C>
11. *Perrin D.D., Dempsey B.* Buffers for pH and Metal Ion Control. New York: John Wiley, 1974.
10.1007/978-94-009-5874-6
12. *Mutton I.M.* Practical HPLC method development, 2nd edition, Chromatographia, 1998. V. 47. P. 234.
10.1007/BF02466588
13. *Veldkamp C.T., Koplinski C.A., et al.* // Methods in Enzymology. 2016. V. 570. P. 539.
<https://doi.org/10.1016/bs.mie.2015.09.031>
14. *Berkhout Job Herman, Ram Aswatha HN.* // Indian J. of Pharmaceutical Education and Research. 2019. V. 53 (4). P. 475.
10.5530/ijper.53.4s.141
15. *Dohoda Deren, Tsinman Konstantin, Tsinman Oksana, et al.* // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2015. V. 114. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2015.05.009>
16. *Babić Sandra, Horvat Alka J.M., Pavlović Dragana Mutavdžić, Kaštelan-Macan Marija.* // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2007. V. 26 (11). P. 1043.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>
17. *Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E.* // Russ. J. of Phys.Chem. A. 2017. V. 91 (12). P. 2362.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417110139>
18. *Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E.* // Ibid. 2018. V. 92 (5). P. 922.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>
19. *Skripnikova T.A., Lysova S.S., Zevatskii Yu.E.* // J. of Chemical and Engineering Data. 2017. V. 62 (8). P. 2400.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00308>
20. *Skripnikova T.A., Lysova S.S., Zevatskii Yu.E et al.* // J. of Molecular Structure. 2018. V. 1154 (15). P. 59.
DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.10.004
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.004>
21. *Selitrenikov A.V., Zevatskiy Yu.E.* // Russ. J. of General Chemistry. 2015. V. 85 (1). P. 7.
<https://doi.org/10.1134/S1070363215010028>
22. *Zevatskiy Yu.E., Selitrenikov A.V.* // Ibid. 2013. V. 83 (5). P. 884.
<https://doi.org/10.1134/S1070363213050022>

УДК 541.64,544.62

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ВИНИЛАДАМАНТАНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОННОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ АДАМАНТАНА ЭТИЛЕНОМ

© 2024 г. Н.И. Баранов^{а, *}, Е.И. Багрий^б, Р.Е. Сафир^а, А.Г. Чередниченко^а, К.В. Боженко^а,
А.Л. Максимов^б

^аРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198, Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

*e-mail: 1042182094@rudn.ru

Поступила в редакцию 16.11.2022

После доработки 12.08.2023

Принята к публикации 14.08.2023

Рассмотрен многостадийный процесс образования виниладамантана ионным алкилированием адамантана этиленом при использовании хлорида алюминия в качестве катализатора. Особенность ионного алкилирования адамантана олефинами заключается в образовании непредельных производных наряду с предельными. Квантово-химическими методами исследованы кинетические и термодинамические параметры соответствующих элементарных актов химических реакций, проведен сравнительный анализ особенностей реакции получения непредельных производных адамантана ионным алкилированием этиленом по сравнению с алкилированием пропиленом.

Ключевые слова: ненасыщенные адамантаны, виниладамантан, реакционная способность адамантанов, кислотный катализ, этилен, алкилирование адамантана.

DOI: 10.31857/S0044453724020099, **EDN:** RDBXAS

ВВЕДЕНИЕ

Адамантан представляет собой высокосимметричную структуру (тетраэдр, точечная группа симметрии T_d), которая повторяет решетку алмаза с sp^3 -гибридизированным атомом углерода и обладает уникальными свойствами, исследование которых является актуальной задачей. Особенно интересны непредельные производные адамантана. Наличие непредельной связи позволяет использовать их для синтеза перспективных полимеров [1], биологически активных соединений [2–4] и других практически важных материалов [5]. В настоящее время углеводороды на основе адамантана широко применяются в фармацевтике, для производства термостабильных и энергоемких топлив, масел, катализаторов, а также для синтеза объемных полимеров алмазоподобного строения (диамондоидов) [6, 7].

Наибольшее внимание исследователей привлекают производные адамантана, содержащие двойную связь в боковой цепи. Среди углеводородов этого типа особый интерес представляет виниладамантан [8, 9].

Среди известных в настоящее время методов получения виниладамантана можно выделить следующие:

- 1) взаимодействие адамантан-1-карбальдегида со смесью йодида метилтрифенилфосфония и бис(триметилсилил)амида лития в среде тетрагидрофурана [10];
- 2) реакция ацетилена с оксимом 1-ацетиладамантана в среде NaOH/DMSO, где в качестве продуктов также образуются 1-ацетиладамантан, адамантан и 2-(1-адамантил)пиррол [11];
- 3) многостадийные синтезы из адамантанкарбоновой или адамантилуксусной кислоты [12];

4) перегруппировка адамантан-1-илметилкетона в окислительно-восстановительной системе Zn/ZrCl_4 (главный продукт реакции) [13].

Другие примеры синтеза производных виниладамантана, а также полимеров на их основе рассмотрены в [1, 14, 15].

Ранее уже были опубликованы работы, в которых методами квантовой химии с использованием функционала электронной плотности B3LYP изучались механизмы образования непредельных производных при ионном алкилировании адамантана изобутиленом [16] и пропиленом [17] в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора. Также представляет интерес исследование взаимодействия адамантана с другими олефинами.

В работе представлены результаты теоретического моделирования реакции образования виниладамантана при алкилировании адамантана этиленом. Для проведения сравнительного анализа важно изучение особенностей образования непредельных продуктов присоединения алкенов к адамантану в ряду этилен – пропилен – бутилен. Продукты данных химических реакций могут использоваться в дальнейшем в реакциях полимеризации с целью получения новых материалов. При этом стоит подчеркнуть, что в настоящий момент примеры квантово-химического исследования реакций образования и дальнейших превращений непредельных производных адамантана отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты с полной оптимизацией геометрии и анализ колебаний в нормальных координатах были выполнены в программе Gamess (US) [18] в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** с использованием дисперсионных поправок Гримме [19] для детального учета межмолекулярных взаимодействий. Получены и описаны как геометрические параметры реагентов, продуктов и переходных состояний элементарных стадий, так и их электронное строение. Расчет частот был выполнен в приближении гармонического осциллятора без учета ангармоничности. Доказательством того, что найденная структура относится к энергетическому минимуму, являлось отсутствие мнимых гармонических частот. Метод внутренней координаты реакции (IRC – intrinsic reaction coordinate) использовался для

Таблица 1. Полные электронно-ядерные энергии ($E_{\text{полн}}$) при 0 К рассчитанных молекул в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G** в атомных единицах (а.е., 1 а.е. = 627.51 ккал/моль), AdH – адамантан ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), Ad^+ – третичный адамантилкатион ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$)

Молекула	$E_{\text{полн}}$, а.е.
AdH	-390.59939
Ad^+	-389.70989
H_2	-1.17296
AlCl_4^-	-2083.46507
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-2083.88937
C_2H_4	-78.56132
$\text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-467.97135
$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4$	-2551.90709
$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4^-$	-2551.90691
$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4^{--}$	-2551.90636
$\text{Ad}-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	-2551.88486

подтверждения соответствия переходного состояния определенной реакции. Расчет потенциальных кривых (ПК) выполнялся при изменении координаты реакции с шагом 0.1 Å и оптимизацией всех остальных структурных параметров реакционной системы. Визуализация результатов выполнена в программе Chemcraft [20].

В качестве катализатора рассмотрен хлорид алюминия в следующих формах: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ и AlCl_4^- . Значение параметра $\Delta E_{\text{полн}}$ было использовано для демонстрации разницы полных электронно-ядерных энергий при 0 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полные электронно-ядерные энергии рассчитанных систем приведены в табл. 1, а рассмотренные реакции и соответствующие им тепловые эффекты – в табл. 2. Реакция образования 1-виниладамантана является эндотермической, значение теплового эффекта составляет 10.3 ккал/моль (реакция 1 в табл. 2, здесь и далее в скобках указаны номера реакций из табл. 2). Алкилирование адамантана проходит через стадии, включающие взаимодействие этилена с третичным адамантилкатионом.

Геометрическая структура виниладамантана представлена на рис. 1.

Таблица 2. Тепловые эффекты изученных химических реакций в ккал/моль при 0 К

№	Реакция	$\Delta E_{\text{полн}}$, ккал/моль
1	$\text{AdH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	10.3
2	$\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	-7.8
3	$\text{Ad}^+ + \text{AlCl}_4^- + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	-78.1
4	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$	14.0
5	$\text{Ad}-\text{CH}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	15.1
6	$\text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4$	-29.1
7	$\text{Ad}^+ + \text{AlCl}_4^- + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4''$	-106.7
8	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4'' \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$	28.6
9	$\text{Ad}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4'$	-29.0
10	$\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4' \rightarrow \text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{AlCl}_4$	-0.1

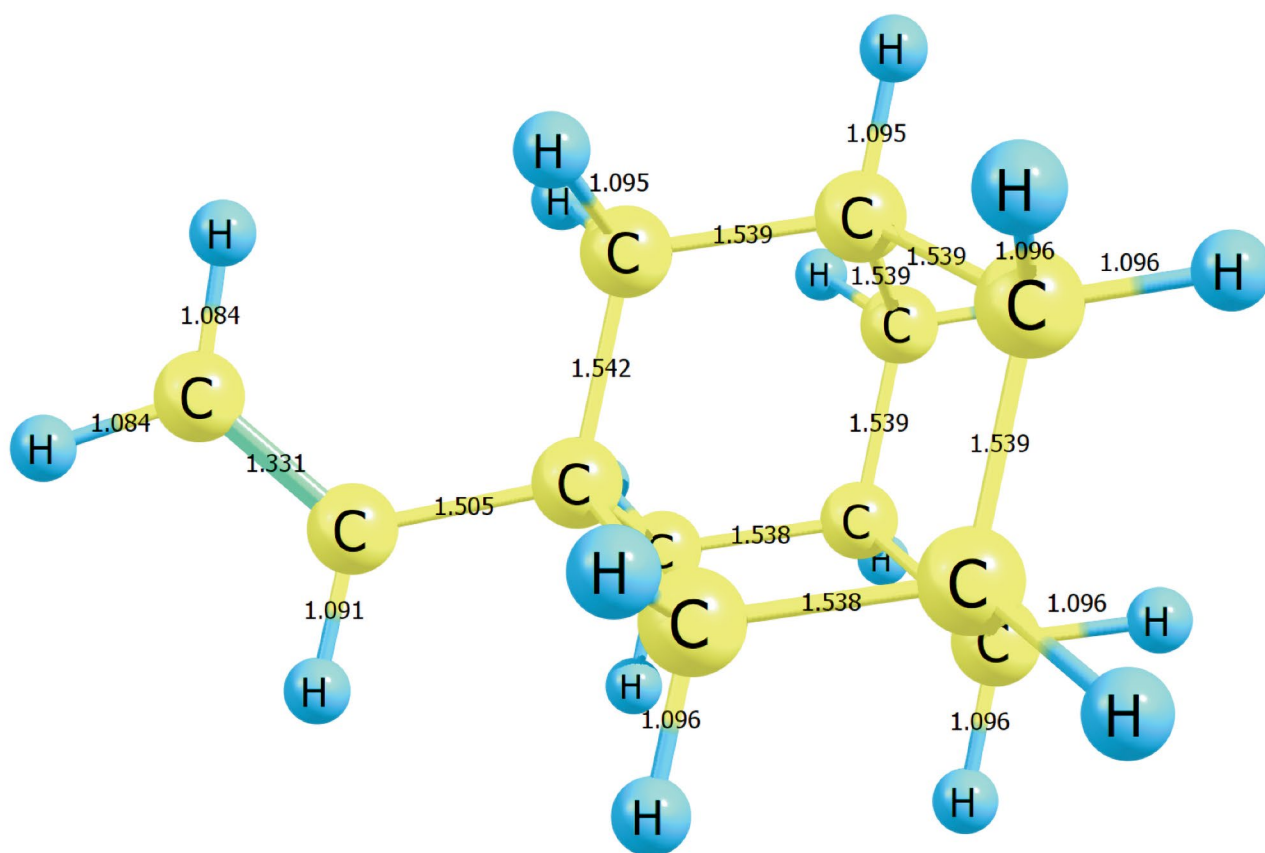


Рис. 1. Геометрическая структура 1-виниладамантана. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

По аналогии с образованием 1-*n*-пропениладамантана [17] был предложен следующий механизм образования винильного производного адамантана. В реакционной среде образуется и накапливается третичный адамантилкатион Ad^+ , добавление молекулы этилена приводит к образованию катиона вида $\text{Ad}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$. В таком случае виниладамантан образуется в результате отщепления протона. Данный

процесс протекает при использовании в качестве катализатора галогенидов алюминия, в том числе хлорида алюминия.

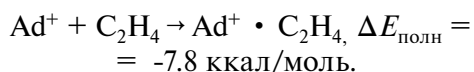
Устойчивый третичный адамантил-катион Ad^+ может образовываться в реакционной системе различными путями, в том числе за счет возможности передачи цепи по схеме $\text{X}^+ + \text{AdH} \rightarrow \text{XH} + \text{Ad}^+$.

Образование катиона при присоединении этилена к адамантану

С учетом результатов предыдущих исследований [16, 17] было сделано предположение, что взаимодействие олефина (в данном случае этилена) с адамантилкатионом должно приводить к образованию соответствующего катиона с формулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+$. В таком случае дальнейшее взаимодействие такой структуры с молекулой катализатора должно приводить к получению искомого продукта – виниладамантана. Тем не менее, как показали результаты нашего теоретического моделирования, в случае этилена реакция не идет в указанном направлении. Сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) выявило отсутствие минимума, соответствующего такой структуре. Удалось обнаружить только комплекс $\text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$, в котором расстояния между третичным атомом углерода в адамантане, имеющим положительный заряд, и этиленом составляют 2.85 и 2.82 Å. При расчете ПК в качестве координаты реакции использовали расстояние между третичным атомом углерода адамантана, несущим положительный заряд, и одним из атомов углерода этилена. Расстояние изменяли в пределах от 1.45 до 5.05 Å с шагом 0.1 Å. При каждом фиксированном значении R (C1–C2) оптимизировались все остальные структурные параметры. Как видно из рис. 2, процесс образования данного катиона протекает безбарьерно. При значении R (C1–C2) = 2.85 Å наблюдается минимум, соответствующий комплексу $\text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$.

На графике есть только один минимум, соответствующий указанному комплексу. Структура комплекса представлена на рис. 3.

Таким образом, уравнение реакции образования межмолекулярного комплекса можно представить в следующем виде (реакция 2):



В отличие от пропилена [17], катион в случае этилена не образуется. Предположительно это может быть связано с тем, что в случае этилена не удастся так же эффективно, как с пропиленом, делокализовать положительный заряд. Для этого не хватает атомов углерода, которые занимали бы промежуточное положение между крайними атомами фрагмента алкена.

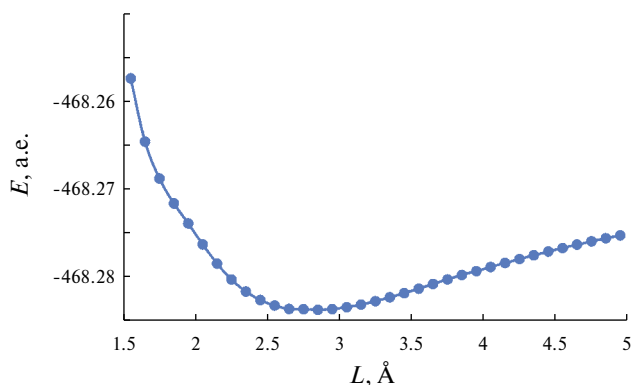
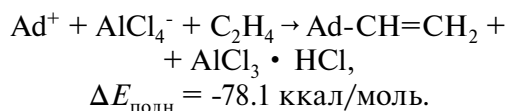


Рис. 2. Зависимость изменения потенциальной энергии (ПК) реакции $\text{Ad}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Шаг сканирования – 0.1 Å.

Получение 1-виниладамантана

1-Виниладамантан может быть получен следующими способами.

1) Непосредственно из третичного адамантилкатиона, молекулы этилена и катализатора (реакция 3).



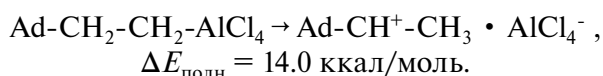
Таким образом, виниладамантан может образовываться в одну стадию из катиона Ad^+ и этилена без рассчитанной энергии активации.

2) Из молекулы с формулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ (рис. 4).

Стоит отметить, что данная атомно-молекулярная система является скорее молекулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$, нежели комплексом $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$ ввиду отсутствия стабильной формы катиона $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+$, как было показано выше.

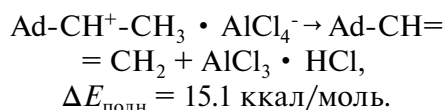
Из данной структуры алкен образуется в две стадии.

а) Перенос водорода к крайнему атому винилового фрагмента (реакция 4)



Данная реакция является эндотермической.

б) Перенос водорода на катализатор (реакция 5).



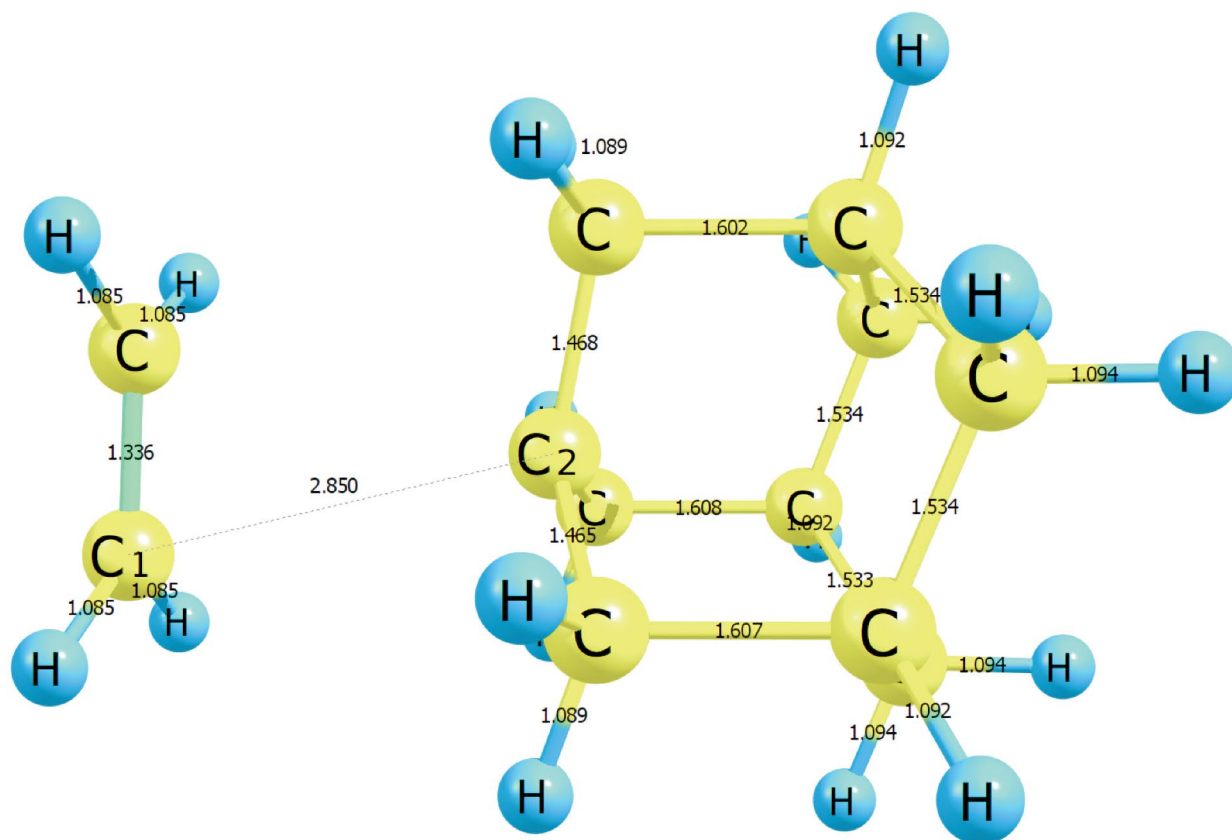


Рис. 3. Геометрическая структура комплекса $\text{Ad}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

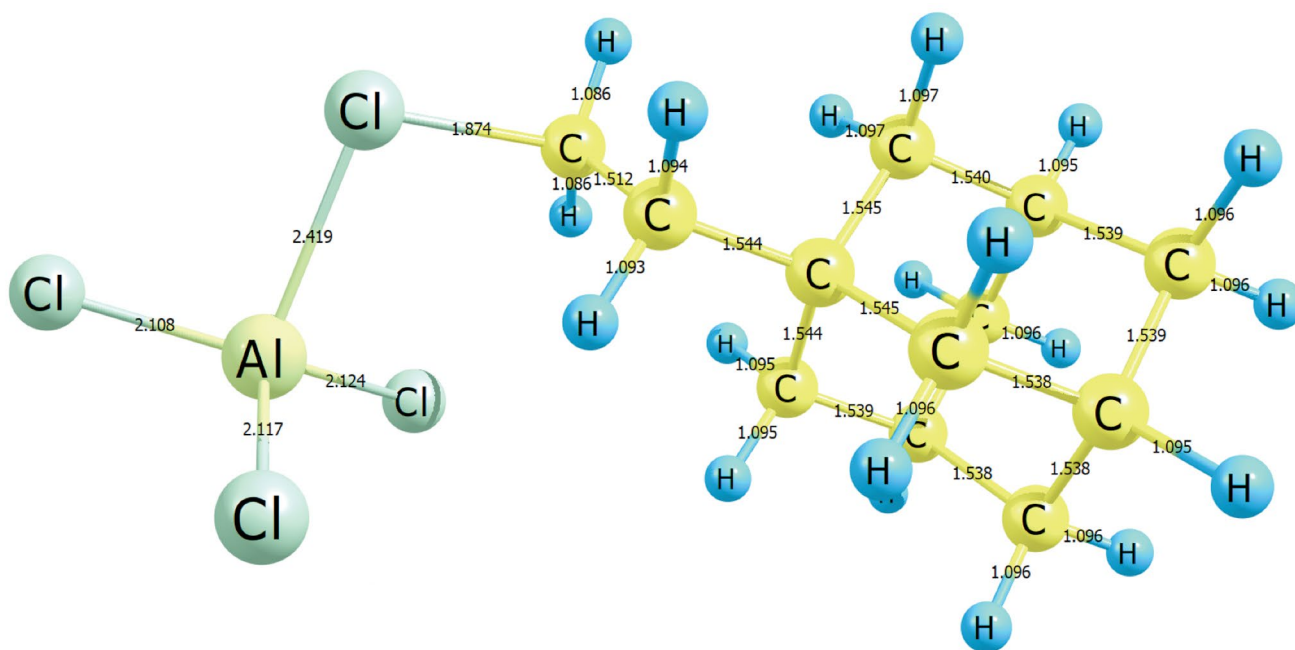


Рис. 4. Геометрическая структура $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

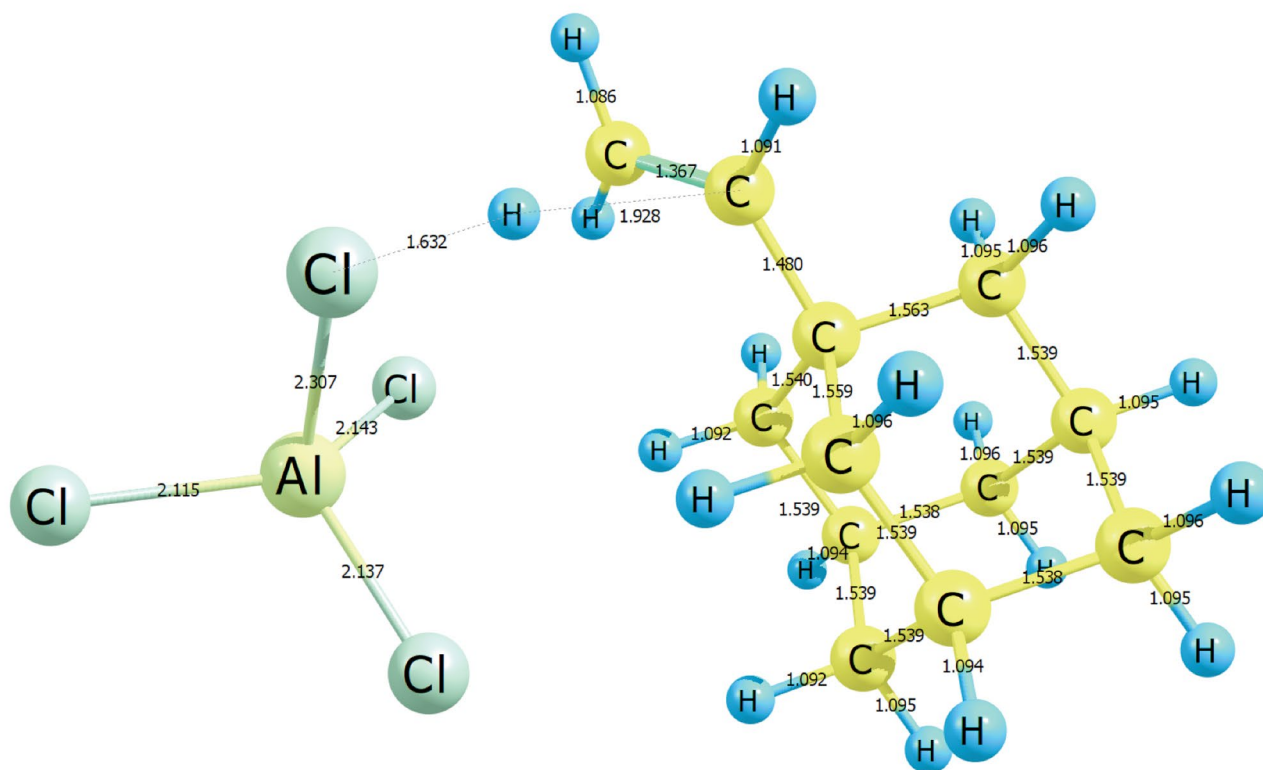


Рис. 5. Геометрическая структура переходного состояния реакции $\text{Ad-CH}^+\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Ad-CH=CH}_2 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

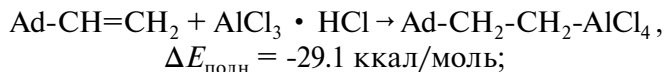
Энергия активации $E_{\text{акт}}$ данной стадии составляет 0.8 ккал/моль при 0 К.

Геометрии переходного состояния и реагентов данной реакции представлены на рис. 5, 6.

Как уже упоминалось ранее, при взаимодействии этилена с третичным адамантилкатионом никакого катиона не обнаруживается. Стоит указать, что в случае присоединения этилена в гипотетическом катионе $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2^+$ положительный заряд концентрировался бы на крайнем атоме углерода, в то время как при присоединении пропилена положительным зарядом обладает вторичный атом углерода, расположенный посередине пропенилового фрагмента между углеродом, связанным непосредственно с адамантановым каркасом, и крайним углеродом. Таким образом, перенос протона происходит внутри данного катиона.

Сама молекула $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ может быть получена разными путями:

1) из виниладамантана (реакция 6):



2) из изомера $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ (см. рис. 4, 7, 8).

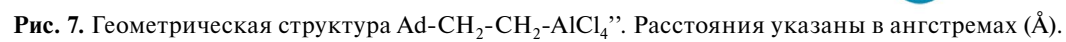
При подробном рассмотрении этого процесса необходимо отметить некоторые моменты.

При сокращении расстояния между катализатором и этиленом образуется соединение с формулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ (рис. 7, надстрочный индекс примем для различия изомеров). Данный процесс является экзотермическим без рассчитанной энергии активации (реакция 7).

На второй стадии происходит перенос протона с адамантанового фрагмента на катализатор с образованием 1-виниладамантана с тепловым эффектом $\Delta E_{\text{полн}} = 28.6$ ккал/моль (реакция 8).

Продукты реакции (виниладамантан и молекула катализатора в виде $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$) в дальнейшем могут опять вступить в химическую реакцию и образовать изомер $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$, который для отличия мы обозначим как $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4'$ (рис.8). Тепловой эффект данного процесса -29.0 ккал/моль (реакция 9).

Таким образом, в системе происходит циклическая реакция интермедиат – виниладамантан –



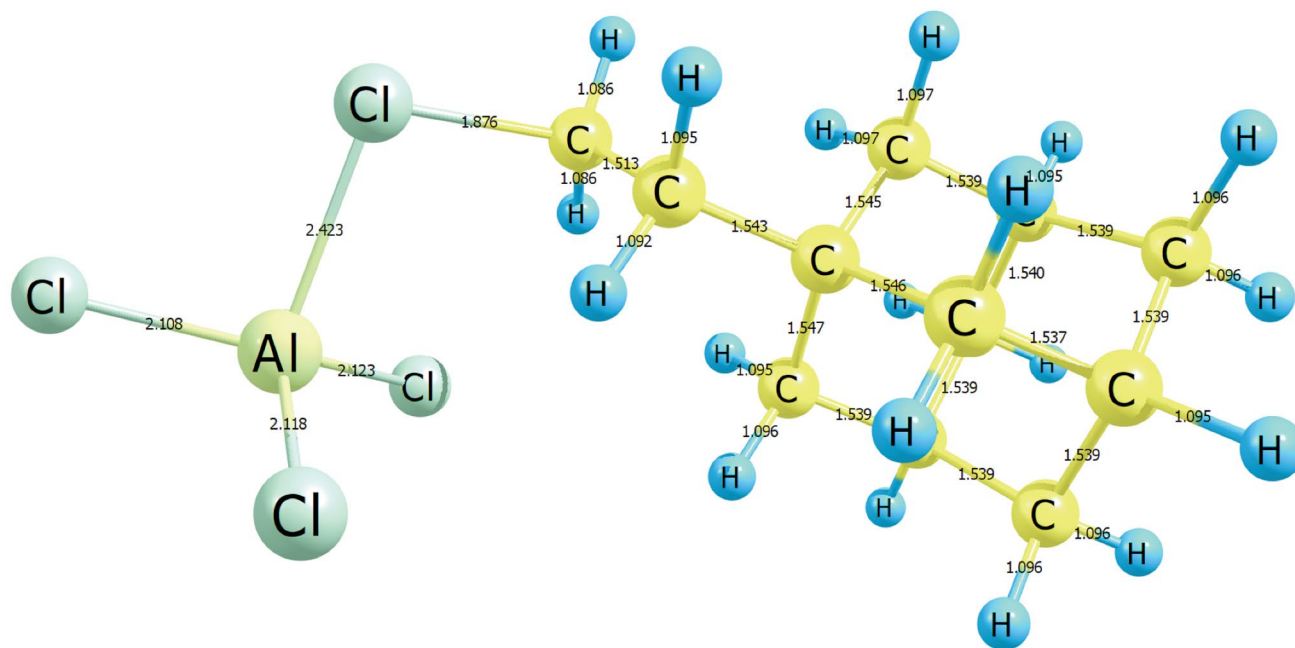
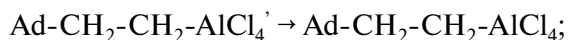


Рис. 8. Геометрическая структура $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4'$. Расстояния указаны в ангстремах (Å).

интермедиат, где исследуемый интермедиат образует виниладамантан, который опять превращается в интермедиат.

Далее молекула $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4'$ изомеризуется в структуру $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ (реакция 10).



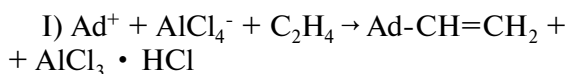
$$\Delta E_{\text{полн}} = -0.1 \text{ ккал/моль.}$$

При этом из структур с общей формулой $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$ виниладамантан может образовываться двумя путями:

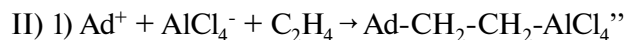
- одностадийно по синхронному механизму;
- в две стадии: переносом водорода ($\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4 \rightarrow \text{Ad-CH}^+\text{-CH}_3 + \text{AlCl}_4^-$) и образованием на второй стадии виниладамантана.

Можно сделать вывод, что образование 1-виниладамантана происходит легче, чем образование пропениладамантана: при увеличении углеводородного фрагмента алкена вероятность образования непредельных продуктов присоединения снижается.

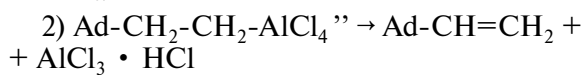
Таким образом, процесс синтеза виниладамантана может быть представлен следующим образом:



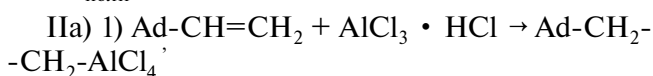
$$\Delta E_{\text{полн}} = -78.1 \text{ ккал/моль.}$$



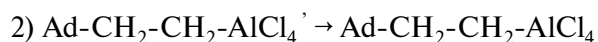
$$\Delta E_{\text{полн}} = -106.7 \text{ ккал/моль.}$$



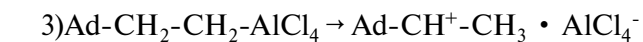
$$\Delta E_{\text{полн}} = 28.6 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = -29.0 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = -0.1 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = 14.0 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta E_{\text{полн}} = 15.1 \text{ ккал/моль.}$$

Следует отметить отсутствие в настоящее время экспериментальных данных по алкилированию адамантана этиленом. Таким образом, проведенными расчетами показано, что при проведении эксперимента стоит ожидать более высокой доли виниладамантана по сравнению с аналогичными значениями для пропениладамантана.

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических расчетов (приближение B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**) были изучены особенности механизмов каталитической реакции

образования 1-виниладамантана при ионном алкилировании адамантана этиленом. Взаимодействие этилена с адамантаном, приводящее к образованию 1-виниладамантана, протекает легче, чем аналогичная реакция с пропиленом. Такой результат подтверждает более ранние сведения о том, что с увеличением молекулярной массы олефинов выход непредельных производных адамантана снижается [8].

Виниладамантан образуется при ионном алкилировании адамантана несколькими способами:

- непосредственно в одну стадию из третичного адамантилкатиона;
- полученный виниладамантан частично участвует в генерировании $\text{Ad-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_4$, из которого опять же образуется виниладамантан либо в одну, либо в две стадии.

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук, профессору кафедры прикладной информатики и теории вероятностей РУДН Кулябову Дмитрию Сергеевичу за помощь в проведении расчетов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Один из авторов, А.Л. Максимов, является членом редакционной коллегии «Журнала физической химии». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishizone T., Goseki R.* // Polym. J. 2018. V. 50. P. 805. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3>.
2. *Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E. et al.* // J. Med. Chem. 2003. V. 46. P. 1589. <https://doi.org/10.1021/jm0204800>.
3. *Min J., Guillen V.S., Sharma A. et al.* // Ibid. 2017. V. 60. P. 6321. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00585>.
4. *Miyashita K., Minagawa M., Ueda Y. et al.* // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 3361. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00216-2).
5. *Robello D.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 127. P. 96. <https://doi.org/10.1002/app.37802>.
6. *Xie J., Liu Y., Jia T. et al.* // Energy & Fuels. 2020. V. 34. P. 4516. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00442>.
7. *Tyborski C., Gillen R., Fokin A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 27082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07666>.
8. *Багрий Е.И.* Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
9. *Багрий Е.И., Соловьев В.Н., Носакова С.М. и др.* Способ получения виниладамантанов: А. с. 789472. 1980. СССР.
10. *Wright J.A., Gaunt M.J., Spencer J.B.* // Chemistry – A European Journal. 2006. V. 12. P. 949. <https://doi.org/10.1002/chem.200400644>.
11. *Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V. et al.* // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 4362. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.05.023>.
12. *Fokin A.A., Butova E.D., Barabash A.V. et al.* // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 1772. <https://doi.org/10.1080/00397911.2012.667491>.
13. *Demidov M.R., Osipov D.V., Korol'kov K.A. et al.* // Advanced Synthesis and Catalysis. 2021. V. 363. P. 3737. <https://doi.org/10.1002/adsc.202100261>.
14. *Weigel W.K., III, Dang H.T., Fecue A. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2022. V. 20. P. 10. <https://doi.org/10.1039/D1OB01916C>.
15. *Баранов Н.И., Багрий Е.И., Сафир Р.Е. и др.* // Нефтехимия. 2022. Т. 62. С. 181. <https://doi.org/10.31857/S0028242122020022>. [*Baranov N.I., Bagrii E.I., Safir R.E. et al.* // Pet. Chem. V. 62. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020153>]
16. *Багрий Е.И., Борисов Ю.А., Колбановский Ю.А. и др.* // Там же. 2019. Т. 59. С. 64. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010064>. [*Bagrii E.I., Borisov Y.A., Kolbanovskii Y.A. et al.* // Ibid. 2019. V. 59. P. 66. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>]
17. *Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И. и др.* // Там же. 2020. Т. 60. С. 644. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050044>. [*Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I. et al.* // Ibid. 2020. V. 60. P. 1033. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090042>]
18. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 154102. <https://doi.org/10.1063/5.0005188>.
19. *Shamov G.A., Budzelaar P.H.M., Schreckenbach G.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 477. <https://doi.org/10.1021/ct9005135>.
20. *Chemcraft* – графическая программа для визуализации квантово-химических расчетов. <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения 13.07.2022).

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ SiC_n И SiC_nSi_m В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. М.О. Карасев^{a,*}, В.А. Фомина^a, И.Н. Карасева^b, Д.В. Пушкин^a^aСамарский национальный исследовательский университет

им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

^bСамарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023

После доработки 05.07.2023

Принята к публикации 07.07.2023

С помощью метода пересекающихся сфер и полиэдров Вороного – Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ 1124 соединений кремния с общей формулой $\text{C}_a\text{H}_b\text{Si}_c$ (a, b, c – стехиометрические коэффициенты), структура которых содержала координационные полиэдры SiC_n и SiC_nSi_m . Установлено, что в структуре обсуждаемых соединений атомы кремния проявляют координационные числа 1–4 и 10. Рассмотрено влияние координационного числа, степени окисления и химической природы атомов окружения (С и Si) на основные характеристики полиэдров Вороного – Дирихле (ПВД) атомов кремния. Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, соответствующих валентным и невалентным контактам Si–С и Si–Si, от соответствующих межъядерных расстояний. Установлено наличие стереоэффекта неподеленной пары электронов атомов Si(II), входящих в состав комплексов Si(II)C_n ($n = 2$ или 10), проявляющегося, в частности, в смещении ядер атомов Si(II) из центров тяжести их ПВД (0.35–0.39 Å) и асимметрии координационной сферы.

Ключевые слова: полиэдры Вороного – Дирихле, кристаллохимический анализ, кремнийорганические соединения.

DOI: 10.31857/S0044453724020105, EDN: RDBTKN

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, содержащие в своем составе ковалентные связи Si–С, имеют огромную значимость в современной органической химии. Так, они применяются для синтеза замещенных по бензольному ядру тетрагидронафталинов – соединений, включающих в свой состав фрагмент 3,4-дигидро-1,2-оксасилина [1], для проведения реакций С–С-сочетания, протекающих с высоким выходом [2, 3], а также для регио- и стереоселективного превращения алкильных эфиров в виниловые [4]. Авторы [5] предложили использовать кремнийорганические соединения в качестве хемосенсоров для распознавания фторид-ионов. В работе [6]

описывается применение кремнийорганических соединений в медицине. В частности, как указывается в [6], аминокислоты, содержащие в своем составе силильные группы, обладают повышенной липофильностью, что увеличивает их устойчивость к протеолитической деградации, а включение силилированных аминокислот в состав белка не нарушает структуру последнего.

К настоящему времени структурно охарактеризовано более 1000 различных кремнийорганических соединений общей формулой $\text{Si}_a\text{C}_b\text{H}_c$ (a, b, c – стехиометрические коэффициенты) [7], однако кристаллохимический анализ соединений, содержащих в своем составе координационные полиэдры (КП) SiC_n и SiC_nSi_m , не

проводился. Поэтому данная работа предпринята с целью установления основных закономерностей стереохимии кремния в кристаллах, структура которых включает КП SiC_n и SiC_nSi_m , и продолжает цикл работ, посвященных изучению стереохимии элементов главных подгрупп в углеродном окружении [8–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллохимический анализ проведен с использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS [11], с помощью которого были рассчитаны полиэдры Вороного – Дирихле (ПВД) [12] всех атомов и осуществлен статистический анализ полученных данных. Во внимание принимались лишь структуры кремнийорганических соединений общей формулой $\text{Si}_a\text{C}_b\text{H}_c$ (a , b , c – стехиометрические коэффициенты), для которых фактор недостоверности лежит в диапазоне $0 < R \leq 0.1$. Определены координаты всех атомов, включая атомы водорода, в структурах отсутствует статистическое размещение атомов кремния, углерода и водорода, а также, в соответствии с классическими представлениями, в структурах присутствуют КП состава SiC_n и SiC_nSi_m . С учетом указанных критериев объектами анализа явились 777 структур, содержащих 1777 комплексов SiC_n , а также 347 структур, в состав которых входили 1762 комплекса SiC_nSi_m и 223 комплекса SiSi_m . Полный перечень всех изученных соединений можно получить у авторов по адресу: *maxkarsev@inbox.ru*. Отметим, что результаты кристаллохимического анализа структур, содержащих помимо атомов C, H и Si какие-либо другие, будут представлены в отдельной работе.

Для определения координационного числа атомов углерода и кремния был использован метод пересекающихся сфер [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности строения КП SiC_n

Согласно методу пересекающихся сфер [13], по отношению к атомам углерода атомы Si(II) в структурах кристаллов кремнийорганических соединений проявляют КЧ 2 и 10, в то время как атомы Si(IV) – 3 и 4 (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что КЧ 4 для атомов кремния является наиболее характерным – на его долю приходится 99.7% (1769 комплексов) от изученной выборки SiC_n . Комплексы Si(IV) C_4 включают атомы кремния со степенью окисления 4+ и имеют тетраэдрическую координацию за счет sp^3 -гибридизации атомных орбиталей кремния. Угол C–Si–C лежит в диапазоне 43.2–134.7° и в среднем составляет 108(9)°. Столь значительная вариация в значениях угла C–Si–C обусловлена включением sp^3 -гибридных атомов Si в циклические и спироциклические соединения. Например, минимальному значению угла C–Si–C, равному всего 43.2°, отвечает структура {QAYSEO} [14], в которой атомы кремния входят в состав ненасыщенной трехчленной циклической системы. Здесь и далее в фигурных скобках указан буквенный код, под которым кристаллоструктурные и библиографические данные для вещества зарегистрированы в базе данных [7], название соединения и его брутто-формула приведены в s-Table.1 в приложении. Максимальное значение угла C–Si–C, равное 134.7°, наблюдается для атома Si(1) в структуре {MOXDIM} [15], в которой атом Si(1) является частью конденсированной трехчленной спироциклической системы. Дополнительный анализ показал, что, несмотря на столь значительный разброс значений валентных углов C–Si–C, «упрощенные» ПВД атомов кремния, образующих КП SiC_4 , число граней в которых совпадает с КЧ, отвечают тетраэдру, описываясь комбинаторно-топологическим индексом 3^4 (строчное число указывает число вершин у грани, а надстрочное – общее число граней). На рис. 1а представлена частота реализации валентных углов в комплексах SiC_4 , из которого видно, что подавляющее большинство величин валентных углов C–Si–C лежит в диапазоне 105–115°, с максимумом в 109°. При этом отклонение валентных углов в большую или меньшую сторону от указанного диапазона является крайне нехарактерным и, как правило, представлено единичными случаями. Отметим, что значения валентных углов C–Si–C в области 90–95° отвечают структурам, в которых атом кремния является частью четырех- и пятичленных гетероциклических систем. Тетракоординированные атомы Si(IV), занимают положения с позиционной симметрией S_4 (13 атомов), C_s (19 атомов), C_3 (20 атомов), C_2 (21 атомов) и C_1 (1696 атомов).

Таблица 1. Характеристики ПВД атомов кремния в окружении атомов углерода

СО	КЧ	КП	Состав КП	Число атомов	N_f	N_{nb}	$V_{\text{ПВД}}, \text{\AA}^3$	$R_{\text{сд}}, \text{\AA}$	G_3	$D_4, \text{\AA}$
II	2+0	Угол	SiC ₂	2	28(1)	13	17.5(3)	1.612(10)	0.0895(1)	0.37(3)
	10+0	Пентагональная антипризма	SiC ₁₀	2	21(1)	1.1	16.2(1.1)	1.570(34)	0.0809(36)	0.14(19)
	Все	–	–	4	24(4)	–	16.9(1.0)	1.591(32)	0.0892(21)	0.25(18)
IV	3+0	Плоский треугольник	SiC ₃	4	13(1)	3.3	10.7(4)	1.368(17)	0.0936(10)	0.04(1)
	4+0	Тетраэдр	SiC ₄	1769	17(4)	3.3	9.2(5)	1.301(21)	0.0885(19)	0.05(3)
	Все	–	–	1773	17(4)	–	9.2(5)	1.301(21)	0.0885(19)	0.05(3)
0	0+2	Угол	SiSi ₂	3	21(2)	9.5	19.1(6)	1.659(18)	0.0855(9)	0.07(2)
	0+3	Плоский треугольник	SiSi ₃	27	20(2)	5.7	18.9(1.2)	1.651(35)	0.0857(22)	0.08(4)
	0+4	Тетраэдр	SiSi ₄	193	29(7)	6.3	18.1(7)	1.629(22)	0.0862(12)	0.08(5)
I	Все	–	–	223	28(8)	–	18.2(8)	1.632(25)	0.0862(14)	0.08(5)
	1+1	Угол	SiCSi	1	16	7.5	14.5	1.522	0.0866	0.12
	1+2	Плоский треугольник	SiCSi ₂	11	19(2)	5.3	15.9(7)	1.561(22)	0.0874(26)	0.18(4)
	1+3	Тетраэдр	SiCSi ₃	194	25(4)	5.3	15.4(6)	1.545(19)	0.0880(13)	0.16(6)
	Все	–	–	206	25(4)	–	15.5(6)	1.545(20)	0.0880(14)	0.16(6)
	2+1	Плоский треугольник	SiC ₂ Si	11	17(3)	4.7	13.2(1.1)	1.464(42)	0.0886(20)	0.14(2)
II	2+2	Тетраэдр	SiC ₂ Si ₂	572	21(3)	4.3	13.2(5)	1.466(19)	0.0902(20)	0.21(5)
	Все	–	–	583	21(3)	–	13.2(5)	1.466(19)	0.0901(20)	0.21(5)
	3+1	Тетраэдр	SiC ₃ Si	973	19(4)	3.8	10.9(4)	1.377(16)	0.0894(14)	0.19(3)

Обозначения: КП – координационный полиэдр; КЧ – координационное число; N_f – среднее число граней ПВД; N_{nb} – среднее число невалентных контактов, приходящихся на одну химическую связь; $V_{\text{ПВД}}$ – объем ПВД; $R_{\text{сд}}$ – радиус сферы, объем которой равен объему ПВД; G_3 – безразмерная величина второго момента инерции ПВД; D_4 – смещение ядра атома металла из геометрического центра тяжести его ПВД.

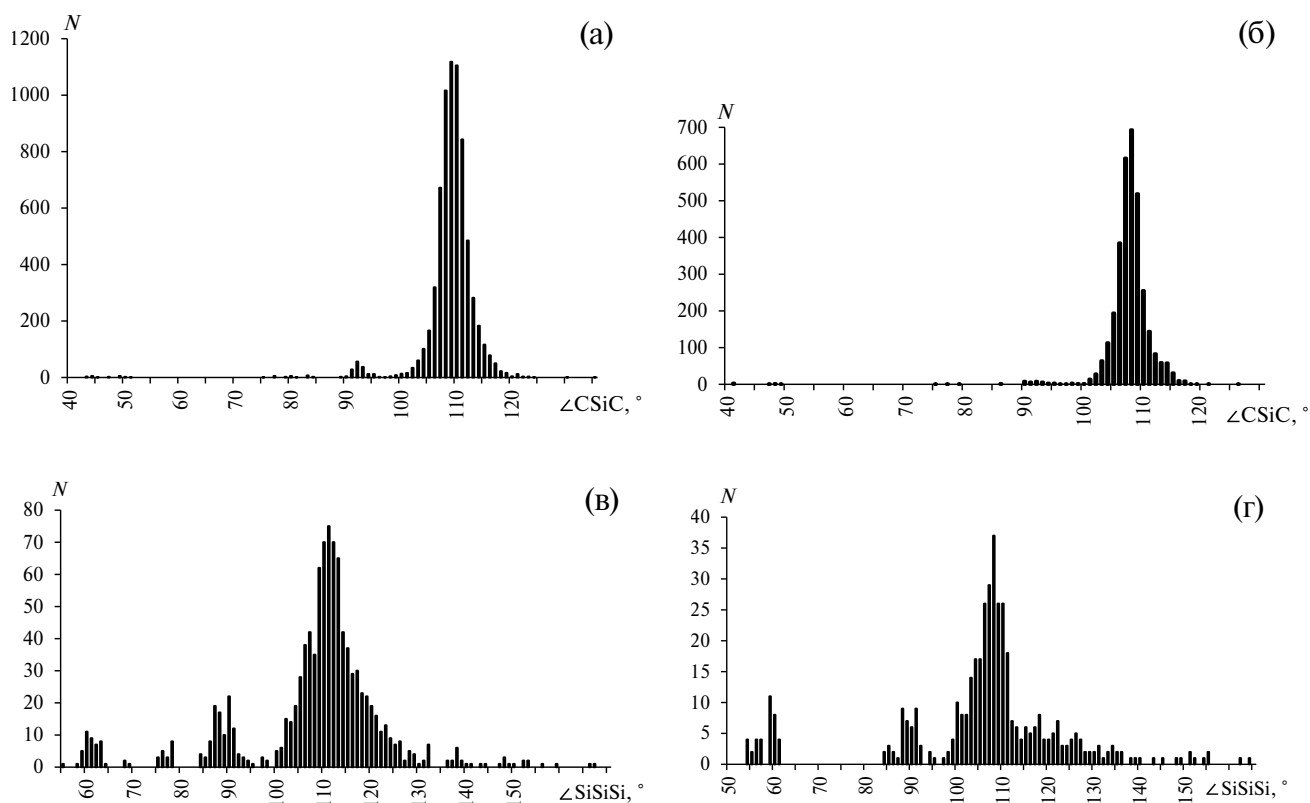


Рис. 1. Распределение валентных углов в случае КП состава SiC_4 (а), $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 2, 3$) (б, в) и SiSi_4 (г) в зависимости от величины $\angle \text{XSiX}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}$). Гистограммы построены с шагом 1° .

Атомы кремния со степенью окисления +4 способны проявлять и трехкоординированное состояние, образуя КП Si(IV)C_3 , которые встречаются для атомов Si(1) и Si(8) в структуре {GILPAT} [16], атома Si(1) в структуре {NEYNUA} [17], а также для атома Si(1) в структуре {QIZTIC} [18]. Эти три родственные структуры содержат трехкоординированные эндоциклические атомы кремния, входящие в состав ароматических систем, благодаря чему каждый атом кремния в комплексах SiC_3 образует с атомами углерода две связи $\text{Si}-\text{C}$ и одну связь $\text{Si}=\text{C}$. Все четыре комплекса Si(IV)C_3 располагаются в общих позициях в структурах кристаллов, и для них характерен выход атома кремния из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода на небольшую величину $\delta = 0.005-0.047 \text{ \AA}$. Угол $\text{C}-\text{Si}-\text{C}$ для трехкоординированных атомов кремния лежит в диапазоне $107.7-130.1^\circ$ и в среднем составляет $121(9)^\circ$.

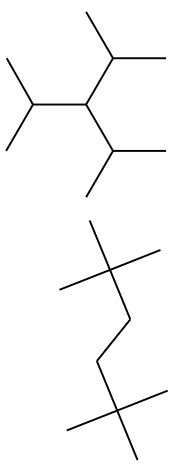
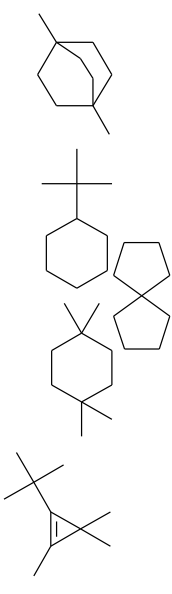
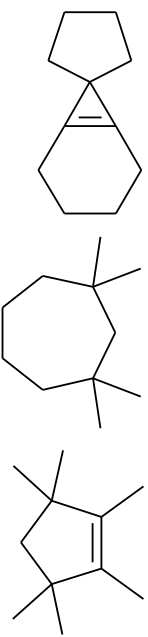
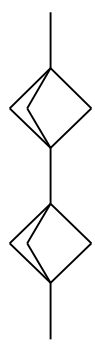
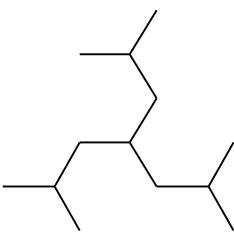
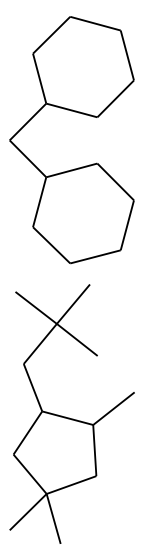
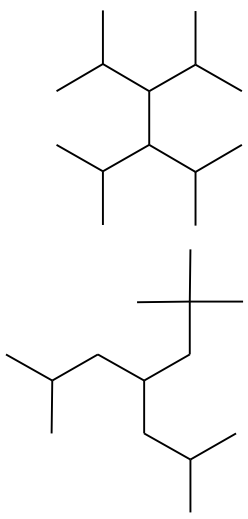
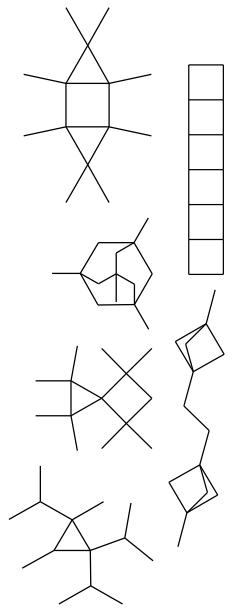
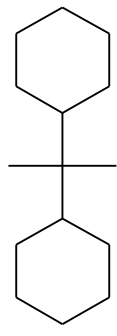
Образование двух ковалентных связей атомом кремния с атомами углерода наблюдается для атома Si(1) в структуре {ВОНРАР} [19],

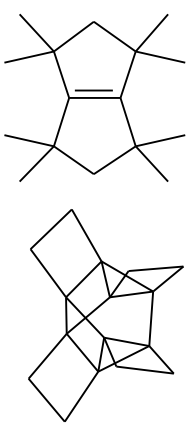
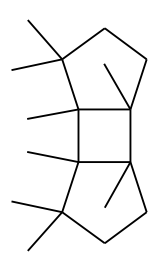
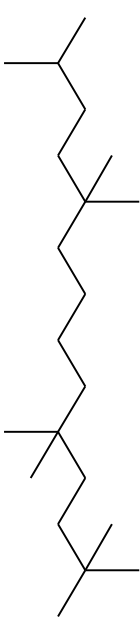
а также для атома Si(1) в структуре {YEZREC} [20], которые представляют из себя радикалы, в результате чего атомы Si(1) в этих структурах имеют степень окисления 2+. Углы $\text{C}-\text{Si}-\text{C}$ равны 92.6 и 93.9° соответственно для структур {YEZREC} и {ВОНРАР}. Комплексы Si(II)C_2 занимают в структурах кристаллов позиции с симметрией C_1 .

Декакоординированные атомы кремния встречаются в одной единственной структуре {DOGBQQ} [21], в которой атомы Si(1) и Si(2) связывают по два η^5 -лиганда, образуя комплексы SiC_{10} . Пентаметилциклопентадиенильные группы располагаются в заторможенной конформации по отношению друг к другу. При этом атомы Si(1) размещаются в центросимметричных позициях C_i в структуре кристалла, в результате чего ароматические анионы C_5Me_5^- располагаются параллельно друг другу. В то же время комплексы Si(2)C_{10} занимают общие позиции в структуре кристалла и плоскости координированных пентаметилциклопентадиенид-анионов образуют между собой угол

Таблица 2. Схематичное строение структурных группировок из атомов кремния в структурах кремнийорганических соединений

Число атомов Si	Частота реализации, %	Ациклические производные	Циклические и полициклические производные
2	28.9		
3	9.7		
4	16.4		
5	6.0		
6	11.6		
7	5.0		
8	6.3		
9	3.5		

Число атомов Si	Частота реализации, %	Ациклические производные	Циклические и полициклические производные
10	4.4		
11	1.3		
12	0.3		
13	0.9		
14	4.1		
15	0.3		

Число атомов Si	Частота реализации, %	Ациклические производные	Циклические и полициклические производные
16	0.6		
18	0.3		
22	0.3		
∞	0.3		

в 25.4°. Атомам кремния в структуре {DOGBQ} [21] соответствует степень окисления +2.

Особенности строения КП SiC_nSi_m

В кристаллических структурах кремнийорганических соединений атомы кремния, помимо связей Si—C, способны образовывать ковалентные связи Si—Si, образуя при этом КП состава SiC_nSi_m , поэтому условимся далее записывать КЧ атомов кремния, входящих в состав подобных соединений, в виде суммы $(n + m)$: например, КЧ атома кремния, входящего в состав комплекса SiC_2Si_2 , равно 2+2.

Тетракоординированное состояние атомов кремния оказывается наиболее характерным и в случае комплексов SiC_nSi_m , составляя примерно 97.3% (1932 комплекса) от изученной выборки кластерных соединений кремния (табл. 1). В таких соединениях атомы Si образуют КП в виде тетраэдров, состав которых можно описать общей формулой $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$, где $n = 3$ (973 комплекса), 2 (572 комплекса), 1 (194 комплекса) и 0 (193 комплекса). Значения валентных углов C—Si—C в комплексах $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 3$ или 2) лежат в диапазоне 41.3–126.1° и в среднем составляют 108(6)°. На рис. 1б представлена гистограмма, показывающая распределение валентных углов C—Si—C в комплексах $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 3$ или 2) по величинам, из которой видно, что подавляющее большинство валентных углов C—Si—C располагается в достаточно узком диапазоне значений от 105 до 115°. Максимум обсуждаемого диапазона приходится на 109°. Валентные углы C—Si—C, значения которых принимают менее 100 или более 115°, встречаются крайне редко и чаще всего представлены единичными примерами, в которых тетракоординированные атомы кремния формируют напряженные гетероциклические системы. Так, минимальному значению угла C—Si—C, равному 41.3°, соответствует структура {QAPDOA} [22], в которой атом Si(1) образует трехчленный ненасыщенный силениновый цикл. Величины валентных углов Si—Si—Si укладываются в диапазон 55.4–167.4°, в среднем составляя 108(15)°. При этом валентные углы Si—Si—Si довольно часто принимают значения, далекие от тетраэдрического, как это следует из рис. 1в. Например, максимально большое значение угла Si—Si—Si в 167.4° наблюдается в структуре {GUXNAQ} [23], где sp^2 -гибридный атом Si(7) входит

в состав трехчленного фрагмента [4.1.0]гептасил-1(6)-ена и является частью спироциклической системы. Отметим, что, несмотря на столь значительный разброс значений валентных углов C—Si—C и Si—Si—Si, «упрощенные» ПВД атомов кремния, образующих КП в комплексах $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 3$ или 2), число граней в которых совпадает с КЧ, отвечают тетраэдру и описываются комбинаторно-топологическим индексом 3⁴. Дополнительный анализ показал, что столь значительная вариация величин валентных углов обусловлена особенностями строения органических производных полисиланов, «кремниевый каркас» которых часто образует напряженные моноциклы (трех-, четырех- и пятичленные), а также конденсированные би-, три- и тетрациклические системы. В табл. 2 систематизированы все данные о строении структурных группировок, построенных на основе атомов кремния в структурах кремнийорганических соединений. Согласно данным табл. 2, в изученной выборке присутствуют кремнийсодержащие группировки, в которых число атомов Si изменяется от 2 до 22, за исключением 17, 19, 20 и 21, а также присутствуют полимерные цепочки, отвечающие поли(диметилсилану) $[\text{SiMe}_2]_\infty$ {BAFGAT}. Чаще всего встречаются двух- и четырехъядерные Si-содержащие группировки (28.9 и 16.4% соответственно). При этом помимо ациклических структур реализуются моно- и полициклические, с разнообразным способом сочленения Si-циклов, что в итоге и обуславливает вариацию величин валентных углов Si—Si—Si.

Тетракоординированные атомы кремния, входящие в состав комплексов $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$, занимают в структурах кристаллов позиции с симметрией C_s (6 комплексов), C_3 (8 комплексов), C_2 (14 комплексов) и C_1 (1710 комплексов).

Трехкоординированные комплексы состава $\text{SiC}_n\text{Si}_{3-n}$ ($n = 1$ или 2) малочисленны. На их долю приходится всего 1.2% от выборки (22 комплекса — по 11 комплексов состава SiC-Si_2 и SiC_2Si). Атомы кремния, входящие в состав таких группировок, образуют КП в виде плоских треугольников, для которых величины валентных углов C—Si—C и Si—Si—Si лежат в диапазоне значений 100.5–123.9° и 108.0–132.4° соответственно, составляя в среднем 112(6) и 122(8)°. Из 22 КП $\text{SiC}_n\text{Si}_{3-n}$ только один комплекс, состава SiCSi_2 , занимает позицию с нетривиальной симметрией. Так, атом Si(1)

в структуре {ФОНТАЗ} [24] образует КП SiC-Si₂ и располагается на поворотной оси второго порядка. Следует отметить, что в обсуждаемой выше структуре {ФОНТАЗ} [24] атомы Si(1) не выходят из плоскости, образованной одним координированным атомом углерода и двумя координированными атомами кремния. В то же время атомы Si в оставшихся 21 комплексе SiC_nSi_{3-n} не располагаются в плоскости, образованной тремя координированными атомами, и выходят из нее на небольшую величину $\delta = 0.009-0.291 \text{ \AA}$.

Двухкоординированное состояние атомов кремния, образующих химическую связь Si-Si, наблюдается только для единственного комплекса SiCSi в структуре {DIRTIJ} [25]. Атомы кремния Si(1) образуют по одной химической связи с атомом C(1) и атомом Si(1) и занимают общие позиции в структуре кристалла. Несмотря на то что между атомами кремния в структуре {DIRTIJ} [25] реализуется тройная связь Si(1)=Si(1), валентный угол Si(1)-Si(1)-C(1) составляет 132.1°, что связано со спецификой образования такой тройной связи. Согласно [26, 27] тройная связь Si=Si реализуется за счет перекрывания двух sp^2 -гибридных орбиталей взаимодействующих атомов Si с образованием одной σ -связи, двух негибридных p -орбиталей атомов Si с образованием одной π -связи, а также посредством «бокового» перекрывания двух других sp^2 -гибридных орбиталей атомов Si, располагающихся перпендикулярно негибридным p -орбиталям, как это показано на рис. 2.

Особенности строения КП SiSi_m

Структуры исследованных кремнийорганических соединений содержат в своем составе помимо комплексов SiC_n и SiC_nSi_m еще и комплексы SiSi_m, в которых атомы кремния образуют химические связи исключительно с другими атомами кремния. Для таких комплексов величина m , характеризующая КЧ, может изменяться от 2 до 4.

Наиболее характерным КЧ атомов кремния в комплексах SiSi_m является 4. На долю тетракоординированных атомов кремния приходится 193 комплекса SiSi₄ из 223, что составляет 86.5% от изученной выборки. В SiSi₄ центральные атомы кремния образуют КП в виде тетраэдра, собственная симметрия которого понижена до C₃ (8 комплексов), C₂ (8 комплексов) и C₁ (177

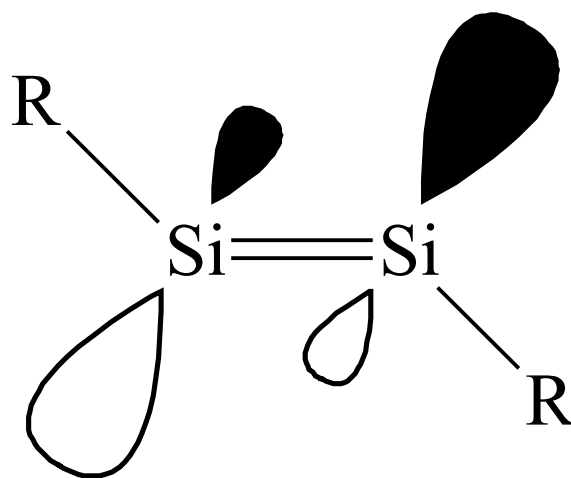


Рис. 2. Схематичное изображение бокового перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей атомов кремния при образовании тройной Si=Si-связи.

комплексов). Величины валентных углов Si-Si-Si для тетракоординированных комплексов изменяются в диапазоне от 53.9 до 164.0°, что, как и в предыдущих примерах, обусловлено включением таких атомов в конденсированные, поли- и спироциклические системы (табл. 2). Гистограмма распределения валентных углов Si-Si-Si для комплексов SiSi₄ представлена на рис. 1г.

Образование комплексов SiSi₃ наблюдается в 27 случаях (12.1% от выборки SiSi_m). В таких группировках атомы кремния координируют три других атома кремния, два из которых связаны с центральным посредством одинарных Si-Si-связей, в то время как третий атом Si образует с центральным атомом двойную связь Si=Si. Чаще всего (25 атомов) центральные атомы Si не лежат в плоскости, образованной тремя химически связанными с ними атомами Si, а выходят из нее на величину $\delta = 0.007-0.384 \text{ \AA}$, при этом такие атомы Si характеризуются позиционной симметрией C₁. Максимальное значение $\delta = 0.384 \text{ \AA}$ соответствует эндоциклическому атому Si(2) в структуре {SUQRUS} [28]. Обсуждаемый атом Si(2), являясь частью пятичленной гетероциклической системы, образует кратную эндоциклическую связь Si=Si, а также экзоциклическую связь Si-Si с объемным ди-*t*-бутил(метил)силильным фрагментом, что и является причиной неравномерного окружения атома Si(2) и, как следствие, его выхода из плоскости, образованной тремя координированными атомами Si. Нулевое значение

Таблица 3. Характеристики валентных взаимодействий Si–C и Si–Si в структурах кристаллов

СО	КЧ	Число атомов	Связи Si–C				Связи Si–Si			
			Число связей	$d(\text{Si}\cdots\text{C}), \text{\AA}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{C}), \%$	Число связей	$d(\text{Si}\cdots\text{Si}), \text{\AA}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{Si}), \%$
				Диапазон	Среднее			Диапазон	Среднее	
II	2+0	2	4	1.90-1.91	1.90(1)	21.3-21.9	–	–	–	–
	10+0	2	20	2.32-2.54	2.43(6)	6.3-8.8	–	–	–	–
IV	3+0	4	12	1.70-1.85	1.79(6)	20.5-25.3	–	–	–	–
	4+0	1769	7076	1.66-2.08	1.87(3)	12.5-25.3	–	–	–	–
0	0+2	3	–	–	–	–	6	2.06-2.37	2.21(17)	17.6-24.0
	0+3	27	–	–	–	–	81	2.13-2.48	2.31(10)	14.0-23.5
	0+4	193	–	–	–	–	772	2.31-2.51	2.37(3)	11.9-21.8
I	1+1	1	1	1.90	–	21.2	1	2.09	–	21.6
	1+2	11	11	1.74-1.91	1.87(6)	20.9-24.9	22	2.15-2.38	2.32(7)	16.2-22.7
	1+3	194	194	1.83-2.01	1.91(3)	14.5-25.3	582	2.27-2.55	2.37(3)	11.0-19.7
II	2+1	11	22	1.87-1.92	1.89(2)	18.7-22.6	11	2.14-2.18	2.15(2)	17.0-21.1
	2+2	572	1144	1.83-1.99	1.89(2)	13.8-24.9	1144	2.29-2.59	2.36(3)	12.4-21.7
III	3+1	973	2919	1.58-2.16	1.88(3)	12.8-25.7	973	2.15-2.59	2.37(3)	13.4-19.5

Таблица 4. Характеристики невалентных взаимодействий Si–C и Si–Si в структурах кристаллов

С.О.	КЧ	Число атомов	Контакты Si–C				Контакты Si–Si			
			Число контактов	$d(\text{Si}\cdots\text{C}), \text{\AA}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{C}), \%$	Число контактов	$d(\text{Si}\cdots\text{Si}), \text{\AA}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{Si}), \%$
				Диапазон	Среднее			Диапазон	Среднее	
II	2+0	2	13	2.78-4.14	3.35(48)	<1.1	7	3.00-3.21	3.09(10)	<1.3
	10+0	2	–	–	–	–	–	–	–	–
IV	3+0	4	–	–	–	–	–	–	–	–
	4+0	1769	3055	2.31-4.69	2.94(27)	<4.4	716	2.55-4.97	3.20(20)	<2.3
0	0+2	3	8	3.44-3.51	3.47(3)	<1.1	6	3.77-3.86	3.82(3)	<0.2
	0+3	27	35	3.34-4.26	3.49(15)	<0.4	18	3.23-4.26	3.64(26)	<2.4
	0+4	193	1026	3.06-4.46	3.49(7)	<1.9	228	2.96-4.99	3.78(32)	<2.7
I	1+1	1	2	2.93-3.28	3.11(24)	<0.1	2	3.05-3.06	3.05(1)	<1.0
	1+2	11	23	2.84-3.49	3.39(13)	<0.4	1	3.28	–	<0.3
	1+3	194	808	2.64-3.84	3.36(24)	<3.1	197	2.90-4.48	3.63(32)	<2.7
II	2+1	11	24	2.67-3.45	3.06(26)	<1.1	5	3.07-3.25	3.17(8)	<0.8
	2+2	572	1392	2.57-4.44	3.34(28)	<3.1	982	2.66-4.99	3.86(31)	<2.6
III	3+1	973	1741	2.32-4.34	3.08(32)	<2.9	452	2.94-4.19	3.66(28)	<2.0

величины δ наблюдается в случае атомов Si(1) и Si(2), лежащих на поворотных осях второго порядка, в структуре {ENEYIF} [29]. Валентные углы Si–Si–Si в комплексах SiSi₃ лежат в диапазоне 62.1–167.4°.

Образование атомами кремния КП состава SiSi₂ наблюдается всего в двух структурах – {BIDLW} [30] и {XATSUI} [31]. Атомы Si(1) в {BIDLW} [30] и атомы Si(1) и Si(2) в {XATSUI} [31] образуют кратные связи Si=Si. Как и в случае комплексов SiCSi, описанных выше, фрагменты Si–Si=Si не являются линейными. Валентные углы Si–Si=Si лежат в диапазоне 137.4–138.8°. Двухкоординированные атомы Si, входящие в состав SiSi₂, располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Характеристики ПВД атомов кремния

В структуре 1124 исследованных соединений ПВД атомов кремния, входящих в состав КП SiC_n, SiC_nSi_m и SiSi_m, в сумме образуют 72900 граней. Проведенный анализ показал, что химическим взаимодействиям Si–C и Si–Si отвечают 11403 и 3592 грани соответственно. Роль атомов Z, с которыми атомы Si образуют невалентные контакты Si···Z, играют атомы H (47164 грани), C (8127 граней) и Si (2614 граней). В табл. 3 и 4 приведена краткая характеристика всех валентных Si–X и невалентных взаимодействий Si···X (X = C или Si) в структурах рассматриваемых соединений. Наглядно охарактеризовать такие взаимодействия позволяет график зависимости телесных углов (Ω), выраженных в процентах от полного телесного угла 4 π стерadian, под которыми грани ПВД «видны» из ядер атомов кремния, от соответствующих межъядерных расстояний Si–X и Si···X (X = C или Si) (рис. 3). Химические связи Si–X лежат в диапазоне 1.58–2.54 Å для X = C и 2.06–2.68 Å для X = Si (табл. 3). Дополнительный анализ показал, что средняя длина углерод-углеродной связи фрагмента Si–C–C закономерно изменяется в зависимости от гибридизации атома C. Так, в ряду Si–C–C, Si–C=C и Si–C≡C средние величины $d(C–C)$ принимают значения 1.53(3), 1.40(5) и 1.20(1) Å соответственно. Указанные значения $d(C–C)$ в пределах погрешности совпадают с длинами связей C–C, установленными для случая реализации комплексов состава AlC_n [10]. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае изменения межатомного

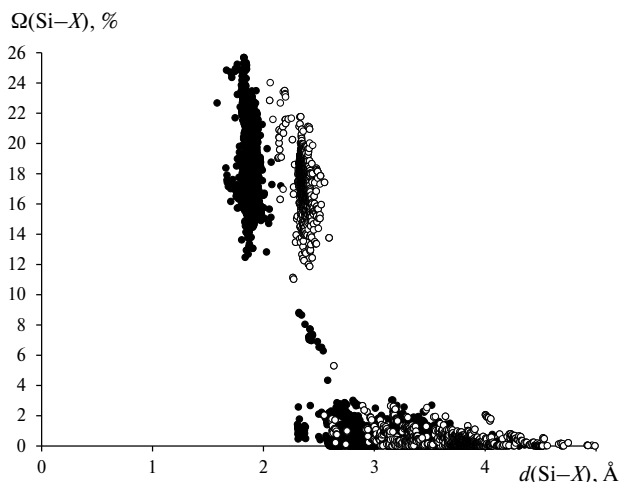


Рис. 3. Зависимость телесных углов Ω (выраженных в % от 4 π стерadian) граней ПВД атомов кремния в комплексах SiC_n и SiC_nSi_m от межатомных расстояний Si–X, где X = C (черные кружки) или Si (белые кружки), соответствующих этим граням.

расстояния Si–Si, Si=Si и Si≡Si, принимающего значения 2.37(3), 2.18(4) и 2.059(3) Å соответственно. В то же время длина одинарной связи $d(Si–X)$ в ряду Si–X–X, Si–X=X и Si–X≡X, где X – атом C или Si, в пределах погрешности не зависит от гибридного состояния атома X и составляет 1.88(3) Å (для X = C) и 2.37(3) Å (для X = Si).

Независимо от КЧ и степени окисления атомов кремния, а также формы и симметрии их ПВД, валентные и невалентные взаимодействия между атомами Si и X (X = C или Si) описываются едиными линейными зависимостями значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний (рис. 3):

$$| (Si–C) = 40.35(8) - 12.37(3)d(Si–C), \quad (1)$$

$$| (Si–Si) = 45.44(19) - 12.16(6)d(Si–Si) \quad (2)$$

с коэффициентами корреляции $r = -0.929$ (для 21145 граней Si–C) и -0.919 (для 7014 граней Si–Si). В соответствии с [32], существование подобных линейных корреляций можно рассматривать в качестве критерия, указывающего на существование ближнего порядка, обусловленного химическими взаимодействиями между атомами, на основании чего следует полагать, что взаимодействия Si–X (X = C или Si) в структурах охарактеризованных кристаллов подчиняются общей закономерности, не зависящей от валентного состояния атомов Si.

Как видно из представленных в табл. 3 данных для обсуждаемых соединений, длина связи Si–X ($X = \text{C}$ или Si) изменяется более чем на 0.9 Å, однако такая вариация межатомного расстояния Si–X ($X = \text{C}$ или Si) практически не сказывается на величине объема ПВД атомов Si, который в пределах $3\sigma(V_{\text{ПВД}})$ является постоянной величиной, практически не зависящей от значения КЧ. Напротив, изменение степени окисления центрального атома кремния неминуемо сказывается на величине $V_{\text{ПВД}}$. Так, согласно данным табл. 1, уменьшение степени окисления атома Si сопровождается закономерным ростом величины $V_{\text{ПВД}}$ атомов кремния, средние значения которых составляют 9.2(5), 10.7(4) и 16.9(1.0) Å³ для атомов Si(IV), Si(III) и Si(II), образующих КП SiC_{*n*}, соответственно. Аналогичная зависимость от величины степени окисления Si наблюдается и в случае объемов ПВД атомов кремния, входящих в состав КП SiC_{*n*}Si_{*m*}. Так, в ряду SiSi_{*m*}, SiCSi_{*m*}, SiC₂Si_{*m*} и SiC₃Si, в котором степень окисления центрального атома кремния увеличивается от 0 (для комплексов SiSi_{*m*}) до +3 (для комплексов SiC₃Si), величина $V_{\text{ПВД}}$ атомов Si уменьшается, принимая значения 18.2(8), 15.5(6), 13.2(5) и 10.9(4) Å³ соответственно. С учетом данных $V_{\text{ПВД}}$ для КП SiC₄ зависимость величины $V_{\text{ПВД}}$ от степени окисления атомов Si описывается линейным уравнением:

$$V_{\text{ПВД}}(\text{SiC}_n\text{Si}_m) = 17.92 - 2.26n \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции -0.997, где n – количество атомов углерода в комплексах SiC_{*n*}Si_{*m*}, численно совпадающее со степенью окисления атомов кремния.

В соответствии с ранее полученными данными о характеристиках ПВД атомов щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия, находящихся в углеродном окружении [8, 10], величина $V_{\text{ПВД}}$ центрального атома в комплексах MC_n ($M = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}$) при движении по периоду слева направо монотонно уменьшается, принимая значения 19.6(2.5), 14.3(1.4), 11.4(7) и 9.2(6) Å³ для атомов Na, Mg, Al, Si соответственно.

Нецентросимметричность окружения атомов кремния возможно оценить с помощью величины вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД (D_A) [33]. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, величина D_A

в случае комплексов Si(IV)C₄, Si(IV)C₃ и SiSi_{*m*} равна нулю в пределах $2\sigma(D_A)$. В случае КП Si(II)C₂ и SiC_{*n*}Si_{*m*} (где $n \geq 1$) величина D_A в пределах $2\sigma(D_A)$ не является нулевой. Причиной этого в случае двухкоординированных атомов кремния Si(II)C₂ является наличие не поделенной электронной пары у атомов Si(1) в структурах {ВОНРАР} [19] и {YEZREC} [20], представляющих собой радикалы. Отметим, что в случае комплексов Si(II)C₁₀ атомы Si(1) располагаются в центросимметричных позициях, в результате чего величина D_A их ПВД равна 0, в то время как для ПВД атомов Si(2), занимающих общие позиции в структуре кристалла, вектор D_A равен 0.27 Å. В случае комплексов SiC_{*n*}Si_{*m*} (где $n \geq 1$) основной причиной ненулевых значений вектора D_A является искажение первой координационной сферы атомов кремния посредством координации атомов разной химической природы и, как следствие, реализации неравноценных по величине длин связей $d(\text{Si}–\text{C})$ и $d(\text{Si}–\text{Si})$. На наш взгляд, на величину D_A для КП SiCSi не оказывают влияния электроны, участвующие в боковом перекрывании двух sp^2 -гибридных орбиталей соседних атомов Si (рис. 2), поскольку в случае комплексов SiSi₂, природа химического связывания в которых аналогична SiCSi, величина $D_A = 0.07(2)$ Å в пределах погрешности равна нулю.

Помимо вектора D_A , искажение ПВД можно охарактеризовать, используя величину второго момента инерции (G_3), представляющего из себя безразмерный параметр, характеризующий степень сферичности полиэдра [34]. В случае КП SiC_{*n*} величина G_3 изменяется в диапазоне 0.089–0.104, а для комплексов SiC_{*n*}Si_{*m*} (где $n = 0–4$) значения G_3 укладываются в диапазон 0.082–0.100. Согласно [34] на основании величины G_3 связи Si–X ($X = \text{C}$ или Si) следует интерпретировать преимущественно как ковалентные ($G_3 > 0.082$).

Наглядно охарактеризовать особенность окружения атомов кремния в исследованных структурах позволяет (d, ϕ)-распределение [33], графики которого для ПВД атомов Si, входящих в КП состава SiC_{*n*}, SiC_{*n*}Si_{*m*} и SiSi_{*m*}, представлены на рис. 4.

Вид (d, ϕ)-распределения для ПВД атомов кремния, образующих комплексы SiC_{*n*} и SiSi_{*m*}, представлен двумя контактными кривыми, которые представляют две координационные сферы атомов кремния (рис. 4, а и б). Первая

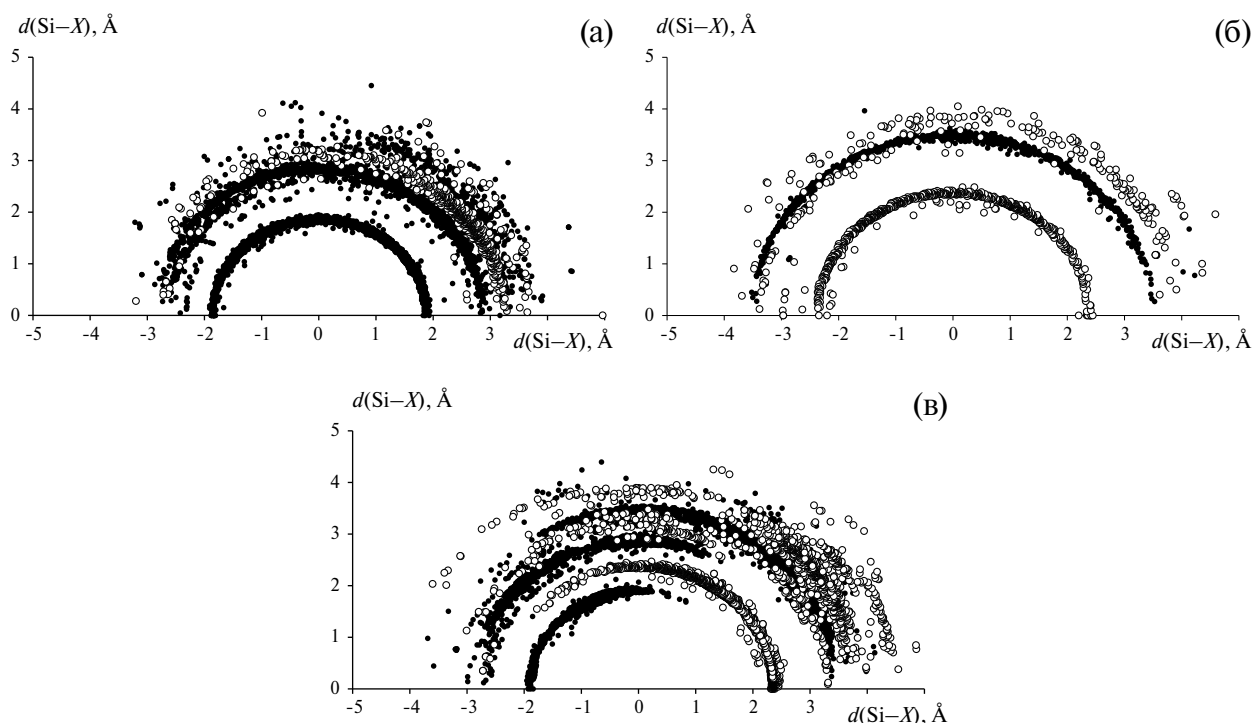


Рис. 4. Распределение (d, φ) для ПВД атомов кремния, входящих в состав комплексов SiC_n (а), SiSi_m (б) и SiC_nSi_m (в). Черными кружками обозначены атомы С, белыми — атомы Si.

координационная сфера включает в себя валентные взаимодействия $\text{Si}-X$ ($X = \text{C}$ или Si), которым отвечают контактные кривые с радиусами 1.87(4) и 2.37(5) Å, для связей $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{Si}$ соответственно. Вторая координационная сфера большего радиуса имеет достаточно диффузный вид и представлена невалентными взаимодействиями Si/C и Si/Si .

Несколько иной вид имеет (d, φ) -распределение для комплексов SiC_nSi_m (рис. 4в). В данном случае контактные кривые, отвечающие сильным взаимодействиям $\text{Si}-X$ и слабым невалентным контактам Si/X ($X = \text{C}$ или Si), имеют вид чередующихся между собой полудуг. Отметим, что точки, отвечающие за химические связи $\text{Si}-\text{C}$, располагаются преимущественно при значениях угла $\varphi > 90^\circ$, в то время как точки, характеризующие сильные взаимодействия $\text{Si}-\text{Si}$, лежат при значениях угла $\varphi < 90^\circ$. Данное обстоятельство можно объяснить, исходя из направленности ковалентных связей $\text{Si}-X$ ($X = \text{C}$ или Si) при рассмотрении КП SiC_nSi_m , характеризующихся асимметрией в расположении лигандов.

Особенности топологии Si-подрешеток

Как известно [35], по классическим представлениям в подрешетках, состоящих из атомов

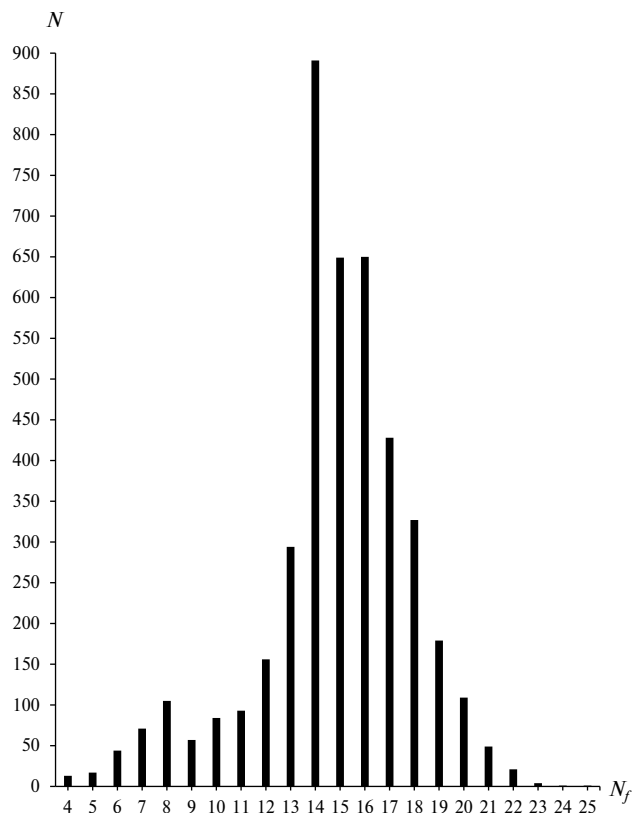


Рис. 5. Распределение ПВД 4243 атомов Si в зависимости от числа граней (N_f) полиэдров в Si-подрешетках структуры кристаллов кремнийорганических соединений.

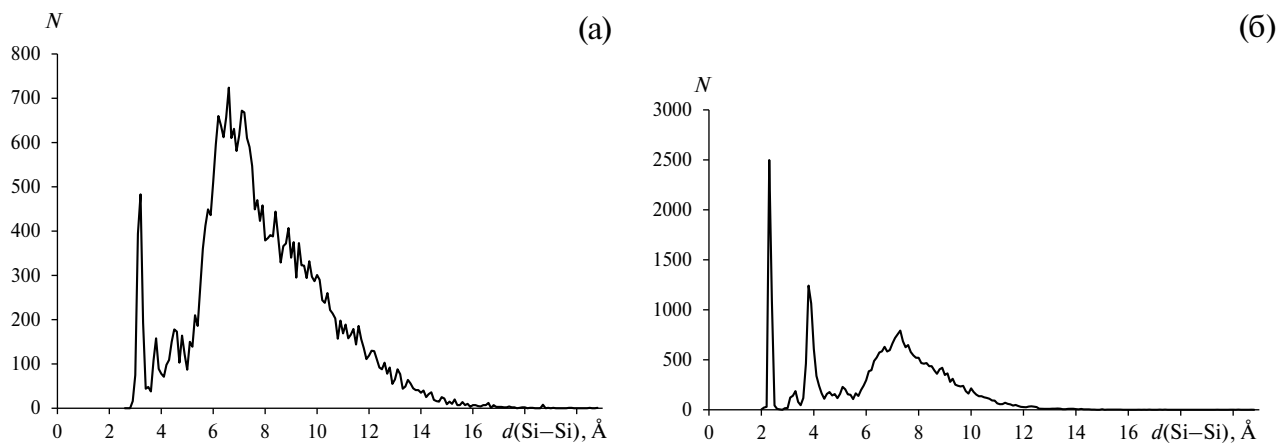


Рис. 6. Распределение межатомных расстояний в Si-подрешетках в зависимости от величины $d(\text{Si-Si})$. Гистограммы построены с шагом 0.1 и учитывают все расстояния $d(\text{Si-Si}) \leq 21$ между атомами, имеющими общую грань ПВД и образующими КП состава SiC_n (а) и SiC_nSi_m (б).

«тяжелых» элементов, в структурах кристаллов должно соблюдаться правило «12 соседей», с точки же зрения стереоатомной модели строения кристаллов в таких подрешетках выполняется правило «14 соседей» [36].

Проведенный нами анализ показал, что в Si-подрешетках кристаллов кремнийорганических соединений общей формулой $\text{Si}_a\text{C}_b\text{H}_c$ (a, b, c — стехиометрические коэффициенты) число граней ПВД, обозначаемое символом N_f и равное числу атомов кремния, окружающих базисный атом Si, изменяется от 4 до 25 (рис. 5). Согласно полученным данным, в Si-подрешетках наиболее характерными являются ПВД, величина N_f которых равна 14. На долю таких 14-гранников приходится 891 ПВД, что соответствует примерно 21.0% от объема изученной выборки. Следующими по частоте реализации после ПВД с $N_f=14$ оказываются 15- и 16-гранники — в охарактеризованной выборке их содержится 649 и 650 полиэдров соответственно, что составляет всего по 15.3% на каждый. ПВД атомов Si в Si-подрешетках, обладающие 17 гранями, по частоте встречаемости располагаются на четвертом месте — в изученной выборке содержится 428 таких ПВД (10.1%).

Как видно из рис. 5, наиболее характерной величиной N_f у ПВД атомов Si в Si-подрешетке является 14. На долю таких 14-гранников приходится 891 полиэдр, при этом чаще всего реализуются полиэдры с комбинаторно-топологическим типом $[4^6 6^8]$, отвечающим федоровскому

кубооктаэдру (205 из 891). Следующими по распространенности следуют 16-гранники (650 полиэдров) и 15-гранники (649 полиэдров). В то же время ПВД атомов Si в Si-подрешетках с N_f 12 реализуются в 156 случаях (3.7% от выборки). Вид 14-, 15- и 16-гранников представлен на S-Fig.1 в приложении.

Дополнительный анализ показал, что распределение межатомных контактов в зависимости от расстояния Si-Si в ПВД атомов в Si-подрешетках достаточно неравномерно (рис. 6), что обусловлено различным способом связывания комплексов SiC_n и SiC_nSi_m друг с другом. На графиках, представленных на рис. 6, отчетливо видны мощные максимумы в диапазоне 2–4 Å. В случае комплексов SiC_n , график распределения межатомных расстояний Si-Si в Si-подрешетках которого представлен на рис. 6а, максимум, располагающийся в области примерно из 3.22(9) Å, соответствует атомам кремния, находящимся в пределах одной молекулы, как и базисный атом Si. В случае комплексов SiC_nSi_m первый максимум 2.37(5) Å на рис. 6б отвечает образованию химических связей Si-Si, в то время как второй пик 3.94(17) Å, как и в случае комплексов SiC_n , обусловлен наличием нескольких атомов кремния, входящих в состав одной молекулы. Типичное расположение атомов кремния в Si-подрешетке с характерным межатомным расстоянием представлено на S-Fig. 2 в приложении.

Таким образом, использование стереоатомной модели строения кристаллов и разбиение

кристаллического пространства с помощью ПВД позволило дать количественную оценку стереоэффекту не поделенной электронной пары у атомов Si(II), а также охарактеризовать стереохимию атомов кремния, с учетом абсолютно всех контактов, возникающих между атомами в структурах кристаллов, а не только наиболее значимых. В следующей работе будут представлены результаты кристаллохимического анализа углеводородов и их сравнительная характеристика с их кремнийсодержащими аналогами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mu Q.C., Chen J., Xia C.G., Xu L.W.* // *Coord. Chem. Reviews.* 2018. V. 374. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.06.015>.
2. *Komiyama T., Minami Y., Hiyama T.* // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 1. P. 631.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02374>.
3. *Эльшенбройх К.* Металлоорганическая химия. М.: БИНOM – Лаборатория знаний 2011. 746 с. [*Elschenbroich C.* *Organometallchemie.* Teubner Verlag, 2008.]
4. *Kang K., Nishimoto Y., Yasuda M.* // *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. № 21. P. 13345.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01505>.
5. *Gai L., Mack J., Lu H. et al.* // *Coord. Chem. Reviews.* 2018. V. 285. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.009>.
6. *Franz A.K., Wilson S.O.* // *J. Med. Chem.* 2013. V. 56. № 2. P. 388.
<https://doi.org/10.1021/jm3010114>.
7. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2022).
8. *Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 324.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030105> [*Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 3. С. 307].
9. *Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V.* // *Ibid.* 2018. V. 63. № 8. P. 1032.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080107> [*Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В.* // Там же. 2018. Т. 63. № 8. С. 996].
10. *Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V.* // *Ibid.* 2019. V. 64. № 7. P. 870.
<https://doi.org/10.1134/S003602361907009X> [*Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В.* // Там же. 2019. Т. 64. № 7. С. 714].
11. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. T. 25. № 7. C. 453. [*Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н.* // *Координац. химия.* 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
12. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденмоб В.Л.* Современная кристаллография: В 4-х тт. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 161.
13. *Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A.* // *Russ. J. of Inorganic Chemistry.* 1997. V. 42. № 12. P. 1871. [*Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. № 12. С. 2036]
14. *Ostendorf D., Saak W., Weidenbruch M., Marsmann H.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. № 24. P. 4938.
<https://doi.org/10.1021/om000714i>.
15. *Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C.* // *J. of the American Chemical Society.* 2002. V. 124. № 15. P. 3830.
<https://doi.org/10.1021/ja025522o>.
16. *Tokitoh N., Shinohara A., Matsumoto T. et al.* // *Organometallics.* 2007. V. 26. № 16. P. 4048.
<https://doi.org/10.1021/om700347z>.
17. *Tokitoh N., Wakita K., Okazaki R. et al.* // *J. of the American Chemical Society.* 1997. V. 119. № 29. P. 6951.
<https://doi.org/10.1021/ja9710924>.
18. *Wakita K., Tokitoh N., Okazaki R. et al.* // *Ibid.* 2000. V. 122. № 23. P. 5648.
<https://doi.org/10.1021/ja000309i>.
19. *Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C.* // *Ibid.* 1999. V. 121. № 41. P. 9722.
<https://doi.org/10.1021/ja9925305>.
20. *Abe T., Tanaka R., Ishida S. et al.* // *Ibid.* 2012. V. 134. № 49. P. 20029.
<https://doi.org/10.1021/ja310391m>.
21. *Jutzi P., Kanne D., Kruger C.* // *Angewandte Chemie, International Edition.* 1986. V. 25. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.1002/anie.198601641>.
22. *Gasper P.P., Beatty A.M., Chen T. et al.* // *Organometallics.* 1999. V. 18. № 19. P. 3921.
<https://doi.org/10.1021/om990418+>.
23. *Tsurusaki A., Kamiyama J., Kyushin S.* // *Journal of the American Chemical Society.* 2014. V. 136. № 37. P. 12896.
<https://doi.org/10.1021/ja507279z>.

24. *Taira K., Ichinohe M., Sekiguchi A.* // Chemistry-A European Journal. 2014. V. 20. № 30. P. 9342. <https://doi.org/10.1002/chem.201402482>.
25. *Ishida S., Sugawara R., Misawa Y., Iwamoto T.* // Angewandte Chemie, International Edition. 2013. V. 52. № 49. P. 12869. <https://doi.org/10.1002/anie.201308517>.
26. *Karni M., Apeloig Y., Takagi N., Nagase S.* // Organometallics. 2005. V. 24. № 26. P. 6319. <https://doi.org/10.1021/om058033g>.
27. *Auer D., Kaupp M., Strohmman C.* // Ibid. 2005. V. 24. № 26. P. 6331. <https://doi.org/10.1021/om050499b>.
28. *Yasuda H., Lee V.Ya., Sekiguchi A.* // J. of the American Chemical Society. 2009. V. 131. № 18. P. 6352. <https://doi.org/10.1021/ja901881z>.
29. *Iwamoto T., Okita J., Kabuto C., Kira M.* // J. of Organometallic Chemistry. 2003. V. 686. № 1–2. P. 105. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00436-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00436-4).
30. *Sekiguchi A., Kinjo R., Ichinohe M.* // Science. 2004. V. 305. № 5691. P. 1755. <https://doi.org/10.1126/science.1102209>.
31. *Murata Y., Ichinohe M., Sekiguchi A.* // J. of the American Chemical Society. 2010. V. 132. № 47. P. 16768. <https://doi.org/10.1021/ja1091744>.
32. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 503 с.
33. *Serezhkin V.N., Buslaev Yu.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 7. P. 1064 [*Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорганич. хим. 1997. Т. 42. № 7. С. 1180].
34. *Блатов В.А., Полькин В.А., Сережкин В.Н.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
35. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. КДУ. М.: 2005. 592 с.
36. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Координац. химия. 2008. Т. 34. № 10. С. 733.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ

© 2024 г. А.Л. Максимов^а, А.М. Гюльмалиев^а, Х.М. Кадиев^{а*}

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 21.06.2023

После доработки 21.06.2023

Принята к публикации 30.06.2023

Методами квантовой химии DFT b3lyp исследована электронная структура комплекса *n*-гексан с кластерами алюмосиликатов ZSM-5 и H-ZSM-5 в модели «супермолекула». Установлено, что в случае, когда заряд комплекса $q=0$ и окружение атома Al имеет тетраэдрическую структуру, водород, оторванный от *n*-гексана, образует H₂O с OH-группой от окружения Al. В случае, когда атом Al находится в тригональном гибридном состоянии sp^2 , являясь сильным кислотным центром льюисовского типа, он способен оторвать от изомера гидрид-ион водорода, который, присоединяясь к атому алюминия, меняет его гибридное состояние на sp^3 . Скорость реакций гидрокрекинга изомеров α в зависимости от размеров пор сопоставлены со скоростью в зависимости от электрофильности изомеров ω , вычисленной методом DFT b3lyp/6-311g(d,p). Показано, что зависимости α от параметра разветвления изомеров и от индекса электрофильности ω идентичны, при этом интерпретация результатов различается: в первом случае изменением размеров пор, во втором — электронным строением алюмосиликатов и самих изомеров.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, превращение изомеров гексана, кластеры алюмосиликатных катализаторов ZSM-5, индекс реакционной способности.

DOI: 10.31857/S0044453724020112, EDN: RCZZKK

ВВЕДЕНИЕ

Алюмосиликатные катализаторы широко применяются в различных промышленных процессах в нефтехимии и нефтепереработке. Для получения разветвленных алканов, которые используются в качестве октаноповышающих добавок к моторным топливам, используются процессы каталитического крекинга и алкилирования на алюмосиликатных катализаторах. Для снижения температуры застывания масел и дизельного топлива в нефтехимической промышленности используются процессы каталитической депарафинизации с применением цеолитных катализаторов. Особый интерес представляет то, что структурные особенности алюмосиликатных катализаторов позволяют модифицировать их с целью получения продуктов с прогнозируемыми свойствами [1–4].

Следует также отметить, что многообразие структур и свойств алюмосиликатных

катализаторов, обуславливающих различия механизмов химических реакций, протекающих при их использовании, осложняют интерпретацию результатов экспериментальных данных. При этом вопросы «причина — следствие» трактуются интуитивно, что приводит порою к противоречивым выводам.

Цель данной работы — анализ реакции изомеризации *n*-гексана на катализаторе ZSM-5 с применением методов квантовой химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экспериментальных данных использованы результаты работы [4] по исследованию скорости реакций гидрокрекинга изомеров гексана на катализаторе ZSM-5 в зависимости от их топологического параметра — степени разветвленности. Примечательно, что авторами с «осторожным оптимизмом» делается

вывод о том, что такая зависимость свидетельствует о роли размеров пор в структуре катализатора. В данной работе предпринята попытка провести анализ закономерности превращения изомеров гексана с позиции электронного строения алюмосиликатных катализаторов.

Для решения поставленной задачи применили пакет квантово-химических программ [5] с использованием методов теории функционала плотности DFT b3lyp в базисах 6-31g(d), 6-31g(d,p), 6-311g(d,p). Расчеты молекул и кластеров катализаторов проводили с оптимизацией всех геометрических параметров с подтверждением стационарности найденного минимума энергии отсутствием мнимых частот в колебательном спектре. Электронная структура комплексов (молекула алкана + кластер катализатора) исследовалась в приближении «супермолекулы».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Квантово-химический расчет энергии взаимодействия гексана с поверхностью катализатора ZSM-5 проводился в кластерном приближении. Рассматривались адсорбция и хемосорбция изомеров гексана на поверхности катализатора по значению локального минимума энергии в модели «супермолекулы». Следует отметить, что физическая адсорбция, как и конденсация, не требуют энергии активации. Однако в таких узкопористых адсорбентах, как цеолиты, может наблюдаться медленное поглощение, скорость которого лимитируется не самим процессом адсорбции, а скоростью диффузии паров в узких порах [6]. При локальном взаимодействии молекулы с активным центром катализатора происходит хемосорбция, что позволяет в кластерном приближении достаточно успешно моделировать факторы, влияющие на активность катализатора, и прогнозировать направления его модификации [7]. Кластерное приближение имеет свои недостатки, одним из которых является вопрос замыкания граничных «висячих валентностей» на поверхности катализатора [8, 9]. Однако многие задачи в рамках кластерного приближения можно успешно решить, определив положение и характер активных центров поверхности по минимуму электронной энергии при фиксированном соотношении Si/Al с соблюдением правила Левенштейна.

Электронные структуры содалитовой ячейки T24 алюмосиликатов $\text{Si}_{24}\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ и $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ рассчитаны полуэмпирическим методом PM6 (рис. 1). Из результатов расчета видно, что наличие двух атомов алюминия в структуре $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ существенно влияет на энергию верхней занятой E_n - и нижней вакантной E_{n+1} -орбиталей, на величину малликовско-го заряда на атомах кремния $Q_{(\text{O}-\text{Si}-\text{O})}$, мостиковых атомах кислорода $Q_{(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})}$ и атомах кислорода гидроксильных групп $Q_{(\text{Si}-\text{O}-\text{H})}$. При этом в их ИК-спектрах в положениях частот колебаний различной природы наблюдаются соответствующие изменения (рис. 1, а и б). Естественно, что при таком разнообразии в природе поверхностных атомов алюмосиликатных катализаторов реакции превращения алканов в их присутствии могут идти по разным механизмам, включающим радикальный, анион-радикальный, катион-радикальный, карбокатионный и карбоанионный.

Радикальный механизм в реакциях термолитической разрыве связей, а другие механизмы могут быть результатом электронно-донорных и электронно-акцепторных взаимодействий. Представляет интерес с применением современных квантово-химических методов выявить роль активных центров алюмосиликатных катализаторов в реакциях превращения алканов, определяемых поверхностными атомами и атомными группами типа Si и Al и соотношением Si/Al, их валентным окружением: мостиковый кислород $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$, протонированный мостиковый кислород $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}\overset{\text{H}^+}{\text{--}}$ и $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{H}\text{--}$ группы в различных положениях.

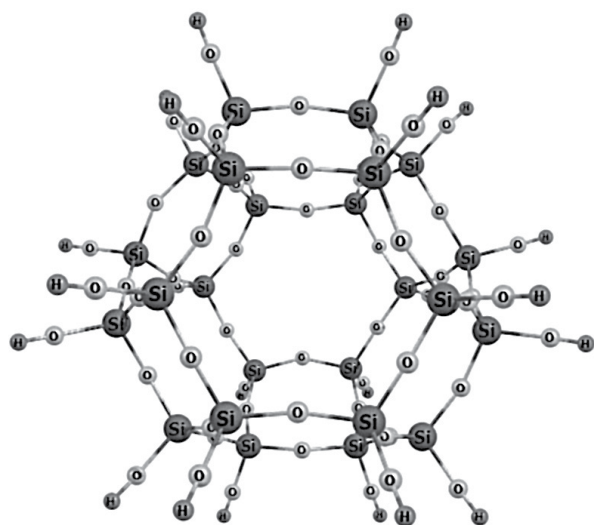
Рассмотрим роль окружения атомов Si и Al в их тригональном и тетрагональном гибридных состояниях в составе алюмосиликатов в реакциях каталитического превращения алканов. Для дальнейших рассуждений представлены электронные конфигурации валентных оболочек и гибридных состояний атомов Si и Al (табл. 1). При тетраэдрическом окружении атом Al может образовать три ковалентные связи и одну координационную связь за счет приобретенной извне электронной пары: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (заряд комплекса q при степени окисления входящих в комплекс атомов $q_{\text{Al}} = 3+$, $q_{\text{O}} = 2-$ и $q_{\text{H}} = 1+$ равен: $q = q_{\text{Al}} + 4q_{\text{O}} + 4q_{\text{H}} = -1$).

$\text{Si}_{24}\text{O}_{60}\text{H}_{24}$; sod (*t*-toc), T24

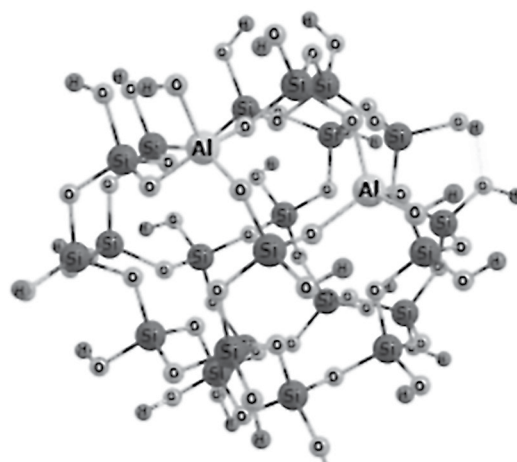
(a)

 $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$

(б)



$E_n = -9.75 \text{ эВ}$
 $E_{n+1} = -0.10 \text{ эВ}$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Si}-\text{o}-)} = 0.66$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Si}-\text{o}-)} \sim -0.34 - (-0.36)$
 $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{H})} \sim -0.48$



$E_n = -9.93 \text{ эВ}$
 $E_{n+1} = -0. = |33 \text{ эВ}$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Si}-\text{o}-)} \sim 3.1$
 $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)} \sim -1.6$
 $Q_{(-\text{o}-\text{Al}-\text{o}-)} \sim 2.6$
 $Q_{(-\text{Si}-\text{O}-\text{H})} \sim -1.2$
 $Q_{(-\text{Al}-\text{O}-\text{H})} \sim -0.99$

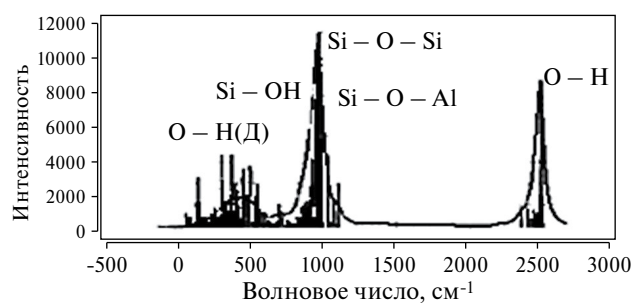
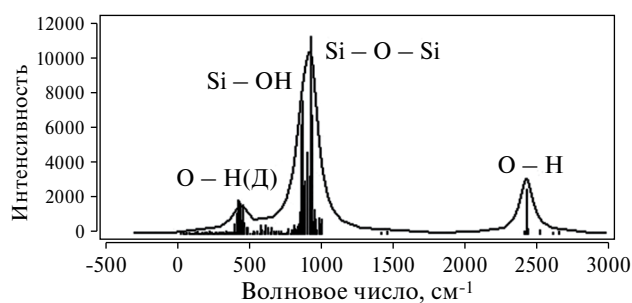


Рис. 1. Результаты расчета электронной структуры кластеров $\text{Si}_{24}\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ (а) и $\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}\text{H}_{24}$ (б).

Таблица 1. Электронные конфигурации валентных оболочек и гибридных состояний атомов Si и Al

Атом	Электронная конфигурация	sp^3 -Гибридизация	Гибридные орбитали	Структура
Si	$[\text{Ne}]3\text{S}^23\text{P}^2$	$\text{te}^1\text{te}^1\text{te}^1\text{te}^1$		$\text{Si}(\text{OH})_4$
Al	$[\text{Ne}]3\text{S}^23\text{P}^1$	$\text{te}^1\text{te}^1\text{te}^1\text{te}^0$		$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Таблица 2. Расчет энергии атомизации $DE_{\text{ат}}$ молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ методом opt freq ub3lyp/6-31g(d,p)

Терм основного состояния атома	ϵ_i , а.е.	$\sum \epsilon_i$, а.е.	E_0 , а.е.	$\Delta E_{\text{ат}}$, ккал/моль	Заряды атомов $q_{\text{Si, Al}}$
$\text{Si}(^3P_0)$	-289.377	- 591.621	$[\text{Si}(\text{OH})_4]_{q=0, M=1}$ $E_0 = -592.934$.	823.9	+1.056
$\text{H}(^2S_{1/2})$	-0.500	- 469.051	$[\text{Al}(\text{OH})_3]_{q=0, M=1}$ $E_0 = -470.127$	675.2	+1.098
$\text{Al}(^2P_{1/2})$	-242.368	- 544.612	$[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=0, M=2}$ $E_0 = -545.792$	740.5	+0.942
$\text{O}(^3P_2)$	-75.061	- 544.612	$[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=-1, M=1}$ $E_0 = -545.938$	832.1	+0.797

Примечание. $M=2S+1$ мультиплетность; S – полный спин; 1 а.е. = 627.5095 ккал/моль.

Энергетическая устойчивость возможных структур окружения атомов Si и Al является одной из основных характеристик каталитических свойств алюмосиликатов. Устойчивость структур можно оценить по величине энергии их атомизации $DE_{\text{ат}}$, определяемой как энергии эндотермических реакций разложения молекул на атомы, находящихся в состоянии их основных электронных термов. При температуре $T = 0$ К вычислены значения энергии атомизации $DE_{\text{ат}}$ молекул алюмосиликатов по формуле:

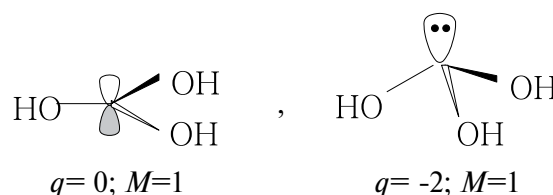
$$E_{\text{ам}} = \sum \epsilon_i - E_0.$$

Здесь и далее E_0 – электронная энергия атомов с учетом энергии нулевых колебаний; ϵ_i – энергия основного терма атома; M – мультиплетность терма.

Из результатов расчета следует, что молекула $\text{Si}(\text{OH})_4$ на 83.4 ккал/моль прочнее, чем $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=0, M=2}$. Согласно реакции $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=0, M=2} + e = [\text{Al}(\text{OH})_4]_{q=-1, M=1}$ анион на $\Delta E = -91.6$ ккал/моль устойчивее, чем нейтральная молекула. Для сравнения также рассчитана величина $DE_{\text{ат}}$ для молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$ (табл. 2).

Сравнение малликовских зарядов на атомах Si и Al в молекулах $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ показывает, что заряд $q_{\text{Si}} = +1.056$ больше, чем $q_{\text{Al}} = +0.797$ (табл. 2). Судя по значениям зарядов, атом кремния больше подвержен нуклеофильной атаке, чем атом алюминия. Кислородный атом в случае радикала $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ заряжен более отрицательно (-0.721), чем в $\text{Si}(\text{OH})_4$ (-0.597). Отметим, что в молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ (плоская структура) атом Al имеет sp^2 , а после принятия

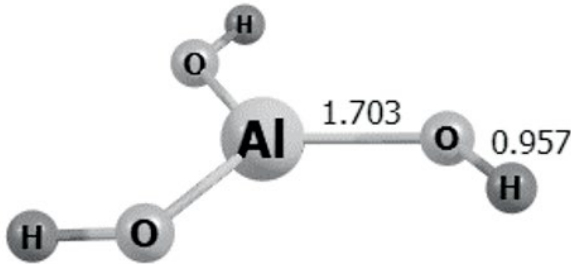
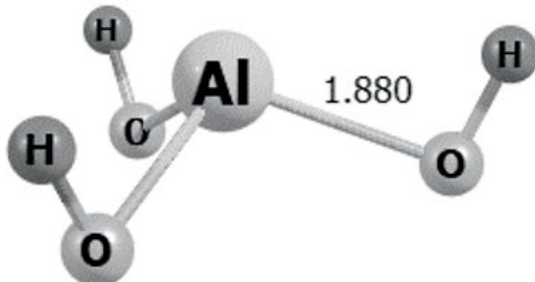
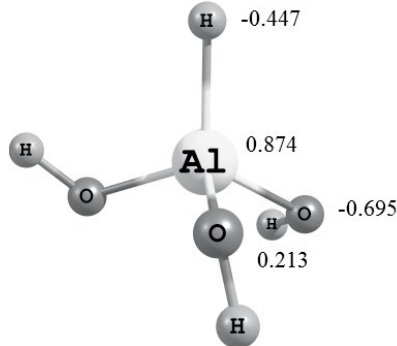
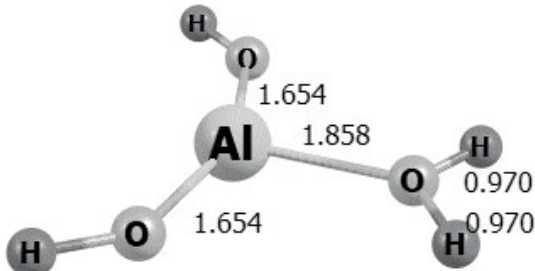
электронной пары на свободную $3P$ -орбиталь атома Al меняет гибридизацию на sp^3 и молекула $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ принимает тетраэдрическую структуру:



Структуры молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ оптимизированы по методу DFT b3lyp/6-311g(d,p) (табл. 3). В молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ атом Al является кислотным центром типа Льюиса, а в молекуле $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ – основным центром. В молекуле $[\text{Al}(\text{OH})_3]^{-2}$ связи Al–O длиннее, чем в $\text{Al}(\text{OH})_3$. Представляют интерес реакции присоединения к $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидрид-иона водорода и протона. Оптимизированные структуры показывают, что в первом случае гидрид-ион атакует атом Al, образуя тетраэдрическую структуру, а во втором протон присоединяется к атому кислорода и образуется плоская структура, которая на -135.7 ккал/моль устойчивее. Отсюда следует вывод, что реакция присоединения гидрид-иона водорода к молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ на $DE_0 = -196.6$ ккал/моль выгоднее, чем присоединение протона.

Реакции превращения n -алканов изучали на примере гидрокрекинга гексана. По результатам экспериментальных данных гидрокрекинга изомеров гексана на катализаторе ZSM-5 отмечено, что важно определить, как селективность процесса превращения зависит от формы углеводорода, и поставлены вопросы [4]:

Таблица 3. Оптимизированные структуры молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3^{-2}$, $\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^-$ и $\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^+$

$\text{Al}(\text{OH})_3$; $q = 0$, $M = 1$	$\text{Al}(\text{OH})_3^{-2}$; $q = -2$, $M = 1$
 $E_0 = -470.127029$ а.е. $E_n = -0.31038$ а.е. $E_{n+1} = -0.02178$ а.е.	 $E_0 = -469.9287$ а.е. $E_n = 0.2376$ а.е. $E_{n+1} = 0.336$ а.е. $\Delta E = 122.7$ ккал/моль
Реакция присоединения гидрид-иона водорода $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^-$	Реакция присоединения протона $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\text{H}^+$
 $q = -1$, $M = 1$ $E_0 = -470.762268$ а.е.	 $q = 1$, $M = 1$ $E_0 = -470.439404$ а.е.

• почему на некоторых цеолитах гидрокрекинг *n*-алканов селективен?

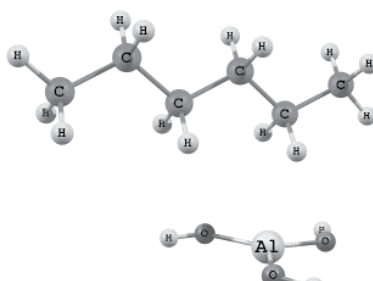
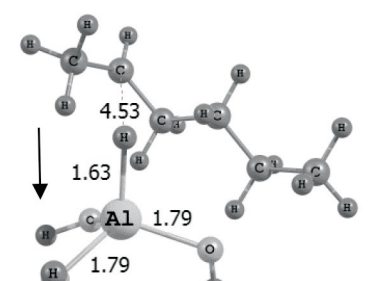
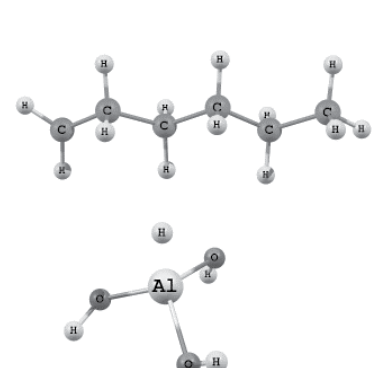
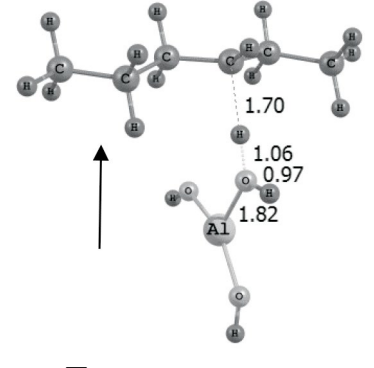
• почему некоторые цеолитные катализаторы крекинга активны в реакции депарафинизации, а другие катализаторы — в реакции изомеризации?

Справедливо отмечено, что «точный характер эффектов селективности является предметом некоторых дискуссий».

Для анализа механизма взаимодействия алканов со структурными фрагментами алюмосиликатов $\text{Al}(\text{OH})_x$ в качестве модели рассмотрены взаимодействия нейтральной молекулы, катиона и аниона *n*-гексана с молекулой $\text{Al}(\text{OH})_3$

(табл. 4). Результаты квантово-химических расчетов по методу DFT b3lyp/6-311g(d,p) в модели «супермолекулы» показывают, что энергия адсорбции нейтральной молекулы *n*-гексана на $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет $DE(\text{адсорбции}) = -3.1$ ккал/моль, а в случае, когда заряд комплекса (*n*-гексан + $\text{Al}(\text{OH})_3$) равен $q = -1$, энергия образования комплекса составляет $DE_0 = 4.2$ ккал/моль. Водород, отщепленный от вторичного атома углерода *n*-гексана, координируется на $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}]^-$, а при отрыве водорода от первичного углеродного атома энергия образования комплекса составляет $DE_0 = 8.5$ ккал/моль. Следовательно, энергия отрыва водорода от первичного

Таблица 4. Результаты квантово-химического расчета взаимодействия анион- и катион-радикалов *n*-гексана с молекулой $\text{Al}(\text{OH})_3$ (стрелками указаны направления переноса электронной плотности в комплексе молекула – катализатор)

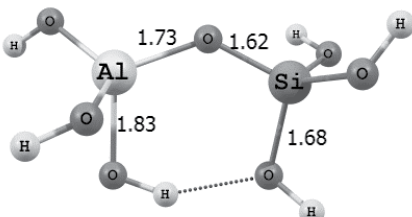
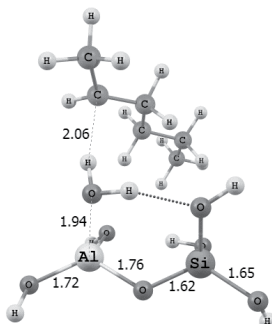
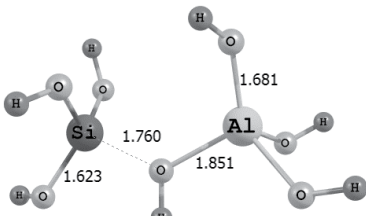
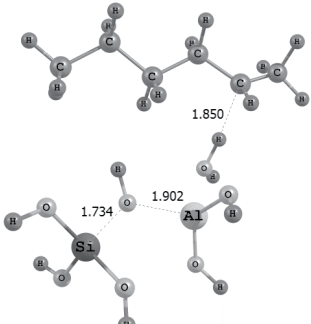
 $E_0 = -707.097194$ а.е. $q = 0, M = 1$ $E_0(n\text{-C}_6\text{H}_{14}) = -236.965149$ а.е. $E_0[\text{Al}(\text{OH})_3] = -470.127029$ а.е. $\Delta E(\text{адсорбции}) = -3.1$ ккал/моль	 $\sum q_i(\text{C}_6\text{H}_{13}) = -0.1435$; $\sum q_i(\text{Cat}) = -0.8565$ $E_0 = -707.090525$ а.е. $q = -1, M = 2$ $\Delta E_0 = 4.2$ ккал/моль
 $E_0 = -707.083653$ а.е. $q = -1, M = 2$ $\Delta E = 8.5$ ккал/моль	 $\sum q_i(\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.1385$; $\sum q_i(\text{Cat}) = 0.86148$ $E_0 = -706.781059$ а.е. $q = 1, M = 2$

углеродного атома *n*-гексана на 4.3 ккал/моль больше, чем от вторичного. В случае, когда заряд комплекса составляет $q = 1$, оторванный от вторичного атома углерода водород координируется на атоме кислорода $\text{Al}(\text{OH})_3$, но при этом электронная плотность комплекса смещается к радикалу $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$. Таким образом, в зависимости от заряда комплекса при $q = -1$ осуществляется механизм с отрывом гидрида от *n*-гексана с образованием карбокатиона, а при $q = 1$ – отрыв протона с образованием карбоаниона *n*-гексана.

Результаты расчетов взаимодействия *n*-гексана со структурными моделями алюмосиликатов, выполненные методом b3lyp/6-31g(d) с оптимизацией всех геометрических параметров в модели «супермолекула» с зарядом, равным

$q = 0$ и $q = 1$, показывают, что в случае $q = 0$, когда окружение атома Al имеет тетраэдрическую структуру, водород, оторванный от *n*-гексана с OH-группой окружения Al, образует H_2O . При этом атом Al меняет гибридизацию с тетраэдрической на тригональную (табл. 5). Следует отметить, что гидроксильные группы Si в аналогичной реакции не участвуют. Радикал *n*-гексана $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$ имеет высокий положительный заряд $\sum q_i(\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.4569$, т.е. образуется карбокатион. Реакция экзотермическая $\Delta E_0 = -17.7$ ккал/моль. В случае H-ZSM-5, когда «супермолекула» имеет заряд $q = 1$, механизм отрыва водорода аналогичен случаю $q = 0$, но отток электронной плотности происходит на радикал $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$ и реакция более экзотермична, чем в первом случае: $\Delta E_0 = -27.8$ ккал/моль.

Таблица 5. Результаты расчета энергии взаимодействия молекулы *n*-гексана с моделями поверхности алюмосиликатов

$\text{Si}(\text{OH})_3\text{-O-Al}(\text{OH})_3$ $q = 0; M=2$	$\text{Si}(\text{OH})_3\text{-O-Al}(\text{OH})_3 + n\text{-гексан}$ $q = 0; M=2$
 $E_0 = -1062.316245$ $\text{H-C}_6\text{H}_{14}$ $E_0 = -236.895326$	 $E_0 = -1299.239793 \text{ а.е.},$ $\Delta E_0 = -0.028222 \text{ а.е.} = -17.7 \text{ ккал/моль}$ $\sum q_i (\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.4569;$ $\sum q_i (\text{Cat}) = -0.4569$
$\text{Si}(\text{OH})_3\text{-OH}^+\text{-Al}(\text{OH})_3$ $q = 1; M=2$	$\text{Si}(\text{OH})_3\text{-OH}^+\text{-Al}(\text{OH})_3 + n\text{-гексан}$ $q = 1; M=2$
 $E_0 = -1062.634308$	 $E_0 = -1299.574005 \text{ а.е.},$ $\Delta E_0 = -0.044371 \text{ а.е.} = -27.8 \text{ ккал/моль}$ $\sum q_i (\text{C}_6\text{H}_{13}) = 0.1480; \sum q_i (\text{Cat}) = 0.8520$

Таким образом, в случае, когда атом Al находится в тригональном гибридном состоянии sp^2 , он является сильным льюисовским кислотным центром и способен оторвать от изомера *n*-гексана гидрид-ион водорода, который, присоединяясь к атому алюминия, меняет его гибридное состояние на sp^3 .

Реакция отрыва водорода от алканов на алюмосиликатах зависит от заряда q комплекса [катализатор + алкан] и может идти по разным механизмам:

- в случае ZSM-5 отрыв водорода от нейтральной системы $q = 0$ происходит по радикальному механизму избирательно по слабым C—H-связям, атом водорода присоединяется

к -ОН-группе из окружения атома алюминия и образует H_2O и радикал $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$, который несет большой положительный заряд;

- в случае H-ZSM-5, когда заряд системы $q = 1$, реакция отрыва водорода аналогично случаю с ZSM-5, с той только разницей, что отток электронной плотности происходит от катализатора к радикалу $\text{C}_6\text{H}_{13}^\cdot$.

Можно допустить, что реакции превращения изомеров гексана на цеолитных катализаторах будут многостадийными. После первой эндотермической стадии реакции (адсорбции) стадия хемосорбции, протекающая с затратами энергии, является определяющей. В последующих стадиях реакции превращение изомеров

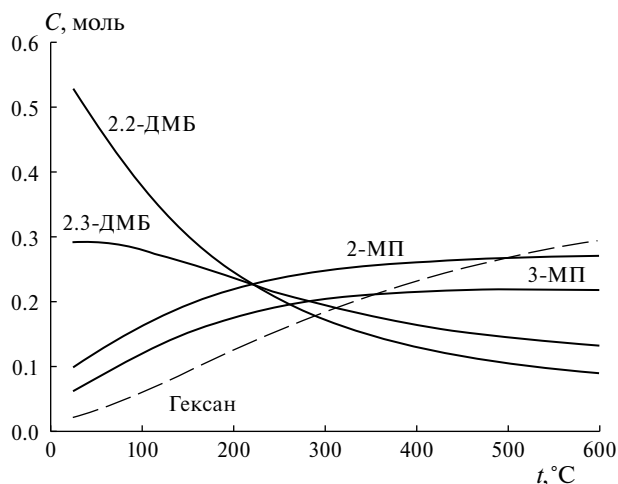


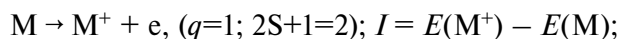
Рис. 2. Зависимости от температуры равновесных числа молей изомеров *n*-гексана при давлении $P=0.1$ МПа.

на поверхности катализатора будет зависеть от электронной структуры самих изомеров. Следовательно, реакционную способность изомеров в реакциях крекирования можно рассматривать как функцию и термодинамической устойчивости, и различных квантово-химических индексов реакционной способности самих изомеров.

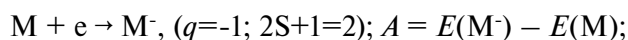
Результаты температурной зависимости равновесного состава 1 моля *n*-гексана при давлении 0.1 МПа при температуре ниже 200 °C показывают, что равновесные концентрации изомеров закономерно разнятся, а в области 300 °C они отличаются незначительно (рис. 2) [10]. Можно предположить, что в этой температурной области селективное превращение изомеров из-за термодинамических ограничений практически не осуществимо.

Так как цеолитные катализаторы в основном заряжены, для установления характера реакций превращения изомеров на них в зависимости от их электронного строения необходимо для каждого изомера рассматривать реакцию образования:

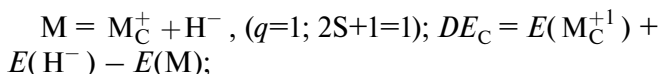
-катиона



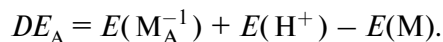
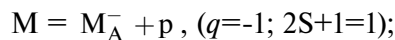
-аниона



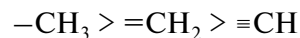
-карбокатиона



-карбоаниона

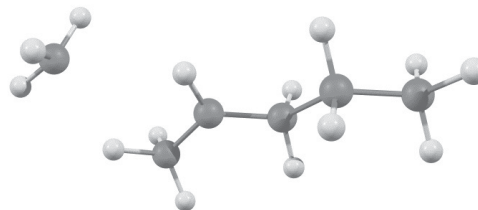
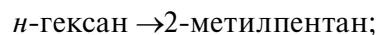


Полученные результаты по механизму превращения *n*-гексана на катализаторах ZSM-5 и H-ZSM-5 можно распространить и на другие алканы. При этом следует учитывать, что энергия отрыва водорода от алканов в ряду первичного, вторичного и третичного углеродного атома уменьшается [11]:

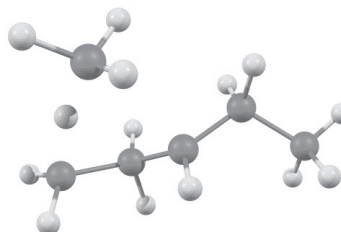
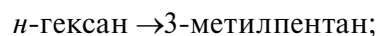


и отрыв водорода от атомов изомеров должен произойти избирательно по величине энергий связей, согласно приведенному ряду.

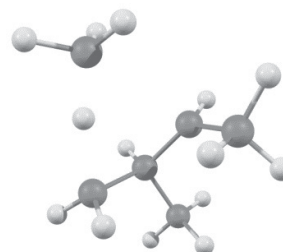
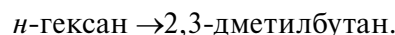
Ниже приведены энергии активации реакций превращения *n*-гексана изомеры и геометрия переходного состояния:



$$E_{ак} = 108.8 \text{ ккал/моль}$$

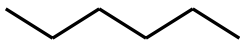
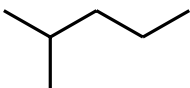
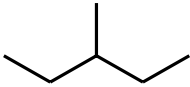
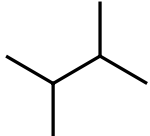
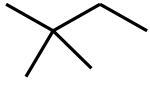


$$E_{ак} = 99.8 \text{ ккал/моль}$$



$$E_{ак} = 66.7 \text{ ккал/моль}$$

Таблица 6. Относительная скорость крекирования изомеров гексана и индексы реакционной способности

№ п/п	Изомер C ₆ H ₁₄	$\alpha_{\text{эксп}}$	$-E_n$	E_{n+1}	ΔE_C	ΔE_A	Π	μ	$\langle R^{**2} \rangle$	V
1	 н-гексан	0.7	8.51	1.20	251	420	110.5	4.7	942	96.0
2	 2-метилпентан	0.39	8.50	1.14	237	414	82.5	3.8	854	88.1
3	 3-метилпентан	0.21	8.40	1.07	236	412	81.3	1.0	758	88.2
4	 2,3-диметилбутан	0.1	8.39	0.99	236	416	77.1	1.9	680	88.9
5	 2,2-диметилбутан	0.1	8.45	0.96	237	418	77.1	1.9	680	95.5

Приведенные данные показывают, что, во-первых, реакции изомеризации происходят с отрывом метильной группы и, во-вторых, судя по энергиям активации реакций, молекула *n*-гексана должна преимущественно превращаться в разветвленные изомеры.

В табл. 6 приведены экспериментальные данные зависимости скорости крекирования пяти изомеров от их степени разветвления [4]. Для анализа связи относительной устойчивости изомеров с их электронным строением также приведены вычисленные методом b3lyp/6-311g(d,p) энергии верхней занятой E_n (эВ) и нижней вакантной E_{n+1} (эВ) молекулярных орбиталей нейтральных изомеров, энергии образования карбоанионов DE_A (ккал/моль) и карбокатионов DE_C (ккал/моль), параметр пространственный электронный экстенд катион-иона $\langle R^{**2} \rangle$ (а.е.), характеризующий среднее значение пространственной протяженности потенциального поля молекулы, мольный объем V (см³/моль), поляризуемость Π , показывающая способность молекулы приобрести дипольный момент в электрическом поле, и дипольный момент m (Дебай). Из приведенных данных видно,

что с величиной $\alpha_{\text{эксп}}$ лучше коррелируют параметры: энергия нижней МО E_{n+1} , поляризуемость Π и электронный экстенд катион-иона $\langle R^{**2} \rangle$. Существенно отметить, что с мольным объемом V корреляция отсутствует.

На рис. 3а приведена зависимость $\alpha_{\text{эксп}}$ от степени разветвления изомеров [4], а на рис. 3б – от индекса реакционной способности – электрофильности ω (ккал/моль), вычисленной по формулам [12–14]:

$$\omega = \frac{1}{4} \frac{(E_n + E_{n+1})^2}{(E_{n+1} - E_n)}.$$

Как видно, эти две зависимости почти идентичны. Предполагая, что изомеры с большим индексом электрофильности ω будут атаковать активные центры катализатора с отрицательным зарядом – атомы кислорода, можно предложить следующие схемы по месту атаки на катализаторах ZSM-5 (схема а) и H-ZSM-5 (схема б):

Из проведенного анализа следует, что в случае рис. 3а, попадание изомеров в реакционную зону зависит от степени их разветвления,

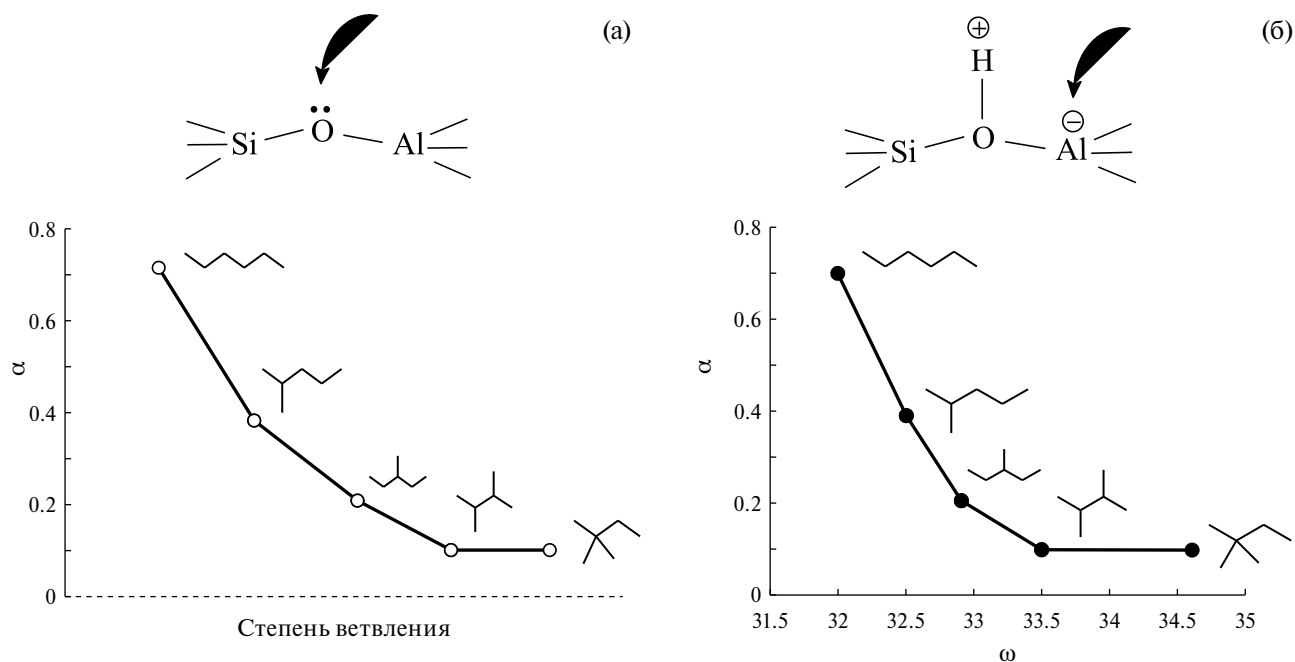


Рис. 3. Зависимости относительной скорости крекинга изомеров гексана: а — от степени ветвления [4]; б — от параметра электрофильности ω .

а, следовательно, и от размеров пор, а в случае рис. 3б, — от их электрофильности, то есть чем больше электрофилен изомер, тем сильнее он будет удерживаться электронодонорным центром катализатора и тем труднее будет попадать в реакционную зону крекирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что:

- с уменьшением энергии образования карбокатионов изомеров ΔE уменьшается относительная скорость реакции крекинга α . Это дает основание считать, что реакция крекинга изомеров гексана на цеолитных катализаторах протекает по карбокатионному механизму;
- идентичность зависимостей скорости гидрокрекинга изомеров от параметра разветвленности и от индекса электрофильности ω , с одной стороны, может означать взаимосвязь между топологическими индексами и электронным строением изомеров, с другой, разницу в интерпретации результатов, а именно: в первом случае скорость связывается с размерами изомеров и пор, а во втором — с электронным строением изомеров и алюмосиликатов. Следовательно, при моделировании скорости и селективности реакции крекинга изомеров

алканов на цеолитных катализаторах нужно исходить как из размеров пор катализатора, так и из индекса электрофильности изомеров;

- скорость реакции гидрокрекинга изомеров гексана лучше коррелирует с данными $\langle R^{*2} \rangle$ и потенциалами ионизации для карбокатионов, чем для нейтральных молекул. С ростом энергии сродства к электрону (с уменьшением энергии $n+1$) электрофильность ω повышается. Молярные объемы с параметрами разветвленности изомеров коррелируют в меньшей степени.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. // Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах М.: Химия, 1982. С. 280.
2. Боженков Г.В., Медведев Д.В., Рудякова Е.В., Губанов Н.Д. // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. № 2. С. 349. DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-349-359>.
3. Шкурюпатов А.В., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Иванова И.И. // Нефтехимия. Т. 58. № 5. 2018. С. 529. DOI: 10.1134/S0028242118050155.

4. *Rigutto M.S., van Veen R., Laurent H.* // *Studies in Surface Science and Catalysis*. V. 168. 2007. P. 855.
5. *Granovsky A.A.* GAMESS. V. 7.1. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
6. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 520 с.
7. *Жидомиров Г.Ж., Чувылкин И.Д.* // *Успехи химии*. 1986. Т. LV. Вып. 3. С. 353. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1986v055n03ABEH003178>.
8. *Mikheikin I.D., Abronin I.A., Zhidomirov G.M., Kazan-sky V.B.* // *J. Molec. Catal.* 1977/78. V. 3. P. 435.
9. *Pelmenshchikov A.G., Zhidomirov G.M., Zamaraev K.I.* // *React. Kinet. Catal. Letters*. 1982. V. 21. P. 115.
10. *HSC Chemistry 6*. <http://www.hscchemistry.net>.
11. *Рейтов О.А.* Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964. С. 698.
12. *Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 9. P. 1922. DOI: 10.1021/ja983494x.
13. *Shubin L.* // *J. Chem. Sci.* 2005. V.117. № 5. P. 477. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02708352>.
14. *Ralph G.P.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1986. V. 83. P. 8440.

УДК 577.325.4, 577.332, 577.338

СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ГИДРОЛИЗА ОРГАНОФОСФАТОВ С ХОРОШЕЙ И ПЛОХОЙ УХОДЯЩЕЙ ГРУППОЙ ФОСФОТРИЭСТЕРАЗЫ ИЗ *PSEUDOMONAS DIMINUTA*

© 2024 г. Т.И. Мулашкина^а, А.М. Кулакова^а, А.В. Немухин^{а, б}, М.Г. Хренова^{а, с, *}

^а Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^б Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

^с Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия

*e-mail: mkhrenova@lcc.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023

После доработки 06.06.2023

Принята к публикации 10.06.2023

Комбинированным методом квантовой механики и молекулярной механики определены механизмы гидролиза органофосфатов в активном центре фосфотриэстеразы *Pseudomonas diminuta*. Показано, что для субстрата с хорошей уходящей группой реакция проходит через две элементарные стадии с низкими энергетическими барьерами, при этом наблюдается выигрыш в энергии. В случае плохой уходящей группы возможно только образование нестабильного интермедиата реакции, однако полного гидролиза не происходит. Сравнение полученных механизмов реакции объясняет экспериментальные кинетические данные, согласно которым фермент гидролизует только субстраты с хорошими уходящими группами.

Ключевые слова: механизм реакции, фосфотриэстеразы, фосфорорганические соединения, КМ/ММ, уходящая группа.

DOI: 10.31857/S0044453724020121, EDN: RCUVJH

ВВЕДЕНИЕ

Фосфорорганические соединения (ФОС), представляющие собой триэфиры фосфатов, широко используются в качестве пестицидов, инсектицидов и антипиренов. ФОС могут накапливаться в почве и воде, а также оказывать токсичное воздействие на растения, животных и человека [1–4]. Фосфотриэстеразы — ферменты, катализирующие гидролиз фосфорорганических соединений; наиболее экспериментально изученной является фосфотриэстераза из *Pseudomonas diminuta* (Pd-PTE). Согласно кинетическим данным [5], Pd-PTE гидролизует параоксон ($k_{\text{cat}} = 2230 \text{ c}^{-1}$) и дибутил-4-нитро-фенилфосфат ($k_{\text{cat}} = 570 \text{ c}^{-1}$) и не проявляет каталитической активности с такими соединениями, как дибутилфенилфосфат и трифенилфосфат. Основное различие данных органофосфатов заключается в разном

строении уходящих групп: первые два соединения являются органофосфатами с хорошей уходящей группой, другие два — с плохой уходящей группой. В связи с этим в данной работе было проведено сравнение реакции гидролиза двух органофосфатов с одинаковыми боковыми заместителями, но разными уходящими группами: с хорошей (дибутил-4-нитрофенилфосфат (а)) и плохой (дибутилфенилфосфат (б)) уходящей группой (рис. 1).

По данным рентгеноструктурного анализа [6], в активном центре Pd-PTE находятся два катиона металла на расстоянии $3.9 \text{ \AA}$ (рис. 2). Нативный фермент содержит катионы цинка. Мостиковыми лигандами для биядерного металлического центра являются гидроксид-анион и карбоксилированный остаток Lys169, атомы кислорода которых находятся на расстоянии около $2 \text{ \AA}$ от катионов металлов. Кроме того,

катион цинка Zn_{α}^{2+} координирован в активном центре двумя аминокислотными остатками гистидина (His55, His57) и аспаратом (Asp301). Второй катион цинка Zn_{β}^{2+} также координирован двумя остатками гистидина (His201, His230). Оставшееся свободное место в его координационной сфере занимает субстрат.

Точный механизм гидролиза фосфорорганических соединений в активном центре Pd-PTE не установлен. Известно, что гидролиз органофосфатов в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE протекает по двухстадийному механизму. В ходе первой стадии происходит нуклеофильная атака гидроксид-анионом атома фосфора с образованием интермедиата с пентакоординированным фосфором [7–18] (рис. 3). Основные различия относятся к описанию второй стадии реакции, в ходе которой происходит разрыв связи между атомами

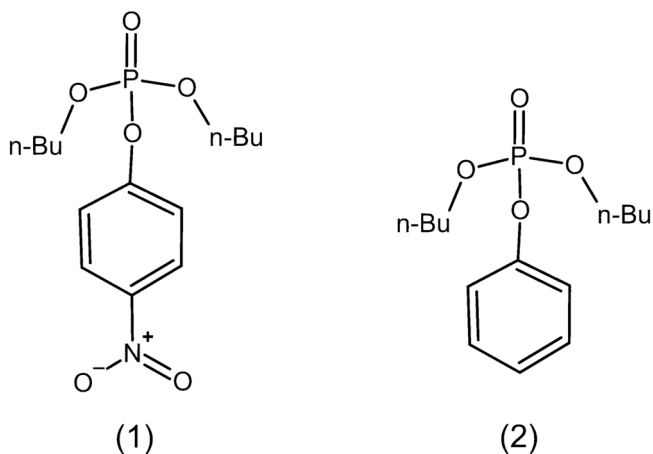


Рис. 1. Структуры субстратов: дибутил-4-нитрофенилфосфат (а) с хорошей уходящей группой и дибутилфенилфосфат (б) с плохой уходящей группой.

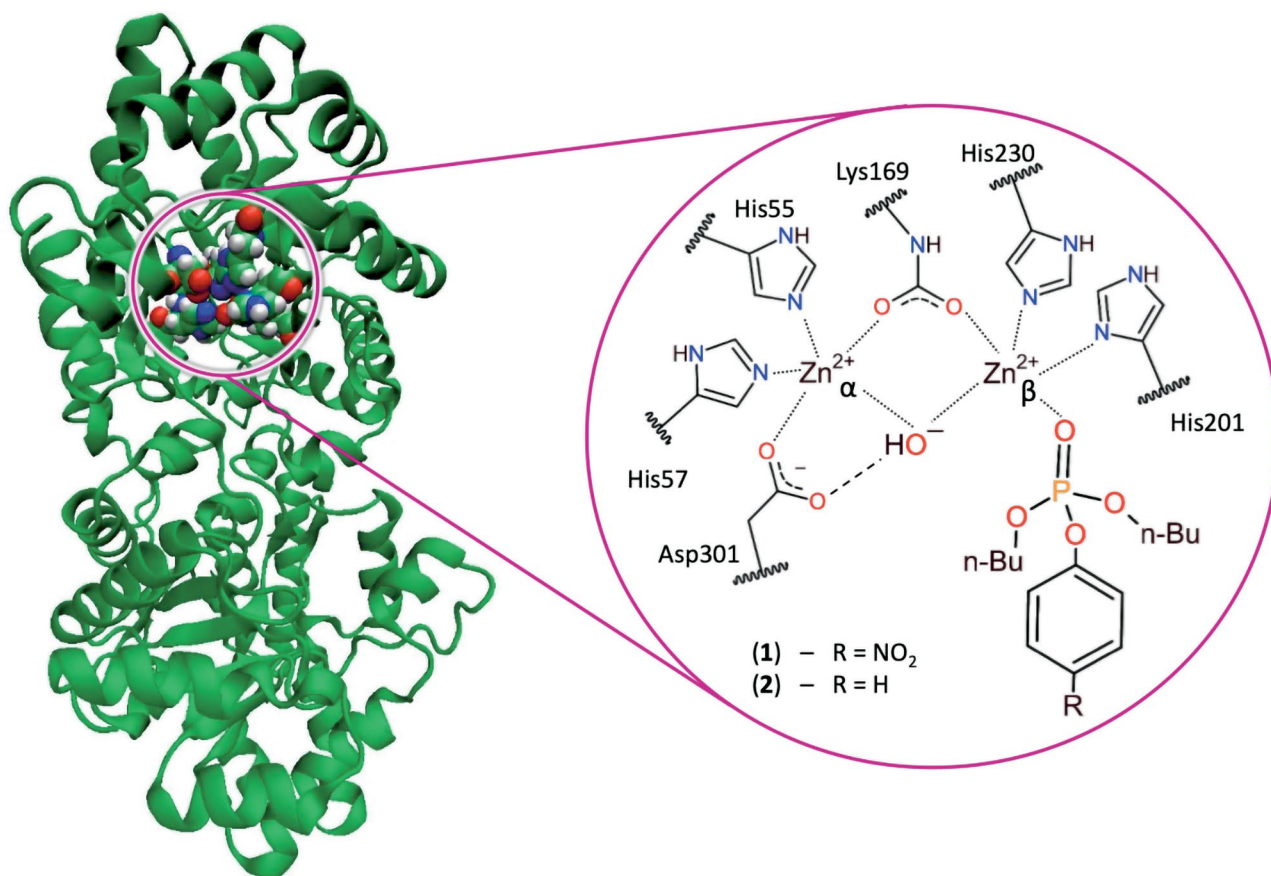


Рис. 2. Слева: Структура фосфотриэстеразы из бактерии *Pseudomonas diminuta* (Pd-PTE) – атомы активного центра показаны сферами. Справа: субстрат в активном центре Pd-PTE, пунктирными линиями показаны координационные связи катионов цинка, штриховой линией – водородная связь каталитического гидроксид аниона и аминокислотного остатка Asp301.

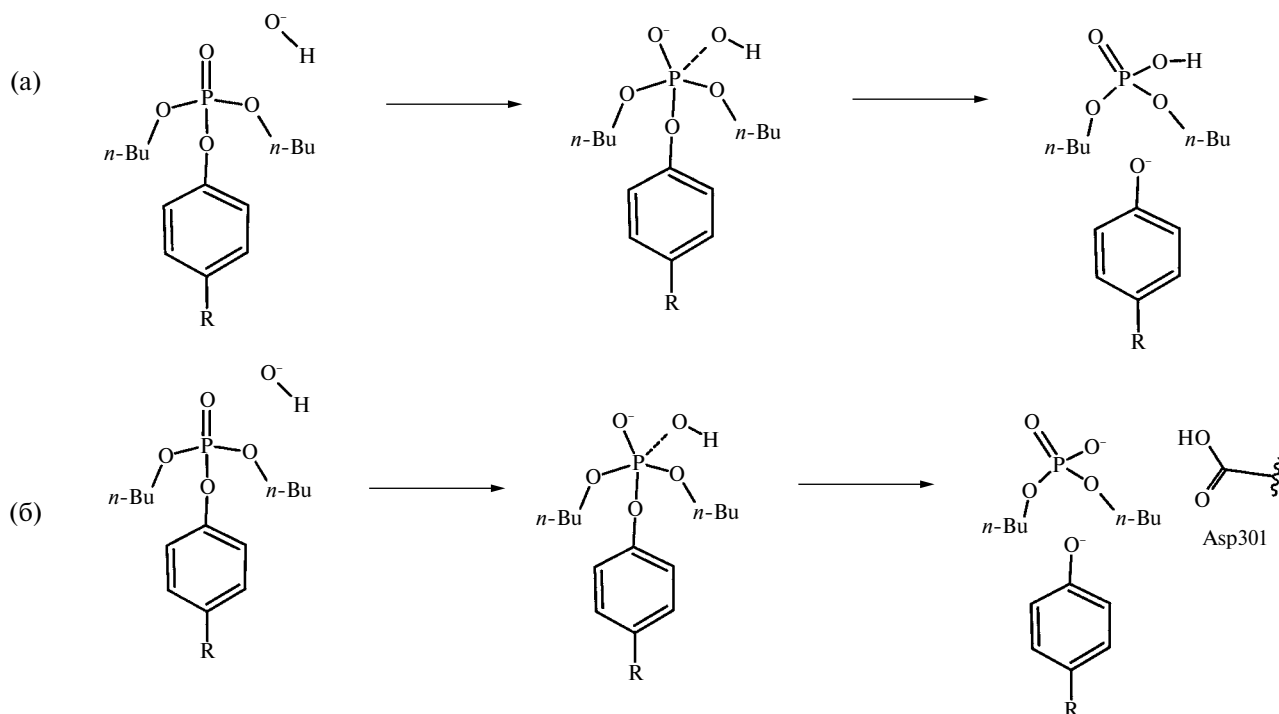


Рис. 3. Предложенные в литературе механизмы гидролиза ФОС фосфотриэстеразой Pd-PTE. Оба механизма предполагают нуклеофильную атаку гидроксид-анионом атома фосфора с образованием пентаординированного интермедиата. Дальнейший отрыв уходящей группы сопровождается образованием Р-ОН-связи (в механизме (а)) или Р-О-связи и переносом протона на аспарагиновую кислоту (механизм (б)).

фосфора и кислородом уходящей группы P-O_{LG} с образованием комплекса фермент-продукт. На данный момент существует несколько расчетных работ [8–10, 12, 16–17], в которых обсуждается механизм гидролиза органофосфатов на примере параоксона в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE. В работах [9, 17] утверждается, что образование комплекса фермент-продукта сопровождается переносом протона с гидроксид-аниона на аспарагиновую кислоту Asp301 (рис. 3б), тогда как в других работах [8, 10, 12] показано, что протон остается на атоме кислорода нуклеофильной частицы и впоследствии образуется протонированная форма фосфорорганического продукта (рис. 3а). Кроме того, в работе [12] была оценена относительная стабильность депротонированной и протонированной формы продукта. Анализ профиля потенциала средней силы показывает, что протонированное состояние продукта гидролиза на 5.5 ккал/моль стабильнее депротонированного.

Следует отметить, что среди перечисленных работ только в [9] комплекс фермент-продукт стабилизирован относительно фермент-субстратного комплекса. В работах [8, 10, 12]

использовался двухуровневый подход, который заключался в получении конфигураций фермента с помощью полуэмпирических методов, таких как AM1, PM3, и дальнейшей корректировке полученных энергий методом Кона — Шэма с функционалом V3LYP. Однако известно, что модели AM1 и PM3 плохо работают для фосфорсодержащих соединений [19, 20], а также для металлоферментов [21]. Развитие современных вычислительных ресурсов позволяет использовать более широкий арсенал методов DFT для описания все большего числа систем [22].

В данной работе получены механизмы реакции гидролиза органофосфатов (1) и (2) в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE и проведено их сравнение с использованием современных подходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модели и методы

Начальные координаты были взяты из кристаллографических данных для димера Pd-PTE (PDB ID: 3CAK) [23], полученных с разрешением

1.8 Å. Катионы кобальта были заменены на катионы цинка в связи с тем, что цинк является нативным для фермента Pd-PTE. Атомы водорода были добавлены в белковую структуру с помощью программы Reduce [24] таким образом, чтобы протонированные состояния аминокислотных остатков соответствовали нейтральному pH. Отдельное внимание уделяли аминокислотным остаткам гистидина, так как в зависимости от окружения протонирование может происходить по разным атомам азота (N_δ или N_ϵ) или по двум сразу. В обоих мономерах фермента Pd-PTE все остатки гистидина, кроме His254, полагались нейтральными. Кроме того, в соответствии с данными РСА была проведена модификация мостикового аминокислотного остатка Lys169 на карбоксилированную форму. Данная модификация позволяет стабилизировать оба катиона Zn_α^{2+} и Zn_β^{2+} в активном центре фосфотриэстеразы. Субстраты дибутил-4-нитрофенилфосфат (**1**) и дибутилфенилфосфат (**2**) были расположены в активном центре фермента аналогично структуре комплекса фермента Pd-PTE с параоксоном [6]. Полученные таким образом два комплекса фермента с субстратами сольватировали, а для нейтрализации системы были добавлены три иона хлора. Подготовка полнотомных моделей и анализ структур проводился в программном пакете VMD [25].

Для релаксации сольватной оболочки было проведено классическое молекулярно-динамическое моделирование (МД) с фиксированными атомами фермента и субстрата с помощью программного пакета NAMD [26]. Длина траектории составила 1 нс. Затем было проведено МД-моделирование без дополнительных ограничений длиной 1 нс для релаксации белкового окружения. Для описания фермента использовали силовое поле CHARMM36 [27], для субстратов (**1**) и (**2**) и карбоксилированной формы Lys169 использовали CGenFF [28], для молекулы воды — TIP3P [29]. Размер системы составил $68 \times 101 \times 90 \text{ Å}^3$.

Далее были получены интермедиаты реакции гидролиза органофосфатов (**1**) и (**2**) в активном центре Pd-PTE. Для релаксации структуры под такое состояние была рассчитана молекулярно-динамическая траектория с потенциалами комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ-МД) продолжительностью 5 пс. Методом квантовой механики описывался активный центр

фосфотриэстеразы (рис. 2), который включает в себя катионы цинка Zn^{2+} , гидроксид-анион OH^- , боковые цепи аминокислотных остатков His55, His57, карбоксилированного Lys169, His201, His230, His254, Asp301, и органофосфат. В расчетах квантовой части использовался метод функционала электронной плотности с гибридным функционалом PBE0 [30] и дисперсионной поправкой D3 [31] и базисом 6-31G**. Катионы цинка описывались с помощью псевдопотенциалов LANL2DZ [32]. Для описания молекулярно-механической части использовалось силовое поле CHARMM36. В случае комплекса фермента Pd-PTE с субстратом дибутил-4-нитрофенилфосфатом (**1**) квантовая часть включала 127 атомов, а с дибутилфенилфосфатом (**2**) — 125 атомов. Общий заряд квантовой подсистемы составлял +2. Взаимодействие квантово-химического пакета TeraChem [33] и молекулярно-динамической программы NAMD [26] обеспечивалось специальным интерфейсом программы NAMD [34].

Все расчеты методом молекулярной динамики были выполнены в каноническом ансамбле NPT при $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 300 \text{ К}$, которые поддерживались с использованием баростата Нозе — Гувера [35] и термостата Ланжевена [36] с шагом интегрирования 1 фс.

Для получения сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты реакции был проведен ряд последовательных оптимизаций геометрий с фиксированным значением координаты реакции через равные промежутки в рамках стационарного метода КМ/ММ. В связи с тем, что реакция гидролиза органофосфатов в активном центре фосфотриэстеразы происходит в две стадии, в качестве координат реакции были выбраны расстояния между фосфором и кислородом нуклеофила ($P-O_{Nu}$) и между фосфором и кислородом уходящей группы ($P-O_{LG}$) для первой и второй стадии соответственно.

Для этого были взяты интермедиаты реакции гидролиза соединений (**1**) и (**2**) в активном центре Pd-PTE, полученные из КМ/ММ-МД, в сольватной оболочке, ограниченной молекулами воды, расположенными на расстоянии не более 4 Å от макромолекулы белка и субстрата. Оптимизация КМ/ММ была выполнена с использованием программного обеспечения Tcl ChemShell [37] с эффективным

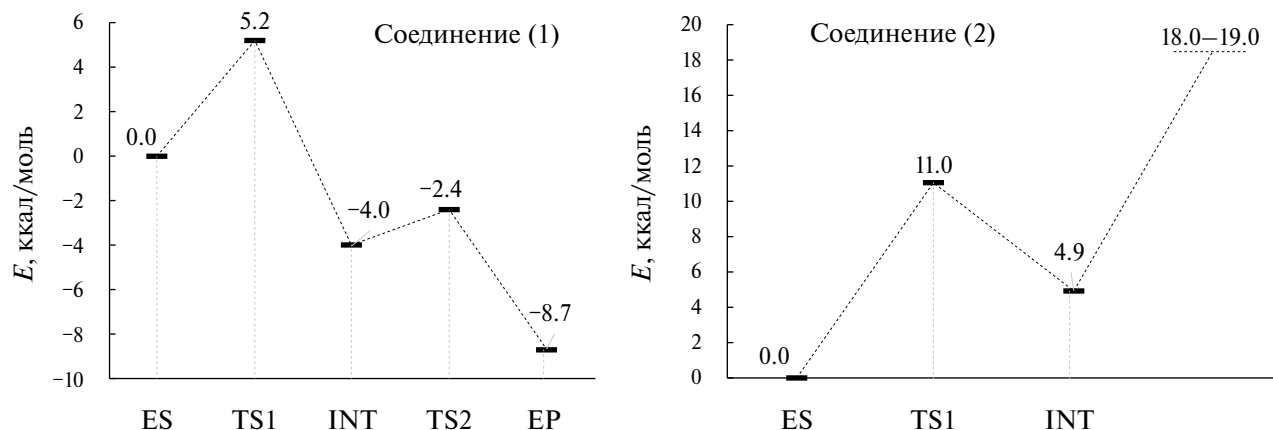


Рис. 4. Сечения поверхности потенциальной энергии для реакции гидролиза: а – дибутил-4-нитрофенилфосфата (1) и б – дибутилфенилфосфата (2) в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE. ES – фермент-субстратный комплекс, TS1 и TS2 – переходные состояния, INT – интермедиат, EP – комплекс фермент-продукт.

оптимизатором DL-FIND [38] и программным пакетом квантовой химии TURBOMOLE [39]. Квантовая подсистема и методы ее описания были выбраны аналогично предыдущему этапу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 показаны сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции, полученные методом КМ/ММ для реакции гидролиза двух выбранных субстратов в активном центре Pd-PTE. Гидролиз дибутил-4-нитрофенилфосфата (1) – органофосфата с хорошей уходящей группой – протекает с невысокими барьерами. Барьер образования интермедиата составляет 5.2 ккал/моль, а переход из интермедиата в продукт – 1.6 ккал/моль. Помимо низких барьеров эффективность протекания реакции обеспечивается понижением относительной энергии каждого следующего интермедиата. Гидролиза дибутилфенилфосфата (2) – органофосфата с плохой уходящей группой – не происходит, в том числе не удается локализовать энергетический минимум, отвечающий комплексу фермент-продукт: начиная со значения координаты реакции $P-O_{LG}$, равной 3.2 Å, значения относительной энергии выходят на плато и составляют 18–19 ккал/моль. Таким образом, фосфотриэстераза Pd-PTE проявляет каталитическую эффективность только по отношению к органофосфату с хорошей уходящей группой. Полученные результаты согласуются с кинетическими данными [5], которые показывают, что каталитическая активность

Pd-PTE для гидролиза дибутилфенилфосфата снижается в 10^6 раз по сравнению с гидролизом дибутил-4-нитрофенилфосфата.

Установленный механизм протекания реакции гидролиза дибутил-4-нитрофенилфосфата приведен на рис. 5. Гидролиз начинается с нуклеофильной атаки гидроксид-анионом атома фосфора органофосфата, что приводит к образованию интермедиата с пентакоординированным фосфором (INT). Затем происходит разрыв $P-O_{LG}$ связи, которая сопровождается переносом протона с кислорода гидроксид-аниона на остаток аспаргиновой кислоты (Asp301). Данный механизм согласуется с работами [9, 17]. Кинетическая роль Asp301 согласуется с работой [18], в которой сравнение кинетических параметров для фермента дикого типа и мутантных форм показало, что замена заряженной аспарагиновой кислоты на незаряженные аланин или аспарагин приводит к падению каталитической активности. На основании экспериментальных данных и установленного механизма можно предположить, что перенос протона на аспарагиновую кислоту является важной частью механизма реакции гидролиза органофосфатов в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE.

На рис. 6 представлены стационарные точки для первой стадии гидролиза дибутилфенилфосфата. Структуры фермент-субстратных комплексов и интермедиатов для гидролиза дибутил-4-нитрофенилфосфата и дибутилфенилфосфата схожи. В фермент-субстратных комплексах расстояние нуклеофильной

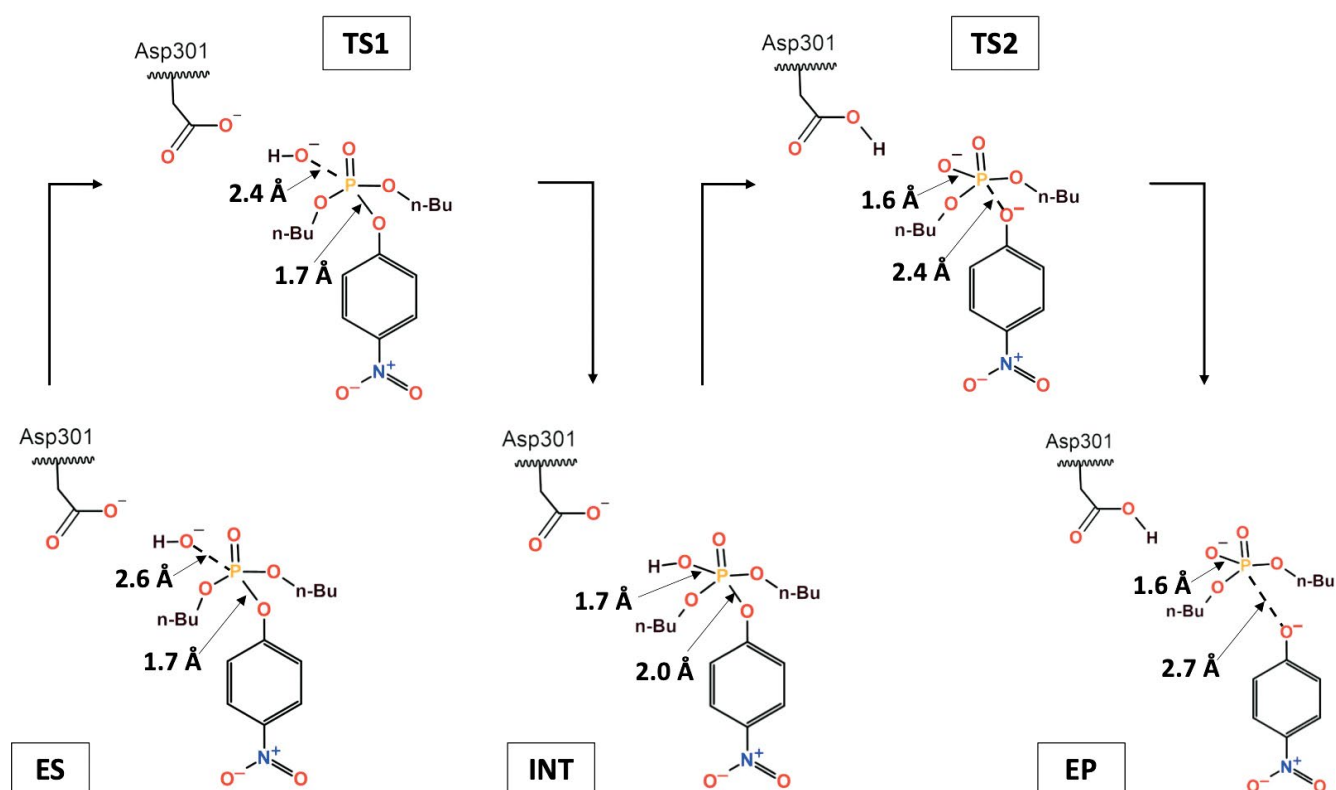


Рис. 5. Механизм реакции гидролиза дибутил-4-нитрофенилфосфата в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE. ES – фермент-субстратный комплекс, TS1 и TS2 – переходные состояния, INT – интермедиат, EP – комплекс фермент-продукт.

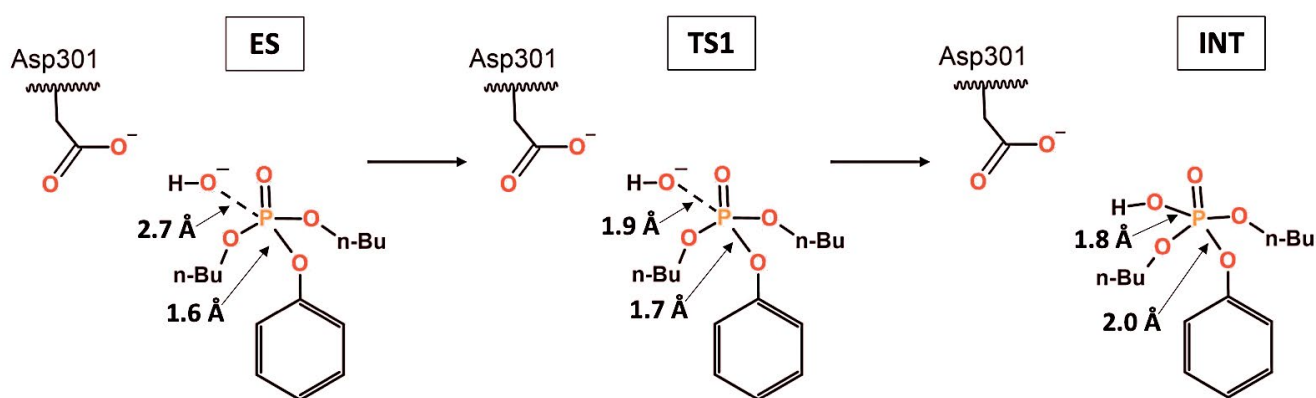


Рис. 6. Первая стадия реакции гидролиза дибутилфенилфосфата в активном центре фосфотриэстеразы Pd-PTE. ES – фермент-субстратный комплекс, TS1 – переходное состояние, INT – интермедиат.

атаки составляет 2.6 и 2.7 Å соответственно. Образование интермедиатов сопровождается уменьшением расстояния между фосфором и кислородом гидроксид-аниона до 1.7 и 1.8 Å, а расстояние P-O_{LG} составляет 2.0 Å. Существенные различия наблюдаются в структурах первого переходного состояния: в случае дибутилфенилфосфата нуклеофил подходит на более короткое расстояние (1.9 Å), чем в случае

дибутил-4-нитрофенилфосфата (2.4 Å). Несмотря на это, дальнейшего разрыва связи P-O_{LG} в дибутилфенилфосфате не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построены профили потенциальной энергии реакции гидролиза органофосфатов фосфотриэстеразой Pd-PTE. Для субстрата

с хорошей уходящей группой реакция проходит в две стадии с низкими энергетическими барьерами, при этом каждый последующий минимум на поверхности потенциальной энергии стабилизирован относительно предыдущего, что обеспечивает экспериментально наблюдаемое эффективное прохождение химической реакции. В случае негидролизуемого субстрата с плохой уходящей группой профиль потенциальной энергии характеризуется дестабилизированным состоянием, отвечающим интермедиату реакции. Вторая стадия реакции не происходит: разрыв связи с уходящей группой приводит к повышению энергии на 18–19 ккал/моль относительно фермент-субстратного комплекса (реагентов).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 21-33-70001). Расчеты проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai P.C., Fox N., Bigley A.N. *et al.* // *Biochemistry*. 2012. Т. 51. № 32. С. 6463. DOI: 10.1021/bi300811t
2. Reemtsma T., García-López M., Rodríguez I. *et al.* // *TrAC*. 2008. Т. 27. № 9. С. 727. DOI: 10.1016/j.trac.2008.07.002
3. Du J., Li H., Xu S. *et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. Т. 26. С. 22126. DOI: 10.1007/s11356-019-05669-y
4. Stubbings W.A., Schreder E.D., Thomas M.B. *et al.* // *Environ. Pollut.* 2018. Т. 238. С. 1056. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.083
5. Xiang D.F., Bigley A.N., Ren Z. *et al.* // *Biochemistry*. 2015. Т. 54. С. 7539. DOI: 10.1021/acs.biochem.5b01144
6. Vanhooke J.L., Benning M.M., Raushel F.M., Holden H.M. // *Biochemistry*. 1996. Т. 35. С. 6020. DOI: 10.1021/bi9603251
7. Grimsley J.K., Calamini B., Wild J.R., Mesecar A.D. // *Arch. of Bioch. and Biophys.* 2005. Т. 442. № 2. С. 169. DOI: 10.1016/j.abb.2005.08.012
8. Zhang X., Wu R., Song L. *et al.* // *J. Comput. Chem.* 2009. Т. 30. № 15. С. 2388–2401. DOI: 10.1002/jcc.21238
9. Chen Sh.-L., Fang W.-H., Himo F. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Т. 111. № 6. С. 1253. DOI: 10.1021/jp068500n
10. Wong K.-Y., Gao J. // *Biochemistry*. 2007. Т. 46 № 46. С. 13352–13369. DOI: 10.1021/bi700460c
11. Jackson C.J., Foo J.-L., Kim H.-K. *et al.* // *J. Mol. Biol.* Т. 375. № 5. С. 1189–1196. DOI: 10.1016/j.jmb.2007.10.061
12. López-Canut V., Ruiz-Pernía J.J., Castillo R. *et al.* // *Chem. Europ. J.* 2012. Т. 18. № 31. С. 9612. DOI: 10.1002/chem.201103615
13. Bigley A.N., Raushel F.M. // *Biochim. Biophys. Acta*. 2013. Т. 1834. № 1. С. 443. DOI: 10.1016/j.bbapap.2012.04.004
14. Kim J., Tsai P.-Ch., Chen Sh.-L. *et al.* // *Biochemistry*. 2008. Т. 47. № 36. С. 9497. DOI: 10.1021/bi800971v
15. Jackson C., Kim H.-K., Carr P.D. *et al.* // *Biochim. Biophys. Acta*. 2005. Т. 1752. № 1. С. 55. DOI: 10.1016/j.bbapap.2005.06.008
16. Bora R.P., Mills M.J.L., Frushicheva M.P., Warshel A. // *J. Phys. Chem. B*. 2015. Т. 119. № 8. С. 3434. DOI: 10.1021/jp5124025
17. Yuzhuang F., Fan F., Wang B., Cao Z. // *Chem.: Asian J.* 2022. Т. 17. № 14. e202200439. DOI: 10.1002/asia.202200439
18. Aubert S.D., Li Y., Raushel F.M. // *Biochemistry*. 2004. Т. 43. № 19. С. 5707. DOI: 10.1021/bi0497805
19. Nam K., Cui Q., Gao J., York D.M. // *J. Chem. Theory Comput.* 2007. Т. 3. № 2. С. 486. DOI: 10.1021/ct6002466
20. Lopez X., York D.M. // *Theor. Chem. Ac.* Т. 2003. 109. С. 149. DOI: 10.1007/s00214-002-0422-2
21. Bräuer M., Kunert M., Dinjus E. *et al.* // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*. 2000. Т. 505. № 1–3. С. 289. DOI: 10.1016/S0166-1280(99)00401-7
22. Mardirossian N., Head-Gordon M. // *Mol. Phys.* 2017. Т. 115. № 19. С. 2315. DOI: 10.1080/00268976.2017.1333644
23. Kim J., Tsai P. C., Chen S. L. *et al.* // *Biochemistry*. 2008. Т. 47. С. 9497. DOI: 10.1021/bi800971v
24. Word J.M., Lovell S.C., Richardson J.S., Richardson D.C. // *J. Mol. Biol.* 1999. Т. 285. С. 1735. DOI: 10.1006/jmbi.1998.2401
25. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Mol. Graph.* 1996. Т. 14. С. 33. DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5

26. Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al. // J. Comput. Chem. 2005. T. 26. C. 1781. DOI: 10.1002/jcc.20289
27. Best R.B., Zhu X., Shim J. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2012. T. 8. C. 3257. DOI: 10.1021/ct300400x
28. Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C. et al. // J. Comput. Chem. 2009. T. 31. C. 671. DOI: 10.1002/jcc.21367
29. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. T. 79. C. 926. DOI: 10.1063/1.445869
30. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. T. 110. C. 6158. DOI: 10.1063/1.478522
31. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // J. Chem. Phys. 2010. T. 132. C. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344
32. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. T. 82. № 1. C. 299. DOI: 10.1063/1.448975
33. Seritan S., Bannwarth C., Fales B.S. et al. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2021. T. 11. e1494. DOI: 10.1002/wcms.1494.
34. Melo M.C.R., Bernardi R.C., Rudack T. et al. // Nat. Methods. 2018. T. 15. C. 351–354. DOI: 10.1038/nmeth.4638
35. Martyna G.J., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1992. T. 97. № 4. C. 2635. DOI: 10.1063/1.463940
36. Singer K., Smith W. // Mol. Phys. 1988. T. 64. № 6. C. 1215. DOI: 10.1080/00268978800100823
37. Lu Y., Farrow M.R., Fayon P. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2019. T. 15(2). P. 1317. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01036
38. Kästner J., Carr J.M., Keal T.W., Thiel W. // J. Phys. Chem. A. 2009. T. 113. № 43. C. 11856. DOI: 10.1021/jp9028968
39. Ahlrichs R., Bar M., Iser M.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1989. T. 162. № 3. C. 165. DOI: 10.1016/0009-2614(89)85118-8

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

УДК 544.723.23

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ БЕЛКОВ РАЗНОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
НАНОТРУБКАХ**

© 2024 г. Л.Ф. Атыкшева^{а, *}, И.А. Костюков^а, С.А. Фастов^б, Д.А. Федосов^а, О.В. Шуткина^а

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

^бООО «Нанотехнологии и инновации», Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 31.05.2023

После доработки 31.05.2023

Принята к публикации 14.06.2023

Исследована адсорбция белков с различными молекулярными массами — лизоцима ($M_R=14300$), гемоглобина ($M_R=65000$), бычьего сывороточного альбумина ($M_R=66000$) и щелочной фосфатазы ($M_R=138000$) на галлуазитах, средние значения внутренних диаметров нанотрубок которых составляют 12.5, 30 и 50 нм соответственно. Получены изотермы адсорбции, определены предельные величины адсорбции, из которых рассчитаны площадки, приходящиеся на одну молекулу белка на поверхности галлуазита. Сделан вывод, что величина адсорбции белка зависит как от его молекулярной массы (размера), так и от внутреннего диаметра нанотрубок. Внутренняя поверхность образцов галлуазита обладает различной доступностью для белковых молекул: при диаметре нанотрубок 12.5 нм она недоступна для адсорбции всех исследованных белков. Наибольшую доступность внутренней поверхности для белковых молекул показал галлуазит с внутренними диаметрами нанотрубок 50 нм.

Ключевые слова: галлуазит, ЯМР, лизоцим, гемоглобин, БСА, щелочная фосфатаза, адсорбция.

DOI: 10.31857/S0044453724020136, **EDN:** RCTRPQ

ВВЕДЕНИЕ

Природные алюмосиликатные нанотрубки — галлуазит — состоят из закрученных в трубки слоев оксидов алюминия и кремния, причем слой оксида алюминия находится внутри трубки, а слой оксида кремния — снаружи [1, 2]. Ещё одна особенность галлуазита заключается в том, что в диапазоне pH 2.5–8.5 внутренняя поверхность нанотрубки заряжена положительно, а внешняя — отрицательно [2, 3]. Благодаря своим структурным особенностям галлуазит обладает уникальными адсорбционными свойствами, что позволяет использовать его в водоподготовке для очистки от различных загрязняющих веществ [3, 4]. Высокая биосовместимость галлуазита, его нетоксичность и отсутствие биodeградации благоприятны для использования адсорбента в медицине

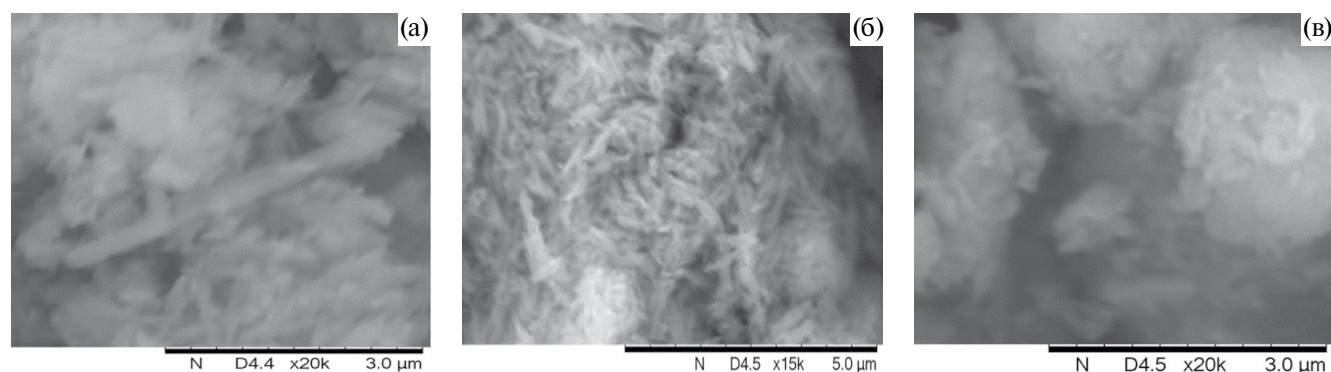
для контролируемой доставки лекарств, в косметологии и даже при создании костных имплантов [5, 6]. Использование галлуазита перспективно также в качестве подложки для катализаторов [7].

Что касается белковых молекул, то к настоящему времени исследована адсорбция более двадцати белков на галлуазитах различных месторождений [8]. На основе некоторых ферментов, иммобилизованных на галлуазите и его композитах, получены активные и стабильные биокатализаторы [9]. Системы «галлуазит — фермент» перспективны также при создании биосенсоров [10].

Основная современная концепция адсорбции белков на галлуазите [11] учитывает разные заряды внутренней и внешней поверхности нанотрубок и суммарный заряд поверхности

Таблица 1. Текстульные параметры исследованных образцов галлуазита

Образец	Производитель	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	D_1 , нм	D_2 , нм
Hal-1	ООО «МТиНМ», РФ	30	2	0.14	3.5	50
Hal-2	Sigma- Aldrich, США	50	-	0.25	3.5	30
Hal-3	ООО «МТиНМ», РФ	50	7	0.15	3.5	12.5

**Рис. 1.** Микрофотографии образцов галлуазита: Hal-1 (а), Hal-2 (б), Hal-3 (в).

белковой глобулы. Молекулы белка в растворе в изоэлектрической точке не имеют заряда. Если $pH > pI$, поверхность заряжена отрицательно, а в случае, когда $pH < pI$, поверхность молекулы имеет суммарный положительный заряд. Поэтому если адсорбцию проводить при $pH > pI$, то белок должен адсорбироваться на внутренней поверхности нанотрубок, заряженной положительно. При $pH < pI$ молекулы белка должны адсорбироваться на внешней поверхности нанотрубок, имеющей отрицательный заряд.

Эта концепция не учитывает того, что на поверхности белковой глобулы присутствуют гидрофобные, положительно или отрицательно заряженные области, каждая из которых может принимать участие в адсорбционном взаимодействии с адсорбентом, причём гидрофобные взаимодействия считаются наиболее сильными [12]. Кроме того, нельзя не учитывать соотношения размера белковой глобулы и внутреннего диаметра нанотрубок галлуазита. В литературе имеются сведения, что молекулы белков могут свободно проникать лишь в поры, размер которых в 3–5 раз превышает диаметр молекулы [13]. В связи с этим в нашей работе поставлена задача: сравнить закономерности адсорбции белков с разными молекулярными массами на образцах галлуазита, внутренний

диаметр нанотрубок которых различается в несколько раз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные образцы галлуазита. Для адсорбции белков использованы образцы галлуазита месторождений России и США. Для характеристики свойств галлуазитов использовали низкотемпературную сорбцию азота, сканирующую электронную микроскопию и ЯМР-спектроскопию. Параметры пористой структуры образцов, найденные по результатам низкотемпературной сорбции азота, приведены в табл. 1. Исследование характеристик пористой структуры галлуазитов проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2020 фирмы Micromeritics по стандартным методикам.

Значения D_1 и D_2 , приведенные в таблице, — это показатели положений максимумов на кривых распределения объемов пор по их размерам. Первый максимум (D_1) — поры внутренней поверхности галлуазита, второй максимум (D_2) соответствует среднему размеру внутренних диаметров нанотрубок [14].

На рис. 1 приведены микрофотографии образцов галлуазита, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6000 NeoScore. По этим снимкам видно, что образцы Hal-1 и Hal-2 состоят в основном

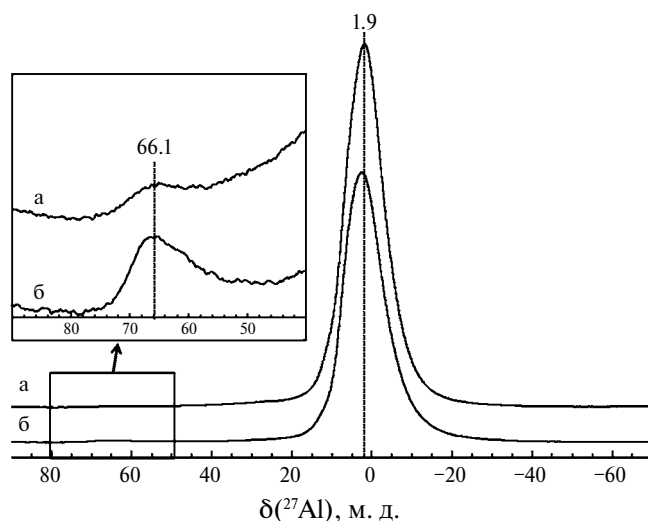


Рис. 2. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al образцов Hal-1(а), Hal-2(б).

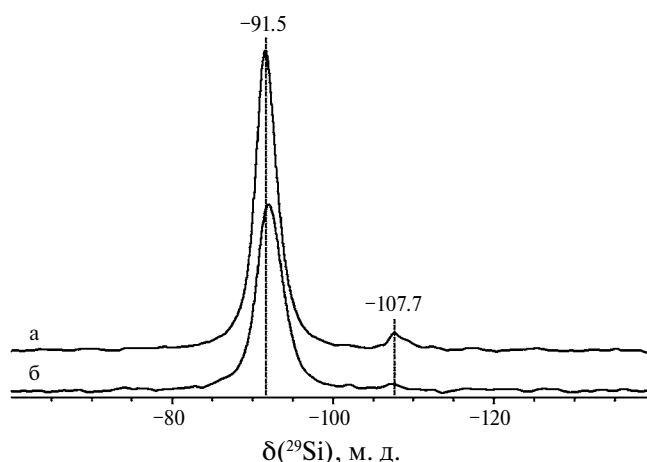


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si образцов Hal-1(а), Hal-2(б).

из трубчатых структур. В образце Hal-3 помимо трубчатых структур присутствуют сферические и пластинчатые структуры, а также их агрегаты.

Спектроскопия ЯМР твёрдого тела. Для анализа структуры галлуазитов использовали спектроскопию ЯМР при вращении под магическим углом (ВМУ). Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al и ^{29}Si были зарегистрированы на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 WB на частотах 104.2 (^{27}Al) и 79.5 (^{29}Si) МГц с использованием 4 мм H/X/Y MAS WVT датчика. Для получения спектров ВМУ ЯМР использовали одноимпульсную последовательность с прямой поляризацией. Скорость вращения образцов составляла 12 кГц. В качестве внешних стандартов химического сдвига использовали $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Обработку спектров проводили с использованием программы TopSpin 2.1 фирмы Bruker.

В спектрах ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al (рис. 2) образцов галлуазита видны сигналы при 1.9

и 66.1 м.д., относящиеся к октаэдрическим $\text{Al}(\text{VI})$ и тетраэдрическим $\text{Al}(\text{IV})$ атомам соответственно. Основной конфигурацией атомов алюминия в структуре обоих образцов является октаэдр, причём для Hal-1 сигнал 66.1 м.д. значительно ниже по интенсивности в сравнении с образцом Hal-2. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si (рис. 3) образцов галлуазита содержат типичный сигнал при -91.5 м.д., относящийся к окружению $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ [15, 16]. Также виден низкоинтенсивный сигнал при -107.7 м.д., относящийся к $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Он может быть связан с наличием примеси кварца в образцах галлуазитов [17].

Краткая характеристика белков. Исследована адсорбция лизоцима куриного яйца, бычьего сывороточного альбумина (БСА), бычьего гемоглобина и щелочной фосфатазы слизистой кишечника быка. Некоторые характеристики этих белков приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, молекулярные массы белков различаются практически на порядок,

Таблица 2. Исследованные в работе белки

Белок	M_R	l , нм	d , нм	pI
Лизоцим	14300	$4.5 \times 3 \times 3$	3.5	10.5–11
Гемоглобин	65000	$6.4 \times 5.5 \times 5.0$	6.2	6.8–6.9
БСА	66000	$14 \times 4 \times 4$	7.1	4.8–5.4
Щелочная фосфатаза	138000	-	-	5.7

Обозначения: l – размеры, d – эффективный диаметр молекулы.

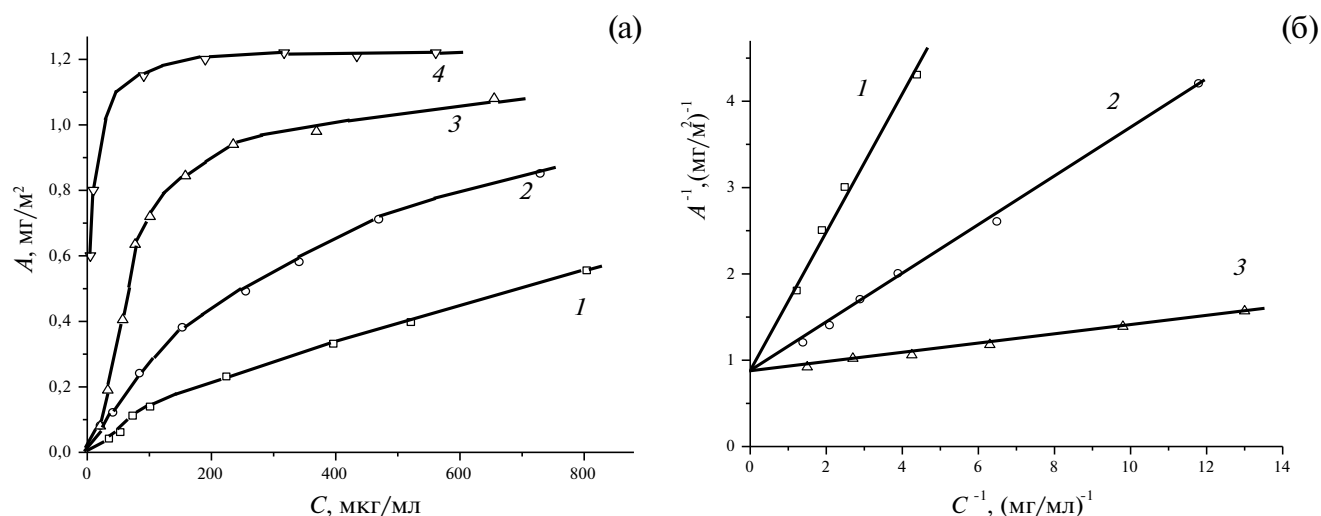


Рис. 4. Изотермы адсорбции гемоглобина на галлаузите Hal-1: а – для времён адсорбции 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 15 (4) суток; б – эти же изотермы в линейных координатах уравнения Ленгмюра.

изоэлектрические точки (pI) изменяются от слабокислых (БСА и фосфатаза) до нейтральных (гемоглобин) и щелочных (лизоцим). Содержание белка в препаратах составило 99% для БСА, 98% для гемоглобина, 52% для лизоцима и 25% в случае щелочной фосфатазы. Содержание белка в препаратах лизоцима и щелочной фосфатазы определено в данной работе по методу Бредфорда.

Адсорбционные измерения. Адсорбцию белков проводили из их водных растворов при температуре 6°C . К навескам галлаузита 100 мг добавляли по 5 мл раствора белков с концентрациями от 20 до 1000 mg/ml и оставляли в холодильнике. Время адсорбции варьировали от 1 до 15 суток в случае гемоглобина, адсорбцию других белков проводили в течение 2–5 суток. Величину адсорбции определяли по разнице концентраций белка до начала адсорбции и после окончания адсорбции. Полученные результаты использовали для построения изотерм адсорбции. После завершения адсорбции образцы отделяли от раствора, тщательно промывали водой, добавляли по 5 мл дистиллированной воды и оставляли в холодильнике на 5 суток для проверки обратимости адсорбции. Проведённое исследование показало, что в указанных условиях с поверхности галлаузитов удалось десорбировать до 7% лизоцима и не более 2% остальных белков.

Анализ концентрации белков. Для определения концентрации белка использовали

спектрофотометрический метод анализа. При анализе БСА, лизоцима и фосфатазы использовали способность белков поглощать ультрафиолетовое излучение. Измерение оптической плотности проводили в пластиковых кюветках 0.5 см при $\lambda = 280$ нм на спектрофотометре GENESIS-5. Для анализа концентрации гемоглобина использовали аналитическую полосу Core (400 нм). Измерения проводили на спектрофотометре Jenway 6310. Предварительно для каждого белка строили калибровочные графики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложность белка как адсорбата связана с наличием на его поверхности неодинаковых контактных участков, возможностью многоточного связывания с носителем и другими факторами [18]. Топография поверхности белковой глобулы формируется частью полипептидной цепи, которая состоит из пептидных единиц (мономеров) — $\text{C}_\alpha\text{RH-CO-NH-}$. Радикал R у α -углеродного атома представляет собой полярный, но чаще неполярный или гидрофобный аминокислотный остаток. На различных участках поверхности эти остатки формируют неполярные или полярные скопления, создавая соответствующие контактные участки, способные к взаимодействию с поверхностью адсорбента. Адсорбция белков, как правило, необратима, однако экспериментально обнаруживается предшествующая обратимая стадия

Таблица 2. Величины предельной адсорбции белков на образце Hal-2 ($D_{\text{cp}} = 30$ нм)

Белок	M_R	d , нм	Предельная адсорбция $A_{\text{макс}}$		
			мг/г	мг/м ²	моль/м ²
Лизоцим	14300	3.5	47.6	0.95	6.6×10^{-8}
Гемоглобин	65000	6.2	45.7	0.91	1.4×10^{-8}
БСА	66000	7.1	45.4	0.91	1.4×10^{-8}
Щелочная фосфатаза	138000	-	30.6	0.61	0.4×10^{-8}

[18, 19]. Необратимое связывание возникает, когда поверхность белка контактирует с поверхностью носителя той частью поверхности, где возможно образование оптимального числа связей. В результате величина адсорбции зависит от времени контакта белка с поверхностью адсорбента.

Влияние времени адсорбции. На примере адсорбции гемоглобина рассмотрим, как меняется количество адсорбированного белка с увеличением времени адсорбции. Соответствующие изотермы приведены на рис. 4.

Из приведенного рисунка видно, что с возрастанием времени контакта белка с адсорбентом меняется величина адсорбции и вид изотерм. При временах адсорбции от 1 до 5 суток начальные участки изотерм имеют S-образный вид, но при концентрациях выше 100 мкг/мл спрямляются в линейных координатах уравнения Ленгмюра (рис. 4б). Изотермы адсорбции различных белков на других глинистых минералах также были описаны уравнением Ленгмюра [20]. При увеличении времени контакта гемоглобина и галлуазита до 15 суток величина адсорбции достигает предельной величины 1.25 мг/г, а изотерма приобретает вид, характерный для необратимой адсорбции. Такая же предельная величина получена при спрямлении трёх других изотерм в линейных координатах уравнения Ленгмюра (рис. 4б). Аналогичные закономерности получены и для других белков. В дальнейшем все закономерности будут рассмотрены для времен адсорбции 5 суток.

Зависимость величины адсорбции белков от их молекулярной массы. Для исследования данной зависимости рассмотрим результаты адсорбции четырех белков с относительными молекулярными массами от 14300 до 138000 на образце Hal-2 (средний внутренний диаметр

нанотрубок — 30 нм). Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 5.

Сравнение результатов, приведённых в табл. 3, показывает, что адсорбция фосфатазы — самого крупного белка — приблизительно в полтора раза меньше, чем адсорбция трёх других белков, если расчёт вести в мг/г (адсорбента) или мг/м² (поверхности). Если же предельную адсорбцию рассчитать в моль/м², то прослеживается тенденция: чем больше молекулярная масса белка, тем меньше его молекул размещается на поверхности. Молекулярные массы лизоцима и щелочной фосфатазы различаются практически на порядок, и величина адсорбции лизоцима (в моль/м²) больше адсорбции фосфатазы в 16.5 раз на рассмотренном образце.

Адсорбция лизоцима достигает предельной величины при его концентрации в растворе 350–400 мкг/мл (рис. 5), тогда как при адсорбции остальных белков степень заполнения при этих концентрациях не превышает 60%. Ранее [21] показано, что скорость адсорбции лизоцима на силикагеле и высокопористом кремнезёме также выше, чем у гемоглобина. Следует отметить, что изотермы адсорбции гемоглобина (M_R 65000) и БСА (M_R 66000) практически совпадают (рис. 5).

Влияние размера внутреннего диаметра нанотрубок на адсорбцию белков. Эту зависимость проследим на примере адсорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА) на трёх образцах галлуазита, различающихся внутренними диаметрами нанотрубок (рис. 6.). Из изотерм, приведённых на рис. 6а, видно, что адсорбция (в мг/м²) возрастает с увеличением внутреннего диаметра галлуазита. Адсорбция в мг/г (рис. 6б) одинакова на образцах со средними диаметрами нанотрубок 30 и 50 нм. Аналогичные зависимости получены и для других исследованных белков (табл. 3). Зависимость

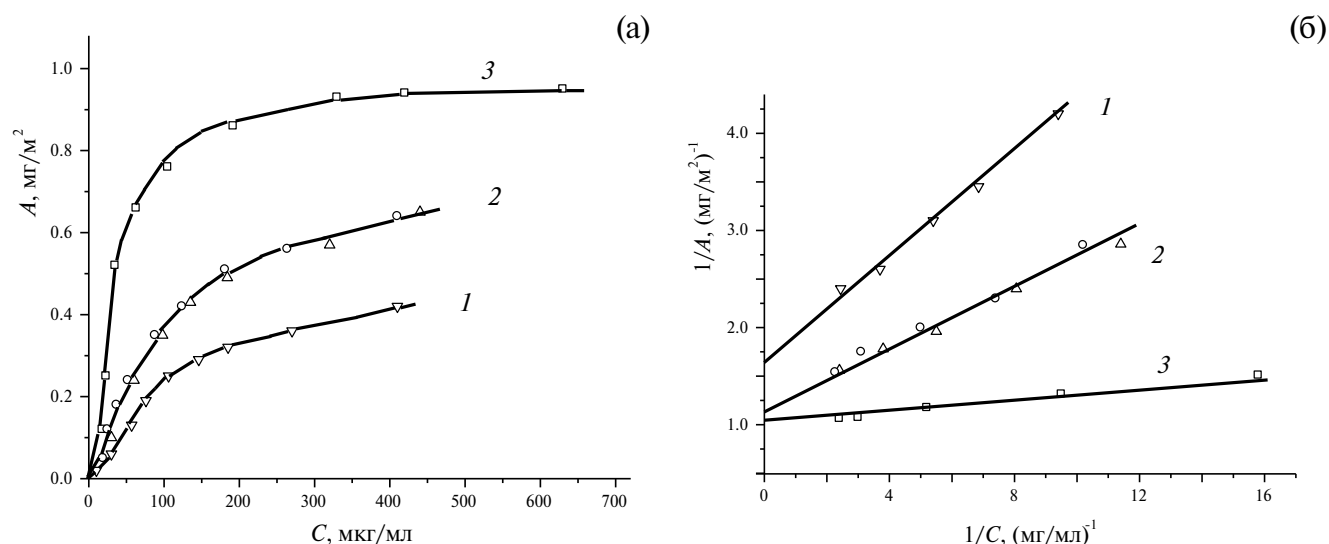


Рис. 5. Изотермы адсорбции белков на галлуазите (Hal-2): а – щелочной фосфатазы (1), (Δ) гемоглобина и (○) БСА (2), лизоцима (3); б – эти же изотермы в линейных координатах уравнения Ленгмюра.

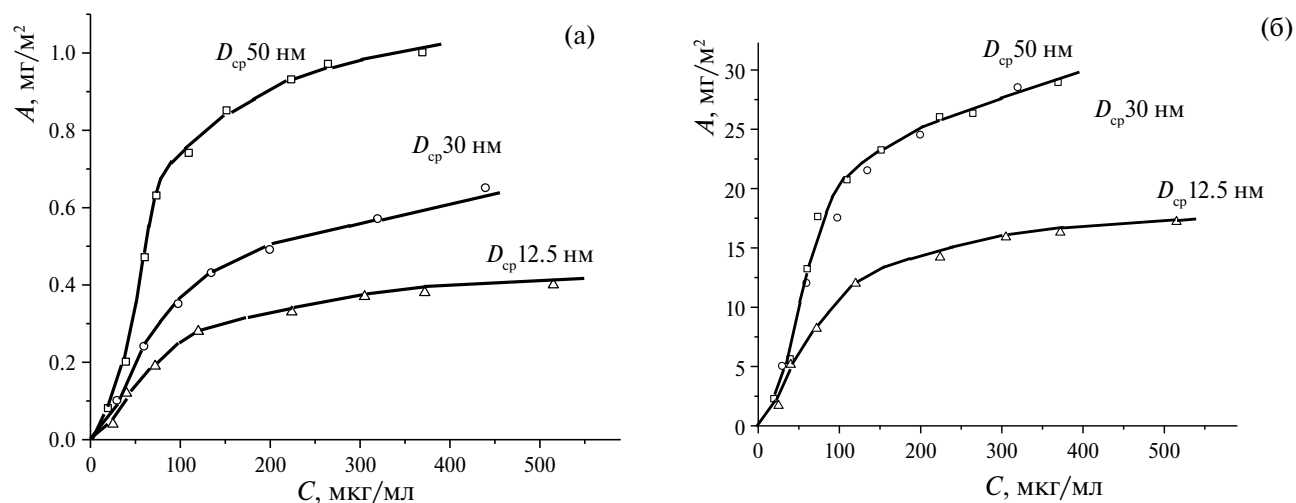


Рис. 6. Изотермы адсорбции бычьего сывороточного альбумина на Hal-1 (□), Hal-2 (○) и Hal-3 (Δ). Адсорбция рассчитана: а) на единицу поверхности; б) на единицу массы носителя.

адсорбции БСА от размера пор пористых стекол, силикагелей и силохромов наблюдали ранее авторы [22]. Показано также, что скорость адсорбции белков выше на кремнезёмах с большими порами [21].

Общие закономерности адсорбции белков на галлуазитах. Проведённое исследование показало, что величина адсорбции белка зависит как от размера белковой молекулы, так и от внутреннего диаметра нанотрубки. Из адсорбционных данных рассчитаны площадки, приходящиеся на одну молекулу белка на поверхности галлуазита. Все определённые в работе значения приведены в табл. 3.

Для того, чтобы выяснить роль внутренней и внешней поверхности нанотрубок галлуазита в адсорбции, рассмотрим закономерности адсорбции каждого из исследованных белков.

Лизоцим. Величина адсорбции одинакова на образцах, средние значения внутренних диаметров нанотрубок которых 30 и 50 нм. На образце с диаметром нанотрубок 12.5 нм адсорбция меньше более чем в два раза. Площадки молекулы лизоцима составляет 25 nm^2 на Hal-1 и Hal-2. Ранее было показано, что при адсорбции лизоцима на силохроме при pH 6 площадка его молекулы на поверхности 24 nm^2 [23]. В изоэлектрической точке (pH 11) площадка

Таблица 3. Величины предельной адсорбции белков и площадки молекул на поверхности образцов галлуазита

Белок	M_R	Предельная адсорбция $A_{\text{макс}}$ (мг/м ²) и площадка молекулы S (нм ²)					
		Hal-1, $D_{\text{ср}} = 50$ нм		Hal-2, $D_{\text{ср}} = 30$ нм		Hal-3, $D_{\text{ср}} = 12.5$ нм	
		$A_{\text{макс}}$, мг/м ²	S , нм ²	$A_{\text{макс}}$, мг/м ²	S , нм ²	$A_{\text{макс}}$, мг/м ²	S , нм ²
Лизоцим	14300	0.96	25	0.95	25	0.44	54
Гемоглобин	65000	1.22	90	0.91	120	0.54	200
БСА	66000	1.25	90	0.91	120	0.56	195
Щелочная фосфатаза	138000	0.69	330	0.61	415	0.54	415

молекулы лизоцима соответствует теоретическому размеру боковой грани молекулы и составляет 13.5 нм², возрастая до 26.6 нм² при значении рН 4 [24]. Полученные нами значения площадки 25 нм² хорошо укладываются в эти рамки и свидетельствуют, что адсорбция лизоцима происходит на всей поверхности образцов, средний внутренний диаметр нанотрубок которых 30 и 50 нм. Площадка молекулы лизоцима 54 нм² в случае образца Hal-3 свидетельствует о том, что для адсорбции белка доступна только часть поверхности, а именно только внешняя поверхность нанотрубок.

БСА и гемоглобин. Эти два транспортных белка имеют близкие молекулярные массы (65000 и 66000) и размеры: эффективный диаметр молекулы гемоглобина оценочно 6.2 нм, а у БСА — 7.1 нм. Важное различие этих белков заключается в подвижности их структуры: так, молекула гемоглобина — тетрамер с жёсткой структурой, а структура БСА, наоборот, лабильна, поскольку в растворе в зависимости от ионной силы молекула может изменять конфигурацию [25]. В разных интервалах рН молекула БСА существует в виде нескольких конформеров [26]. При адсорбции на твёрдой поверхности молекулы альбумина также могут принимать различные конформации [27]. Полученные экспериментальные данные (табл. 3 и рис. 5) свидетельствуют, что величины адсорбции этих белков одинаковы на всех исследованных образцах галлуазита. Площадки молекул, рассчитанные из величины адсорбции на образце Hal-1 ($D_{\text{ср}} = 50$ нм) составляют 90 нм², что близко к площадке гемоглобина на поверхности широкопористых ($D_{\text{пор}} 100\text{--}150$ нм) силихрома и силикагеля, составляющей 80 нм² [28]. Сравнение площадок этих белков на трёх образцах галлуазита (табл. 3) позволяет заключить, что при внутреннем диаметре

нанотрубок 50 нм молекулы гемоглобина и БСА адсорбируются на всей поверхности галлуазита, при 30 нм адсорбция идёт на внешней и частично на внутренней поверхности. При диаметре 12.5 нм внутренняя поверхность галлуазита недоступна для адсорбции этих белков.

Щелочная фосфатаза. Нами была изучена адсорбция щелочной фосфатазы слизистой кишечника быка, это самый крупный из исследованных нами белков ($M_R \sim 140000$). Вполне естественно, что величины адсорбции щелочной фосфатазы значительно ниже, чем гемоглобина, БСА и лизоцима, и тоже зависят от размера внутреннего диаметра нанотрубок. Сравнивая величины площадок, приходящиеся на одну молекулу белка (табл. 3), можно заключить, что внутренняя поверхность нанотрубок образцов Hal-2 и Hal-3 недоступна для молекул этого фермента: адсорбция происходит только на их внешней поверхности.

Полученные результаты показали, что закономерности адсорбции белков на галлуазите в основном определяются размером белковой молекулы и внутренним диаметром нанотрубок. Это характерно для белков, изоэлектрические точки которых соответствуют кислым (бычий сывороточный альбумин и щелочная фосфатаза), нейтральным (гемоглобин) и щелочным (лизоцим) значениям рН.

Исследование адсорбционных свойств природных алюмосиликатных нанотрубок выполнено в рамках госзадания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ». Разработка методики проведения адсорбции и анализа белков, а также ЯМР-спектральный анализ носителей выполнены в рамках гранта РНФ № 20-13-00203.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joussein E., Petit S., Churchman J., et al. // Clay Minerals. 2005. V. 40. P. 383.
<https://doi.org/10.1180/0009855054040180>
2. Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F. // App. Clay Sci. 2015. V. 112–113. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
3. Yang H., Zhang Y., Ouyang J. // Developm. Clay Sci. 2016. V. 7. P. 67.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00004-2>
4. Anastopoulos I., Mittal A., Usman M., et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 269. P. 855.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>
5. Santos A.C., Ferreira C., Veiga F., et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 257. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.05.007>
6. Ramanayaka S., Sarkar B., Cooray A.T., et al. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384. 121301
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121301>
7. Sadjadi S. // Appl. Clay Sci. 2020. V. 189. 105537.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105537>
8. Атякшева Л.Ф., Касьянов И.А. // Современные молекулярные сита. 2021. Т. 3. № 2. С. 124. [Atyaksheva L.F., Kasyanov I.A. // Petroleum Chemistry 2021. V. 61. № 8. P. 932]
<https://doi.org/10.1134/S0965544121080119>
9. Zhai R., Zhang B., Wan Y., et al. // Chem. Eng. J. 2013. V. 214. P. 304.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.073>
10. Zhang Y., Cao H., Fei W., et al. // Sens. Actuators, B. 2012. V. 162. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.051>
11. Tully J., Yendluri R., Lvov Y. // Biomacromol. 2016. V. 17. P. 615.
<https://doi.org/10.1016/acs.biomac.5b01542>
12. Andrade J.D., Hlady V., Wei A.P. // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. № 11. P. 1777.
<http://doi.org/10.1351/pac199264111777>
13. Хохлова Т.Д. // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. № 3. С. 147.
14. Pasbakhsh P., Churchman G.J., Keeling J.L. // Appl. Clay Sci. 2013. V. 74. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>
15. Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F., et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 179. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.007>
16. Yuan P., Southon P.D., Liu Z., et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 15742.
<https://doi.org/10.1021/jp805657t>
17. Neal G.S., Smith M.E., Trigg M.B., Drennan J. // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. №. 2. P. 245.
<https://doi.org/10.1039/JM9940400245>
18. Полторак О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С. // Вестн. Моск. ун-та. 1982. Сер. 2. Химия. Т. 23. № 6. С. 527.
19. Бенько Е.М., Полторак О.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 3. С. 248.
20. Jaber M., Lambert J.-F., Balme S. // Dev. Clay Sci. 2018. V. 9. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00008-1>
21. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 4. С. 227.
22. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 1. С. 56. [Elteкова N.A., Eltekov A.Yu. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2010. V. 46. P. 60.
<https://doi.org/10.1134/S2070205110010089>]
23. Пилипенко О.С., Атякшева Л.Ф., Крючкова Е.В., Чухрай Е.С. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1417. [Pilipenko O.S., Atyaksheva L.F., Kryuchkova E.V., Chukhray E.S. // Rus. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 1301.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412080109>]
24. Su T.J., Lu J.R., Thomas R.K., et al. // Langmuir. 1998. V. 4. P. 438.
<https://doi.org/10.1021/la970623z>
25. Zhang F., Skoda M.W.A., Jacobs R.M.J., et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 251.
<https://doi.org/10.1021/jp0649955>
26. Carter D.C., Ho J.X. // Adv. Protein Chem. 1994. V. 45. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/s0065-3233\(08\)60640-3](https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60640-3)
27. Jachimska B., Tokarczyk K., Łarczyńska M., et al. // Colloids Surf. A: Physicochem. 2016. V. 489. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.033>
28. Атякшева Л.Ф., Добрякова И.В., Иванова И.И. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 539. [Atyaksheva L.F., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., et al. // Rus. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 468.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412030041>]

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

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

**НАНОЧАСТИЦЫ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
АМФИФИЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЩЕТКАМИ
С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БОКОВЫХ
ЦЕПЕЙ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ**

© 2024 г. С.В. Валужева^{а, *}, И.В. Иванов^а, А.Я. Волков^а, М.Э. Вылегжанина^а,
Л.Н. Боровикова^а, А.А. Кутин^а, А.В. Якиманский^а

^а Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023

После доработки 27. 04.2023

Принята к публикации 16.08.2023

Амфифильные молекулярные щетки, или графт-сополимеры (графт-СП), с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК), при высоких значениях степени полимеризации m боковых цепей и плотности их прививки можно потенциально использовать в качестве наноконтейнеров при адресной доставке лекарственных препаратов/агентов. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали наночастицы селена в нуль-валентной форме (Se^0), обладающие комплексом уникальных свойств: фотоэлектрическими, полупроводниковыми, каталитическими и биомедицинскими. Широким спектром методов (УФ / видимая спектроскопия, рентгено-структурный анализ, динамическое / электрофоретическое рассеяние света, атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия) было проведено сравнительное исследование свободных графт-сополимеров (с варьируемой степенью полимеризации гидрофильных боковых цепей ПМАК) и графт-сополимеров, загруженных наночастицами селена. Показано влияние топологии графт-СП на структурно-морфологические и спектральные характеристики как свободных амфифильных молекулярных щеток, так и щеток, загруженных наночастицами селена.

Ключевые слова: наночастицы селена, графт-сополимеры, структура, спектральные характеристики, морфология.

DOI: 10.31857/S0044453724020141, **EDN:** RCIQBS

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в науке и прикладных исследованиях проявляется большой интерес к полимерным объектам, носящим название «полимерные щетки» — привитые сополимеры с узкодисперсными, плотно привитыми боковыми цепями (polymer brushes). Наиболее перспективными объектами изучения в этой области являются амфифильные молекулярные щетки, которые содержат функциональные

группы с разным сродством к полярным и неполярным растворителям [1–7]. Самоорганизация амфифильных молекулярных щеток, которой можно управлять, изменяя их структуру, состав или соотношение компонентов, является эффективным инструментом для создания на основе таких сополимеров наноструктурированных материалов [8–13], которые перспективны для использования в биомедицине, сельском хозяйстве и биотехнологии [14, 15]. Кроме того, структурные и топологические особенности

Таблица 1. Молекулярно-массовые параметры графт-СП

№	ПИ основная цепь			графт-СП	
	$M_n \times 10^{-3}$	n	D	m	$f_{in}, \%$
1	31.2	49	2.5	60	100
2	30.5	48	2.6	65	100
3	31.2	49	2.5	120	100
4	30.5	48	2.6	125	100
5	30.5	48	2.6	180	100
6	30.5	48	2.6	250	100
7	31.2	49	2.5	270	100

Обозначения: f_{in} – плотность прививки боковых цепей полиметакриловой кислоты, получилось 100%, т.е. боковая цепь привита к каждому звену основной цепи; D – индекс полидисперсности; n – степень полимеризации ПИ основной цепи; m – степень полимеризации боковых цепей ПМАК.

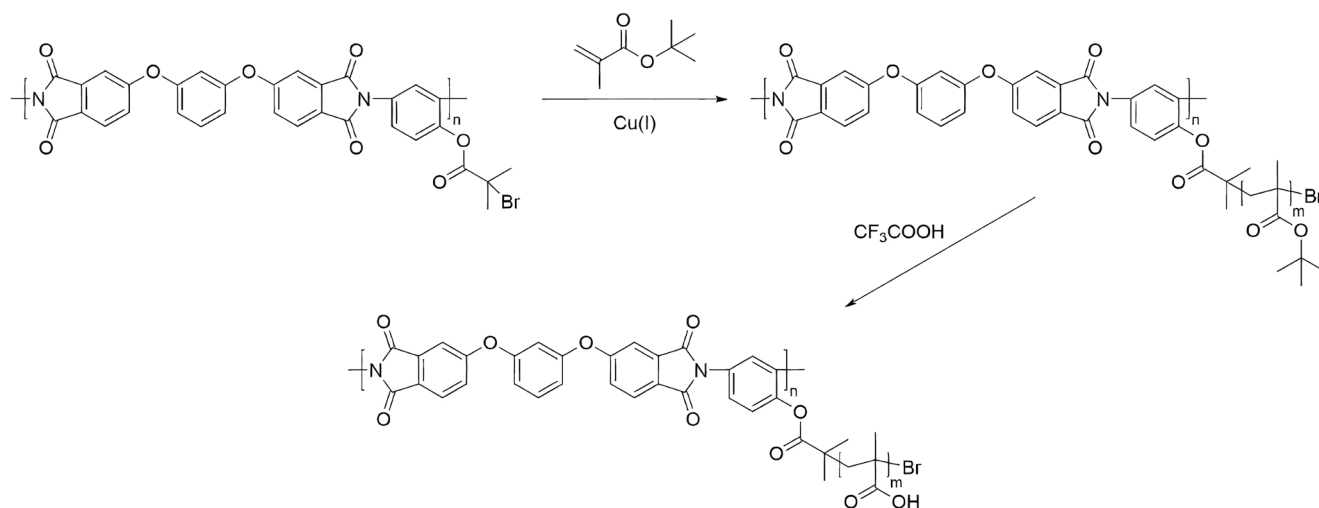


Рис. 1. Схема синтеза графт-СП (ПИ-прив-ПМАК) методом АТРП.

позволяют использовать эти объекты в качестве сверхмягких эластомеров [16, 17], молекулярных зондов и датчиков [18, 19], смазочных материалов [20], покрытий [21] и фоторезисторов [22]. Усложнение архитектуры сополимеров, например, путем введения дополнительных блоков в структуру макромолекул и создания условий для их ветвления, расширяет возможности для получения на их основе молекулярных щеток [23, 24]. Структурные особенности этих сополимеров могут влиять на их физико-химические свойства (кристалличность, температуру стеклования, поведение расплава и т.д.) [25–27]. Актуальность исследования данных полимерных систем определяется возможностями вариации их свойств путем направленного управления архитектурой, структурными параметрами

цепи (длина основной цепи, плотность прививки и длина боковых цепей) и химической природой термодинамически не совместимых основной и боковых цепей. Классическим примером таких объектов являются амфифильные молекулярные щетки (графт-СП) с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК). Эти сополимеры при высоких значениях степени полимеризации боковых цепей и плотности их прививки обладают хорошей растворимостью в воде и проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственные препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий [28–30].

Модификация графт-СП с узкодисперсными плотно привитыми боковыми цепями ПМАК

наночастицами (НЧ) биогенных элементов (металлов/неметаллов) может усилить и расширить спектр физико-химических и медико-биологических свойств синтезированных на их основе наноматериалов. В качестве загружаемого агента в настоящей работе использовали гидрофобные НЧ биогенного элемента-металлоида селена в нуль-валентной форме (Se^0). Комплексы на основе НЧ селена весьма актуальны, поскольку этот химический элемент имеет уникальные фотоэлектрические, полупроводниковые, каталитические и биомедицинские свойства: например, он способен проявлять высокую противоопухолевую активность [31–36].

Целью данной работы являлись сравнительные исследования широким спектром методов (УФ/видимая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, динамическое/электрофоретическое рассеяние света, атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия) структурно-морфологических и спектральных характеристик свободных и загруженных НЧ Se^0 графт-СП с гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты варьируемой длины. Молекулярно-массовые параметры графт-СП представлены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

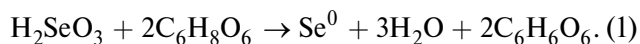
Синтез графт-СП с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПМАК

Синтез образцов амфифильных молекулярных щеток с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПИ-прив-ПМАК или графт-СП) включал получение щеток-прекурсоров ПИ-прив-ПТБМА с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата) (ПТБМА) методом ATRP на мультицентровых полиимидных макроинициаторах с последующим полимераналогичным кислотным гидролизом ТБМА звеньев боковых цепей (рис. 1) [37]. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных щеток (таблица 1) определяли методом мультидетекторной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) для молекулярных щеток-прекурсоров ПИ-прив-ПТБМА. Для этого были выделены индивидуальные боковые цепи ПТБМА путем селективного щелочного гидролиза полиимидной основной цепи

в ранее найденных условиях [38, 39]. По отношению значений теоретической и экспериментальной степени полимеризации боковых цепей, вычисленной по конверсии мономера по данным газовой хроматографии и определенной методом ГПХ соответственно, рассчитывали плотность прививки боковых цепей f_{in} (таблица 1) [38]. Все синтезированные образцы ПИ-прив-ПМАК характеризовались $f_{in} = 100\%$, при которой на каждое повторяющееся звено полиимидной основной цепи приходится одна боковая цепь ПМАК.

Синтез НЧ нуль-валентного селена

Синтез НЧ нуль-валентного селена (Se^0) осуществлялся в результате реакции (1) между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) кислотами:



В реакционную колбу помещали водный раствор графт-СП и селенистой кислоты (эту смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин), затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты согласно уравнению реакции (1) в мольном соотношении селенистой кислоты к аскорбиновой 1:2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. В водных нанодисперсиях концентрации компонентов составляли: $C_{\text{графт-СП}} = 0.1$ мас. %, $C_{\text{Se}} = 0.005$ мас. %, т.е. массовое соотношение ν компонентов составляло $\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$. Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение двух месяцев, pH селен-содержащих растворов составляла 3.32–3.35. Для синтеза НЧ селена использовались селенистая и аскорбиновая кислоты («Вектон», Санкт-Петербург).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Съемка порошковых образцов графт-СП была проведена на дифрактометре SEIFERT XRD 3003 ТТ при комнатной температуре.

Использовали CuK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Регистрация спектров поглощения

Измерения оптической плотности D водных растворов графт-СП и соответствующих селеносодержащих дисперсий проводили на спектрофотометре СФ-256 УВИ (ЛОМО «Фотоника», Россия) в диапазоне длин волн 200–900 нм, в кварцевых кюветах с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

Изучение морфологии графт-СП и селеносодержащих нанодисперсий методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Морфологические исследования графт-СП и соответствующих нанодисперсий Se^0 /графт-СП проводили на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Растворы наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости $k = 3.0 \text{ Н/м}$ и радиусом кривизны кончика острия 10 нм.

Одновременно с получением рельефа метод АСМ позволяет сканировать поверхность в режиме контраста латеральных сил (torsion), что выявляет области с различным коэффициентом трения. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое отклонение профиля R_a и среднеквадратичное отклонение профиля R_q для отображаемого участка поверхности¹.

Определение гидродинамических размеров и ζ -потенциала

Определение гидродинамических размеров селеносодержащих наноструктур и ζ -потенциала нанодисперсий проводили иономером S220-Kit (Mettler Toledo; производитель — Malvern

Instruments Ltd (Великобритания), модель Zetasizer NanoZS).

Исследования селеносодержащих нанодисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Исследования селеносодержащих нанодисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе BS-500 (Tesla, Чехия) при ускоряющем напряжении $U=60 \text{ кВ}$, в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием нанодисперсии наносили на медную сетку и сушили на воздухе.

pH-метрия

Для измерения pH селеносодержащих нанодисперсий использовали милливольтметр И-160 МИ (НПО «Измерительная техника»).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На дифрактограмме линейного полиимида (ПИ), к которому в дальнейшем прививали боковые цепи ПМАК, (рис. 2а, 1) наблюдался широкий рефлекс, который может быть результатом сложения двух или трех рефлексов в области 2θ от 18 до 22° , что свидетельствует о паракристаллической структуре ПИ; линейные цепи (проводились РСА-исследования образца ПМАК с ММ, близкой ММ изученных графт-сополимеров: $M_w = 35000$) имеют существенно более упорядоченную структуру, чем ПИ (рис. 2а, 2). По данным РСА, образцы свободных графт-СП (не загруженных НЧ Se^0) имеют слабо упорядоченную кристаллическую структуру. Наименее упорядоченными являлись образцы с короткими боковыми цепями ($m = 60$ и 65): на картине дифракции в области углов рассеяния $2\theta = 10\text{--}40^\circ$ наблюдался ряд накладывающихся друг на друга рефлексов (рис. 2б, 1 и 2). При дальнейшем увеличении степени полимеризации m боковых цепей ПМАК наблюдались небольшой сдвиг рефлексов в сторону больших углов и возрастание степени упорядоченности (рис. 2б, 3, 4, 6). Для образца с максимальной длиной боковых цепей ($m = 270$) на дифрактограмме в области углов $2\theta = 18\text{--}35^\circ$ наблюдался менее интенсивный широкий максимум (рис. 2б, 7), т.е. его кристаллическая структура выражена слабее, чем

¹ ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. (СТ СЭВ 1156-78). Дата введения — 1983-01-01.

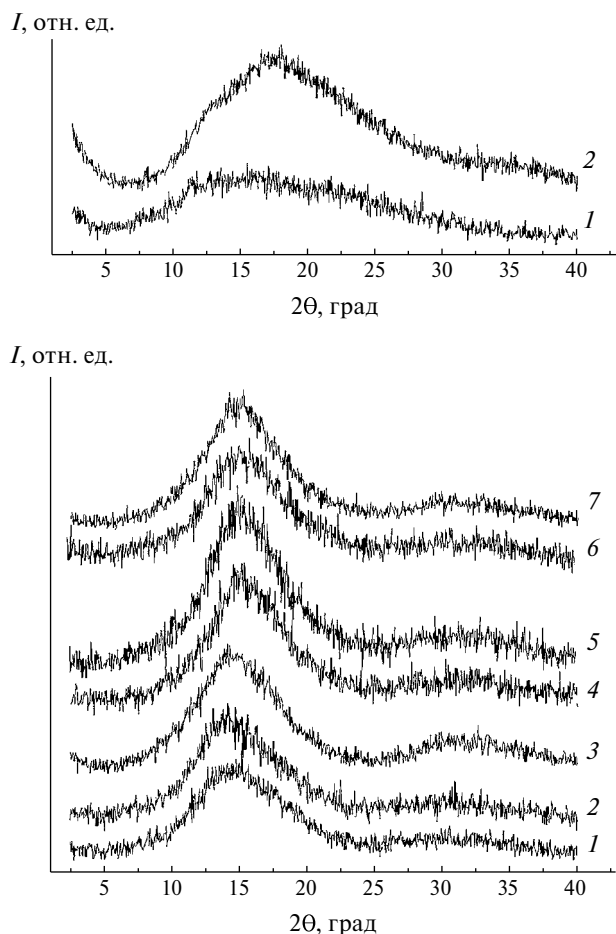
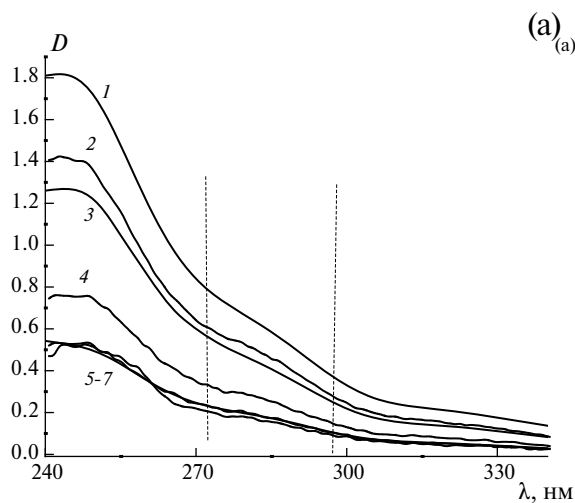


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: а – линейный ПИ (1) и линейная ПМАК (кривая 2); б – графт-СП с привитыми боковыми цепями ПМАК с различной степенью полимеризации m , равной 60 (1), 65 (2), 120 (3), 125 (4), 180 (5), 250 (6) и 270 (7).



у образцов 3–6. Некоторое сужение рефлексов на дифрактограмме образца с $m = 180$ (рис. 2б, 5) свидетельствует о большей упорядоченности и более плотной упаковке этого образца по сравнению с образцами 3, 4, 6 и 7, т.е. можно предположить, что этот образец по своей структуре (по параметру m) соответствует особой точке.

На рис. 3а представлены спектры поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток при варьировании степени полимеризации m боковых цепей ПМАК. Следует отметить, что форма кривых практически одинакова. Все кривые имеют достаточно четкий максимум при $\lambda_{\max} = 245$ нм. Кроме этого, в интервале $\lambda = 275–295$ нм для всех исследованных образцов графт-СП наблюдается «плечо», наиболее ярко выраженное для образцов 3 и 4 ($m = 120$ и 125). Важно отметить, что чем больше значение m , тем меньше величина оптической плотности D . Однако начиная с $m = 180$ величина оптической плотности практически не зависит от m . Таким образом, при $m > 180$ спектральная картина заметно отличается от той, что наблюдалась при меньших значениях параметра m , т.е. и на основании спектральных данных точку $m = 180$ можно также трактовать как особую точку.

На рис. 4а представлена зависимость $D_{\max} = f(m)$, которая имеет параболический вид и описывается уравнением $D_{\max} = 2.81 - 0.0022m + 5.02 \times 10^{-5}m^2$ (расчет проведен в программе Origin 8). Касательные, проведенные к ветвям

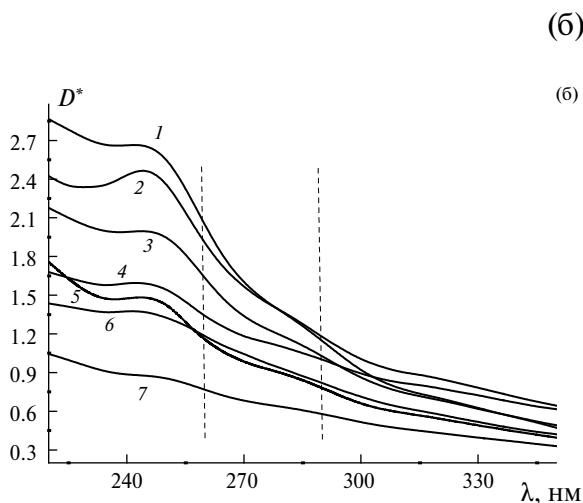


Рис. 3. Оптические спектры поглощения: а – свободных амфифильных молекулярных щеток (графт-СП), б – графт-СП, загруженных НЧ селена Se^0 ; при варьировании степени полимеризации m боковых цепей ПМАК: 1 – 60, 2 – 65, 3 – 120, 4 – 125, 5 – 180, 6 – 250, 7 – 270.

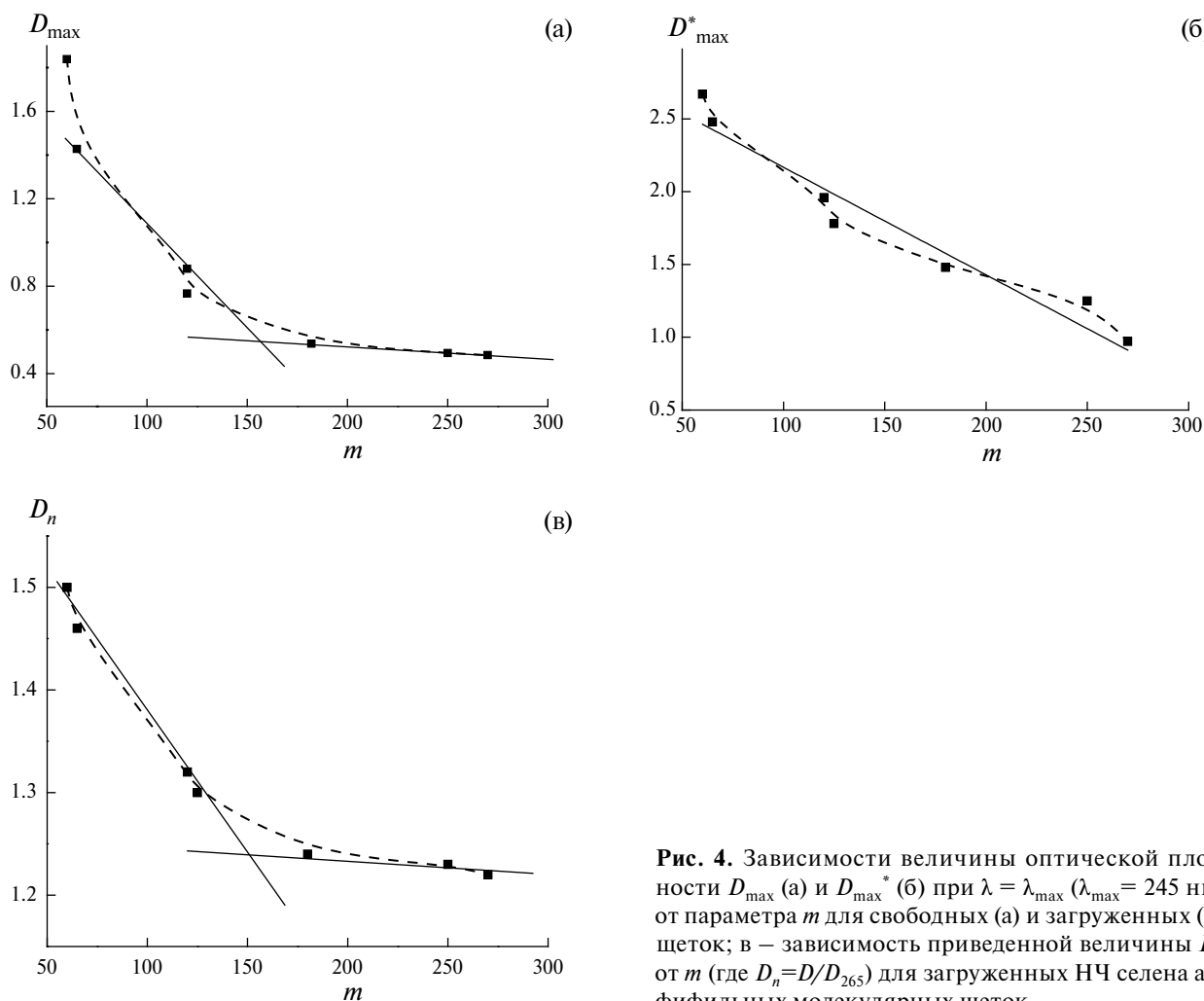


Рис. 4. Зависимости величины оптической плотности $D_{\max}$ (а) и $D_{\max}^*$ (б) при $\lambda = \lambda_{\max}$ ($\lambda_{\max} = 245$ нм) от параметра m для свободных (а) и загруженных (б) щеток; в – зависимость приведенной величины D_n от m (где $D_n = D/D_{265}$) для загруженных НЧ селена амфифильных молекулярных щеток.

параболы, пересекаются в точке $m = 160$, что находится в непосредственной близости к предполагаемой на основании спектральных данных и данных РСА особой точке $m = 180$.

На рис. 3б представлены спектры поглощения графт-СП, загруженных НЧ селена Se^0 , при варьировании степени полимеризации m боковых цепей ПМАК. Исследованные наносистемы, так же как и свободные щетки, имеют выраженный при $\lambda_{\max} = 245$ нм максимум оптической плотности, а также «плечо» в интервале $\lambda = 260\text{--}290$ нм, сдвинутое, по сравнению со свободными графт-СП, в «синюю область». Таким образом, в случае наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ имеет место суперпозиция вкладов в величину оптической плотности от графт-СП и НЧ селена (максимум полосы поглощения для коллоидного селена наблюдается при $\lambda = 256$ нм) [40]. При этом, как и в случае свободных амфифильных молекулярных щеток, чем больше

значение m , тем меньше величина оптической плотности D^* . Зависимость $D_{\max}^* = f(m)$ при $\lambda_{\max} = 245$ нм, представленная на рис. 4б, имеет линейный характер и описывается уравнением $D_{\max}^* = 2.907 - 0.00739m$.

Ввиду того что зависимость $D_{\max} = f(m)$ (при $\lambda_{\max} = 245$ нм) для свободных амфифильных молекулярных щеток и щеток, загруженных НЧ Se^0 , описывается разными уравнениями, а зависимости оптической плотности от m при $\lambda = 265$ нм для щеток, загруженных НЧ Se^0 , не наблюдается, были рассчитаны значения приведенной оптической плотности $D_n = D_{\max}/D_{\text{Se}}$ (где D_{Se} – значение оптической плотности при $\lambda = 265$ нм). Зависимость $D_n = f(m)$, представленная на рис. 4в, имеет вид параболы и описывается уравнением $D_n = 1.72 - 0.0045m + 1.012 \times 10^{-5}m^2$. Касательные, проведенные к двум ветвям этой параболы, пересекаются вблизи особой точки $m = 180$.

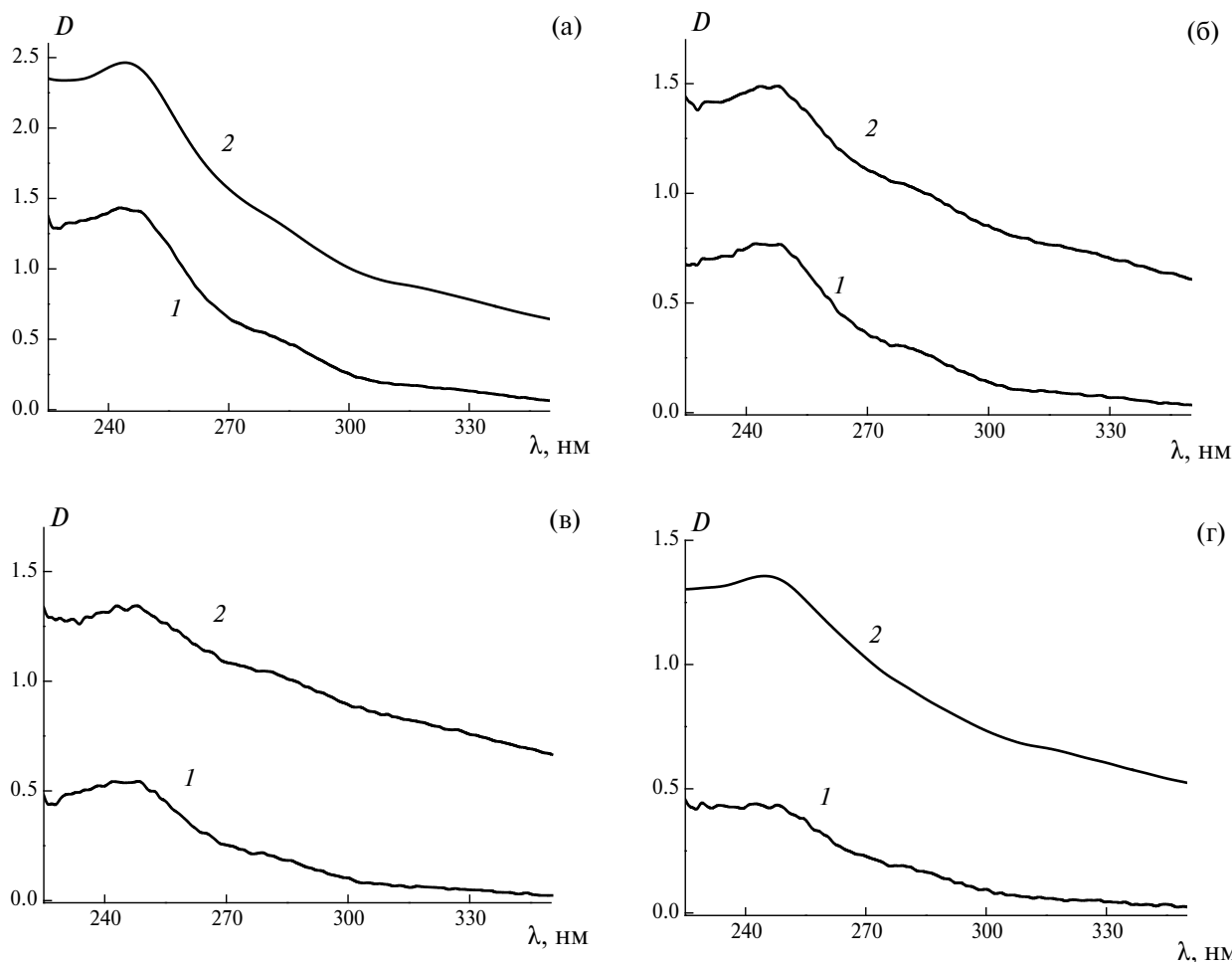


Рис. 5. Спектры поглощения свободных щеток (1) и соответствующих щеток, загруженных НЧ селена (2), при варьировании параметра m : 65 (а), 125 (б), 180 (в), 250 (г).

На рис. 5, а–г, для нескольких образцов ($m = 65, 125, 180$ и 250) сопоставлены спектры поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток и щеток, загруженных НЧ Se^0 . Во всех случаях наблюдается существенное возрастание величины оптической плотности при переходе от свободных графт-СП к нанодисперсиям $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$.

На рис. 6, а–г, представлены изображения поверхности тонких пленок, отлитых из водных растворов свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП с различной степенью полимеризации m боковых цепей, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме контраста латеральных сил. На изображениях для графт-СП четко прослеживается тенденция уплотнения пленки исследуемого образца при возрастании параметра m и ощутимое влияние топологии амфифильной молекулярной щетки на морфологическую картину

пленки. Так, для графт-СП с $m = 60$ пленка имеет однородную нанопористую структуру с диаметром пор ~ 100 нм (рис. 6а). Совсем иная картина наблюдается для графт-СП при $m = 125$: здесь прослеживается тенденция к ассоциации и ориентации макромолекул графт-СП (рис. 6б). Наиболее структурированной выглядит пленка образца с $m = 180$ (особая точка): в этом случае образуются «шиш-кебаб»-подобные структуры (рис. 6в). Пленка образца с $m = 250$ имеет очень плотную структуру, образованную ориентированными агрегатами амфифильных молекулярных щеток, образующих микродомены (рис. 6г).

На torsion-изображениях, полученных для селеносодержащих наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ при $\nu = 0.05$ (рис. 6, д–з), четко визуализируются дискретные структуры практически сферической формы с диаметром $D_{\text{АСМ}}$ от 80 до 400 нм (табл. 2). Важно отметить, что наименьшие

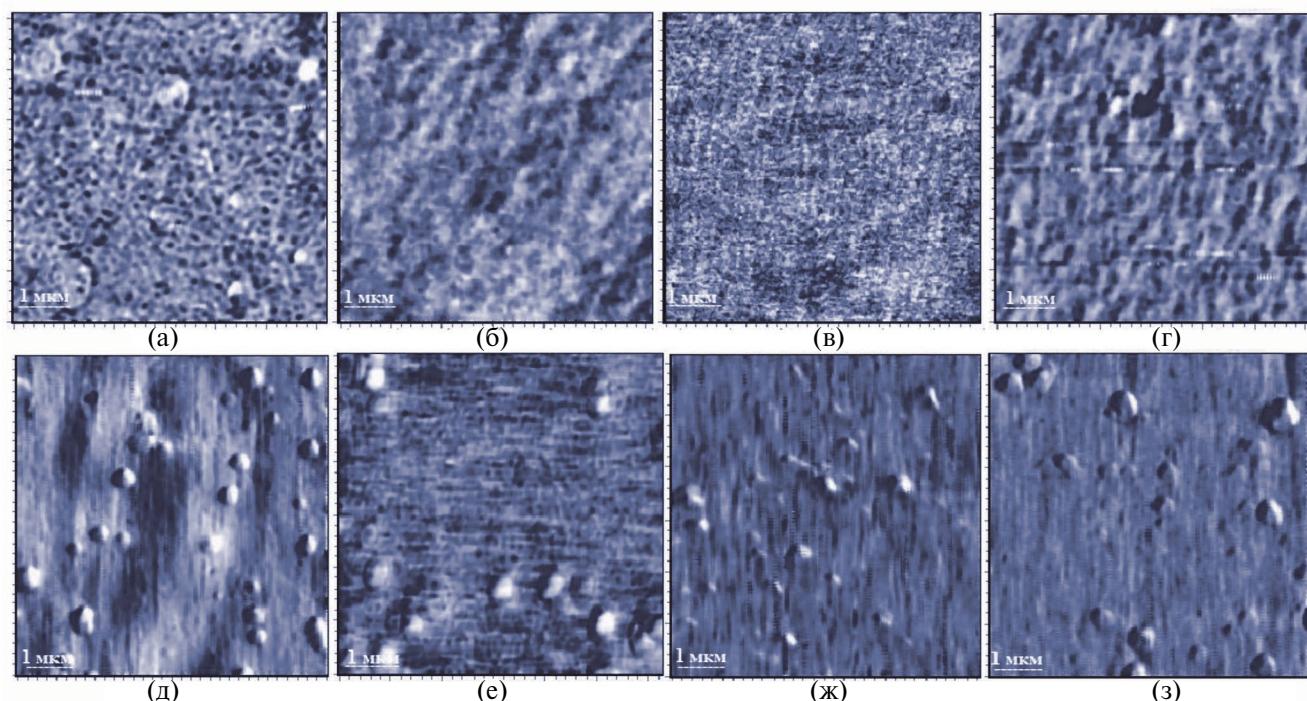


Рис. 6. АСМ-изображения (в режиме контраста латеральных сил) поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов свободных (а–г) и загруженных НЧ Se⁰ (д–з) амфифильных молекулярных щеток (графт-СП), при варьировании степени полимеризации m боковых цепей ПМАК: 65 (а, д), 125 (б, е), 180 (в, ж), 250 (г, з).

размеры сферических наноструктур наблюдаются в одной точке для графт-СП с $m = 180$, где $D_{\text{АСМ}} = 80\text{--}200$ нм (табл. 2). Это аналогично тому, что наблюдалось методом динамического рассеяния света (ДРС) для наносистем Se⁰/графт-СП: в случае щетки с $m = 180$ величина диаметра наноструктуры была минимальной и составляла $D_h = 68$ нм (табл. 3). Величины расчетных математических параметров отклонений профиля R_a и R_q для щеток, загруженных наночастицами селена, достигают своих минимальных значений также и в случае щетки с $m = 180$ (табл. 2). Важно отметить, что в случае нанодисперсии Se⁰/графт-СП, полученной на графт-СП с $m = 180$, помимо сферических дискретных наноструктур визуализируются также «капсулы» размером 200–400 нм (рис. 7). Похожее «капсулы» наблюдались в работах [41, 42]. Значения среднеарифметического и среднеквадратичного отклонений профиля для данного участка поверхности соответственно составляют $R_a = 1.1$ нм и $R_q = 1.5$ нм.

Таким образом, широким спектром физических методов (УФ/видимой спектроскопии, ДРС и АСМ) в растворе и в пленке была показана возможность регулирования спектральных, размерных и морфологических характеристик

Таблица 2. Размеры сферических наноструктур $D_{\text{АСМ}}$ и расчетные математические параметры отклонений профиля R_a и R_q , определенные методом АСМ для пленок, полученных на слюде из нанодисперсий Se⁰/графт-СП, при варьировании параметра m

m	$D_{\text{АСМ}}$, нм	R_a , нм	R_q , нм
60	200–300	7.9	12.5
125	200–300	4.9	7.1
180	80–200	3.1	6.2
270	200–300	3.9	7.5

Таблица 3. Гидродинамические размеры D_h и ζ -потенциал селенсодержащих нанодисперсий Se⁰/графт-СП, определенные методом динамического и электрофоретического рассеяния света при варьировании параметра m

m	D_h , нм	ζ -потенциал
60	130	-12.3
65	128	-12.0
120	124	-10.9
125	130	-10.6
180	68	-7.9
250	142	-8.2
270	123	-8.0

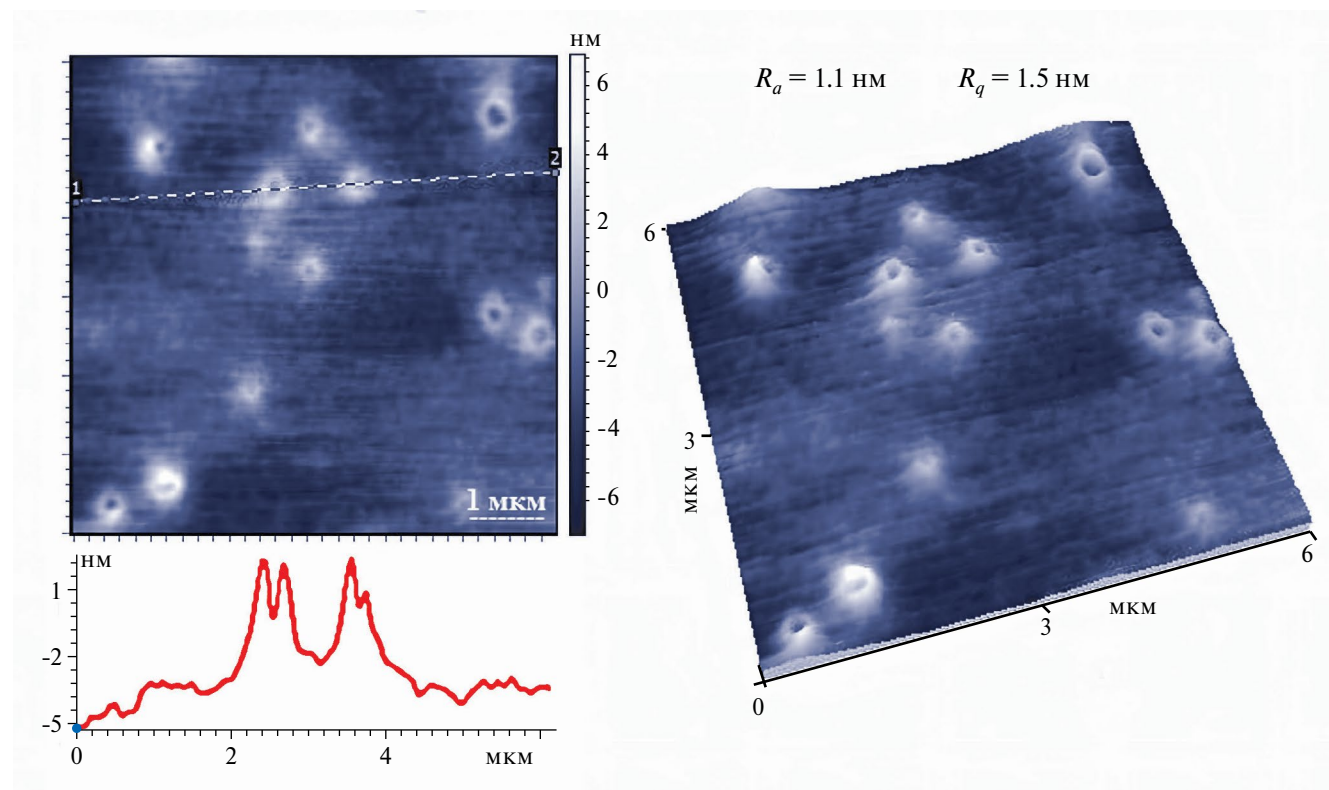


Рис. 7. АСМ-изображения (топография, 3D) и профиль поверхности тонкой пленки, полученной из селенсодержащей нанодисперсии $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($m = 180$).

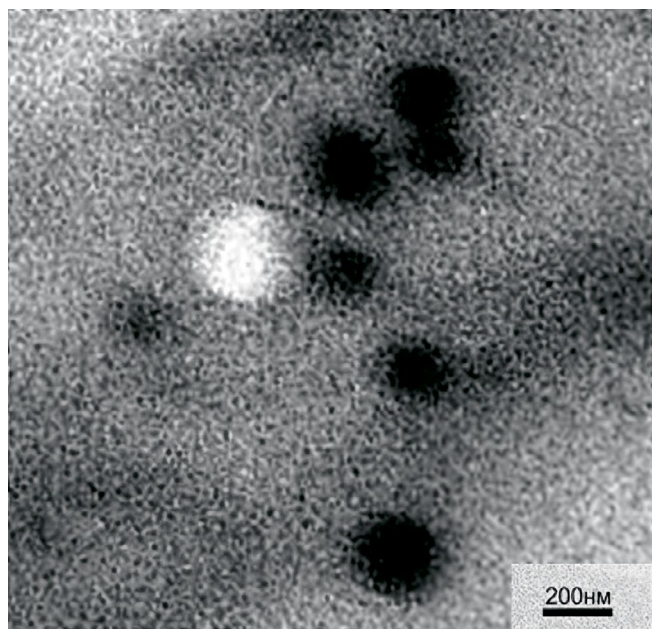


Рис. 8. Микрофотография селенсодержащей нанодисперсии $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($m = 180$).

наноструктур $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ путем варьирования степени полимеризации m боковых цепей графт-СП.

На рис. 8 представлена микрофотография селенсодержащей нанодисперсии $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($m=180$), полученная методом ПЭМ. Для этой наносистемы наблюдаются объекты двух типов: 1) сплошные дискретные наноструктуры с достаточно узким распределением по размерам: $D_{\text{ПЭМ}} = 100\text{--}300$ нм; 2) полые «сферы» диаметром $D_{\text{ПЭМ}} = 300$ нм (эти объекты по форме и размерам совпадают с теми, что наблюдались методом АСМ для «капсул»).

Для селенсодержащих нанодисперсий $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ были определены значения ζ -потенциала. Полученные значения ζ -потенциала не достигают пороговой величины этого параметра $\zeta = \pm 30$ мВ (табл. 3), что указывает на сравнительно невысокую степень стабильности изученных нанодисперсий [43–46]. Разница в абсолютном значении величины ζ -потенциала для селенсодержащих нанодисперсий может быть отражением различного термодинамического состояния дисперсий при стабилизации НЧ селена

амфифильными молекулярными щетками с варьируемой степенью полимеризации m боковых цепей ПМАК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Некоторое сужение рефлексов на дифрактограмме образца графт-СП со степенью полимеризации m боковых цепей ПМАК, равной 180, свидетельствует о большей упорядоченности и более плотной упаковке этого образца по сравнению с другими образцами графт-СП, т.е. степень полимеризации боковых цепей $m = 180$ соответствует особой точке. Показано, что при $m > 180$ спектральная картина для свободных амфифильных молекулярных щеток при варьировании степени полимеризации m боковых цепей ПМАК заметно отличается от той, что наблюдалась при меньших значениях параметра m , т.е. и на основании спектральных данных точку $m = 180$ можно трактовать как особую точку. Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленок, отлитых из водных растворов графт-СП при изменении степени полимеризации m боковых цепей ПМАК амфифильных молекулярных щеток. Наиболее интересная морфологическая картина наблюдается для образца с $m = 180$ (особая точка): в этом случае образуются «шиш-кебаб»-подобные структуры. Широким спектром физических методов, в растворе и в пленке, проведено сравнительное исследование наночастиц селена, стабилизированных амфифильными молекулярными щетками с различной степенью полимеризации m боковых цепей ПМАК. Показана возможность регулирования спектральных, размерных и структурно-морфологических характеристик нанодисперсий Se^0 /графт-СП путем варьирования степени полимеризации m боковых цепей графт-СП. Сопоставление спектров поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток и щеток, загруженных НЧ Se^0 , показало, что во всех случаях наблюдается возрастание величины оптической плотности при переходе от свободных графт-СП к нанодисперсиям Se^0 /графт-СП. Методами АСМ и ДРС обнаружено, что наименьшие размеры сферических наноструктур наблюдаются в особой точке для графт-СП с $m = 180$. Установлено, что величины расчетных математических параметров отклонений профиля R_a и R_q для нанодисперсий Se^0 /графт-СП также достигают своих минимальных значений в особой точке ($m = 180$). Обнаружено,

что для селеносодержащей нанодисперсии, полученной на щетке с $m = 180$, помимо сферических дискретных наноструктур наблюдаются также «капсулы» размером 200–400 нм.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Narumi A., Matsuda T., Kaga H., Satoh T. et al. // Polymer. 2002. V. 43. P. 4835.
2. Zhao W., Fonsny P., Fitzgerald P., Warr G.G. et al. // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 2140.
3. Wang J., Yao K., Wang C., Tang C. et al. // J. Mater. Chem. B. 2013. V. 1. P. 2324.
4. Tripathy J., Mishra D.K., Yadav M., Behari K. // Carbohydr. Polym. 2010. V. 79. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.026>
5. Akbulut H., Endo T., Yamada S., Yagci Y. // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2015. V. 53. P. 1785. <https://doi.org/10.1002/pola.27621>
6. Liang M., Jhuang Y.J., Zhang C.F., Tsai W.J. et al. // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. P. 2348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.05.008>
7. Fu G.D., Kang E.T., Neoh K.G., Lin C.C. et al. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 7593. <https://doi.org/10.1021/ma0506435>
8. Rodchenko S., Amirova A., Milenin S., Ryzhkov A. et al. // Eur. Polym. J. 2020. V. 140. P. 110035. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.110035
9. Zhao W., Fonsny P., Fitzgerald P., Warr G.G. et al. // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 2140. <https://doi.org/10.1039/C3PY21038C>
10. Wang J., Yao K., Wang C., Tang C. et al. // J. Mater. Chem. B. 2013. V. 1. P. 2324. <https://doi.org/10.1039/C3TB20100G>
11. Lee H., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.11.002>
12. Chang H.-Y., Lin Y.-L., Sheng Y.-J., Tsao H.-K. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 4778. <https://doi.org/10.1021/ma3007366>
13. Lian X., Wu D., Song X., Zhao H. // Ibid. 2010. V. 43. P. 7434. <https://doi.org/10.1021/ma101452h>
14. Senaratne W., Andruzzi L., Ober C.K. // Biomacromolecules. 2005. V. 6. P. 2427. <https://doi.org/10.1021/bm050180a>

15. Peng S., Bhushan B. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 8557. <https://doi.org/10.1039/C2RA20451G>
16. Vatankhah-Varnosfaderani M., Daniel W.F.M., Everhart M.H. et al. // Nature. 2017. V. 549. P. 497.
17. Pakula T., Zhang Y., Matyjaszewski K. et al. // Polymer. 2006. V. 47. № 20. P. 7198.
18. Nese A., Lebedeva N.V., Sherwood G., Averick S. et al. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 15. P. 5905.
19. Xu H., Sun F.C., Shirvanyants D.G. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. № 19. P. 2930.
20. Banquy X., Burdyska J., Lee D.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 17. P. 6199.
21. Xu B., Feng C., Hu J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 10. P. 6685.
22. Sun G., Cho S., Clark C., Verkhoturov S.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 11. P. 4203.
23. Sheiko S.S., Moëller M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 4099.
24. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
25. Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Beers K.L. et al. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8354.
26. Das A., Petkau-Milroy K., Klerks G. et al. // ACS Macro. Lett. 2018. V. 7. P. 546. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00168>
27. Hansen N.M.L., Gerstenberg M., Haddleton D.M., Hvilsted S. // J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2008. V. 46. P. 8097. 28. <https://doi.org/10.1002/pola.23107>
28. Валуева С.В., Выегжанина М.Э., Митусова К.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096021040154> [Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Mitusova K.A. et al. // J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. V. 15. № 2. P. 313. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020336>]
29. Валуева С.В., Суханова Т.Е., Выегжанина М.Э., Мелешко Т.К. // ЖТФ. 2020. Т. 90, вып. 9. С. 1462. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.09.49676.11-20> [Valueva S.V., Sukhanova T.E., Vylegzhanina M.E., Meleshko T.K. // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 9. P. 1403. <https://doi.org/10.1134/S1063784220090273>]
30. Валуева С.В., Выегжанина М.Э., Митусова К.А., Якиманский А.В. // Матер. Объединенной конференции «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» («КЭЛТ-2021»). 13–17 сентября 2021. Черноголовка, Россия. М.: ООО «Футурис Принт», 2021. С. 180–182.
31. Wang S.F., Lu L.C., Gruetzmacher J.A. et al. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 7358. <https://doi.org/10.1021/ma050884c>
32. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Mitusova K.A. et al. // J. of Sur. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. V. 15. № 2. P. 313. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020336>
33. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Borovikova L. N. et al. // Ibid. 2023. V. 17. № 1. P. 150. <https://doi.org/10.1134/S102745102301024X>
34. Sukhanova T.E., Valueva S.V., Vylegzhanina M.E. et al. Selenium: Dietary Sources, Properties and Role in Human Health. Nova Science Publishers, Inc. New York. USA. 2015. С. 6. P. 159.
35. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329.
36. Валуева С.В., Суханова Т.Е., Матвеева Н.А. и др. // Сб. статей Второй междунар. научно-практической конф. «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине» (PhysioMedi). 26–28 октября 2011. Санкт-Петербург, Россия. С. 130.
37. Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V. et al. // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
38. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M. et al. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 4267. <https://doi.org/10.1002/pola.26846>
39. Meleshko T.K., Ivanova A.S., Kashina A.V. et al. // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. P. 674. <https://doi.org/10.1134/S1560090417060045>
40. Бусев А.И. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 467 с.
41. Voronin D.V., Kozlova A.A., Verkhovskii R.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 2323. <https://doi.org/10.3390/ijms21072323>
42. Bollhorst T., Rezwan K., Maas M. // Chem. Soc. Rev. (Review Article). 2017. V. 46. P. 209. <https://doi.org/10.1039/C6CS00632A>
43. Sperling R.A., Parak W.J. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2010. V. 368. P. 1333. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>
44. Akagi T., Watanabe K., Kim H., Akashi M. // Langmuir. 2010. V. 26. № 4. P. 2406. <https://doi.org/10.1021/la902868g>
45. Elsbahy M., Karen L. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 020901. <https://doi.org/10.1063/1.4990501>
46. Elsbahy M., Karen L. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 7. P. 2545. <https://doi.org/10.1039/c2cs15327k>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ Cd (II) И Cr (VI) КОМПЛЕКСНЫМ ГУМИНОВЫМ
СОРБЕНТОМ: КИНЕТИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА

© 2024 г. Е.В. Линкевич^{а,*}, В.М. Прокопюк^а

^а Отдел комплексных научных исследований Карельского научного центра РАН, Петрозаводск, 185910, Россия

*e-mail: maltseva2@gmail.com

Поступила в редакцию 22.04.2023

После доработки 07.08.2023

Принята к публикации 12.08.2023

Изучена предельная насыщаемость гуминовых кислот ионами Fe(III) в процессе получения комплексного гуминового сорбента. Комплексный сорбент $GK_{\text{мод}}Fe$ сохраняет 16.5 ммоль/г функциональных групп гуминовых кислот от общего количества групп 25 ммоль/г, которые способны участвовать в обменных реакциях с ионами металлов. Предельная адсорбция Cd(II) сорбентом наблюдается через 5 ч контакта «сорбат – сорбент» и составляет 76 ± 2 мг/г. Увеличение времени контакта до 24 ч приводит к десорбции Cd(II) и снижению сорбционной обменной емкости сорбента до 55 ± 2 мг/г. Предельная адсорбция Cr(VI) наступает через 250 ч контакта «сорбат – сорбент». Присутствие Cd(II) в растворе не влияет на сорбцию Cr(VI) комплексным сорбентом, которая соответствует 61 ± 1 мг/г. Скорость адсорбции рассматриваемых ионов металлов описывается уравнением псевдопервого порядка и сопровождается смешанными диффузионными процессами. Окислительно-восстановительный потенциал системы сорбент+Cr(VI) снижается на 77 мВ и на 38 мВ – в системе сорбент+Cr(VI)+Cd (II) за время контакта 250 ч.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, диффузия, сорбент, кинетика сорбции, окислительно-восстановительный потенциал.

DOI: 10.31857/S0044453724020152, EDN: RCIDBD

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества являются природными органическими образованиями, участвующими в регуляции потоков загрязняющих ионов, антропогенных биоцидов и других соединений, попадающих и накапливающихся в окружающей среде [1, 2]. Растворимые и нерастворимые в воде фракции гуминовых веществ формируют особые структуры с минеральными частицами в результате физико-химических процессов. Высокое разнообразие минеральных компонентов в различных водоемах, почвах, торфах, углях создает условия существования специфических взаимодействий в системе гуминовое вещество – твердая минеральная фаза.

Fe- и Al-содержащие породы вступают во взаимодействие с органическим веществом,

источником которого являются почва, торф, уголь, сапрпель и др. В зависимости от степени зрелости и преобразованности гуминовые кислоты участвуют в формировании комплексной частицы и «захватывают» растворенные формы металла, образуя устойчивые агрегаты.

Общий отрицательный заряд частиц-мицелл объясняет свойства гуминовых кислот связывать катионы металлов и регулировать их перемещение [3–12]. Адсорбционные емкости других сорбентов природного происхождения незначительно различаются между собой (лигнин – 25.4 мг/г, активированный уголь – 27.3 мг/г, $GK-Fe_3O_4$ – 18.3 мг/г) [6, 13, 14]. Сорбция катионов тяжелых металлов гуминовыми кислотами стала основой поисковых работ получения высокосорбционных композитов на основе минеральных или углеродных частиц

[15–17]. Продолжительность оценки связывающих свойств гуминовых сорбентов в большинстве случаев не превышает 48 ч, что является недостаточным для определения механизма взаимодействия с сорбатом. Также адсорбция ионов металлов гуминовыми кислотами или их модифицированными продуктами ярко зависит от pH [2].

Изучение сорбции анионов металлов Cr(VI) гуминовыми кислотами представляет значительный интерес из-за их одинаковых зарядов [18–19]. Например, нанесение гуминовых кислот на магнитные пористые углеродные поверхности является одним из технологических способов удаления Cr(VI) из загрязненных вод [20]. Обычно принимается, что сорбция анионов происходит только после окислительно-восстановительного превращения в катион данного металла. Сами гуминовые кислоты слабо сорбируют анионы и являются промежуточным компонентом в механизме удаления Cr(VI) [16, 21–24].

Роль гуминовых кислот в комплексной системе минеральная частица – гуминовые кислоты – ионы тяжелых металлов считается вторичной. Принято считать, что минеральные частицы выполняют основную функцию сорбировать ионы металлов. Гуминовые кислоты могут увеличивать растворимость минеральных частиц в водной среде и улучшать сорбционные свойства минерального компонента [15, 25]. Такой подход ограничивает значимость природных гуминовых веществ в детоксикации накапливающихся биоцидов в окружающей среде.

Актуальность данной работы заключается в получении новых данных об особенностях взаимодействия комплексного сорбента на основе модифицированных гуминовых кислот и Fe(III) с растворами ионов металлов индивидуальных и смешанных систем. Полученный комплексный сорбент позволит оценить взаимное влияние его компонентов на сорбцию катионов и анионов металлов, что играет важную роль в оценке природных геохимических барьеров для восстановления загрязненных территорий в окружающей среде. Поэтому цель данной работы – оценить кинетические и окислительно-восстановительные характеристики сорбционной способности гуминового комплекса, образованного из модифицированных гуминовых кислот и Fe(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гуминовые кислоты (ГК_{мод}) выделяли из модифицированного окисленного бурого угля. В ранних работах авторами подробно изучались структурно-групповой состав и физико-химические свойства гуминовых кислот [26–28].

Элементный состав гуминовых кислот определяли на элементном анализаторе CHNS Flash2000.

Сорбционная обменная емкость гуминовых кислот представляет собой совокупность ионизированных функциональных групп (–COOH, –ArOH), количество которых определяли методом потенциометрического титрования при постоянной ионной силе 2.5 М KCl. Расчет количества групп выполняли по формуле:

$$E = \frac{C(V_0 - V_1)}{m}, \quad (1)$$

где E – количество функциональных групп, ммоль/г; C – концентрация HCl, н; V_0 – объем раствора HCl, пошедшего на титрование раствора KOH, мл; V_1 – объем раствора HCl, пошедший на титрование раствора ГК, мл; m – навеска ГК, г [29].

Поверхность гуминовых кислот изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Bruker AXS Microanalysis GmbH (Germany). Дисперсионный анализ поверхности образца проводили по методике, представленной в работе [30].

Введем допущение, что поры имеют сферическую форму. Тогда:

$$S_i = \pi d^2 \times n_i \quad (2)$$

где S_i – общая площадь пор i -фракции, d – средний диаметр пор i -фракции, n_i – число частиц данной фракции. Процентное содержание поверхности частиц i -фракции по отношению к их общей поверхности (ΔQ_{si}):

$$\Delta Q_{si} = \frac{n_i d_i^2}{\sum n_i d_i^2} \times 100. \quad (3)$$

Общий объем сферических пор i -фракции (V_i) рассчитывают по формуле:

$$V_i = \frac{1}{6} \pi d^3 \times n_i. \quad (4)$$

Процентное содержание объема частиц данной фракции по отношению к общему объему (ΔQ_{wi}):

$$\Delta Q_{wi} = \frac{n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^3} \times 100. \quad (5)$$

Получение комплексного гуминового сорбента $ГК_{\text{мод}}Fe$

Навеска $ГК_{\text{мод}}Fe$ 0.022, 0.023, 0.025, 0.049, 0.100 г помещалась в мерный стакан объемом 50 мл и растворялась в 20 мл 0.1н КОН при автоматическом перемешивании. После полного растворения навески приливали 10 мл раствора KCl 2.5М. При дальнейшем перемешивании постепенно приливали свежеприготовленный раствор $FeCl_3$ ($C=0.03$ М) до pH 3.8–4.0.

Взаимодействие $ГК_{\text{мод}}$ и $ГК_{\text{мод}}Fe$ с ионами токсичных металлов

Адсорбционные свойства $ГК_{\text{мод}}$ и $ГК_{\text{мод}}Fe$ изучали в растворах, содержащих ионы Cd(II) и Cr(VI). Навески солей $CdCl_2$ (0.6069 г/л), $K_2Cr_2O_7$ (0.8480 г/л) растворяли в дистиллированной воде в мерных колбах объемом 250 мл. Свежеприготовленные сорбенты $ГК_{\text{мод}}$ и $ГК_{\text{мод}}Fe$ многократно промывали деионизированной водой. Сорбенты аккуратно переносили в мерную колбу (50 мл), добавляли 10 мл раствора металла (индивидуальный раствор) или 20 мл суммарного объема обоих индивидуальных растворов (смешанный раствор), контролировали pH до 4.0 и доводили деионизированной водой до метки при постоянном взбалтывании. Максимальное время контакта составляло 256 ч. Через определенные интервалы времени измеряли окислительно-восстановительный потенциал каждого раствора в процессе сорбции ($E_{\text{редок}}$) и pH на иономере И-160МИ с платиновым и хлоридсеребряным электродами. Остаточное содержание Me(II/VI) и Fe(II) в растворе анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ThermoScientific iCAP 6500.

Расчет адсорбции проводили по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{m}, \quad (6)$$

где A – количество адсорбированного вещества, приходящее на единицу массы сорбента, мг/г;

C_0 – начальная концентрация иона в растворе, мг/л; C_1 – равновесная концентрация иона в растворе, мг/л; m – масса адсорбента, г.

Константы скорости адсорбции псевдопервого и псевдовторого порядка рассчитывали графически по формулам [12, 31, 32]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (7)$$

где q_e – количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, мг/г, q_t – количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в момент времени t , мг/г.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (8)$$

Оценка внутричастичной диффузии проводилась согласно модели Вебера – Мориса:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C, \quad (9)$$

где k_i – константа скорости внутричастичной диффузии.

Определение завершенности сорбционного процесса (F) рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{q_t}{q_e}. \quad (10)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гуминовые кислоты окисленного бурого угля являются высокопреобразованными органическими веществами. Поэтому они имеют высокое содержание углерода (57.1 % мас.) и низкое количество азота (1 мас.%). Механохимическое модифицирование окисленного угольного образца приводит к увеличению доли зольных элементов в $ГК_{\text{мод}}$, снижению практически в 2 раза содержания азота и увеличению доли кислорода (табл. 1). Как показано в работе [27], гуминовые кислоты имеют преобладающее количество фенольных групп, которые диссоциируют при pH > 8. Карбоксильные группы при ароматическом кольце и на концах углеводородных цепочек находятся в диссоциированном состоянии практически во всем диапазоне pH. В зависимости от типа кислотного остатка фрагменты гуминовых кислот способны сохранять ионизированное состояние до pH 3. По результатам табл. 1 видно, что общее содержание

Таблица 1. Физико-химическая характеристика гуминовых кислот окисленного бурого угля

Объект	A^d , мас.%	Элементный состав, %				RAr-ОН, ммоль/г, pH >8	RAr-, Cn-COОН, ммоль/г, pH 6–8	RAr-, Cn-COОН, ммоль/г, pH < 6
		С	Н	Н	О			
ГК _{исх.}	0.9	57.1	5.7	1.0	36.2	11.8±0.8	7.9±0.1	2.3±0.2
ГК _{мод}	11.7	54.5	5.0	0.5	40.0	13.3±0.6	8.1±0.4	3.6±0.2
ГК _{мод} Fe	49.0					9.4±0.1	5.3±0.1	0.8±0.1

Примечание. Указан доверительный интервал, $m = 3$, $P = 0.95$.

(a)

(б)

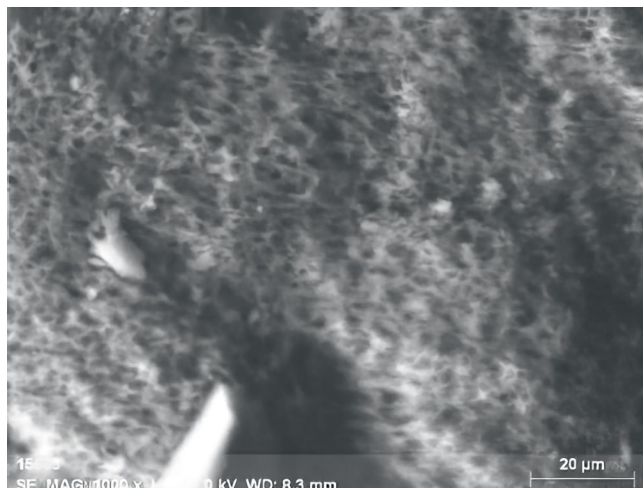
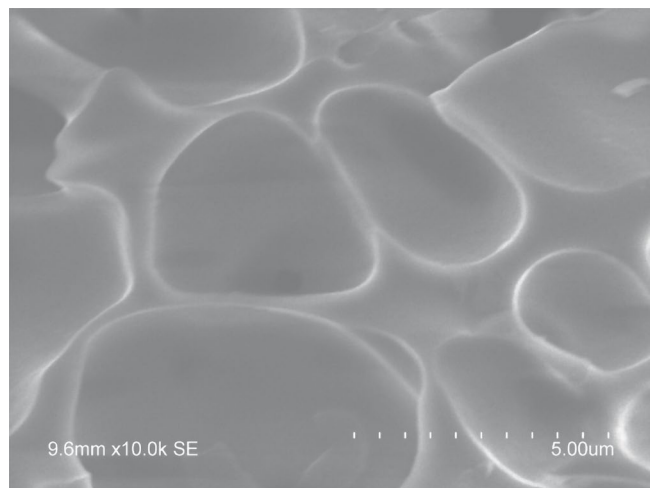


Рис. 1. Фотографии поверхности гуминовых кислот при различном увеличении: а — вид пор гуминовых кислот, б — общая пористая поверхность гуминовых кислот.

количества функциональных групп в ГК_{мод} возрастает, поэтому ГК_{мод} являются более окисленными по сравнению с ГК, выделенными из исходного окисленного бурого угля. Введение Fe(III) в структуру ГК_{мод} снижает долю свободных функциональных групп во всех диапазонах pH. Сорбционная обменная емкость ГК_{мод} составила 25 ммоль/г. После взаимодействия с Fe(III) в соотношении 25мг ГК_{мод}:19мг Fe(III) сорбционная обменная емкость комплексного сорбента снизилась в 1.6 раза, что указывает на частичную занятость активных центров гуминовых кислот (рис. 1). При этом 60% активных центров ГК_{мод} в составе гуминового комплекса остаются свободными и способными участвовать в сорбции с ионами металлов. Содержание зольных элементов при этом увеличивается до 49 мас. %

Капиллярно-пористая структура окисленного бурого угля проанализирована в работе [28]. Как было показано, механохимическая модификация с реагентами приводит к увеличению площади удельной поверхности угля

и участию мезопор в адсорбционном процессе. Измерение сорбционных свойств угля на приборе «Sorbtometer M» позволило получить только приблизительные результаты по объему пор ввиду низкой разрешающей способности прибора. Поэтому анализ поверхности гуминовых кислот проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Фотографии поверхности гуминовых кислот получены при различном увеличении (рис. 1). Как видно из приведенных рисунков, поверхность гуминовых кислот представляет собой пористую структуру.

На рис. 2 приведены результаты различного распределения пор гуминовых кислот (2)–(6). Кривая 1 показывает монодисперсный характер численного распределения размеров пор с преобладанием среднего диаметра 0.5–1.25 мкм. Однако распределение по площади поверхности и объему пор обнаруживает две доминирующие области: $d_{\max} = 0.9$ и 1.7–1.9 мкм, что предполагает бимодальное распределение пор, способных участвовать в сорбционных процессах.

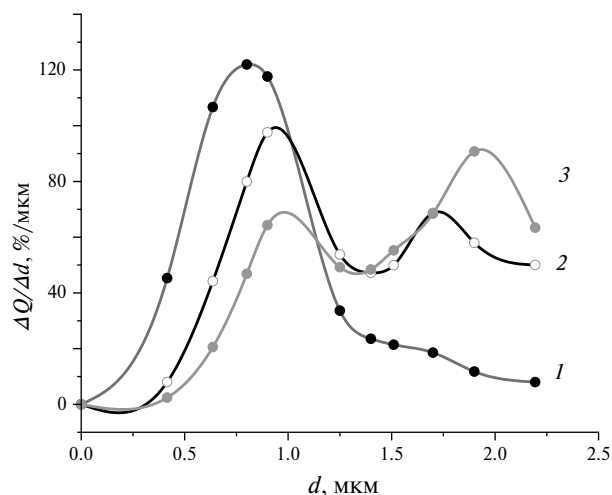


Рис. 2. Дифференциальные кривые численного (1), поверхностного (2) и объемного (3) распределения пор гуминовых кислот.

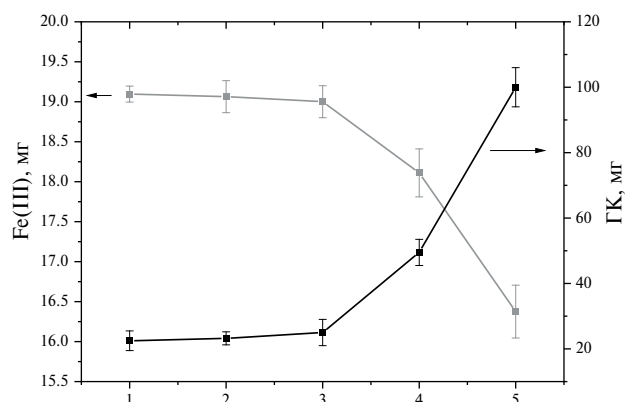


Рис. 3. Массовое соотношение Fe(III) и ГК_{мод} в комплексном сорбенте.

Как известно, гуминовые кислоты связывают минеральные элементы в результате сорбционных процессов. Информация о предельном насыщении органического вещества и минерального элемента носит противоречивый характер. Мы экспериментально показали соотношение компонентов в системе органическое вещество-Fe(III) на примере получения комплексного сорбента ГК_{мод}Fe. Как видно из рис. 3, растворенные ГК_{мод} ограниченно взаимодействуют с Fe(III). Гуминовые кислоты формируют комплекс, насыщенный Fe(III), при соотношении ГК_{мод}:Fe:1.18. При этом концентрационный диапазон гуминовых кислот, при котором наблюдается максимальное взаимодействие, составляет 0.75–0.86 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации гуминовых кислот увеличивает мицеллярные структуры ГК в растворе и снижает способность взаимодействовать с Fe(III) и его формами.

В табл. 2 проведены результаты предельной сорбционной емкости ГК_{мод} и комплексного сорбента ГК_{мод}Fe при взаимодействии с Cd(II) и Cr(VI).

Образец ГК_{мод} связывает из раствора 35 мг Cd(II)/г за все время эксперимента. Аналогичные результаты были получены в работе [7]. Изотерма адсорбции Cd(II) из индивидуального раствора сорбентом ГК_{мод}Fe в течение 24 ч показана на рис. 4. Интенсивный процесс адсорбции Cd(II) из раствора достигает

Таблица 2. Сорбционная емкость (*A*, мг/г) ионов металлов сорбентами ГК_{мод} и ГК_{мод}Fe

Образец	<i>A</i> , мг/г		<i>t</i> , ч
	Cd(II)	Cr(VI)	
ГК _{мод} Fe + Me(II/VI)	76±2	16±1	5
ГК _{мод} + Me(II/VI)	35±1	18±1	250
ГК _{мод} Fe + Me(II/VI)	43±1	61±2	
ГК _{мод} Fe + Me(II)+Me(VI)	55±2	61±1	

Примечание. Доверительный интервал, $n=3$, $P=0.95$.

максимального значения в первые пять часов контакта с сорбентом и составляет 76 мг Cd(II)/г. Через 24 ч сорбционная емкость комплексного сорбента снижается до 55 мг Cd(II)/г. Подобный эффект был обнаружен некоторыми исследователями [13, 15]. Такое явление объясняется предельным заполнением центров на поверхности сорбента и дальнейшей десорбцией до достижения состояния равновесия.

Сорбция Cr(VI) образцом ГК_{мод} составляет 18 мг/г, что также является достоверной величиной [33, 19]. Комплексный сорбент ГК_{мод}Fe связывает ионы хрома в 3.4 раза эффективнее, чем исходный образец ГК_{мод}. Сорбция Cd(II) комплексным сорбентом в присутствии Cr(VI) улучшается. При этом $A(\text{Cd(II)})$ составляет 55 мг/г через 250 ч контакта, и десорбция не обнаруживается (рис. 5).

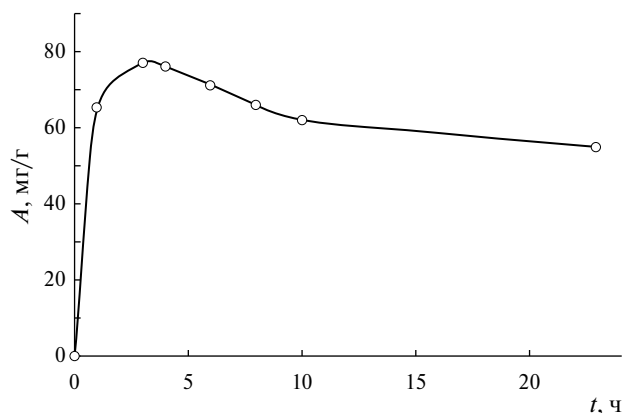


Рис. 4. Кинетическая зависимость сорбции Cd(II) гуминовым комплексом ГК_{мод} Fe из индивидуального раствора.

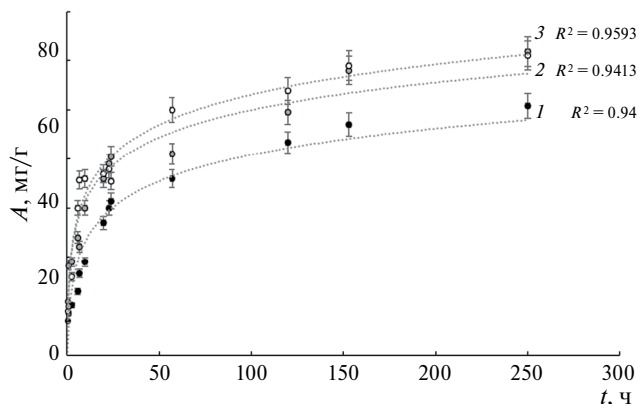


Рис. 5. Кинетические зависимости сорбции комплексным сорбентом Cd (II) из смешанного раствора (1), Cr (VI) из смешанного раствора (2), Cr (VI) из индивидуального раствора (3).

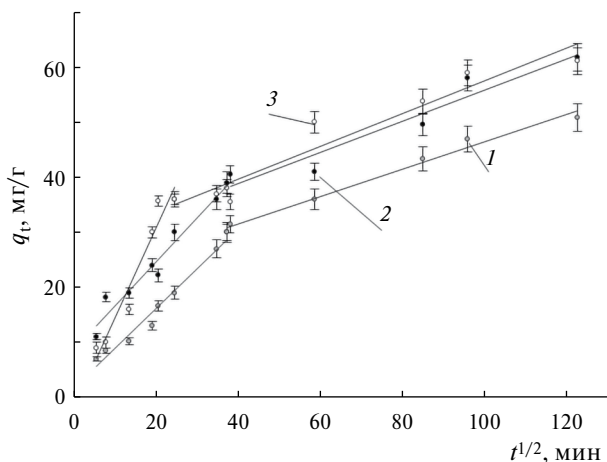


Рис. 6. Внутривещичная диффузионная модель адсорбции ионов в координатах Вебера – Морриса гуминовым комплексом ГК_{мод} Fe: 1 – Cd(II) из смешанного раствора, 2 – Cr(VI) из смешанного раствора, 3 – Cr(VI) из индивидуального раствора.

Полученные кинетические зависимости сорбционных процессов комплексным сорбентом ГК_{мод} Fe демонстрируют сходный характер сорбции Cd(II) и Cr(VI) из смешанного раствора. Комплексный сорбент связывает Cr(VI) из индивидуального и смешанного растворов практически одинаково. Степень извлечения иона кадмия из смешанного раствора составляет 70.6%, ионов хрома из смешанного раствора – 93.0%, ионов хрома из индивидуального раствора – 92.5%. Следовательно, влияние ионов Cd(II) на сорбцию Cr(VI) из индивидуального и смешанного растворов не обнаружено. Результаты

сорбции ионов во времени указывают на медленный массоперенос ионов в сорбционной системе.

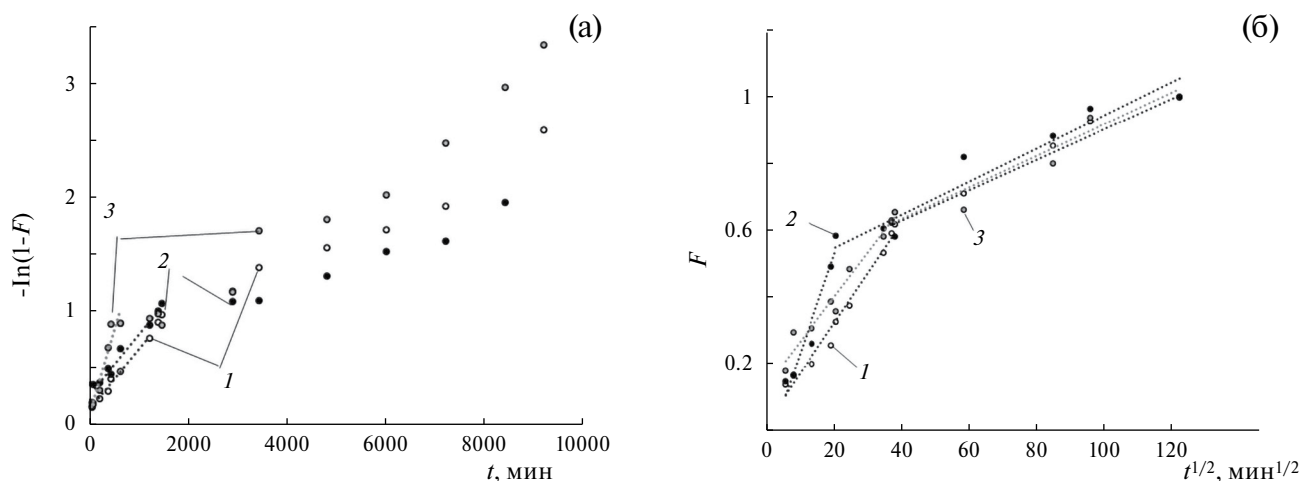
Возможные пути взаимодействия ионов Cd(II) и Cr(VI) с комплексным сорбентом обычно принимаются такие, как ионный обмен, комплексообразование, электростатическое притяжение [32]. Скорость сорбционных процессов определяется лимитирующей стадией. Длительный процесс наступления равновесия указывает на специфический характер адсорбции.

В работах [32–34] авторы изучали диффузионные процессы за период эксперимента, равный 120 и 200 мин. Наши исследования показывают наличие смешанной диффузии ионов с высоким коэффициентом аппроксимации, где первый этап диффузии завершается через 10–24 ч контакта в системе «сорбат – сорбент». Второй этап диффузии является более длительным и протекает до 250 ч.

Рис. 6 показывает графическую зависимость выражения (9) в координатах диффузионной модели Вебера – Морриса, которая применяется для описания внутривещичных процессов при малых значениях t , а также позволяет учитывать изменение толщины слоя раствора на поверхности адсорбционной твердой фазы (C) [35, 36]. Как видно из рис. 6, диффузионный процесс описывается двумя линейными участками, которые относятся к разным стадиям диффузии. Первый линейный участок характеризует поверхностную адсорбцию ионов, второй участок относится к внутривещичной диффузии сорбируемых ионов во внутреннюю

Таблица 3. Диффузионные константы адсорбции комплексным сорбентом ГК_{мод}Fe

Сорбируемый ион	k_{id1} , мг/(г×мин ^{1/2})	C_1	R^2	k_{id2} , мг/ (г×мин ^{1/2})	C_2	R^2
Cd(II) в смеси	0.73	1.7	0.97	0.25	21.6	0.99
Cr(VI) в смеси	0.80	8.6	0.95	0.29	27.5	0.92
Cr(VI) в инд. растворе	1.6	-1.8	0.95	0.93	27.8	0.93

**Рис. 7.** Кинетические кривые адсорбции в координатах диффузионной модели Бойда – Адамсона (а – внешняя диффузия, б – внутренняя диффузия) в системе комплексный сорбент – ионы металлов: 1 – Cd(II), 2 – Cr(VI) из смешанного раствора, 3 – Cr(VI) – из индивидуального раствора.

область сорбента. Линейные участки имеют высокие коэффициенты аппроксимации (табл. 3). Низкие и отрицательные значения C_1 указывают на незначительную толщину пограничного слоя и определяют внутреннюю диффузию как лимитирующую стадию скорости адсорбции Cd(II) из смешанного раствора и Cr(VI) из индивидуального раствора. Увеличение C_1 снижает вклад внутридиффузионной составляющей и увеличивает значимость «пленочной» кинетики. Сорбция двух типов ионов из смешанного раствора также характеризуется возрастанием общей концентрации сорбата, что является причиной увеличения C_1 , которая указывает на рост сопротивления массопереносу через пограничный слой. Влияние присутствия конкурирующих ионов Cd(II) и Cr(VI) на адсорбцию Cr(VI) может быть объяснено различным сродством этих ионов к адсорбционным участкам комплексного сорбента. Низкие значения коэффициента диффузии объясняются блокировкой функциональных групп гуминовых кислот, что значительно снижает скорость сорбционно-го взаимодействия компонентов в растворе [37].

Гуминовые кислоты являются высокомолекулярными сорбентами, для которых возможно проведение диффузионного контроля в рамках модели Бойда – Адамсона [38]. Рисунок 7 показывает графические зависимости F от $t^{1/2}$ и $-\ln(1-F)$ от t рассматриваемых систем. Поскольку зависимость $-\ln(1-F)$ от t не является линейной, то процесс сорбции не является только внешнелимитирующим и носит смешанный характер (рис. 7а). Линейная зависимость сохраняется в течение 10 ч в системе комплексный сорбент – Cr(VI) в индивидуальном растворе и 24 ч в двух других системах. В начальный момент взаимодействия сорбента с ионами металлов имеет место внешняя диффузия, которая длится от 10 до 24 ч в зависимости от состава.

Графическая зависимость F от $t^{1/2}$ может указывать на внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции. Обнаруженная нелинейность рассматриваемых графических зависимостей (рис. 7б) предполагает, что диффузия наблюдается в фазе сорбента при закреплении сорбата [35, 39].

Таблица 4. Кинетические параметры сорбции Cd(II), Cr(VI) в смешанном и индивидуальном растворе на комплексном сорбенте ГК_{мод}Fe, T=298K

Сорбат Me(II)/Me(VI)	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдовторого порядка		
	$q_{\text{эксп.}}, \text{мг/г}$	$k_1 \times 10^{-4}, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2 \times 10^{-2}, \text{г мг}^{-1}\text{мин}^{-1}$	$q_{\text{теор.}}$	R^2
Cd(II) в смеси	55.0	3.0	0.9458	1.92	52	0.9922
Cr(VI) в смеси	61.9	4.0	0.893	3.7	61.7	0.9952
Cr(VI) в инд. растворе	61.2	4.0	0.9537	3.7	62.1	0.9901

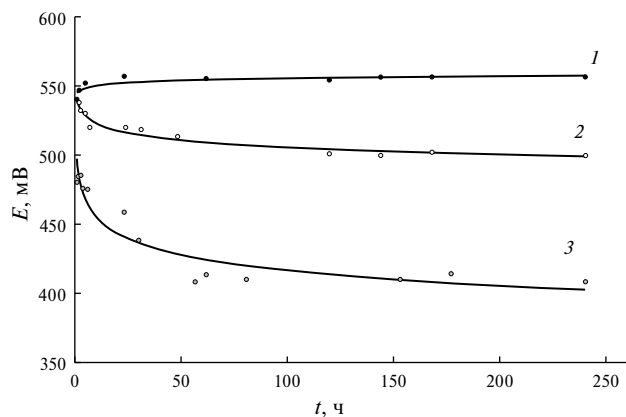


Рис. 8. Изменение окислительно-восстановительного потенциала водных растворов во времени, pH 3.8–4.0: 1 – Fe(OH)₃ + Cd(II)+Cr(VI); 2 – ГК_{мод}Fe + Cd(II)+Cr(VI); 3 – ГК_{мод}Fe + Cr(VI).

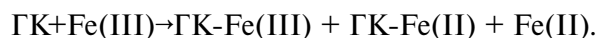
Константы скоростей сорбции ионов комплексным сорбентом ГК_{мод}Fe показывают, что высокие показатели R^2 и близкие экспериментальные и расчетные значения q_e получены для модели псевдовторого порядка Хо и Маккея (табл. 4) [40, 41]. Данный факт свидетельствует о протекании химической реакции между сорбатом и сорбентом.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала E_{redox} растворов в течение времени сорбции приведено на рис. 8. Величины E_{redox} водных растворов ГК_{мод}Fe и отдельно ГК_{мод} при pH 3.8–4 слабо отличались и составляли 440–450 мВ. Высокий E_{redox} указывает на преобладание *ox*-формы ГК в растворе. Добавление Cr(VI) к комплексному сорбенту ГК_{мод}Fe повышает E_{redox} на 40 – 50 мВ в первые минуты контакта (рис. 8) и на 100 мВ в системе Cr(VI)+Cd(II). Обозначим за начальную величину $E_{\text{redox}1}$ потенциал системы ГК_{мод}Fe–Me^{n±}, и $E_{\text{redox}m}$ – значение потенциала в точке *m* за время *t*. Тогда, $\Delta E_{\text{redox}} = E_{\text{redox}m}(t) - E_{\text{redox}1}(t_0)$ характеризует

протекание окислительно-восстановительного процесса с участием ГК_{мод}Fe и ионов за определенный промежуток времени.

Результаты измерения ΔE_{redox} приведены в табл. 5. Окислительно-восстановительный потенциал системы Fe(OH)₃ + Cd(II)+Cr(VI) без гуминовых кислот практически не изменяется за 250 ч эксперимента и составляет 550 мВ. Показатель ΔE_{redox} в системе ГК_{мод}Fe+Cd(II)+Cr(VI) понижается на 40 мВ за тот же период, что указывает на снижение количества электронов в системе. Уравнение, описывающее данный процесс, имеет отрицательный степенной характер и показывает увеличение доли *red*-формы в системе. Кривая 3 системы ГК_{мод}Fe+Cr(VI) (рис. 8) имеет схожий характер изменения E_{redox} .

Такое изменение E_{redox} связано с протеканием окислительно-восстановительной реакции внутри комплекса ГК_{мод}Fe. В работах [42, 43] исследовались окислительно-восстановительные свойства ГК внутри макромолекул и в присутствии сильных окислителей. Авторы показали, что ГК могут выступать самостоятельной окислительно-восстановительной парой и в зависимости от окружающих ионов способны проводить передачу электронов внутри макромолекул за счет широкого разнообразия функциональных групп. Таким образом формирование комплексного сорбента с Fe(III) может сопровождаться восстановлением до Fe(II) за счет электронодонорных групп ГК:



На рис. 9 приведены результаты равновесной концентрации Fe(II) после взаимодействия с Cd(II) (рис. 9, 1), с Cr(VI) (рис. 9, 2) и в присутствии смеси ионов Cd(II)+Cr(VI) (рис. 9, 3). Окисление Fe(II) и сорбция Cd(II) (рис. 4)

Таблица 5. Уравнения и коэффициенты аппроксимации изменения окислительно-восстановительного потенциала водных растворов во времени

№	Образец	$\Delta E_{\text{редокс}}$, мВ	Уравнение	R^2
1	Fe(OH) ₃ -ΣCd(II), Cr(VI)	+5	$y = 544.8x^{0.004}$	0.850
2	ГК _{мод} Fe-ΣCd(II), Cr(VI)	-40	$y = 541.3x^{-0.01}$	0.962
3	ГК _{мод} Fe+ Cr(VI)	-77	$y = 497.4x^{-0.03}$	0.893

Обозначения: R^2 — коэффициент достоверности.

из раствора происходили одновременно. Так, процесс заселения активных центров ГК_{мод}Fe завершился через 24 ч и привел к снижению концентрации Fe(II). Возможно, происходила частичная передача электронов от Fe(II) к ГК_{мод}Fe. После достижения предельной сорбционной емкости сорбента десорбция Cd(II) запустила процесс восстановления Fe(III) в комплексном сорбенте до Fe(II).

Подобный механизм наблюдался в процессе сорбции Cr(VI). Однако система, содержащая смесь сорбируемых ионов, практически не сопровождалась передачей электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одновременное осаждение ГК_{мод} и Fe(III) в соотношении 1:1.18 формирует труднорастворимый гуминовый комплекс, в котором Fe(III) занимает активные центры ГК не полностью. Сорбционные показатели Cd(II) и Cr(VI) комплексным гуминовым сорбентом выше, чем гуминовых кислот и составляют 76 и 61 мг/г. Однако в случае Cd(II) самопроизвольная десорбция наступает через 5 ч взаимодействия и снижает адсорбционную емкость сорбента до 55 мг/г.

Применение диффузионной модели Вебера — Морриса к кинетическим зависимостям сорбции ионов токсичных металлов показало, что диффузионный процесс имеет смешанный характер. Оценка системы ГК_{мод}Fe + Cd(II)+Cr(VI) характеризуется значительным повышением доли сорбата, что приводит к конкурированию ионов и разному сродству к адсорбционным центрам комплексного сорбента. Такой фактор значительно снижает скорость сорбции ионов. Сорбция ионов комплексным сорбентом описывается уравнением второго порядка.

Снижение окислительно-восстановительного потенциала системы ГК_{мод}Fe + Cr(VI) и ГК_{мод}Fe+

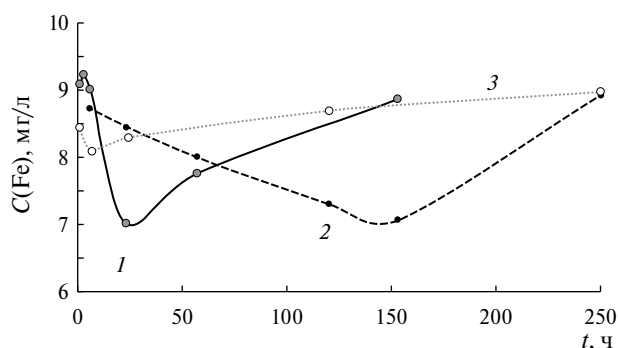


Рис. 9. Равновесное количество Fe(II) в растворе в системе комплексный сорбент — ионы металла во времени: 1 — ГК_{мод}Fe—Cd(II), 2 — ГК_{мод}Fe—Cr(VI), 3 — ГК_{мод}Fe+ Cd(II)+Cr(VI).

+ Cd(II) + Cr(VI) во времени свидетельствует о протекании реакций восстановления/окисления за счет электронодонорных функциональных групп гуминовых кислот в совокупности с Fe(II).

Исследование сорбционных свойств комплексного гуминового сорбента представляет интерес в области защиты окружающей среды. Обнаружение закономерностей взаимодействия ионов токсичных металлов с гуминовыми веществами, обогащенными Fe(III), позволит прогнозировать механизм сорбции/десорбции и контролировать время удерживания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Отдела комплексных научных исследований Карельского научного центра РАН (проект FMEN-2022-0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa K., Takahashi Y. // Chemosphere. 2008. Т. 73. №. 8. С. 1272. DOI.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.017

2. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 11. С. 2175. [Mal'tseva E.V., Ivanov A.A., Yudina N.V. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2009. T. 83. № 11. C. 1981].
3. Дину М.И. // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 1. С. 65. [Dinu M.I. // Water resources. 2010. T. 37. C. 65] DOI.org/10.1134/S0097807810010057
4. Сюдюкова К.В., Дмитриева Е.Д., Горячева А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 788.
5. Малышенко Н.В. и др. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2015. № 1 (107). С. 77.
6. Лодыгин Е.Д. // Почвоведение. 2019. № 7. С. 817. [Lodygin E. D. // Eurasian Soil Science. 2019. T. 52. C. 769] DOI.org/10.1134/S1064229319070093
7. Lodygin E.D. et al. // Environmental Research. 2020. Т. 191. С. 110058. DOI.org/10.1016/j.envres.2020.110058
8. Василевич Р.С. и др. // Почвоведение. 2014. № 3. С. 283. [Vasilevich R.S. et al. // Eurasian Soil Science. 2014. T. 47. № 3. C. 162] DOI: 10.7868/S0032180X14030113
9. Кощеева И.Я. и др. // Геохимия. 2018. № 7. С. 685. [Koshcheeva I.Y. et al // Geochemistry International. 2018. T. 56. № 7. C. 711].
10. Maurer F. et al. // Environmental science & technology. 2012. Т. 46. № 16. С. 8808. DOI.org/10.1021/es301520s
11. Bauer I., Kappler A. // Environmental science & technology. 2009. Т. 43. № 13. С. 4902. DOI.org/10.1021/es900179s
12. Shaker M.A. et al. // Chemosphere. 2014. Т. 111. С. 587. DOI.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.088
13. Barnie S., Zhang J., Wang H. // Chemosphere. V. 212. 2018. P. 209. DOI.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.067
14. Smolyakov B.S. et al. // J. of Environ. Chem. Eng. 2015. Т. 3. № 3. С. 1939. DOI.org/10.1016/j.jece.2015.07.005
15. Amutenya E.L.M. et al. // Heliyon. 2022. Т. 8. № 6. С. e09720. DOI.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09720
16. Джардималиева Г.И. и др. // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 11. [Dzhardimalieva G.I. et al. // Colloid Journal. 2020. T. 82. № 1. C. 1.] DOI.org/10.31857/S0023291220010036
17. Chen J. P., Wu S. // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Т. 280. № 2. С. 334. DOI.org/10.1016/j.jcis.2004.08.029
18. Arslan G., Edebali S., Pehlivan E. // Desalination. 2010. Т. 255. № 1–3. P. 117. DOI.org/10.1016/j.desal.2010.01.006
19. Zhou F. et al. // Environmental Science and Pollution Research. 2015. Т. 22. С. 16031. DOI.org/10.1007/s11356-015-4818-7
20. Zhang T. et al. // Powder Technology. 2020. Т. 360. С. 55–64. DOI.org/10.1016/j.powtec.2019.09.091
21. Liu T., Rao P., Lo I.M.C. // Science of the Total Environment. 2009. Т. 407. № 10. P. 3407. DOI.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.043
22. Jiang W. et al. // Environmental Science and Technology. 2014. Т. 48. № 14. С. 8078. DOI.org/10.1021/es405804m
23. Rouhaninezhad A.A., Hojati S., Masir M.N. // Ecotoxicology and Environ. Safety. 2020. Т. 206. С. 111247. DOI.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111247
24. Uyguner C.S., Bekbolet M. // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Т. 49. № 4. С. 267. DOI.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.015
25. Petrovic M., Kastelan-Macan M., Horvat A.J.M. // Water, air and soil pollution. 1999. Т. 111. P. 41. DOI.org/10.1023/A:1005084802830
26. Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // Химия твердого топлива. 2019. № 1. С. 34. [Yudina N.V., Savel'eva A.V., Linkevich E.V. // Solid Fuel Chemistry. 2019. T. 53. № 1. C. 29.] DOI.org/10.1134/S0023117719010092
27. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 568–573. [Linkevich E.V., Yudina N.V., Savel'eva A.V. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2020. T. 94. № 4. C. 742–747.] DOI.org/10.31857/S0044453720040093
28. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. и др. // Химия твердого топлива. 2022. № 2. С. 63–69. [Linkevich E.V., Yudina N.V., Savel'eva A.V. et al // Solid Fuel Chemistry. 2022. T. 56. № 2. C. 145–151.] DOI.org/10.31857/S0023117722020049
29. Мальцева Е.В., Филатов Д.А., Юдина Н.В. и др. // Химия твердого топлива. 2011. Вып. 45. С. 62. [Mal'tseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V. et al Solid Fuel Chemistry. 2011. T. 45. № 1. C. 62.].
30. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: Учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров, О.В. Яровая. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 52 с.
31. Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г. // Журнал физической химии. 2009. Т. 93. № 7. С. 1002. [Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G. //

- Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. Т. 93. № 7. С. 1245] DOI.org/10.1134/S0044453719060219
32. Tang C. et al. // RSC advances. 2017. Т. 7. № 26. С. 16092. DOI.org/10.1039/C6RA28035H
33. Li Y. et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2008. Т. 65. № 1. С. 25–29. DOI.org/10.1016/j.colsurfb.2008.02.014
34. Liu C. et al. // Canadian Journal of Soil Science. 2001. Т. 81. № 3. С. 337. DOI.org/10.4141/S00-070
35. Крижановская О.О., Синяева Н.А., Карпов С.И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 784.
36. Сютлова Е.А., Джигола Л.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 64. DOI.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2381
37. Klučáková M., Kalina M. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. Т. 483. С. 162. DOI.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.041
38. Лебедева О.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 150. [Lebedeva O.V., Sipkina E.I., Pozhidaev Y.N., Chernigovskaya M.A., Raskulova T.V. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. Т. 52. № 2. С. 218.] DOI.org/10.7868/S0044185616020182
39. Horsfall Jr.M., Abia A.A. // Water research. 2003. Т. 37. № 20. С. 4913. DOI.org/10.1016/j.watres.2003.08.020
40. Town R.M., van Leeuwen H.P., Buffle J. // Environmental Science and Technology. 2012. Т. 46. № 19. С. 10487. DOI.org/10.1021/es3018013
41. Li Y., Yue Q., Gao B. // J. of Hazardous Materials. 2010. Т. 178. № 1–3. С. 455. DOI.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.103
42. Struyk Z., Sposito G. // Geoderma. 2001. Т. 102. № 3–4. С. 329–346. DOI.org/10.1016/S0016-7061(01)00040-4
43. Kappler A., Brune A. // Soil Biology and Biochemistry. V. 34. Issue 2, 2002. P. 221. DOI.org/10.1016/S0038-0717(01)00176-6

УДК 541.124.7+541.126

СИНЕРГИЗМ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРА И ИНЕРТНОГО ГАЗА

© 2024 г. В.М. Прокопенко^{а,*}, М.И. Алымов^а, С.К. Абрамов^а

^а Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: vprok48@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023

После доработки 31.07.2023

Принята к публикации 09.09.2023

Явление синергизма известно как неаддитивное влияние присадок различной химической природы на реакцию. Закономерность ранее использовалась в основном в жидкофазных реакциях и объяснялась реакциями взаимодействия активных примесей между собой или с продуктами их превращений. В настоящем исследовании показано, что синергизм осуществляется также, если одна из присадок — инертный газ. Показано, что синергетический эффект на пределе самовоспламенения имеет место даже без реакций промежуточных частиц между собой. Выяснен механизм синергизма.

Ключевые слова: синергизм, реакционные цепи, водородо-воздушные смеси, метано-воздушные смеси, горение, взрыв.

DOI: 10.31857/S0044453724020164, EDN: RCDPBZ

ВВЕДЕНИЕ

Явление синергизма известно как неаддитивное влияние присадок различной химической природы на реакцию. Закономерность ранее использовалась в основном в жидкофазных реакциях и объяснялась реакциями взаимодействия активных примесей между собой или с продуктами их превращений (например, [1, 2]) Очевидно, что механизм и проявления синергизма зависят от характера реакционной системы и от химической природы самих примесей. Механизм взаимного усиления воздействия примесей не рассматривался. В работах [3–5] и в настоящем исследовании показано, что синергизм осуществляется также, если одна из присадок — инертный газ. Значит, эффект синергизма может осуществляться также без химического взаимодействия присадок.

Как для теории, так и для практики весьма важно выяснить эффект синергизма на концентрационных пределах воспламенения. Значимость для теории определяется тем, что в таких условиях концентрации промежуточных частиц

незначительны и, значит, крайне мала также роль реакций взаимодействия этих частей между собой. В данных условиях на первый план выходит специфика функциональной зависимости скорости цепной реакции от концентраций компонентов. Для практики синергизм создает большие возможности химического управления концентрационных пределов.

В настоящей работе для торможения горения вместе с ингибитором использовали в качестве добавки азот. Результаты работ показали, что, хотя азот в реакцию с ингибитором не вступает, тем не менее присутствие азота приводит к уменьшению необходимого количества ингибитора, и притом не аддитивно. Объяснить это влиянием изменения теплоемкости невозможно: теплоемкость азота примерно такая же, как у исследуемой смеси.

Добавление в смесь газов азота приводит к тому, что реакции протекают медленнее и, как следствие, роль теплоотвода увеличивается. В теории теплового горения газов цепная природа реакции не учитывалась, в некоторых

работах упоминается, но в расчетах обычно рассматривается одностадийный процесс (например [6, 7]). Очевидно, что одностадийные реакции могут самоускоряться только в результате саморазогрева реакционной смеси. Однако в силу очень больших энергий активации межмолекулярных реакций, превышающих 200 кДж/моль, скорости таких процессов чрезвычайно медленны. Характеристическое же время реакции составляет десятки минут даже при обычных температурах горения. Поэтому очевидно, что процессы горения не могут протекать между молекулами и все реакции в газовой фазе протекают только по цепному пути. Неаддитивность воздействия присадок расширяет возможности практического использования явления для управления процессом и в то же время представляет большой интерес с точки зрения теории горения, указывая на не учтенный ранее фактор. Мы решили выяснить природу синергизма.

Явление синергизма, наблюдающееся в реакциях газозафазного горения, вызвано цепной природой процесса: реакция ингибируется. Соответственно, процесс останавливается. При наличии ингибиторов, перехватывающих активные промежуточные частицы, цепной путь блокируется. Энергетический же барьер межмолекулярной реакции практически непреодолим. Соответственно, скорость реакции в целом резко уменьшается даже несмотря на то, что акт ингибирования – экзотермический процесс.

Поскольку в присутствии ингибитора вне зоны горения в горючей смеси никакая реакция фактически не регистрируется [8], то наблюдаемое в отсутствии ингибитора горение протекает только при участии активных промежуточных частиц: свободных атомов и радикалов. Из сказанного следует, что скорость реакции развившегося горения пропорциональна концентрации активных частиц с точностью очень малой величины скорости зарождения:

$$W = \omega_0 + k_p n [O_2], \quad (1)$$

где ω_0 – скорость зарождения активных частиц в реакциях исходных реагентов между собой, k_p – константа скорости реакции разветвления, обычно являющейся лимитирующей стадией горения, n и $[O_2]$ – концентрации активных частиц и O_2 соответственно.

Зарождение цепей необходимо лишь для начала цепной лавины как своего рода пусковой

механизм. Поскольку атомы и радикалы в своих реакциях размножаются и погибают, то скорость изменения их концентрации n равна алгебраической сумме этих реакций:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + fn - gn = \omega_0 + (f - g)n. \quad (2)$$

В этом выражении f и g – скорости размножения и гибели активных частиц при их единичных концентрациях, равные:

$$f = 2k_p [O_2], \quad (3)$$

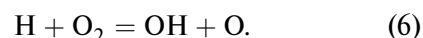
$$g = g_0 + k_{In} [In]. \quad (4)$$

В уравнении (4) g_0 – эффективная константа скорости обрыва цепей без участия ингибитора, k_{In} – константа скорости ингибирования, $[In]$ – концентрация ингибитора.

Из уравнения (2), однозначно следующего из цепного характера горения, видно, что в каждый момент времени величина $\frac{dn}{dt}$ находится в обратной связи с концентрацией n . Это значит, что в ходе протекания реакции концентрация активных частиц экспоненциально зависит от разности $f - g$ и, следовательно, от концентраций молекулярных реагентов, входящих в величины f и g . Соответственно интегрирование уравнения (2) в начальных стадиях процесса, когда изменениями величин f и g можно пренебречь, приводит к известному из [9] выражению:

$$n = \frac{\omega_0}{f - g} [e^{(f - g)t} - 1]. \quad (5)$$

Разветвление осуществляется в реакции:



Учитывая изменения величин f и g во времени и с температурой, вместо уравнения (5) получаем уравнение В.В. Азатяна [10]:

$$n = n_0 k_p \exp \int_{t_0}^t \{2k_p^0 e^{-\frac{E}{RT}} [O_2] - g\} dt. \quad (7)$$

Обрыв цепей происходит по реакциям:



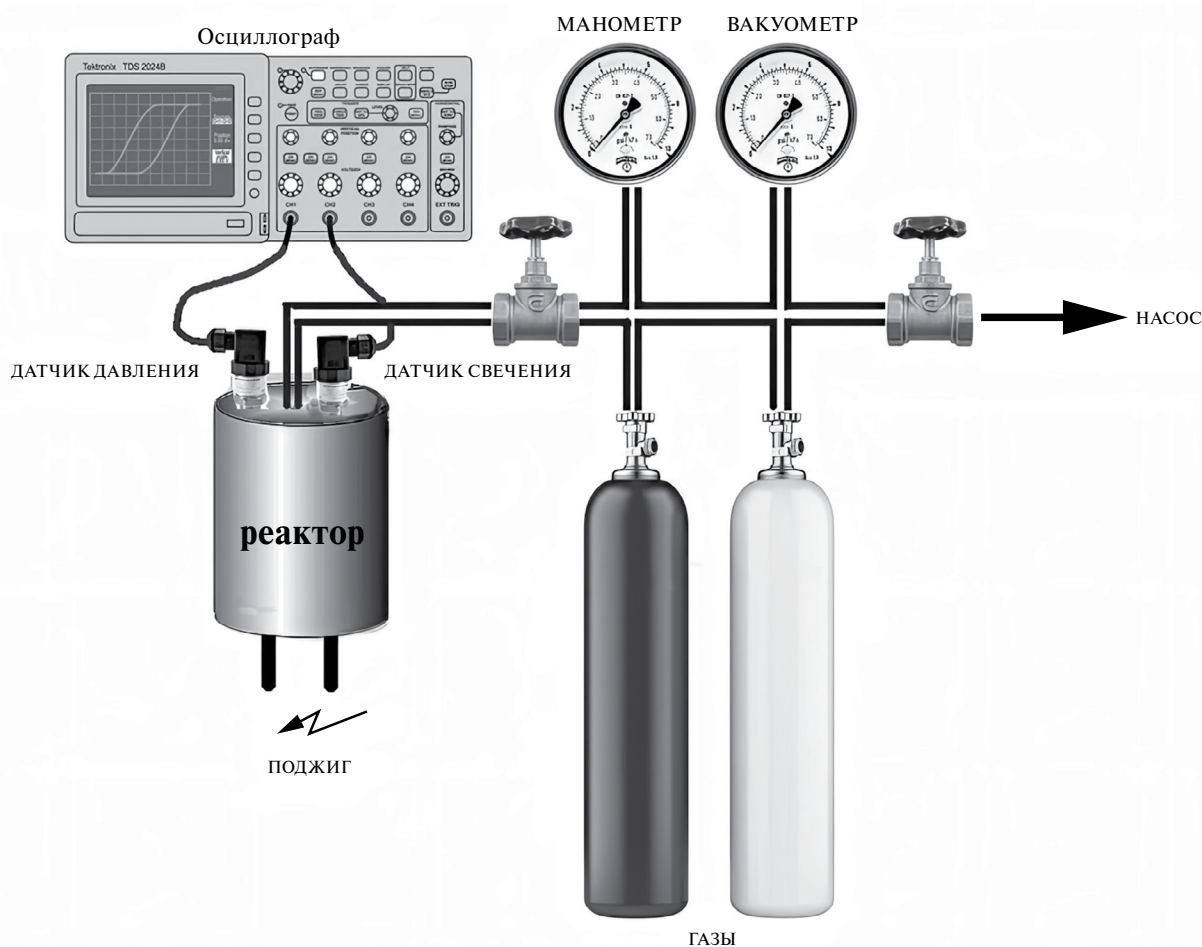
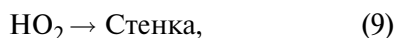


Рис. 1. Схема стенда, содержащего вакуумный пост и откачиваемый цилиндрический замкнутый реактор из нержавеющей стали объемом 3.2 л и диаметром 12.6 см, снабженный пьезоэлектрическим датчиком давления и фотодиодом.



С учетом уравнений (6) и (8) для скорости реакции получается:

$$\frac{W}{[B]} = k_p n_o \exp \int_{t_0}^t \left[f_o \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) - g \right] dt = \quad (11)$$

$$= k_p n_o \exp \int_{t_0}^t \exp \varphi dt,$$

$$f_o = 2k_1^o [\text{O}_2],$$

$$\varphi = 2k_1^o [\text{O}_2] \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) - \quad (12)$$

$$- k_8 [\text{O}_2] [\text{M}] - k_{10b} [\text{In}] - k_{9a}.$$

В выражении (11) n_o – концентрация активного промежуточного продукта в момент t_o ,

после которого можно пренебречь скоростью зарождения цепей, т.е. величиной ω_o .

Таким образом, из выражения (11) и (12) мы видим, что W зависит от разности удельных скоростей разветвления и обрыва цепей и, значит, от концентраций исходных компонентов в показателе экспоненты. Отсюда очевидно, что скорость цепного горения не может зависеть аддитивно от концентраций двух разных ингибиторов. По той же причине неаддитивность может наблюдаться также при добавке инертного газа и ингибитора даже без реакций между промежуточными продуктами, что и наблюдается в эксперименте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена схема стенда, содержащего вакуумный пост и откачиваемый цилиндрический замкнутый реактор из нержавеющей стали объемом 3.2 л и диаметром 12.6

см, снабженный пьезоэлектрическим датчиком давления и фотодиодом. В качестве датчика давления использовался датчик 113B24 SN LM 47820 фирмы PCB PIEZOTRONICS (High frequency ICP® pressure sensor, 1000 psi, 5 mV/psi, 0.218 dia. diaphragm, accel. comp.) Пробег пламени регистрировался по хемилюминесценции фотодатчика ФД-11К (интервал длин волн спектральной чувствительности — от 500 до 1150 нм).

Горючие смеси составлялись в реакторе по парциальным давлениям компонентов за 15 мин до зажигания, что обеспечивало полное перемешивание смеси. Рассматривая горение водорода в воздухе при постоянном давлении, методически смесь готовили следующим образом. В одном случае вводили нужное парциальное количество водорода и затем добавкой воздуха доводили давление до 1 атм, во втором случае, при горении водорода с добавкой азота, также вводили необходимое количество водорода, затем добавляли азот и получившуюся смесь добавкой воздуха доводили до давления 1 атм. Очевидно, что в обоих случаях количество горючего вещества оставалось одним и тем же. Такие же действия проводились в случае опытов с метаном. Горение инициировалось искрой (3.2 Дж) в нижней части реактора. С помощью датчика давления и фотодиода, которые соединялись через усилители с многоканальным осциллографом, с момента запуска искры проводилась одновременная скоростная регистрация давления смеси и хемилюминесценции.

После каждого опыта перед откачкой реактора измерялось также остаточное давление смеси. Воспламенение регистрировалось по появлению пиков на осциллограммах давления и хемилюминесценции, а также по падению давления смеси после завершения горения. Возникшее после запуска искры воспламенение сопровождается хемилюминесценцией — вспышкой и кратковременным ростом давления. Пламя быстро поднимается по реактору. Поскольку реакция окисления водорода сопровождается монотонным уменьшением числа молей смеси, то кратковременный рост давления при воспламенении вызван только саморазогревом газа. В зоне продвигающегося пламени температура выше, чем в еще не сгоревшем газе. Однако в отсутствие взрыва давление по объему реактора устанавливается равномерно со скоростью звука, т.е. за доли миллисекунды. Поэтому если горение не переходит во

взрыв, то рост давления (ΔP) в каждый данный момент времени характеризует среднее по объему реактора повышение температуры (и, значит, усредненную температуру).

Рост температуры определяется соотношением скоростей тепловыделения, сопровождающего реакцию горения, и теплоотвода из реактора. Таким образом, в этом эксперименте кинетика роста давления является показателем интенсивности горения. Другим показателем кинетики процесса является изменение интенсивности хемилюминесценции. За исключением смесей, непосредственно близких к концентрационному пределу, после запуска инициирующей искры горение завершается практически полным выгоранием недостающего компонента реакционной смеси. Поэтому предельными концентрациями воспламенения являются также и концентрационные пределы распространения пламени (КПП), т.е. минимальным и максимальным содержанием горючего в газовой смеси, ограничивающими область составов, в которой возможно самоподдерживающееся распространение пламени.

Концентрационный предел определялся по минимальным концентрациям ингибитора, подавляющего горение. Зона взрыва определялась аналогично: при данной концентрации метана (водорода) в случае горения смеси уменьшали концентрацию ингибитора до тех пор, пока смесь не переходила в режим взрыва.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Явление синергизма, так же как и ингибирование, присуще газофазным процессам горения, поскольку эти процессы протекают по цепному пути. Однозначным показателем цепного горения в нашем эксперименте являются кривые I на осциллограммах (рис. 2–4), показывающие, что горение начинается с хемилюминесценции, т.е. с возникновения цепной лавины, наблюдающейся в реакциях газофазного горения, вызванного цепной природой процесса. После хемилюминесценции начинается разогрев, растет давление (кривые 2).

На рис. 2 показана осциллограмма горения и взрыва 30% H_2 с воздухом при 1 атм. Добавка 2% C_3H_6 в эту смесь приводит к резкому падению амплитуды взрыва водорода (рис. 3). Добавление 2% C_3H_6 и 5% N_2 к этой смеси

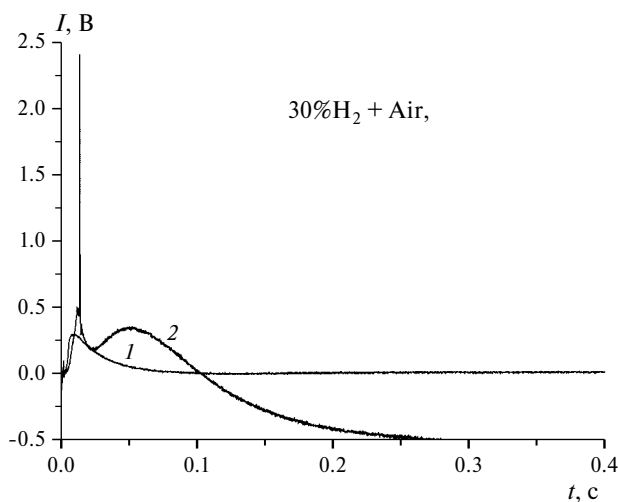


Рис. 2. Горение и взрыв 30% смеси водорода в воздухе ($p=1\text{атм}$). Кривые 1 и 2 – графики хемилюминесценции и давления в зависимости от времени соответственно.

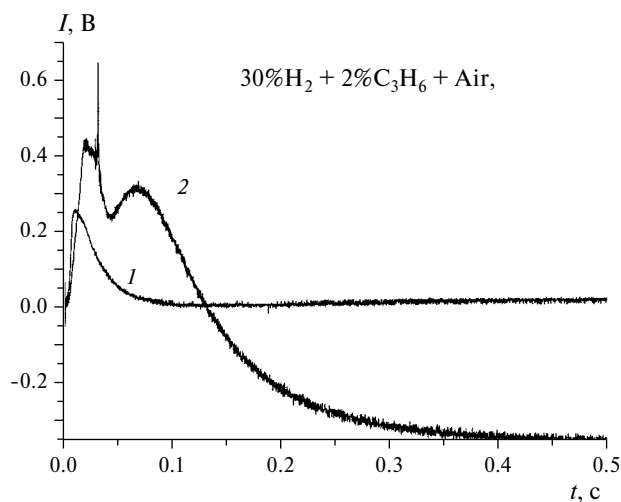


Рис. 3. Горение и взрыв 30% смеси водорода в воздухе в присутствии 2% C_3H_6 ($p=1\text{атм}$). Кривые 1 и 2 – графики хемилюминесценции и давления в зависимости от времени соответственно.

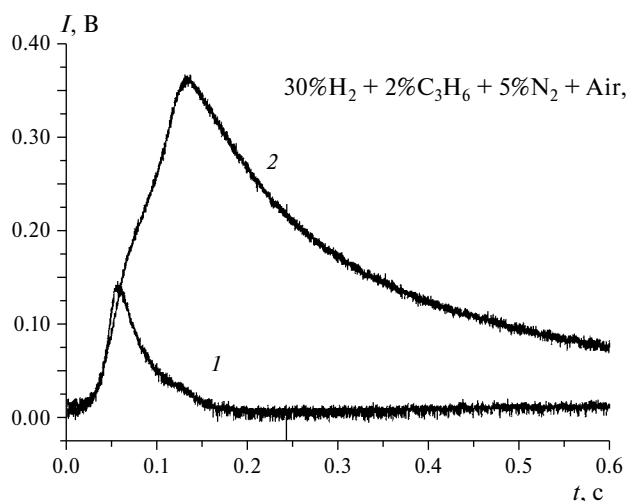


Рис. 4. Горение 30% смеси водорода в воздухе в присутствии 2% C_3H_6 и 5% N_2 ($p=1\text{атм}$). Кривые 1 и 2 – графики хемилюминесценции и давления в зависимости от времени соответственно. В смеси 30% H_2 + 2% C_3H_6 + 10% N_2 + Air горение отсутствует.

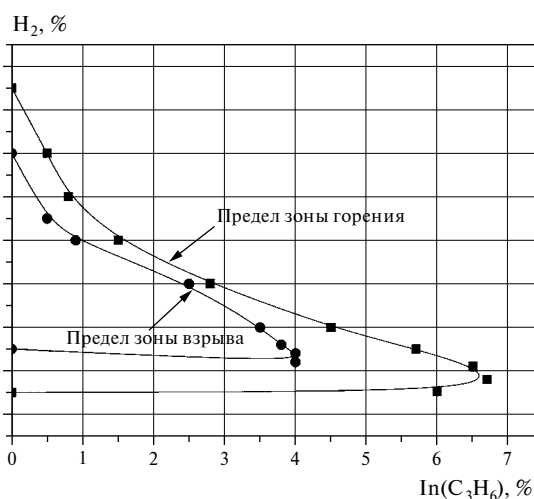


Рис. 5. Пределы горения и взрыва водорода с воздухом при ингибировании этой смеси пропиленом. Квадратами обозначена граница зоны горения, кружками – граница зоны взрыва.

водорода с воздухом приводит к перемещению состава из области взрыва в область горения (рис. 4). Добавка к 2% C_3H_6 10% N_2 выводит эту смесь из области горения. Смесь становится не поджигаемой даже многократной вспышкой с энергией 3 Дж.

На рис. 5 представлены пределы зоны горения и взрыва для водородо-воздушной смеси. Квадратами обозначена граница зоны горения, кружками – граница зоны взрыва. Все,

что находится вне зоны ограниченной кривой с квадратиками, находится вне зоны горения. Все, что находится внутри зоны ограниченной кружками, находится в зоне взрыва. Область, ограниченная этими двумя кривыми – границами зоны горения и взрыва, находится в зоне горения.

На рис. 6 представлены пределы воспламенения метана в атмосфере воздуха, разбавленного различными газами:

1. Кривая 4 (метан с добавками N_2) ограничивает зону горения, вне этой зоны горения не происходит [11].

2. Кривая 2 (метан с добавками CF_3H) ограничивает зону горения, вне этой зоны горения не происходит.

3. При 12% N_2 в атмосфере метана с воздухом область, которая располагается между 0 и 12% N_2 , воспламеняется. Везде, где превышает 12% N_2 , горения не происходит; 12% N_2 соответствует отрезку a .

В качестве примера рассмотрена область метана с добавками CF_3H (кривая 2). При 4% CF_3H область, лежащая между 0 и 4% CF_3H , находится в зоне горения; 4% CF_3H соответствуют отрезку b . Все, что превышает 4% CF_3H , находится вне зоны горения. Если бы не было синергизма, суммарное действие 4% CF_3H и 12% азота было бы равно сумме отрезков $a+b$. Однако эксперимент показывает, что суммарное действие трифторметана и 12% азота гораздо больше этой величины (кривая 1 $CF_3H + 12\% N_2$).

Видно, что аддитивное действие N_2 и CF_3H гораздо меньше результирующего действия этих газов на горение метана.

Из формулы (11) следует, что при постоянном давлении содержание кислорода напрямую зависит от содержания азота и других добавляемых в смесь газов. Синергетическое действие любых добавок определяется изменением концентрации кислорода. Так, например, при введении любой добавки в смесь происходит уменьшение концентрации воздуха на величину концентрации введенной добавки и, следовательно, изменение и содержания кислорода. Таким образом, воздействуя на содержание кислорода, мы воздействуем на характер горения смеси. Добавляя в смесь азот, мы уменьшаем и температуру смеси: она значительно падает, по двойной экспоненте в соответствии с падением скорости реакции.

Поэтому, рассматривая действие ингибитора на процесс горения, следует понимать, что изменение характера горения зависит не только от действия самого ингибитора, но также от уменьшения количества кислорода, вызванного присутствием этого ингибитора в смеси газов. Критическое условие воспламенения определяется равенством скоростей реакций активных промежуточных частиц, приводящих

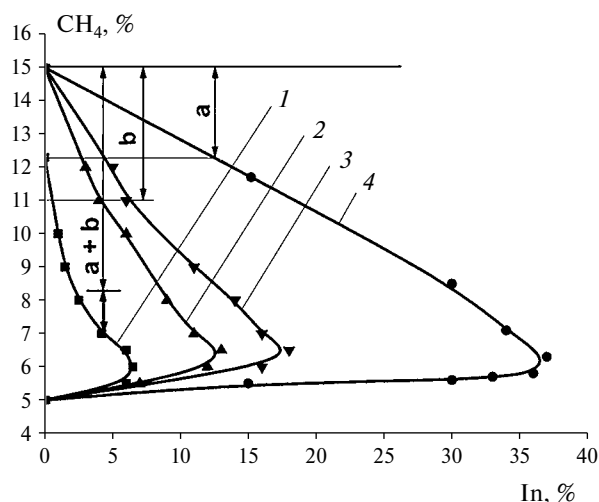


Рис. 6. Зависимости концентрационных пределов воспламенения метано-воздушных смесей от содержания добавок: 1 — $CF_3H + 12\% N_2$, 2 — CF_3H , 3 — CF_4 , 4 — N_2 .

к их размножению (разветвлению цепей) и к обрыву цепей. Поскольку в обеих реакциях участвуют активные частицы, при первом кинетическом порядке этих реакций условие воспламенения — равенство скоростей разветвления и обрыва цепей при единичных концентрациях активных частиц:

$$\varphi = f - g = 0. \quad (13)$$

При добавлении в смесь азота условие (13) выполняется при меньшей концентрации ингибитора $[In]$ уже потому, что при разбавлении азотом уменьшается и $[O_2]$, который напрямую задействован в разветвлении цепей. Но есть еще одна причина: из-за худшего горения уменьшается предэкспоненциальный множитель k_1 в первом слагаемом (11), а, следовательно, и сама $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$. Уменьшение этой экспоненты (в отношении к прежнему значению) сильнее, чем уменьшение экспоненты константы скорости k_{10b} . Поэтому ингибитора требуется меньше, чем было бы при пропорциональном уменьшении k_{10b} вместе с $[O_2]$.

Таким образом, на основе учета уменьшения содержания кислорода при добавке азота явление синергизма получает объяснение.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №23-23-00024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
2. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 1999. 566 с.
3. Katsitadze M.M., Dzotsenidze Z.G., Museridze M.D., Azatyan V.V. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1978. V. 9. P. 119.
4. Азатян В.В., Болодьян И.А., Прокопенко В.М., Чанышева Н.В. // Докл. РАН. 2016. Т. 466. № 4. С. 1.
5. Азатян В.В., Сайкова Г.Р. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1640.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
7. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Институт структурной макрокинетики РАН, 1992. 160 с.
8. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Сайкова Г.Р. и др. // Кинетика и катализ. 2016. № 1. С. 426.
9. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 3. 499 с.
10. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
11. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968. 592 с.