

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 2

Февраль 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 2, 2023

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Исследование процесса комплексообразования в системе медь(II)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–HCl–ацетон потенциометрическим методом

Ф. Н. Хасанов, Ю. Ф. Баходуров, Э. Дж. Гозиев, Б. К. Рахматуллоев 193

Термохимия растворения тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов в водных растворах КОН при 298.15 К

О. Н. Крутова, В. Е. Майзлиш, А. И. Лыткин, В. В. Черников, А. В. Волков, А. Е. Федотова, П. Д. Крутов 199

Математическая обработка экспериментальных данных, полученных на ампульном калориметре и калориметре титрования с разным типом ячейки

А. Н. Мешков, Г. А. Гамов 204

Низкотемпературные фазовые равновесия в системе этиленгликоль–ацетон

И. А. Солонина, С. В. Макаев, М. Н. Родникова, М. Р. Киселев, А. В. Хорошилов 210

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита PbSb15Sn10Na в твердом состоянии

И. Н. Ганиев, Х. М. Ходжаназаров, Ф. К. Ходжаев 216

Селективное гидрирование пиридина и его производных на биметаллических катализаторах, модифицированных хитозаном

А. Л. Кустов, С. Ф. Дунаев, Е. Д. Финашина 223

Молекулы ксантина и его метилпроизводных в реакциях с низкоэнергетическими электронами

М. В. Муфтахов, Р. Ф. Туктаров 227

Кинетика окисления сплава Zn55Al с молибденом в твердом состоянии

Ш. Г. Раджабова, П. Р. Иброхимов, И. Н. Ганиев, З. Р. Обидов 237

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость и экстракция ионов металлов в системах неорганическая кислота–бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия–вода

С. А. Денисова, Д. А. Свежов, А. М. Елохов 241

Самодиффузия феруловой и синаповой кислот в бинарной системе тетрахлорметан–ацетон-d6

В. А. Голубев, Д. Л. Гурина 247

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние геометрического потенциала на собственную функцию и собственное значение энергии состояния в скрученной узкой графеновой наноленте

Н. Р. Садыков, Ю. А. Петрова, И. А. Пилипенко, Р. С. Храбров, С. Н. Скрябин 252

Радиоэкранирующие и радиопоглощающие свойства композиционных материалов на основе шунгита

Ю. В. Самухина, Г. М. Николадзе, Т. А. Кулькова, А. К. Бурак 258

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Влияние различных факторов на предсказание констант кислотности
низкомолекулярных органических соединений с помощью машинного обучения

Д. Д. Матюшин, А. Ю. Шолохова, А. К. Буряк

262

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция органических соединений на поверхности кремнеземов
с привитыми группами ацетоуксусного эфира, насыщенного ионами переходных металлов

Е. А. Пахнutowa, Ю. Г. Слизов

270

Адсорбция Cr(VI) наноразмерным рутилом под действием ультрафиолетового излучения

Н. В. Печищева, Д. П. Ординарцев, А. А. Валеева, П. В. Зайцева, А. Д. Коробицына,

А. А. Сушникова, А. В. Ким, К. Ю. Шуняев, А. А. Ремпель

279

Супергидрофобизация поверхности сплава Д16 органическими кислотами
и его защита от атмосферной коррозии

А. М. Семилетов, А. А. Куделина, Ю. И. Кузнецов

285

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Закономерности энантиоселективного удерживания хиральных
оксазолопирролохинолонов на неподвижной фазе с привитым антибиотиком
ристоцетином А из водно-метанольных растворов

М. В. Степанова, Л. Д. Аснин, А. А. Ботева

293

ЮБИЛЕЙ

Академику Аслану Юсуповичу Цивадзе — 80 лет

301

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.032.732

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕДЬ(II)–1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОН–HCl–АЦЕТОН ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2023 г. Ф. Н. Хасанов^{а,*}, Ю. Ф. Баходуров^а, Э. Дж. Гозиев^а, Б. К. Рахматуллоев^а

^а Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 734025, РТ, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: farrukh.19@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

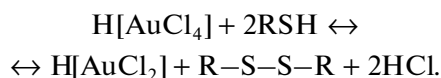
Потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-Ф-2,3-ДМП-5-Т) в смешанном растворителе. Определены составы и вычислены ступенчатые константы устойчивости комплексов. Показано, что при взаимодействии Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМП-5-Т в среде смешанного растворителя HCl + ацетон (10 : 1) величины ΔH , ΔG и ΔS на всех стадиях имеют отрицательные значения.

Ключевые слова: 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, комплексообразование, медь(II), константа устойчивости, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453723020103, **EDN:** DRJYJY

Среди гетероциклических соединений 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион сочетает в себе ярко-выраженные донорные свойства за счет не поделенных π -электронов атомов азота гетероцикла. Известно, что атом серы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона уменьшает константу ее протонирования и придает свойства “мягкого” основания, благодаря которому способствует образованию координационных соединений при вступлении реакций с “мягкой” кислотой Пирсона [1–3]. В работе [4] изучено образование комплексов железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl + ацетон. При этом установлено, что в смешанных растворителях образуются четыре комплексные формы, константы устойчивости которых были определены методом Бьеррума. В то же время автором [5] изучен процесс комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl. Выявлено, что Fe(II) с 1-Ф-2,3-ДМП-5-Т образует четыре, а с Fe(III) – пять комплексных частиц. Показано, что моно- и бизамещенные комплексы Fe(II) и Fe(III) сильнее отличаются друг от друга по устойчивости, чем другие комплексные формы. Авторами [6, 7] потенциометрическим методом изучен процесс комплексообразования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с Hg(II) и Re(V). Установлено, что ртуть(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом образует в растворе четыре комплексные частицы, в

то время как рений – пять комплексных форм. Процесс комплексообразования золота (III) с тиопирином изучен авторами [8]. До комплексообразования происходит окисление тиопирина до соответствующего дисульфида, а золото (III) восстанавливается до золота (I) по реакции:



Процесс комплексообразования золота (I) с тиопирином протекает ступенчато с образованием двух комплексных форм, которые имеют следующий состав: $[\text{AuL}]^+$ и $[\text{AuL}_2]$.

В [9] процесс комплексообразования Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом изучен потенциометрическим методом. Установлено, что независимо от концентрации HCl, в которой протекает процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом ступенчатые константы устойчивости с увеличением температуры уменьшаются, что указывает на экзотермичность процесса комплексообразования. Известно, что на устойчивость комплексов в растворах оказывает существенное влияние состав ионной среды [10–13]. Изучение влияния состава и природы смешанного растворителя на процессы комплексообразования с участием органических лигандов и d -металлов позволяет вы-

явить особенности изменения равновесий в растворах, связанные со строением взаимодействующих соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение условий комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) при 273–318 К и установления влияния состава смешанного растворителя на устойчивость и термодинамические характеристики процесса комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного образца соединения меди(II) использовали $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Используемые в работе HCl и органический лиганд 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион имели марку “х.ч.”, а ацетон имел классификацию “ч.”. Для исследования процесса комплексообразования Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в растворе был применен потенциометрический метод. Для титрования использовали микробюретку с ценой деления 0.01 мл. Перемешивание осуществляли газообразным азотом. В работе в качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Равновесную концентрацию 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т вычисляли по уравнению [11]:

$$\lg[L] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1.9837 \times 10^{-4} T} + \lg C_L^{\text{исх}} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}}, \quad (1)$$

функцию образования Бьеррума – по формуле:

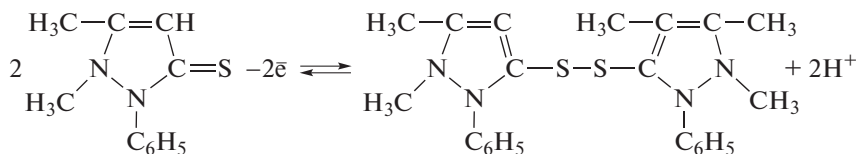
$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Me}}},$$

где C_L – сходная аналитическая концентрация 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т, $[L]$ – равновесная концентрация 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т, C_{Me} – исходная концентрация Cu(II).

Для изучения процесса комплексообразования использовали окислительно-восстановительную систему, на основе 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т и его окисленной формы, которую титровали раствором $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в среде 6 моль/л HCl + ацетон. В смешанном растворителе были определены значения констант устойчивости комплексов при температуре 273–318 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования процесса окисления 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т растворяли в среде 6 моль/л HCl + ацетон (10 : 1), затем потенциометрическим методом титровали соответствующим окислителем. При анализе экспериментальных данных установлено, что каждая молекула 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т окисляется с отдачей одного электрона до соответствующего дисульфида по уравнению [4]:



Использование платинового электрода позволило исследовать процесс комплексообразования меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т. Исследование в смешанном растворителе Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т показало, что при титровании возрастает значение потенциала электрода, что свидетельствует об участии в процессе 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т, а не его окисленной формы.

В табл. 1 приведены полученные экспериментальные результаты по определению функции образования комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе 6 моль/л при HCl + ацетон = 10 : 1 при 298 К.

На основе данных потенциометрического титрования строили кривые образования комплек-

сов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т при 273–318 К (рис. 1).

Из анализа кривых образования комплексов по методу Бьеррума было определено, что в растворе образуются четыре комплексные формы. Графический способ определения констант устойчивости имеет свои недостатки. В этой связи специалисты в области координационной химии данные константы уточняют с использованием разных методов. Нами для уточнения констант, определенных графическим методом, было использовано уравнение [14]:

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + 3K_1K_2K_3[L]^3 + 4K_1K_2K_3K_4[L]^4}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + K_1K_2K_3[L]^3 + K_1K_2K_3K_4[L]^4}, \quad (2)$$

где K — ступенчатая константа устойчивости, $[L]$ — равновесная концентрация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

В табл. 2 приведены значения уточненных констант устойчивости хлоро-1-Ф-2,3-ДМТП-5-комплексов меди(II) в смешанном растворителе 6 моль/л HCl + ацетон (10 : 1) в интервале температур 273–318 К.

Из данных таблицы видно, что на изменения ступенчатых констант образований температурный фактор влияет по-разному. Так при 298 К величина $\lg K_1/\lg K_2$ имеет большее значения 1.15, а величины $\lg K_2/\lg K_3$ и $\lg K_3/\lg K_4$ превосходят 1.16 и 1.35 раза.

Дальнейшие наши исследования были посвящены сравнению устойчивости хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде смешанного растворителя (6 моль/л HCl + ацетон) с константами устойчивости комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде 6 моль/л HCl [9].

В табл. 3 приведены ΔpK_i ($\Delta pK_{i\text{HCl}}$ — $\Delta pK_{i\text{HCl+ацетон}}$) констант устойчивости комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде 6 моль/л HCl и 6 моль/л HCl+ацетон (10 : 1) при 273–318 К.

Из данных табл. 3 видно, что при добавлении ацетона в соляную кислоту устойчивость комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т для pK_1 и pK_2 уменьшается, а для pK_3 и pK_4 — наоборот. Повидимому, уменьшение констант устойчивости в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон 10 : 1) происходит вследствие конкуренции между молекулами 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т, воды, HCl и ацетона за место во внутренней координационной сфере. Устойчивость констант образования обычно уменьшается с увеличением сольватов

Таблица 1. Значения функции образования комплексов Cu (II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон) при 298 К

ΔE , мВ	C_L , моль/л	C_{Cu} , моль/л	$-\lg[L]$	$\bar{n}$
55.5	0.00976789	0.00232108	2.948	3.72
97.5	0.00969290	0.00307102	3.6596	3.08
118.5	0.00965583	0.00344168	4.0154	2.77
134.5	0.00961905	0.00380952	4.2867	2.51
156.2	0.00954631	0.00453686	4.6551	2.099
171.0	0.00940410	0.00595903	4.9086	1.576
176.3	0.00933457	0.00665434	4.9998	1.401
180.0	0.00926606	0.00733945	5.0639	1.261
185.1	0.00913201	0.00867993	5.1533	1.051
190.0	0.00900178	0.00998217	5.2392	0.9012
194.0	0.00887522	0.01124780	5.3099	0.7886
199.0	0.00863248	0.01367521	5.4004	0.6309
202.0	0.00834711	0.01652893	5.4585	0.50478
205.8	0.00808000	0.01920000	5.529	0.4206
212.4	0.00782946	0.02170543	5.6481	0.3606
219.0	0.00759398	0.02406015	5.7663	0.3155
223.0	0.00716312	0.02836879	5.8466	0.2524

комплексобразователей и возрастанием энергии взаимодействия лигандов с растворителем.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) также влияет на процесс образования комплексов и значения констант устойчивости pK_3 и pK_4 [10].

Нами также изучена корреляция $\lg K$ комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде

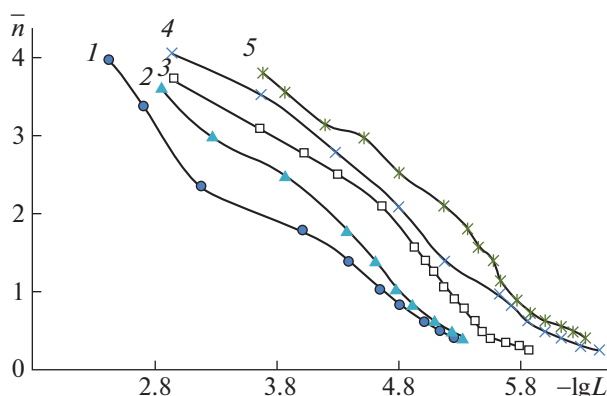


Рис. 1. Кривые образования комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе 6 моль/л HCl + ацетон (10 : 1) при: 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 К (5).

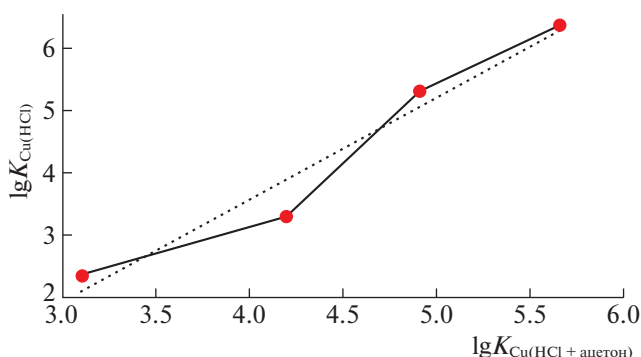


Рис. 2. Корреляция констант устойчивости меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т для $\lg K_{\text{HCl}}$ и $\lg K_{\text{HCl+ацетон}}$ при 298 К.

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	6.32 ± 0.025	5.47 ± 0.041	4.77 ± 0.025	3.79 ± 0.015
288	6.09 ± 0.051	5.04 ± 0.025	4.34 ± 0.016	3.57 ± 0.025
298	5.66 ± 0.018	4.91 ± 0.017	4.20 ± 0.038	3.11 ± 0.035
308	5.34 ± 0.035	4.47 ± 0.020	3.74 ± 0.045	2.82 ± 0.032
318	5.24 ± 0.031	4.18 ± 0.023	3.07 ± 0.042	2.26 ± 0.028

6 моль/л HCl и в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон) при температуре 298 К. Показано, что зависимость $\lg K_{Cu(HCl)} = \lg K_{Cu(HCl+ацетон)}$ линейна с $R^2 = 0.95$ (рис. 2).

Таблица 3. Разница констант устойчивости комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде 6 моль/л HCl и смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон соотн. 10 : 1) при 273–318 К

T, K	ΔpK_1	ΔpK_2	$-\Delta pK_3$	$-\Delta pK_4$
273	0.40	0.11	0.61	0.72
288	0.33	0.34	0.59	0.95
298	0.64	0.33	0.90	0.72
308	0.64	0.30	0.70	0.58
318	0.48	0.26	0.20	0.13

Таблица 4. Термодинамические функции образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон соотн. 10 : 1) при 273–318 К

Состав комплексов	$-\Delta H,$ кДж/моль	$-\Delta G,$ кДж/моль	$-\Delta S,$ Дж/(К моль)
$[CuL(H_2O)_5]^{2+}$	80.43	33.19	381.29
$[CuL_2(H_2O)_4]^{2+}$	67.57	27.88	320.34
$[CuL_3(H_2O)_3]^{2+}$	56.48	23.30	267.77
$[CuL_4(H_2O)_2]^{2+}$	43.65	18.01	206.95

Таблица 5. Зависимость максимума выхода равновесных комплексных форм от температуры для 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Cu(II) в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон 10 : 1)

Соединение	$-\lg[L]$ при $\alpha_i^{\max}$				
	273 К	288 К	298 К	308 К	318 К
$[CuL(H_2O)_5]^{2+}$	6.0	5.6	5.4	5.0	4.8
$[CuL_2(H_2O)_4]^{2+}$	5.2	4.8	4.6	4.2	3.6
$[CuL_3(H_2O)_3]^{2+}$	4.4	4.0	3.6	3.4	2.6

Как видно из рис. 2, значения констант устойчивости в HCl и смешанном растворителе (6 моль/л HCl+ацетон) для комплексов Cu(II) 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т коррелируют. Полученные данные свидетельствуют о разном влиянии ацетона на константу устойчивости при протекании реакции образования комплексов Cu(II) 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в соотношении 10 : 1.

Анализ устойчивости комплексов Cu(II) и железа (III) показывает, что при увеличении доли ацетона в HCl значения ступенчатых констант изменяются. Установлено, что увеличение доли ацетона отрицательно влияет на процесс комплексобразования, вследствие которого константы устойчивости уменьшаются. При этом установлено, что устойчивость комплекса зависит от соотношения растворителя, который вносит изменения в сольватационный процесс при вхождении молекул 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в координационную сферу.

Уточненные величины констант образований при различных температурах были использованы для оценки термодинамических функций процесса образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе HCl + ацетон (соотношения 10 : 1). На рис. 3 представлены зависимости $\lg K_i^* = f(1/T)$, которые для всех образующихся в системе комплексов носят прямолинейный характер. Величину ΔH определяли по тангенсу угла наклона этих прямых. По отрезкам, отсекаемым прямыми на оси ординат, оценивали значения ΔS . С использованием уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ рассчитывали величину энергии Гиббса.

Как видно из рис. 3, зависимость $\lg K_i$ от $1/T$ для комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т линейна. Рассчитанные термодинамические функции комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе 6 моль/л HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) при 273–318 К приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что при взаимодействии Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде смешанного растворителя 6 моль/л HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) величины ΔH , ΔG и ΔS на всех стадиях имеют отрицательные значения. От-

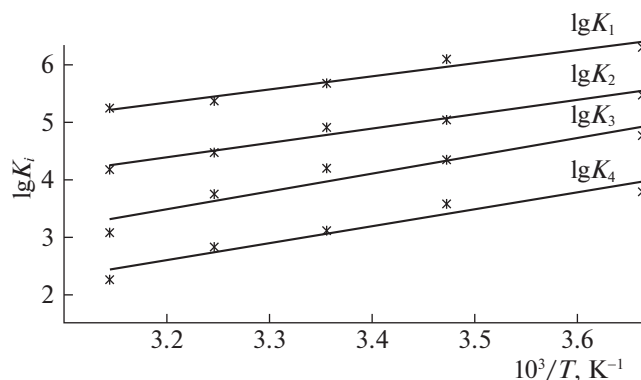


Рис. 3. Зависимости $\lg K_i$ от $1/T$ для комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе при 273–318 К.

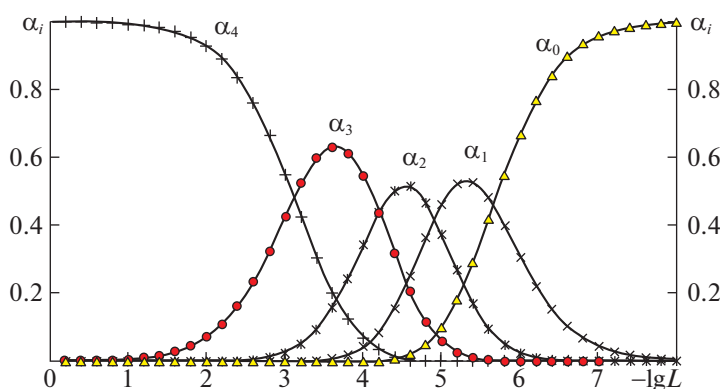


Рис. 4. Кривые распределения образования комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (HCl + ацетон 10 : 1) при 298 К: $\alpha_0 - [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $\alpha_1 - [\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; $\alpha_2 - [\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $\alpha_3 - [\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $\alpha_4 - [\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

рицательное значение ΔS связано с уменьшением числа частиц и благоприятствует процессу комплексообразования. Отрицательное значение ΔG в смешанном растворителе свидетельствует о самопроизвольности протекания реакции образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон соотношения 10 : 1). Факт возрастания энергии Гиббса связан со стерическими затруднениями при вхождении молекул 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т во внутреннюю сферу комплексов меди(II).

Дальнейшие наши исследования были посвящены изучению массовой доли образующихся компонентов в системе в зависимости от концентрации реагирующих веществ. При этом долю каждой частицы комплекса, образующегося в растворе, рассчитывали на основе значений констант устойчивости. В качестве примера, приведены кривые распределения образования комплексов меди с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде смешанного растворителя HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) при 298 К.

На основе данных рис. 4 можно определить долю образующихся комплексных ионов в растворе. При этом каждая область является областью устойчивости одной из комплексных частиц. В табл. 5 приведены данные о кривых распределения образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон 10 : 1) при 273–318 К.

Анализ полученных данных показывает, что при взаимодействии Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе выход образующихся комплексных форм изменяется при повышении температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Б.И. Экстракционные системы различных типов с антипиринами, диантипирилметанами и их использование в аналитической химии: автореф. дис. ...докт. хим. наук. М., 1987.
2. Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 5.

3. *Логинова О.Б., Темерев С.В.* // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2012. № 3–2 (75). С. 132–137.
4. *Бекназарова Н.С., Хасанов О.К.* // Вестн. Московского гос. технического ун-та им. Н.Э. Баумана. Сер. естественные науки. 2020. № 5 (92). С. 83–96. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-83-96>
5. *Рахматуллоев Б.К.* Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом: Автореф. дис....канд. хим. наук. Д.: ТНУ, 2020. 18 с.
6. *Бекназарова Н.С., Шоалифов Д.О., Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1833. <https://doi.org/10.7868/S0044453716120049>
7. *Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С.* // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2016. № 1 (21). С. 44.
8. *Бахроми Д., Сурайе С.Б., Сафармамадов С.М.* / Вестн. Таджикского нац. ун-та. Сер. естественные науки. 2019. № 3. С. 160.
9. *Хасанов Ф.Н.* Синтез и исследование координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом: автореф. дис. ...канд. хим. наук. Д.: АН РТ, 2020. 18 с.
10. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 543 с.
11. *Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Хасанов Ф.Н., Бекназарова Н.С.* / Докл. Акад. наук Республики Таджикистан. 2014. Т. 57. № 9–10. С. 771.
12. *Гамов Г.А., Граждан К.В., Гаврилова М.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 988.
13. *Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. Т. 95. № 5. С. 968. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050162>
14. *Хасанов О.К., Бекназарова Н.С.* Башкирский хим. журн... 2016. Т. 23. № 3. С. 11.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРА-4- КАРБОКСИМЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН ПРИ 298.15 К

© 2023 г. О. Н. Крутова^{а,*}, В. Е. Майзлиш^а, А. И. Лыткин^а, В. В. Черников^а,
А. В. Волков^а, А. Е. Федотова^а, П. Д. Крутов^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 23.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Получены комплексы тетра-4-карбоксифталоцианинов с медью и цинком, не растворимые в воде. Значения стандартных энтальпий образования соединений рассчитаны аддитивно-групповым методом, основанным на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов. Термические эффекты растворения кристаллических тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов в водных растворах различной концентрации КОН (от 0.002 до 0.02 моль/л) при 298.15 К определяли прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации комплексов тетра-4-карбоксифталоцианинов с медью и цинком в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, растворы, калориметр, энтальпия образования, константа диссоциации, фталоцианины

DOI: 10.31857/S0044453723020115, **EDN:** ECUSCJ

В настоящее время интенсивно развиваются исследования фталоцианинов (Pc) и их производных [1, 2]. Одним из направлений модификации Pc является введение различных заместителей в бензольные кольца соединений. Среди замещенных фталоцианинов особое место занимают карбоновые кислоты металлофталоцианинов. Они обладают растворимостью в слабощелочной среде и могут найти применение в различных областях науки и техники, например, в качестве красителей, катализаторов различных реакций, исходных соединений для синтеза термостойких полимеров, а также для получения производных карбоновых кислот [3–7].

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны комплексы тетра-4-карбоксифталоцианина с медью и цинком (рис. 1).

Хотя тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины широко известны, однако термохимия их растворения в водных растворах щелочей не изучена. Эти соединения представляют большой научный и практический интерес, так как содержат координационные центры H_2N_4 (координационные центры MN_4 и $R-COOH$), обладающие высокой электроноакцепторной емкостью, сильно диф-

ференцированные по электронной природе катионов металлов.

Целью данной работы было определение стандартных энтальпий образования комплексов тетра-4-карбоксифталоцианина с медью и цинком и продуктов их диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения препаратов в водных растворах КОН при 298.15 К.

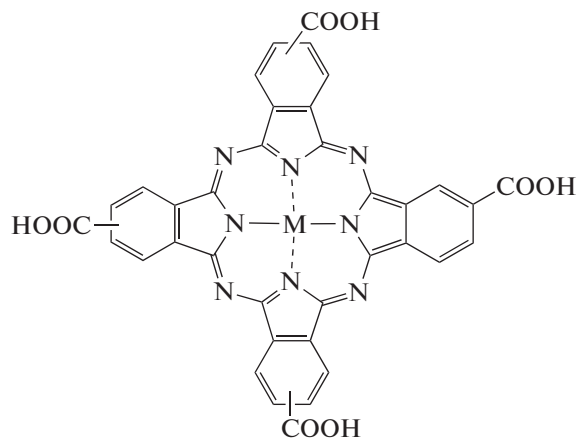


Рис. 1. Тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины; $M = Zn, Cu$.

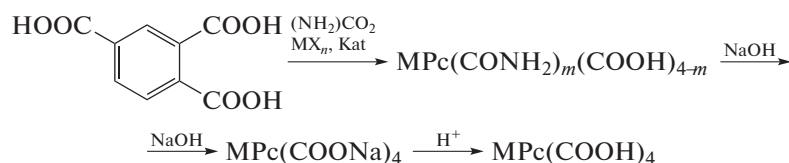


Схема 1. Полученные тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины; M = Zn, Cu; X = CH₃COO, n = 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов (H₄L) использовали модифицированный метод (схема 1) [8].

Смесь, состоящую из следующих компонентов: 0.005 кг (0.024 моль) тримеллитовой кислоты, 0.0078 кг (0.13 моль) мочевины, 0.00064 кг (0.012 моль) хлорида аммония, 0.00008 кг (0.0005 моль) молибдата аммония и 0.01 моль ацетата (для M²⁺) соответствующего металла тщательно перетирали. Ее выдерживали при перемешивании при температуре 473.15–493.15 К в течение пяти часов. После охлаждения темно-синий остаток растирали и промывали 5%-ным раствором соляной кислоты до бесцветных фильтратов, а затем водой до нейтральной среды. Продукт кипятили в 5%-ном спиртовом растворе щелочи 12 ч, фильтровали, осадок растворяли в воде и снова фильтровали. Фильтрат перед осаждением подкисляли соляной кислотой, которую промывали водой до нейтральной среды и отсутствия в промывных водах ионов хлора, сушили под вакуумом при температуре 373.15–383.15 К. Синтезированные комплексы очищали переосаждением из концентрированной серной кислоты с последующей экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета.

Результаты элементного анализа выделенного продукта и определение его молекулярной массы: показывают, что продукт отвечает химической формуле: C₃₆H₁₆N₈O₈Zn (комплекс 1) (ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1700 (COOH). Электронный спектр поглощения, ДМСО, λ_{max}, нм: 687); (комплекс 2) C₃₆H₁₆N₈O₈Cu (ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1698 (COOH). Электронный спектр поглощения, ДМСО, λ_{max}, нм: 687). Результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Известно, что в результате темплатного синтеза образуется смесь рандомеров, разделение которых представляет собой сложную задачу. В нашем случае разделение и выделение индивидуальных рандомеров не проводилось.

Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, снабженном реакционным сосудом объемом 60 см³, электрической градуировкой при T = (293.15–308.15) ± 0.01 К и P = 100.5 ± 0.7 кПа и автоматической регистрацией температуры [9]. В качестве датчика температуры использовался термистор КМТ-14. Температурный контроль калориметрической ячейки осуществлялся в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 К. Датчиком температуры термостата служил платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости 42.83 мл. Рабочий объем ампулы 1–1.6 см³, максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки составила (0.5–2) × 10⁻² Дж мм⁻¹ шкалы самописца. Работу установки проверяли по интегральной энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали годной для измерения, если определяемое в ней значение Δ_{sol}H(∞H₂O) = -17.25 ± 0.06 кДж/моль отличалось от нормативного Δ_{sol}H(∞H₂O) = -17.22 ± 0.04 кДж/моль на 0.3% [10]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

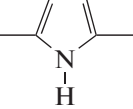
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения стандартных энтальпий образования тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения ато-

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов меди (комплекс 2), цинка (комплекс 1)

Комплекс 1	C	H	N	Комплекс 2	C	H	N
Найдено, %	56.9	2.2	14.6	Найдено, %	57.1	2.2	14.7
Вычислено, %	57.4	2.1	14.9	Вычислено, %	57.4	2.1	14.9

Таблица 2. Численные значения энергетических вкладов в значения энтальпии образования в соответствии с классификацией Бенсона [11–13]

№	Группы	<i>n</i>	$-\Delta_f H_{(кр)i}^\circ$, кДж/моль
1	(C)–COOH	4	-453.3 ± 2.3
2		4	329.9 ± 41.1
3	(C) ₃ –CH	12	19.9 ± 29.3
4	(C) ₄ –N	4	102.0 ± 64.3
5	(C) ₄ –C	4	9.4 ± 1.9
6	(C) ₄ –Zn	1	$2617.2 \pm 43.9^*$
7	(C) ₄ –Cu	1	$3048.2 \pm 43.4^*$

Примечание. Звездочкой отмечена энергия комплексообразования.

Величина энергетического вклада рассчитывается по формуле $E_{\text{compl}} = \Delta_f H_{(\text{Me-EP-I})}^\circ - \Delta_f H_{(\text{H}_2\text{EP-I})}^\circ$, где $\Delta_f H_{(\text{Me-EP-I})}^\circ$ – стандартная энтальпия образования комплекса 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина, кДж/моль; $\Delta_f H_{(\text{H}_2\text{EP-I})}^\circ$ – стандартная энтальпия образования 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфина, кДж/моль; *n* – количество групп.

мов [11–13]. Расчет энтальпии сгорания и образования испытуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{\text{с(г)}} H_{(к)}^\circ = \sum_i^n A_i \Delta_{\text{с(г)}} H_i^\circ, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (1)$$

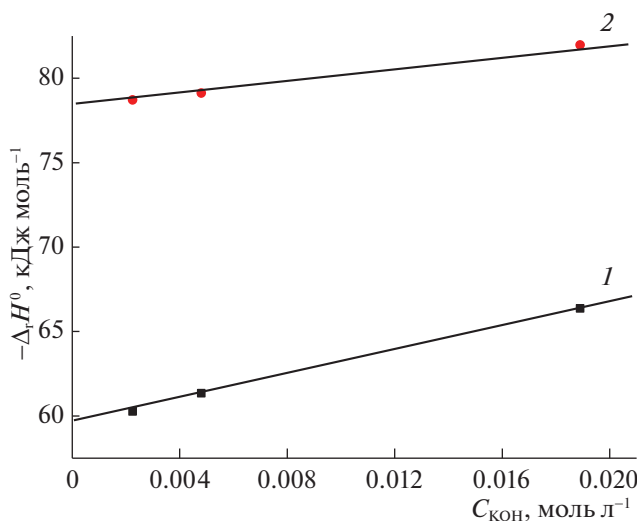
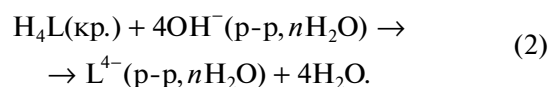


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения частицы H_4L (кр.) в растворе КОН при бесконечном разведении; 1 – комплекс Zn, 2 – комплекс Cu.

где $\Delta_{\text{с(г)}} H_{(к)}$ – энергетический вклад в энтальпию сгорания (образования) определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, *n* – число типов атомные группы в молекуле.

В табл. 2 представлены исходные данные для расчета $\Delta_f H_{(кр)}^\circ = -2808.1$ кДж/моль (комплекс Zn) и $\Delta_f H_{(кр)}^\circ = -3239.4$ кДж/моль (комплекс Cu) исследуемых соединений.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить следующей схемой:



Графическая экстраполяция теплот растворения исследуемых соединений в растворах гидроксида калия к нулевой ионной силе представлена на рис. 2. Экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Тепловые эффекты растворения кислоты в растворе КОН при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [14]:

$$\Delta_f H_i - \Delta Z^2 \psi(I) = \Delta_f H_i^\circ + bI, \quad (3)$$

где $\Delta_f H_i$ и $\Delta_f H_i^\circ$ – тепловые эффекты процесса (2) при конечных и нулевых значениях ионной силы.

Используя значения стандартных энтальпий образования гидроксид-иона $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) = -230.04$ кДж/моль и воды в водном растворе $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -285.83$ кДж/моль, рекомендованный справочником [15], была рассчитана стандартная энтальпия образования депротонированного L_4^- аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 4\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H_{(2)}^\circ - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (4)$$

Стандартные энтальпии образования частиц HL^{3-} , H_2L^{2-} , H_3L^- , H_4L в водном растворе рассчитывали по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{L}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{дис}} H^\circ(\text{HL}^{3-}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{дис}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (6)$$

Таблица 3. Энтальпия растворимости тетра-4-карбоксиметаллофталоцианинов в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15$ К

$m \times 10^{-3}$, г (комплекс Zn)	C_{KOH} , моль/л	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль	$m \times 10^{-3}$, г (комплекс Cu)	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль
0.0010	0.00205	60.13 ± 0.26	0.0011	78.73 ± 0.26
0.0015		60.25 ± 0.28	0.0013	78.85 ± 0.27
0.0012		60.28 ± 0.28	0.0012	78.68 ± 0.28
0.0021	0.00511	61.35 ± 0.25	0.0020	79.15 ± 0.25
0.0021		61.42 ± 0.28	0.0021	79.12 ± 0.27
0.0020		61.24 ± 0.25	0.0020	79.10 ± 0.25
0.0032	0.01866	66.38 ± 0.25	0.0031	81.98 ± 0.26
0.0032		66.36 ± 0.28	0.0031	82.00 ± 0.28
0.0031		66.35 ± 0.26	0.0031	81.91 ± 0.26

Таблица 4. Энтальпии ступенчатой диссоциации Рс при температуре 298.15 К (кДж/моль)

Процесс	$\Delta_r H_{\text{dis}}$ (комплекс Zn)	pK_i	$\Delta_r H_{\text{dis}}$ (комплекс Cu)	pK_i
$\text{H}_4\text{L} \rightarrow \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$	40.9 ± 1.5	3.54 ± 0.35	52.1 ± 1.8	4.56 ± 0.35
$\text{H}_3\text{L}^- \rightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	102.1 ± 1.7	5.89 ± 0.35	115.3 ± 1.7	6.21 ± 0.35
$\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	121.4 ± 1.9	8.41 ± 0.35	134.8 ± 1.6	9.32 ± 0.35
$\text{HL}^{3-} \rightarrow \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	180.9 ± 1.6	10.22 ± 0.35	226.7 ± 1.9	11.65 ± 0.35

$$\Delta_r H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ К}) = \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, 298.15 \text{ К}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, 298.15 \text{ К}), \quad (7)$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{p-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ К}) = \Delta_r H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, 298.15 \text{ К}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_4\text{L}, 298.15 \text{ К}). \quad (8)$$

Значения $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_4\text{L}, 298.15 \text{ К})$; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_3\text{L}^-, 298.15 \text{ К})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^{2-}, 298.15 \text{ К})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^{3-}, 298.15 \text{ К})$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [16, 17]. Программа HEAT предназначена для обработки данных калориметрических измерений с целью расчета констант равновесия и тепловых эффектов реакций в растворах. Помимо матрицы стехиометрических коэффициентов, логарифмов констант равновесия и общих концентраций базисных частиц в начальном и конечном состояниях, в расчет вводят экспериментально определенные изменения энтальпии, $\Delta H'_{\text{экс}}$ и известные мольные тепловые эффекты $\Delta_r H$. Для изучаемых реакций в расчет вводят оценочные значения $\lg K$, приближенные значения $\Delta_r H$ вводить не требуется. Расчет $\Delta_r H$ изучаемых реакций проводится путем минимизации функции вида:

$$F = \sum (\Delta H'_{\text{экс}} - \Delta H'_{\text{расч}})_i^2 \omega_i, \quad (9)$$

где $\Delta H'_{\text{экс}}$ — изменение энтальпии системы в результате протекания исследуемых реакций. Минимизируемая функция F представляет собой остаточную сумму квадратов отклонений при решении системы линейных уравнений методом взвешенных наименьших квадратов. Полученные значения представлены в табл. 4.

Авторы [18–20] проанализировали изменения сольватационных характеристик некоторых металлопорфиринов в зависимости от электронной структуры металла — комплексообразователя, структуры лиганда и природы растворителя. Для того чтобы проанализировать полученные данные, необходимо накопить достаточный экспериментальный материал. В частности, можно отметить, что, в отличие от меди, комплексы цинка обладают меньшими экзотермическими эффектами. Основной причиной этих различий является благоприятная электронная структура иона $\text{Cu}^{2+} 3d^9$, которая позволяет согласовывать порфириновый лиганд без затрат энергии. Цинк имеет стабильную орбиталь $3d^{10}$ и может использовать свои вакантные орбитали $4sp^2$ и $4d_{x^2-y^2}$ для образования четырех связей Zn—N в плоскости xy . В то же время образуются менее стабильные комплексы ZnP с

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования Рс и продуктов его диссоциации в водном растворе (кДж/моль)

Частицы	Состояние	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, (комплекс Zn)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, (комплекс Cu)
H_4L	кр.	2808.1 ± 2.9	3239.4 ± 2.9
	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2645.7 ± 2.9	3011.8 ± 2.9
H_3L^-	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2686.6 ± 2.9	3063.9 ± 2.9
H_2L^{2-}	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2788.7 ± 2.9	3179.2 ± 2.9
HL^{3-}	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2910.1 ± 2.9	3313.9 ± 2.9
L^{4-}	р-р, H_2O , ст. с.	$3090.9.1 \pm 2.9$	3540.7 ± 2.9

внешней орбиталью, что было отмечено авторами [18–20].

Термодинамические характеристики растворения фталоцианина позволят нам получить много полезной информации о состоянии Рс в растворах. Значения стандартной энтальпии образования Рс в водном растворе получены в данной работе впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии Рс и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с Рс. Приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополняют банк термохимических данных для фталоцианинов. Полученные значения представлены в табл. 5.

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания (09-ГЗ-23), проект № FZZW-2023-0008. Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГУХТ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № (075-15-2021-671)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Islam Z.U., Tahir M., Syed W.A., Aziz F. et al. // *Energies*. 2020. V. 13. № 4. P. 962. <https://doi.org/10.3390/en130409621>
2. Pollog T., Furtuna V., Rotaru C., Rusnac R. et al. // *Int. J. Electr. Comput. Eng.* 2018. V. 6. № 1. P. 40.
3. Koifman O.I. et al. // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. № 4. P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
4. Березин Д.Б., Макаров В.В., Знойко С.А., Майзлиш В.Е. и др. // *Менделеевские сообщения*. 2020. Т. 30. С. 621. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.023>
5. Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Майзлиш В.Е. // *Биоорган. Химия*. 2016. Т. 42. V. 1. P. 36. <https://doi.org/10.7868/S0132342315050140>
6. Mashazi P.N., Westbroek P., Ozoemena K.I., Nyokong T. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 53. P. 1858–1869. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.044>
7. Masilela N., Nyokong T. // *Dyes Pigm.* 2010. V. 84. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.09.011>
8. Weber J.H., Busch D.H. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 4. P. 469. <https://doi.org/10.1021/ic50026a007>
9. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 130. P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973017-6134-6>
10. Wadsö I., Goldberg R.N. // *Pure Appl. Chem.* 2001. V. 73. P. 1625. <https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
11. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. *Органическая масс-спектрометрия*. С.-Петербург.: ВВМ, 2002. 346 с.
12. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С. и др. // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 10. P. 1899.
13. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С. // Там же. 2001. Т. 75. № 12. P. 2296.
14. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. // Там же. 2003. Т. 77. № 12. P. 2145.
15. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
16. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // *Математические задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219.
17. Тунина Е.Ю., Крутова О.Н., Lytkin A.I. // *Thermochim. Acta*. 2020. V. 690. P. 178704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>
18. Березин М.Б., Пашанова Н.А., Чернова О.М., Березин Д.Б. и др. // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75. № 8. P. 1370.
19. Березин М.Б., Чернова О.М. // *Журн. общ. химии*. 2000. Т. 70. № 9. P. 1541–1546.
20. Березин М.Б., Семейкин А.С., Андрианов В.Г., Березин Д.Б. // *Журн. общ. химии*. 2000. Т. 70. № 9. P. 1547.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.087.9

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ НА АМПУЛЬНОМ КАЛОРИМЕТРЕ И КАЛОРИМЕТРЕ ТИТРОВАНИЯ С РАЗНЫМ ТИПОМ ЯЧЕЙКИ

© 2023 г. А. Н. Мешков^а, Г. А. Гамов^{а,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: ggamov@isuct.ru

Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 02.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Описан алгоритм расчета констант равновесия и изменений энтальпии химических реакций по данным калориметрического эксперимента, выполненного на установках разных типов. Разработано свободно распространяемое программное обеспечение, реализующее описанный алгоритм. Кратко обсуждены отличия от уже существующих компьютерных программ с аналогичным функционалом, а также разные статистические критерии максимального правдоподобия.

Ключевые слова: калориметрия, константа равновесия, изменение энтальпии

DOI: 10.31857/S0044453723020164, **EDN:** ECZUDQ

Калориметрия — один из наиболее широко применяемых физико-химических методов исследования. С ее помощью возможно определить все важнейшие термодинамические характеристики химической реакции (изменение стандартной энергии Гиббса, связанное с константой равновесия, изменение энтальпии, изменение энтропии), а также процессов растворения, смачивания, адсорбции, измерить теплотворную способность топлива и т.д. В зависимости от решаемой задачи применяются калориметры различных конструкций. Для исследования химических процессов в жидкой фазе часто применяются ампульные калориметры с изотермической оболочкой (конструкция описана в работах [1, 2], примеры исследований см. в [3–8]) и изотермические калориметры титрования (принцип измерения описан, например, в [9]), снабженные ячейкой со свободным объемом или ячейкой вытеснения (примеры исследований см. в [10–14]).

Расчет константы равновесия и изменения энтальпии по экспериментальным данным калориметрии может быть затруднен даже в простейшем случае, когда в изучаемой системе протекает единственная реакция между двумя реагентами в соотношении 1 : 1. Надежность определения термодинамических характеристик зависит от величины произведения константы равновесия на концентрацию вещества в калориметрической ячейке (параметра Вайсмана [9]), которая должна находиться в диапазоне 10–1000. Отмечается [9, 15], что дополнение простейшей системы еще од-

ним равновесным процессом, в котором реагенты взаимодействуют в соотношении 1 : 2 существенно усложняет расчеты констант равновесия и изменений энтальпии реакций.

Производители некоторых калориметрических систем (например, ТАМ компании TA Instruments) разрабатывают также и программное обеспечение, свободно доступное для использования (например, для прибора ТАМ III это ТАМ Assistant [16]), для обработки результатов экспериментов. Эти программы содержат несколько предустановленных стехиометрических схем реакций, которые могут протекать в ячейке, и лишь в ограниченной мере позволяют пользователю редактировать эти схемы для лучшего соответствия исследуемой системе. Существует более универсальное программное обеспечение (например, HEAT [17]), позволяющее работать с любыми системами, заданными пользователем, однако, HEAT ограничен, во-первых, типом калориметра (ампульный), а во-вторых, несовместимостью HEAT с современными операционными системами. Известны программные пакеты для расчетов термодинамических характеристик по калориметрическим данным для систем параллельных реакций произвольной сложности по усмотрению пользователя [18, 19], однако, они доступны на коммерческой основе.

В связи с этим мы ставим своей задачей разработку современного свободно распространяемого программного обеспечения, которое предо-

ставляло бы возможность обрабатывать калориметрические данные, полученные для сложных систем химических реакций. Аналогичные программы были разработаны нами ранее для расчетов равновесного состава и констант равновесия по данным оптической спектроскопии, потенциометрии [20], спектроскопии ЯМР [21], а также описания спектров набором гауссианов или лоренцианов [22].

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ ПО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Общие принципы решения обратной задачи химических равновесий (т.е. установления констант равновесия и парциальных молярных свойств по экспериментально измеренным физическим параметрам) достаточно подробно изложены в монографиях [9, 15, 23]. Выкладки, относящиеся непосредственно к калориметрическому методу анализа, приводятся в статьях [17–19], поэтому мы ограничимся лишь сжатым повтором основных положений.

В потенциометрии и спектральных методах анализа, для которых нами ранее было разработано программное обеспечение под названием KEV [20, 21], измеряемый физический параметр характеризует раствор с определенным равновесным составом, а парциальные молярные свойства (молярный коэффициент светопоглощения или химический сдвиг реагента или продукта) не являются термодинамическими параметрами и характеризуют только одно вещество. Особенность калориметрического метода анализа в том, что измеряемая в эксперименте величина (выделившаяся или поглотившаяся теплота) характеризует переход от одного равновесного состава к другому, а роль парциальных молярных свойств в уравнении связи равновесных концентраций с измеренным параметром играет термодинамическая характеристика — изменение энтальпии отдельной реакции.

Входные данные для расчета:

— тип экспериментальной установки — один из основных задаваемых пользователем параметров для расчета, поскольку для ампульного калориметра и для калориметра титрования несколько отличаются уравнения связи;

— объем калориметрической ячейки;

— матрица стехиометрических коэффициентов, задающая все химические реакции образования продуктов, протекающие в растворе, через величины стехиометрических коэффициентов перед частицами базиса;

— вектор констант равновесия, в котором неизвестные значения заменяются на приближенные, предполагаемые пользователем;

— вектор изменений энтальпии реакций, в котором неизвестные значения опущены;

— матрица общих либо равновесных концентраций, вид которой зависит от типа экспериментальной установки. Для ампульного калориметра характерно наличие нескольких серий экспериментов, каждая из которых состоит из двух наборов концентраций, характеризующих систему до и после смешения растворов в ампуле и калориметрической ячейке. Для калориметра титрования также возможен ввод нескольких серий данных, которые представляют собой неограниченную последовательность наборов концентраций для каждой точки титрования.

Для ампульного калориметра и изотермического калориметра титрования, снабженного ячейкой со свободным объемом, концентрации реагентов после смешения могут быть рассчитаны по общей формуле:

$$C_{Bjks}(\text{cell}) = \frac{C_{Bjs}^0(\text{cell})V^0 + C_{Bjs}^0(\text{titrant})\sum_{k=1}^K V_{ks}^{\text{titr}}}{V^0 + \sum_{i=1}^K V_{ks}^{\text{titr}}}, \quad (1)$$

где $C_{Bjks}(\text{cell})$ — общая концентрация j -того реагента В в калориметрической ячейке в k -й точке экспериментальной серии s , $C_{Bjks}^0(\text{cell})$ — начальная общая концентрация j -го реагента В в калориметрической ячейке в экспериментальной серии s , $C_{Bjks}^0(\text{titrant})$ — начальная общая концентрация j -го реагента В в растворе титранта (ампуле) в экспериментальной серии s , V^0 — начальный объем раствора в калориметрической ячейке, V_{ks}^{titr} — объем k -й добавки титранта (объем ампулы) экспериментальной серии s , K — общее количество добавок титранта (в случае ампульного калориметра $K = 1$).

Для изотермического калориметра титрования, снабженного ячейкой вытеснения, концентрации реагентов после k -й добавки титранта серии s рассчитываются по общей формуле [19]:

$$C_{Bjks}(\text{cell}) = C_{Bjk-1s}(\text{cell})\left(1 - \frac{V_{ks}^{\text{titr}}}{V^0}\right) + C_{Bjs}^0(\text{titrant})\left(\frac{V_{ks}^{\text{titr}}}{V^0}\right), \quad (2)$$

обозначения те же, что и для уравнения (1).

Также необходимы:

— матрица измеренных теплот с соответствующими теплотами разведения, определенными по данным холостого эксперимента, и экспериментальными погрешностями определения; указываются серии эксперимента, к которым относятся эти экспериментальные данные;

– реакции, для которых необходимо определить равновесные константы.

Расчет равновесных концентраций для всех наборов общих концентраций проводится по методу, описанному в [20] с использованием приближенных значений неизвестных констант равновесия, заданных пользователем.

Расчет парциальных молярных свойств (изменений энтальпии реакции) при необходимости

Если изменения энтальпии каких-либо реакций неизвестны (что обычно встречается на практике), то необходимо решить систему линейных уравнений, вид которой зависит от типа экспериментальной установки.

Так, для ампульного калориметра с изотермической оболочкой справедливо выражение [23]:

$$\Delta H_{\text{exp}s} = \frac{1}{C_{Bjs}} \sum_{i=1}^N \Delta a_{is} \Delta H_i, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{exp}s}$ – экспериментально определенный тепловой эффект в серии s , C_{Bjs} – общая концентрация реагента B_j в экспериментальной серии s , относительно которой рассчитаны $\Delta H_{\text{exp}s}$, Δa_{is} – изменение равновесной концентрации продукта i -й реакции в экспериментальной серии s , N – общее число реакций, ΔH_i – изменение энтальпии i -й реакции.

Для изотермического калориметра титрования, снабженного ячейкой со свободным объемом, следует использовать выражение [9, 18]:

$$q_{ks} = - \left(V^0 + \sum_{i=1}^K V_{ks}^{\text{titr}} \right) \sum_{i=1}^N \Delta a_{iks} \Delta H_i, \quad (4)$$

где q_{ks} – количество теплоты, выделившейся или поглотившейся после k -й добавки титранта в экспериментальной серии s , Δa_{iks} – изменение равновесной концентрации продукта i -й реакции после k -й добавки титранта в экспериментальной серии s .

Наконец, для изотермического калориметра титрования в режиме вытеснения, можно вывести [19]:

$$q_{ks} = -V^0 \sum_{i=1}^N \Delta a_{iks} \Delta H_i, \quad (5)$$

Решив системы (3)–(5) относительно неизвестных ΔH_i взвешенным методом наименьших квадратов, можно найти сумму квадратичных отклонений между левыми и правыми частями линейных уравнений. Эта сумма дает значение целевой функции, минимальное значение которой с наибольшей вероятностью соответствует истинным значениям констант равновесия.

Стандартные отклонения изменения энтальпии рассчитываются из ковариационной матрицы, которая вычисляется следующим образом:

$$\text{cov}(p_j) = \frac{F}{M} \left([J^T J]^{-1} \right)_{jj}, \quad (6)$$

где F – сумма квадратов невязок, M – число степеней свободы, J и J^T – якобиан и транспонированный якобиан системы (5).

Минимизация значения целевой функции – суммы квадратов разностей экспериментальных и расчетных количеств теплоты – путем варьирования неизвестных констант равновесия проводится согласно алгоритму Хука–Дживса аналогично описанному в [20].

Расчет стандартных отклонений оптимизированных констант равновесия осуществляется аналогично описанному в [20] по уравнению вида (6), в котором элементы матрицы Якоби вычисляются конечно-разностным методом. Также проводятся проверки достижения целевой функции минимума и ее чувствительности к оптимизируемым константам равновесия. Рассчитывается матрица коэффициентов парной корреляции Пирсона.

Вывод данных после завершения расчета:

– рассчитанные при помощи оптимизированных констант равновесия величины равновесных концентраций;

– рассчитанные при помощи оптимизированных констант равновесия значения тепловых эффектов/теплот $\Delta H_{\text{exp}s}$ и q_{ks} в каждом k -м растворе в каждой s -й серии и их отклонения от экспериментальных значений (абсолютное и относительное);

– оптимизированные значения $\lg K$ вместе со стандартными отклонениями;

– матрица коэффициентов парной корреляции Пирсона;

– рассчитанные при помощи оптимизированных констант равновесия значения тепловых эффектов отдельных реакций ΔH_i вместе со стандартными отклонениями;

– если минимизационная функция не чувствительна к какой-либо константе или же минимум не найден (вообще или за отпущенное число итераций), выводятся соответствующие предупреждения;

– параметры, характеризующие качество описания расчетной кривой экспериментальных значений, а именно скорректированный коэффициент детерминации (R_{adj}^2), среднеквадратичная ошибка ($RMSE$), нормализованная среднеквадратичная ошибка ($NRMSE$) и симметричная средняя абсолютная ошибка в процентах ($SMAPE$).

Отметим, что описанный выше алгоритм, реализованный нами, отличается от положенного в основу программного обеспечения НурДН [18], НурСал [19]. В частности, в этих программах константы равновесия и изменения энтальпии опти-

Таблица 1. Первичные экспериментальные данные, полученные на ампульном калориметре с изотермической оболочкой [24]

$C^0(M)$, моль/л	$C^0(L)$, моль/л	$C^0(H)$, моль/л	$\Delta_{\text{см}}H$, кДж/моль
0	0.004903	0.003086	–4.83
0.006307	0.004785	0.003012	
0	0.004903	0.003086	–4.98
0.006464	0.004791	0.003015	
0	0.004903	0.003086	–5.59
0.005265	0.004808	0.003026	

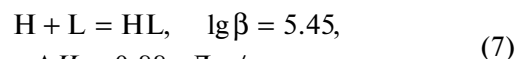
Таблица 2. Первичные экспериментальные данные, полученные на изотермическом калориметре титрования, снабженном ячейкой со свободным объемом [25]

V , мл	$C^0(A)$, ммоль/л	$C^0(B)$, ммоль/л	$-q_{\text{изм}}$, мДж	$q_{\text{разб}}$, мДж
15	0.86623	0		
15.024977	0.86479	0.09889	73.66	–1.95
15.049954	0.86336	0.19746	74.03	2.47
15.074931	0.86193	0.29570	74.88	–0.18
15.099908	0.86050	0.39361	73.27	0.56
15.124885	0.85908	0.49120	74.99	0.71
15.149862	0.85766	0.58847	74.68	1.85
15.174839	0.85625	0.68542	71.70	1.08
15.199816	0.85484	0.78205	64.87	0.47
15.224793	0.85344	0.87837	41.67	1.06
15.24977	0.85204	0.97436	19.75	0.27
15.274747	0.85065	1.07005	6.83	1.17
15.299724	0.84926	1.16542	1.45	0.23
15.324701	0.84788	1.26048	1.99	0.92
15.349678	0.84650	1.35523	1.79	1.27
15.374655	0.84512	1.44967	–0.68	–0.40
15.399632	0.84375	1.54381	0.03	0
15.424609	0.84239	1.63764	0.08	–0.08

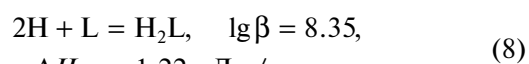
мизируются одновременно методом Ньютона–Рафсона. При этом в расчетах используются собственные значения равновесных концентраций реагентов и продуктов (а не их логарифмы, как в KEV [20]). При неудачном выборе начального приближения это делает возможным нахождение минимума, которому соответствуют не имеющие смысла отрицательные значения концентраций.

Для проверки корректности расчета констант равновесия и изменений энтальпии химических реакций, мы воспроизвели расчеты по первичным экспериментальным данным, заимствованным из работ [24, 25] (см. табл. 1, 2).

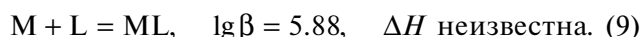
В работе [24] проводили исследование системы реакций:



$$\Delta H = 0.88 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H = -1.22 \text{ кДж/моль},$$



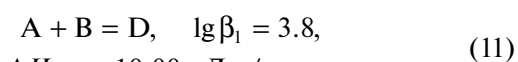
Рассчитанная величина ΔH для процесса (9) составляет -6.12 ± 0.41 кДж/моль, что совпадает с результатами [24].

В работе [25] при помощи изотермического калориметра титрования, снабженного ячейкой со свободным объемом исследовали реакцию вида:

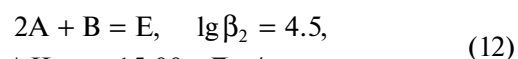


Рассчитанные величины для вещества ТЗСН [25] составляют $\lg \beta = 5.40 \pm 0.04$, $\Delta H = 50.30 \pm 0.33$ кДж/моль, что согласуется с результатами [25].

Кроме того, используя уравнения (1), (4), мы смоделировали результаты гипотетического калориметрического титрования (табл. 3) в системе, в которой протекают две реакции:



$$\Delta H_1 = -10.00 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H_2 = -15.00 \text{ кДж/моль}.$$

Расчет величин $\lg \beta_1$, $\lg \beta_2$, ΔH_2 , заданных как неизвестные, возвратил значения, которые были использованы для симуляции набора данных.

В качестве целевой функции, значение которой необходимо минимизировать, помимо суммы квадратичных отклонений могут быть также использованы сумма абсолютных отклонений или абсолютная величина наибольшего отклонения [15]. Э.С. Щербакова показала [26], что использование этих трех параметров дает разные величины искомых констант равновесия и изменений энтальпии, хотя при достаточной информативности эксперимента значения оптимизированных параметров близки при разных критериях. Мы можем добавить к этому выводу, что результат расчета (по итогам тестов) будет идентичным для идеальных, лишенных погрешностей данных (например, таких, какие приведены в табл. 3). Добавление случайных ошибок к симулированным значениям теплот приводит к расхождению оценок констант равновесия и ΔH ,

Таблица 3. Симулированные данные для гипотетического калориметрического титрования ($q_{\text{разб}} = 0$)

V , мл	$C^0(A)$, ммоль/л	$C^0(B)$, ммоль/л	$-q_{\text{изм}}$, мДж
5	0	10	0
5.005	0.999	9.990	48.29
5.01	1.996	9.980	47.87
5.015	2.991	9.970	47.30
5.02	3.984	9.960	46.51
5.025	4.975	9.950	45.39
5.03	5.964	9.940	43.77
5.035	6.951	9.930	41.41
5.04	7.937	9.920	38.01
5.045	8.920	9.911	33.36
5.05	9.901	9.901	27.74
5.055	10.880	9.891	21.96
5.06	11.858	9.881	17.01
5.065	12.833	9.872	13.28
5.07	13.807	9.862	10.57
5.075	14.778	9.852	8.70
5.08	15.748	9.842	7.43
5.085	16.716	9.833	6.44
5.09	17.682	9.823	5.73
5.095	18.646	9.814	5.23
5.1	19.608	9.804	4.76
5.105	20.568	9.794	4.41
5.11	21.526	9.785	4.17
5.115	22.483	9.775	3.88
5.12	23.438	9.766	3.72
5.125	24.390	9.756	3.49
5.13	25.341	9.747	3.38
5.135	26.290	9.737	3.19
5.14	27.237	9.728	3.11
5.145	28.183	9.718	2.94

полученных при использовании разных целевых функций. При этом минимизация наибольшего отклонения расчетных значений от экспериментальных величин чувствительна к наличию выбросов. При минимизации суммы квадратичных отклонений повышается вес больших ошибок и понижается вес маленьких по сравнению с суммированием абсолютных отклонений. В итоге, было принято решение оставить в качестве целевой функции сумму квадратов ошибок.

Разработанное программное обеспечение для расчета констант равновесия и изменения энтальпии химических реакций по калориметриче-

ским данным — часть созданной ранее компьютерной программы KEV (названной в честь Козловского Евгения Викторовича, разработчика предыдущего поколения программ для расчета равновесного состава и констант равновесия [17]) и находится в свободном доступе по адресу <https://k-ev.org/> (требуется простая регистрация по адресу электронной почты).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2020-0009) при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-923.2022.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 4. С. 699.
2. Перельгин И.С., Кимтис Л.Л., Чижик В.И. и др. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / Под ред. Г. А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 251–260.
3. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 524.
4. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 11. С. 1674.
5. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Тюнина Е.Ю. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 10. С. 1530.
6. Krutova O.N., Lytkin A.I., Chernikov V.V. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 338. Article number 116773.
7. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1375.
8. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 1. С. 70 (Lytkin A.I., Krutova O.N., Chernikov V.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. No. 1. P. 97).
9. Киселев М.Г., Носков С.Ю., Пуховский Ю.П. и др. — Теоретические и экспериментальные методы химии растворов / Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект, 2011. С. 651–662.
10. Фам Тху Лан, Ву Сюань Минь, Ле Хай Кхоа и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 692.
11. Sumyanova Ts., Borisova N., Ivanov A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. No. 13. P. 2674.
12. Bretti C., De Stafano C., Cardiano P. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 343. Article number 117669.
13. Del Regno R., Santonoceta G.D.G., Della Sala P. et al. // Org. Lett. 2022. V. 24. P. 2711
14. Migliore R., Biver T., Barone G., Sgarlata C. // Biomol. 2022. V. 12. No. 3. Article number 408.
15. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.К. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий / Под ред. В.Н. Кумока. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1978. С. 67–102.
16. <https://www.tainstruments.com/tam-assistant-software/> (Доступ 7 июня 2022 г.)
17. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.

18. *Gans P., Sabatini A., Vacca A.* // J. Solut. Chem. 2008. V. 37. P. 467.
19. *Arena G., Gans P., Sgarlata C.* // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408. No. 23. P. 6413.
20. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
21. *Gamov G.A., Meshkov A.N., Zavalishin M.N. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 305. Article number 112822.
22. *Gamov G.A., Meshkov A.N., Zavalishin M.N. et al.* // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spec. 2020. V. 233. Article number 118165.
23. *Бугаевский А.А., Быстров Л.В., Горский В.Г. и др.* Математические задачи химической термодинамики / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219–226.
24. *Kuranova N.N., Sharnin V.A.* // J. Therm. Anal. Cal. 2022. V. 147. Iss. 9. P. 5519.
25. *Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Кабиров Д.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 176.
26. *Щербакова Э.С.* // Там же. 1976. Т. 50. № 8. С. 1971.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 536.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–АЦЕТОН

© 2023 г. И. А. Солонина^а, С. В. Макаев^б, М. Н. Родникова^а, М. Р. Киселев^с, А. В. Хорошилов^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 16.08.2022 г.

Система этиленгликоль (ЭГ)–ацетон (АЦ) исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур -140°C – $+40^{\circ}\text{C}$ и построена фазовая диаграмма во всем диапазоне концентраций. В изученной системе обнаружено переохлаждение смесей более чем на 30°C . Зарегистрировано низкотемпературное плавление в районе $\sim -98^{\circ}\text{C}$, соответствующее температуре эвтектики. В области концентраций до ~ 21 мол. % АЦ обнаружен эффект расстеклования быстроохлажденных образцов и определена температура расстеклования ($T_{\text{стек}} \sim -120^{\circ}\text{C}$). Проведено сравнение полученной фазовой диаграммы системы ЭГ–АЦ с фазовой диаграммой вода–ацетон.

DOI: 10.31857/S0044453723020267, EDN: ELRSMN

ВВЕДЕНИЕ

Этиленгликоль (ЭГ) — жидкость с пространственной сеткой водородных связей, образованной —ОН-группами, входящими в молекулу [1]. Молекула ЭГ представлена на рис. 1. В отличие от воды, самого распространенного растворителя, сетка в ЭГ менее совершенна, менее подвижна и менее лабильна. Сравнение физико-химических свойств этих двух растворителей с сеткой водородных связей дано в табл. 1. Следует отметить большую вязкость ЭГ, сильно зависящую от температуры.

Ацетон (диметилкетон) — это слабоассоциированная жидкость, обладающая большим температурным интервалом жидкой фазы (-96°C – $+56^{\circ}\text{C}$) и широко применяющаяся как растворитель в химическом производстве. Размеры его молекулы, полученные методом электронографии [2, 3], представленные на рис. 1, свидетельствуют о достаточно большом объеме его молекулы ($R = 3.08 \text{ \AA}$).

Фазовая диаграмма системы H_2O –АЦ исследовалась во многих работах, и были получены противоречивые результаты. В работе [4] существование комплекса $\text{АЦ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) в растворе было предложено интерпретацией ИК-спектров

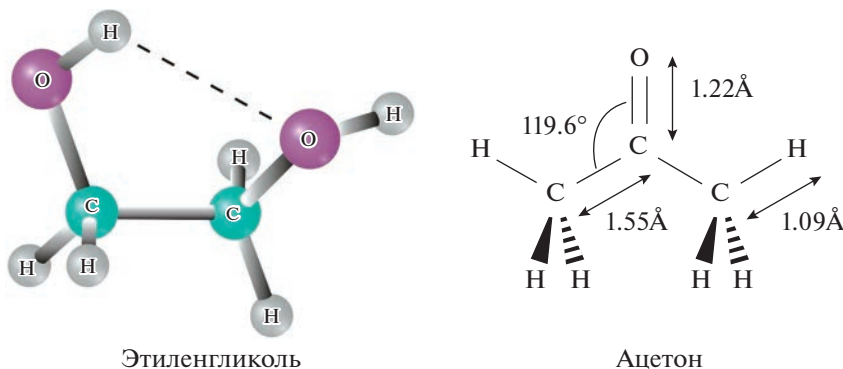


Рис. 1. Молекула этиленгликоля и ацетона.

Таблица 1. Физико-химические свойства АЦ, ЭГ и H₂O

Параметр	Ацетон	ЭГ	H ₂ O
M , г/моль	58	62	18
$T_{\text{пл}}$, °C	–95	–12.9	0
$T_{\text{кип}}$, °C	56	197	100
$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.7899	1.113	0.99707
$\eta \times 10^3$, Па с	0.295	16	0.8903
$D \times 10^5$, см ² /с	1.14	0.083	2.25
μ , D	2.8	2.2	1.85
DN_{SbCl_5}	17	18.5	18

Обозначения: M – молекулярная масса, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, ρ – плотность (25°C), η – вязкость (25°C), D – коэффициент самодиффузии, μ – дипольный момент, DN_{SbCl_5} – донорная способность по SbCl_5 .

и анизотропным рэлеевским рассеянием света раствора при концентрации 0.45 мольных долей (м.д.) АЦ и комплекса 1 : 2 при концентрации 0.2–0.25 м.д. АЦ (Н-связь через карбонильную группу АЦ). В работах [5, 6] было обнаружено жидкофазное расслаивание при –13°C, мало вытянутое по температуре и концентрации при ~0.034 м.д. АЦ. В работах [7, 8] такое расслаивание обнаружено не было. В этих работах фиксируется эвтектика и перитектика, и на рис. 2 дана диаграмма плавокости системы H₂O–АЦ (подробное описание приведено в [8]). В работе [9] был обнаружен клатрат состава АЦ·17H₂O. Водные растворы, концентрации которых отвечают данному клатрату (~5 мол. % АЦ), показывают гидрофобные эффекты – минимум кажущегося молярного объема АЦ [10], аномальный максимум интенсивности рассеянного света [9].

В табл. 1 также приведены физико-химические свойства второго компонента исследуемой системы – ацетона (АЦ). Оба растворителя, H₂O и ЭГ, имеют пространственную сетку водород-

ных связей, образованную одними ОН-группами, поэтому представляет интерес широкое исследование фазовой диаграммы системы ЭГ–АЦ и сравнение ее с фазовой диаграммой H₂O–АЦ, что и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

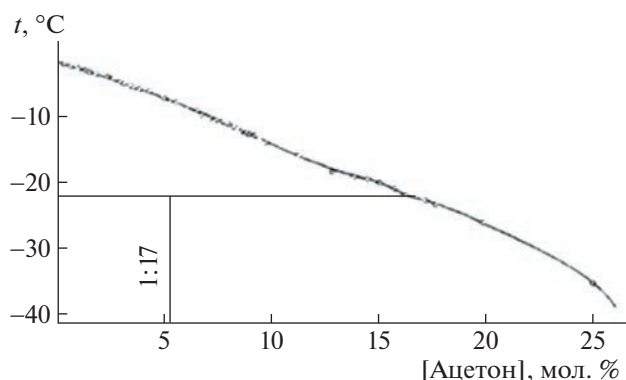
Для приготовления образцов использовали ЭГ 99% и АЦ 99.8% производства “Acros”. Растворы АЦ в ЭГ готовили гравиметрическим методом в безводной атмосфере – в токе азота. Содержание воды в образцах не превышало 0.1% (метод Фишера). Термическое поведение образцов системы ЭГ–АЦ в температурном интервале от +25°C до –90°C; от –90°C до +40°C и от –140°C до +40°C из-за температурных ограничений приборов исследовали на двух установках.

1. На установке TA Instruments Q100 DSC в режиме охлаждения в интервале температур от +25°C до –90°C, в режиме нагревания от –90°C до +25°C. Эксперименты проводились при скорости сканирования 1, 3, 5, 10 К/мин. Скорость 3 К/мин была выбрана из-за лучшего разрешения пиков. Были проведены циклы нагревание/охлаждение (2 раза) образцов в области малых, средних и высоких концентраций; повторяемость результатов составила ± 0.1 °C. Измерения проводили в токе аргона высокой чистоты. Погрешность измерений температуры составляет ± 1 °C.

2. На установке METTLER TA4000 (Швейцария) в режиме DSC30. Охлаждение проводилось парами жидкого азота (quench cooling) по нелинейной программе в автоматическом режиме: от комнатной температуры до –140°C со скоростью ~60°C/мин, затем с резким уменьшением скорости до –160°C. За 2–3°C до –160°C скорость составляла 0.3–0.6 К/мин. Нагрев проводился со скоростью 3 К/мин (равной оптимальной скорости сканирования на калориметре TA Instruments Q100). Определялись температуры начала тепловых эффектов и их экстремальные точки; погрешность составляла ± 1.5 °C. Рассчитывались изменения энтальпий при отмеченных тепловых процессах, ошибка измерений составляла $\pm 4\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичная термограмма, полученная при медленном охлаждении и нагреве образцов с постоянной скоростью 3 К/мин, приведена на рис. 3. Температуры всех эффектов, зарегистрированных при медленном охлаждении/нагреве в системе ЭГ–АЦ, и соответствующие им величины изменения энтальпии (Дж/г) в зависимости от мольной концентрации АЦ представлены в табл. 2. Для определения линии солидуса использовали температуру, которая определялась как пересечение касательной левого плеча пика с базовой ли-

**Рис. 2.** Фазовая диаграмма H₂O–АЦ.

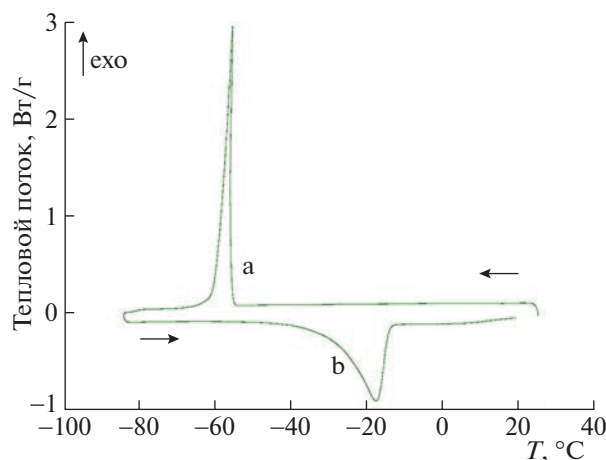


Рис. 3. Термограмма состава 17.29 мол. % АЦ в системе ЭГ–АЦ – охлаждение и нагрев со скоростью 3 К/мин, а – кристаллизация; b – плавление.

ний. Для определения линии ликвидуса использовали температуру максимума пика.

Из табл. 2 видно, что при охлаждении образцов до -90°C со скоростью охлаждения $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с увеличением концентрации АЦ от 0 до ~ 85 мол. % эффекты холодной кристаллизации ЭГ (обозначен $T_{\text{кр}\downarrow}$) смещается в сторону меньших температур ($T_{\text{кр}\downarrow}$ с -38°C до -75°C). Уменьшение площади экзотермического пика по абсолютной величине, т.е. уменьшение теплового эффекта, связано с пропорциональным уменьшением количества сосуществующей с жидкостью твердой фазы. При более высоких концентрациях АЦ кристаллизация не обнаруживается, что, по-видимому, связано с ограничениями прибора (минимально достижимая температура -90°C) и способностями растворов к переохлаждению.

При последующем нагреве от -90°C до $+25^{\circ}\text{C}$ со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ фиксируются эндотермические пики (обозначены $T_{\text{пл}(л)}$), которым соответствует температура плавления образцов. С увеличением концентрации АЦ эндотермический пик плавления закристаллизованных образцов смещается в сторону меньших температур по линии ликвидуса. При этом следует отметить, что даже при 85 мол. % АЦ температура плавления гораздо ближе к температуре плавления ЭГ, а не АЦ ($T_{\text{пл}(л)} = -27^{\circ}\text{C}$ при 85 мол. % АЦ), т.е. при большем содержании ацетона кривая ликвидуса резко идет в область низких температур. Как и при кристаллизации, энтальпия перехода (площадь эндотермического пика) уменьшается с ростом концентрации АЦ по абсолютной величине. Наблюдаемая разница между температурами кристаллизации и плавления как для чистого ЭГ (на 26°C), так и для растворов ЭГ–АЦ (вплоть до 45°C) свидетельствует о сильном переохлаждении в исследуемой системе.

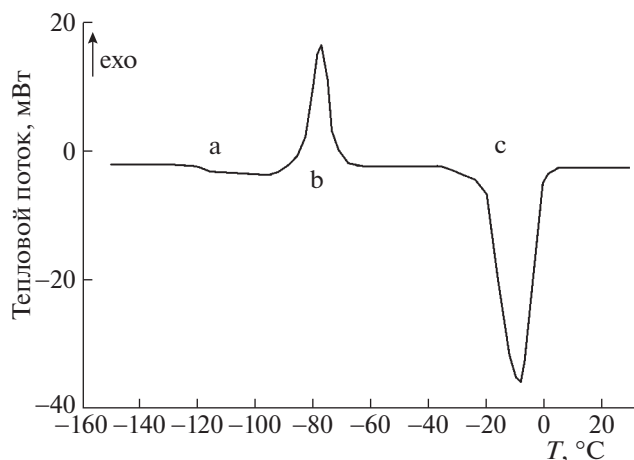


Рис. 4. Термограмма состава 5.37 мол. % АЦ в системе ЭГ–АЦ – нагрев со скоростью 3 К/мин (после быстрого охлаждения), а – изменение теплоемкости, b – кристаллизация, c – плавление.

Термограммы, полученные на METTLER TA4000, показывают только температурные эффекты при нагревании, так как быстрое охлаждение образца в парах жидкого азота не фиксируется (типичная термограмма приведена на рис. 4). Быстрое охлаждение приводит к стеклованию исследуемых образцов. На термограммах образцов с содержанием до ~ 20 мол. % АЦ регистрируется сдвиг базовой линии в эндотермическом направлении (рис. 4а) при температуре $\sim -120^{\circ}\text{C}$, связанный с повышением теплоемкости образца. Этот эффект мы связываем с релаксационными процессами, которые приводят к перестройке структуры твердых аморфных стеклообразных образцов без фазового перехода 1-го рода. Данный эффект часто наблюдается в полимерах и также сопровождается повышением теплоемкости. При дальнейшем нагреве наблюдаются экзотермические пики кристаллизации ($T_{\text{кр}\uparrow}$, рис. 4 b) и эндотермические пики плавления ($T_{\text{пл}(л)}$, рис. 4 c).

При содержания АЦ выше ~ 34 мол. % на термограммах быстро охлажденных образцов сдвиг базовой линии не наблюдается, а регистрируются только экзотермические пики кристаллизации ($T_{\text{кр}\uparrow}$) при тех же температурах (близких к -120°C). При таких концентрациях появление первых зародышей кристаллов приводит к быстрой кристаллизации всего образца, т.е. происходит прямой переход из стеклообразного состояния в кристаллическое, без промежуточного аморфного состояния. При дальнейшем нагреве кристаллических фаз появляются эндотермические пики плавления с постоянной температурой $\sim -98^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{пл}(э)}$), которые соответствуют температуре эвтектики. Энтальпия фазового перехода $\Delta H_{\text{пл}(э)}$ увеличивается по абсолютной величине с ростом концентрации АЦ и достигает максимума

Таблица 2. Тепловые эффекты в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации ацетона (x_2), измеренные при скорости охлаждения и нагрева 3 К/мин

x_2 , мол. %	$-T_{\text{пл(л)}},$ °C	$\Delta H_{\text{пл(л)}},$ Дж/г	$-T_{\text{кр↓}},$ °C	$-\Delta H_{\text{кр↓}},$ Дж/г
0	12	195	38	175
0.34	13	179	45	187
0.48	13	147	49	149
0.77	13	170	43	122
0.81	13	177	44	190
1.25	15	157	49	156
1.77	14	175	46	116
2.14	11	178	45	164
3.04	14	157	46	122
3.82	13	157	44	157
5.29	14	164	45	152
5.81	13	159	50	151
7.68	17	146	48	121
9.08	17	154	52	132
9.60	15	164	53	139
9.85	14	176	46	161
10.50	17	150	55	176
11.85	15	170	51	155
13.05	18	146	54	171
14.53	18	148	62	137
15.20	17	147	51	136
17.29	18	157	56	136
20.61	19	143	59	129
24.02	19	164	55	126
27.05	19	150	56	142
31.91	19	140	58	114
34.13	20	150	57	115
39.68	22	122	64	92
44.62	18	90	54	103
48.70	21	90	58	91
49.57	22	99	59	81
51.96	22	125	61	84
56.00	21	100	60	70
61.79	21	108	69	50
62.32	20	84	67	72
67.00	25	80	70	60
74.76	27	57	74	28
79.05	28	25	78	37
84.22	27	49	75	19
100	95	98 [11]	—	

при 90–95 мол. % АЦ. При дальнейшем повышении температуры фиксируются эндотермические пики $T_{\text{пл(л)}}$, которым соответствует плавление образцов. Как и в случае с медленным охлаждением и нагревом, с ростом концентрации АЦ эндотермический пик плавления закристаллизованных образцов смещается в сторону меньших температур от -18°C до -28°C по линии ликвидуса. Температуры всех зарегистрированных эффектов и величины изменения энтальпии (Дж/г) в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации АЦ представлены в табл. 3.

Полученные термограммы были использованы для построения фазовой диаграммы системы ЭГ–АЦ, которая представлена на рис. 5.

Таким образом, в системе ЭГ–АЦ при охлаждении двухкомпонентных образцов, во всей концентрационной области, происходит понижение температуры кристаллизации $T_{\text{кр↓}}$, более чем на 30°C . Сильное переохлаждение образцов системы ЭГ–АЦ определяется устойчивостью пространственной сетки водородных связей в этиленгликоле. В области концентраций от ~ 5 до ~ 20 мол. % АЦ зарегистрировано расстеклование образцов при температуре $T_{\text{стек}} \sim -120^\circ\text{C}$. Эндотермические эффекты в районе температуры $\sim -98^\circ\text{C}$ (обозначены $T_{\text{пл(э)}}$), вероятно, соответствуют плавлению образцов с появлением жидкой фазы эвтектического состава. Тепловые эффекты в области температур от -13°C до -28°C указывают на окончание процесса плавления образцов (кривая ликвидуса). Данное предположение подтверждают данные по изменению величины энтальпии в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации АЦ (рис. 6). Величина изменения энтальпии $\Delta H_{\text{кр↓}}$ экзотермического пика кристаллизации $T_{\text{кр↓}}$ уменьшается с увеличением концентрации АЦ, соответственно и уменьшается величина изменения энтальпии $\Delta H_{\text{пл(л)}}$ эндотермического пика плавления $T_{\text{пл(л)}}$ с увеличением концентрации АЦ и имеет минимум при ~ 90 мол. % АЦ. Величина изменения энтальпии $\Delta H_{\text{пл(э)}}$ эндотермического пика плавления $T_{\text{пл(э)}}$ увеличивается с увеличением концентрации АЦ от ~ 34 мол. % до ~ 97 мол. % АЦ и имеет максимум при ~ 90 мол. % АЦ. Из интерполяции энтальпии следует, что эвтектическая точка ~ 93 мол. % АЦ находится при температуре $\sim -98^\circ\text{C}$. В отличие от системы H_2O –АЦ, в которой был зафиксирован клатрат состава АЦ·17 H_2O , в двухкомпонентной системе ЭГ–АЦ соединений зарегистрировано не было. Но следует отметить, что тепловые эффекты при содержании АЦ до ~ 34 мол. % и резкий перегиб на кривой ликвидуса могут указывать на существование соединения состава АЦ : ЭГ 1 : 2 или 1 : 3, которое перитектически плавится при температуре около -30°C . В статье [12], где говорилось о гидрате ацетона, гидрат характеризовали

Таблица 3. Тепловые эффекты в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации ацетона (x_2), измеренные при быстром охлаждении и нагреве со скоростью 3 К/мин

x_2 , мол. %	$T_{\text{пл(л)}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл(л)}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{кр}\uparrow}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{кр}\uparrow}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл(э)}\uparrow}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл(э)}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{стек}}, ^\circ\text{C}$
0	–12	195	–	–	–	–	–
5.37	–9	175	–84	–69	–	–	–120
10.63	–13	155	–78	–132	–	–	–120
14.21	–17	141	–	–	–	–	–
20.99	–19	154	–109	–2	–	–	–122
34.30	–18	134	–125	–19	–97	11	–
47.51	–20	107	–123	–82	–97	25	–
50.76	–22	93	–116	–33	–98	28	–
60.38	–22	72	–117	–33	–97	39	–
71.78	–25	47	–117	–6	–98	63	–
85.93	–28	16	–116	–12	–98	91	–
90.31	–32	7	–103	–3	–98	110	–
96.95	–	–	–115	–17	–98	91	–
100	–95	98 [11]	–	–	–	–	–

как твердый раствор гостевых молекул в решетке-хозяине переменного состава, вплоть до 1 : 17 (вода : АЦ).

Таким образом, в рамках работы была впервые построена фазовая диаграмма системы этиленгликоль–ацетон в области низких температур с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения, проведенные при медленном охлаждении образцов, пока-

зывают сильное переохлаждение системы (разница между температурами кристаллизации и плавления до 57°C). При быстром охлаждении смесей ЭГ–АЦ до температуры жидкого азота происходит витрификация. Последующий нагрев вызывает сначала кристаллизацию стеклообразных образцов, а затем их плавление. Первый пик плавления при концентрации АЦ > 35 мол. % наблюдается при постоянной температуре

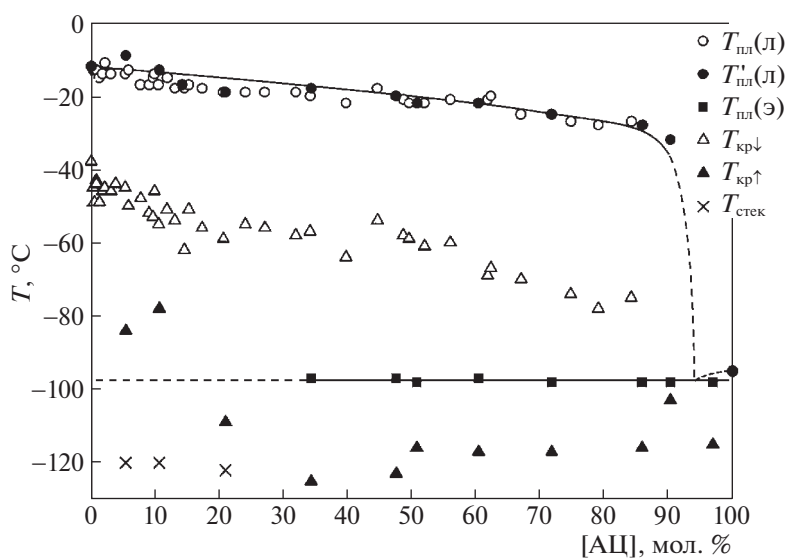


Рис. 5. Фазовая диаграмма ЭГ–АЦ. Скорость нагрева всех образцов 3 К/мин; $T_{\text{пл(л)}}$ – температура плавления при нагревании образцов после охлаждения со скоростью нагрева 3 К/мин (линия ликвидуса), $T'_{\text{пл(л)}}$ – температура плавления при нагревании образцов после быстрого охлаждения (линия ликвидуса), $T_{\text{пл(э)}}$ – температура плавления при нагревании образцов после быстрого охлаждения (эвтектика), $T_{\text{кр}\downarrow}$ – температура кристаллизации при охлаждении образцов со скоростью 3 К/мин, $T_{\text{кр}\uparrow}$ – температура кристаллизации при нагревании быстроохлажденных образцов, $T_{\text{стек}}$ – температура стеклования при нагревании быстроохлажденных образцов.

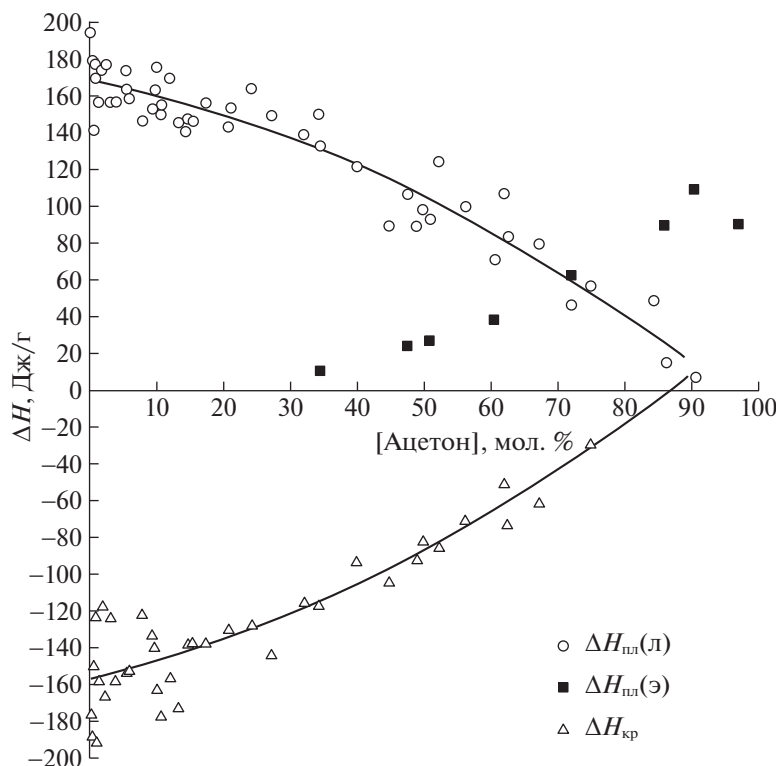


Рис. 6. Энтальпии кристаллизации и плавления (Дж/г) в системе ЭГ-АЦ: $\Delta H_{кр\downarrow}$ — энтальпия кристаллизации при охлаждении образцов со скоростью 3 К/мин, $\Delta H_{пл(л)}$ — энтальпия плавления при нагревании образцов после охлаждения со скоростью нагревания 3 К/мин (линия ликвидуса), $\Delta H_{пл(э)}$ — энтальпия плавления при нагревании образцов после быстрого охлаждения (эвтектика).

–98+/-1°C, что соответствует температуре точки эвтектики. Кривая ликвидуса имеет необычный характер — температура плавления смесей плавно понижается от –13°C (плавление ЭГ) до –32°C при 90.31 мол. % АЦ, и лишь затем резко идет вниз, к точке эвтектики. Кривые ДСК-смесей с содержанием АЦ 21 и менее мол. % после быстрого охлаждения демонстрируют сдвиг базовой линии в области –120°C, связанный с изменением теплоемкости образца; при этом кристаллизация происходит при температурах –110...–75°C, а эвтектического плавления не наблюдается. Это может быть объяснено либо перестройкой структуры полученного стекла, либо может указывать на образование перитектически плавящегося соединения с составом ~25–35 мол. % АЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Allen P.W., Bowen H.J.M., Sutton L.E., Bastiansen O. // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 991.
3. Nadytko A.B., Yu F. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № 23. P. 4717.
4. Fox M.F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., part 1 1972. V. 68. № 7. P. 1894.
5. Rosso J.C., Conials Ch., Carbonnel L. // C.R. Acad. Sc. Paris 1975. Н. 281. S.C. P. 699.
6. Rosso J.C., Carbonnel L. // Bull. Soc. Chim. France. Partie I. 1978. № 9–10. P. 381.
7. Дядин Ю.А., Зеленин Ю.М., Безуглов С.Р., Бондарюк И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. химич. 1978. Вып. 3. № 7. С. 70.
8. Абакумова Н.А. Междучастичное взаимодействие в бинарных системах растворитель (H₂O) — растворенное вещество (апротонные и протонные дипольные органические вещества): дисс. канд. хим. наук М. 1982.
9. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: изд-во ЛГУ 1977. С. 320
10. Морачевский А.Г., Соколова Е.П. // Вестн. ЛГУ 1967. Вып. 3. № 16. С. 110.
11. Domalski, Eugene S. Hearing, Elizabeth D., Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 25, 1, 1. <https://doi.org/10.1063/1.555985>
12. Wilson G.J. and Davidson D.W. // Canadian J. of Chemistry. 1963. 41 (2). P. 264.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 669.45

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАТРИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА $\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Na}$ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. И. Н. Ганиев^а, Х. М. Ходжаназаров^{а,*}, Ф. К. Ходжаев^а

^аТаджикский технический университет им. академика М.С. Осими, Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: khayrullo.khodzhanazarov@bk.ru

Поступила в редакцию 26.04.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 05.08.2022 г.

Термогравиметрическим методом исследована кинетика окисления свинцового баббита, содержащего до 1.0 мас. % натрия, в интервале температур 373–473 К. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов. Установлено, что привес сплавов в течение первых 15–20 мин окисления интенсивно растет, а затем приобретает почти постоянное значение; оксидные пленки, сформировавшиеся в начале процесса окисления, не обладают защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления сплавов от температуры в первоначальный период. Выявлено, что добавки легирующего компонента натрия при концентрациях 0.01–1.0 мас. % увеличивают окисляемость исходного сплава, а также существенно измельчают его микроструктуру. Методом РФА выявлено, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов: $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, PbO ; Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Sb_2O_4 , Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 .

Ключевые слова: свинцовый баббит, натрий, термогравиметрический метод, кинетика окисления, температура, скорость окисления, энергия активации, микроструктура

DOI: 10.31857/S004445372302005X, **EDN:** DRIVCQ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интерес исследователей к проблемам окисления металлов и сплавов возрос, что объясняется большим практическим значением таких реакций. Без знаний процесса окисления металлов невозможно решить проблему выбора и изыскания жаростойких металлических материалов, которые предназначены для изготовления нагревателей, печей, теплообменников и других изделий технического назначения. В связи с развитием новых отраслей техники, таких как ракетостроение, производство полупроводниковых материалов, порошковой металлургии, нанотехнологии и наноматериалов, вопросы грамотного подбора материалов, работающих при высоких температурах, остаются актуальными [1–3].

Развитие современной техники предъявляет все новые и более жесткие требования к конструкционным материалам, работающим в условиях высоких температур, нагрузок, давлений и агрессивных сред [4–7]. В связи с тем, что чистые металлы редко используют в качестве конструкционных материалов, актуальны вопросы окисления сплавов и методы повышения их сопротивления окислению [8–14]. В настоящее время имеются сведения о положительном влиянии

щелочных металлов на коррозионную стойкость свинцовых баббитов [15, 16], поэтому исследование поведения сплавов при высоких температурах представляется задачей, требующей детального рассмотрения.

Цель данной работы – исследование влияния добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита (BNa , $\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Na}$) в твердом состоянии. Данные о влиянии добавок натрия на кинетику окисления свинцового баббита BNa на сегодняшний день в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования влияния добавок натрия в диапазоне 0.01–1.0 мас. % на кинетику окисления свинцового баббита BNa в твердом состоянии сплавы с натрием массой 10 г получали при температурах 723–773 К в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в тиглях из оксида алюминия. Шихтовку сплавов проводили с учетом угара металлов. Сплавы для исследования получали из свинца марки С1 (99.985% Pb) (ГОСТ 3778-77), сурьмы металлической марки Су00 (99.9% Sb) (ГОСТ 1089-82), олова марки ОВЧ-000 (99.999%

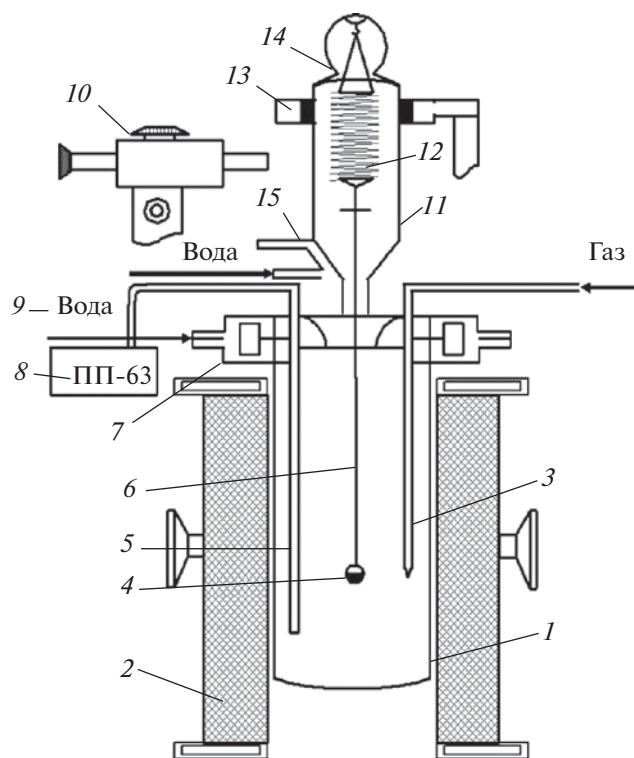


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов.

Sn) и металлического натрия чистотой 99.8% Na (ГОСТ 3273-75).

Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [17–19]. Схема установки приведена на рис. 1. Основные части установки: печь Таммана (1) и ее чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывают водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия для газопроводящей трубки (3), тигля (4), для образцов сплавов и термопары (5). Образец подвешивают на платиновой нити (6) к пружине (12), изготовленной из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притертой крышкой (14). Чехол с пружиной закрепляют на подставке (13), независимой от печи, для исключения вибрации и сотрясений. Для защиты весов от теплового излучения печи на нижнем конце баллона используют трон и холодильник (15). По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения массы образца. В данной работе использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18–20 и высотой 25–26 мм. Перед опытом тигли прокаливали при 1273–1473 К в

окислительной среде в течение 1.5 ч до постоянной массы. Окисления сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре (373, 423 и 473 К).

Тигель с исследуемым металлом помещали в изотермическую зону печи. Разогрев металла выполняли в атмосфере воздуха. Подъем температуры проводили со скоростью 2–3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла ± 2 К. Термометр помещали в чехол из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273 К с помощью нуля-термостата марки “Ноль-В”. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность.

Погрешность эксперимента рассчитывали из исходной формулы константы скорости окисления (K):

$$K = g/st, \quad (1)$$

где g — изменение массы металла, s — поверхность реагирования, t — время.

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

$$\Delta K/K = (\Delta g/g)^2 + (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t. \quad (2)$$

Температуру замеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры принимали равной ± 2 К. Ошибка в измерениях составила при этом:

$$\Delta T/T = 2.100/900 = 0.22\%. \quad (3)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2) составляет:

$$\Delta g/g = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%.$$

Образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3М.

Микроструктуру баббита БНа (PbSb15Sn10Na) с натрием исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1 (Украина). Для исследования микроструктуры исследуемых образцов из полу-

ченного расплава отливали цилиндрические образцы диаметром 10–16 мм и длиной 5–10 мм. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в 20%-ный водный раствор азотной кислоты. Время травления составляло от 10 до 20 с. После травления микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали прижатием к чистой фильтровальной бумаге.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термогравиметрического исследования кинетики процесса окисления свинцового баббита БНа, легированного натрием, в твердом состоянии приведены в табл. 1. Видно увеличение средней скорости окисления исходного сплава в зависимости от температуры и состава в пределах концентрации добавки 0.01–1.0 мас. % натрия. Так, средняя скорость окисления исходного сплава при 373 и 473 К составляет 2.48×10^{-2} и $2.60 \times 10^{-2} \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, соответственно, а для сплава с добавкой 1.0 мас. % натрия достигает 2.86×10^{-2} и $2.98 \times 10^{-2} \text{ кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ при тех же температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления указанных сплавов при этом уменьшается, соответственно от 58.3 до 39.2 кДж/моль. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры образующей оксидной пленки. Если образующаяся на образцах оксидная пленка рыхлая, то процесс переноса кислорода через нее облегчается и, соответственно, увеличивается скорость окисления. Образование плотной пленки затрудняет транспорт кислорода через нее, что приводит к снижению скорости процесса.

В качестве примера на рис. 2 приведены процессы окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцового баббита БНа, содержащего 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % натрия, при температурах 373, 423 и 473 К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается через 15–20 мин.

Изохроны окисления сплавов, соответствующие температуре 473 К, приведены на рис. 3. Отмечается тенденция к увеличению начальной скорости окисления по мере роста содержания натрия в сплаве до 1.0 мас. %, что сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации процесса окисления.

На рис. 4 приведены зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для окисления свинцового баббита с натрием. Видно, что в целом в указанных координатах зависимости имеют линейный характер, а относящиеся к легированному натрием сплавам линии располагаются выше линий для исходного свинцового баббита. Сплавы с натрием характеризуются более высоким значением истинной

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления свинцового баббита БНа с натрием в твердом состоянии

C , мас. %	T , К	$K \times 10^4$, $\text{кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	E_a , кДж/моль
0.0	373	2.48	58.3
	423	2.53	
	473	2.60	
0.01	373	2.73	50.0
	423	2.77	
	473	2.82	
0.1	373	2.76	47.5
	423	2.81	
	473	2.89	
0.5	373	2.80	43.0
	423	2.88	
	473	2.93	
1.0	373	2.86	39.2
	423	2.92	
	473	2.98	

Обозначения: C — содержание натрия в сплаве, T — температура окисления, K — истинная скорость окисления, E_a — кажущаяся энергия активации.

скорости окисления по сравнению с исходным свинцовым баббитом. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления определяется рядом процессов, различных по своей природе. Тем не менее, можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии.

Прежде всего, скорость окисления сплавов растет с ростом температуры. Добавки натрия увеличивают окисляемость исходного сплава, что сопровождается падением кажущейся энергии активации процесса окисления свинцового баббита БНа в твердом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у свинцового баббита БНа с 0.01, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % натрия несколько больше, чем у исходного сплава, и составляют $\sim 10^{-4}$. Для определения факторов, влияющих на скорость окисления легированных сплавов, был проведен анализ их морфологии и структуры.

Как известно [3, 4], легирующие элементы и примеси существенно влияют на кинетику окисления сплавов, состав оксидной пленки, что определяется физико-химическими свойствами элементов и их концентрацией в сплаве. Окисляемость сплавов увеличивают элементы с соотношением Пиллинга и Бедворса: $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} < 1$, где $V_{\text{ок}}$ — молекулярный объем оксида; $V_{\text{ме}}$ — объем

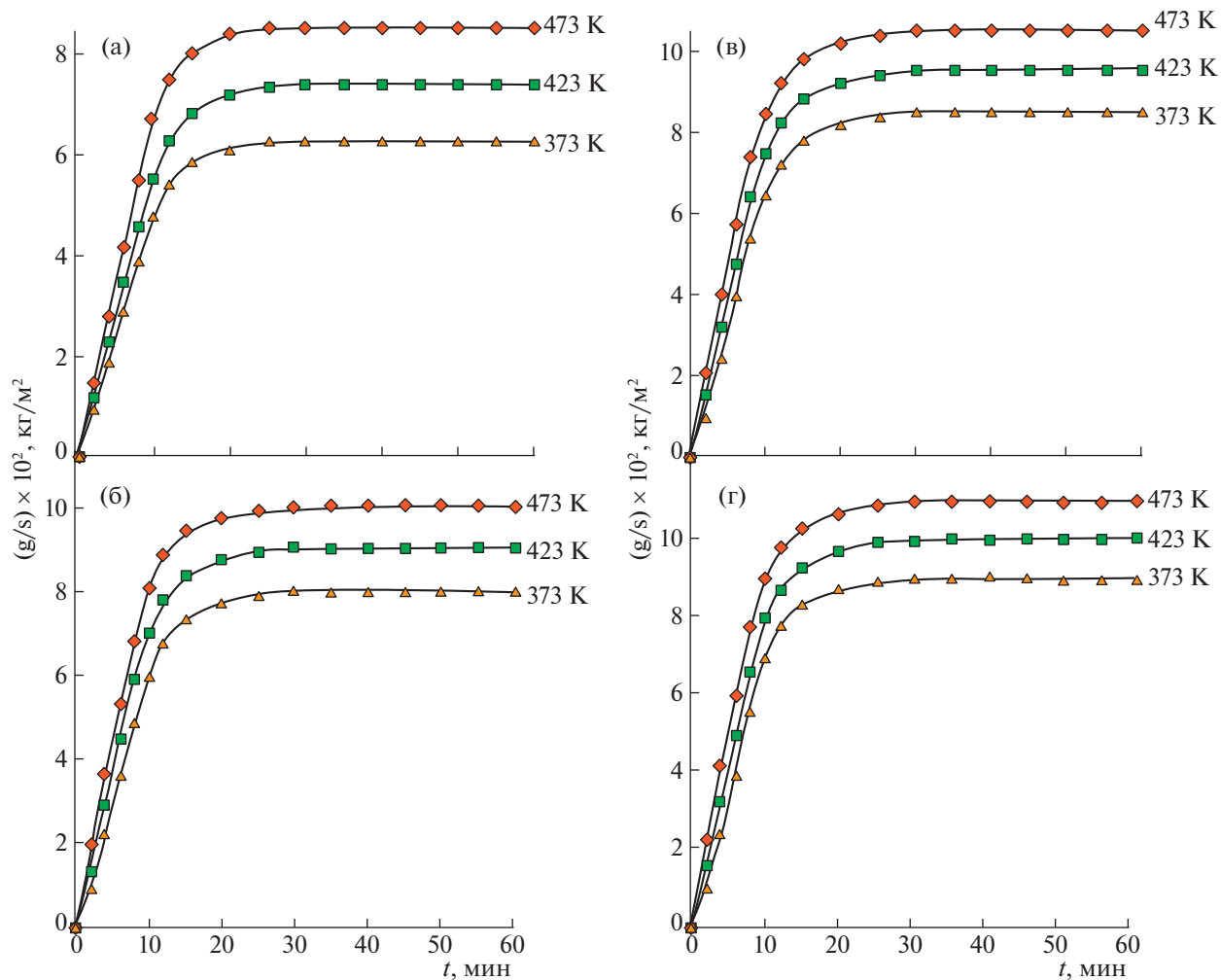


Рис. 2. Кинетические кривые окисления свинцового баббита Бна с различным содержанием натрия: 0.0 (а), 0.1 (б), 0.5 (в) и 1.0 мас. % (г).

металла, затраченного на образование оксида. Особенно это заметно проявляется, если элемент поверхностно-активный, обладает высоким давлением пара и большим сродством к кислороду. На состав оксидной пленки сильно влияют металлы со свободной энергией образования оксидов, большей соответствующей энергии оксида сплавообразующего элемента, отнесенной к молю кислорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочно-земельные металлы, которые имеют соотношение Пиллинга–Бедворса меньше 1 и являются поверхностно-активными.

В нашем случае оксид натрия, входя в состав продуктов окисления баббита, нарушает сплошность оксидной пленки основного металла — свинца. Через образующиеся каналы кислород воздуха свободно поступает к поверхности реагирования. Согласно литературным данным система Pb–Na является эвтектической с образованием интерметаллида NaPb_4 [20–22], который нахо-

дится в эвтектическом равновесии с твердым раствором на основе свинца с оловом. Образование интерметаллида NaPb_4 в составе баббита, с одной стороны, способствует улучшению его коррозионной стойкости в растворе NaCl [15] и серной кислоты [21], с другой стороны, — ухудшению устойчивости исходного баббита при окислении при высоких температурах вследствие образования рыхлой защитной оксидной пленки. Снижение скорости коррозии у сплавов на основе свинца при их легировании натрием происходит лишь в области твердого раствора натрия в свинце (до 1.5–2.0 ат. %) [21].

По результатам рентгенофазового анализа (на приборе ДРОН-3М) продуктов окисления баббита установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: $(\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47})_{6.4}$, PbO , Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Sb_2O_4 , Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 (рис. 5).

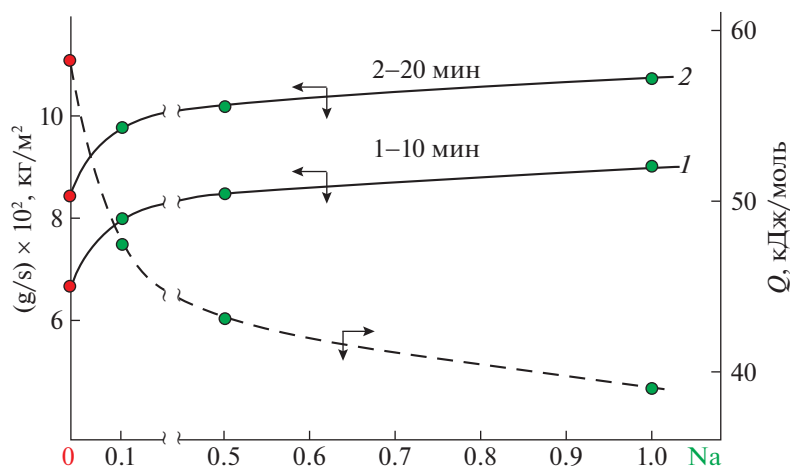


Рис. 3. Изохроны окисления свинцового баббита БНа с натрием при 473 К.

Результаты исследования микроструктуры сплавов приведены на рис. 6. Добавки натрия к свинцовому баббиту способствуют измельчению его структурных составляющих. Согласно диаграмме состояния системы Sn–Pb–Sb, структура баббита состоит из следующих фазовых составляющих: первичные кристаллы (SnSb)-фазы, эвтектическая (или частично перитектического происхождения) смесь кристаллов Pb–SbSn [20–22]. Эти шпинелеобразные оксиды сложного состава не отличаются высокими защитными свойствами и являются причиной роста скорости окисления баббита при его легировании натрием.

В целом добавки натрия в пределах 0.01–1.0 мас. % к исходному свинцовому баббиту БНа увеличивают его окисляемость. Детали из таких сплавов при изготовлении из них конструкций, изделий и сооружений, не рекомендуется использовать при работе с высокими температурами.

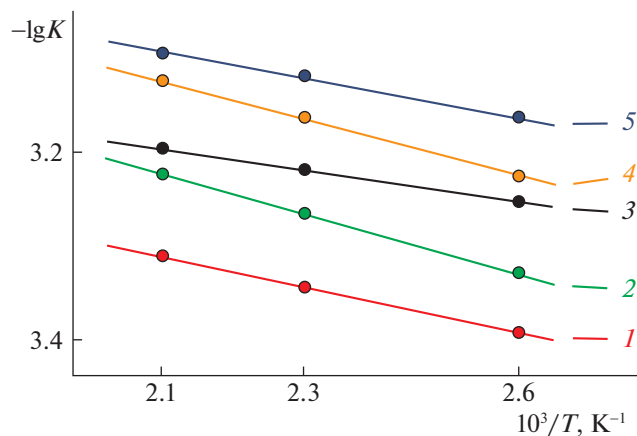


Рис. 4. Зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита БНа с различным содержанием натрия: 0.0 (1), 0.01 (2), 0.1 (3), 0.5 (4) и 1.0 мас. % (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды легирующих компонентов (натрий), входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют или облегчают диффузию ионов данного металла, тем самым влияя на общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону [4, 5].

Показано влияние концентрации легирующего элемента в исходном сплаве на его окисление. В этом случае происходит образование интерметаллических фаз с более прочной связью и другой температурой плавления. Необходимо учесть также так называемый объемный фактор, т.е. если объем образующего оксида меньше, чем объем металла, тогда можно ожидать получения пористой, не сплошной пленки оксида. Именно такой механизм имеет место при легировании свинцового баббита натрием. Образующиеся с участием натрия как активного металла оксиды являются пористыми и увеличивают доступ кислорода к поверхности реагирования, в результате чего растет скорость окисления сплавов. Таким образом,

1) методом термогравиметрии исследовано влияние добавок натрия на кинетику высокотемпературного окисления свинцового баббита БНа PbSb15Sn10Na при температурах 373, 423 и 473 К;

2) установлены основные кинетические и энергетические параметры окисления сплавов, с их помощью показано, что с ростом температуры и добавки натрия скорость окисления исходного сплава увеличивается;

3) методом РФА продуктов окисления сплавов установлено, что основными фазами ($\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{O}_{8.47}$)_{6.4}, PbO, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_{0.828}\text{O}_2$, Sb_2O_4 , Na_3SbO_3 , NaSbO_3 , PbSb_2O_6 ;

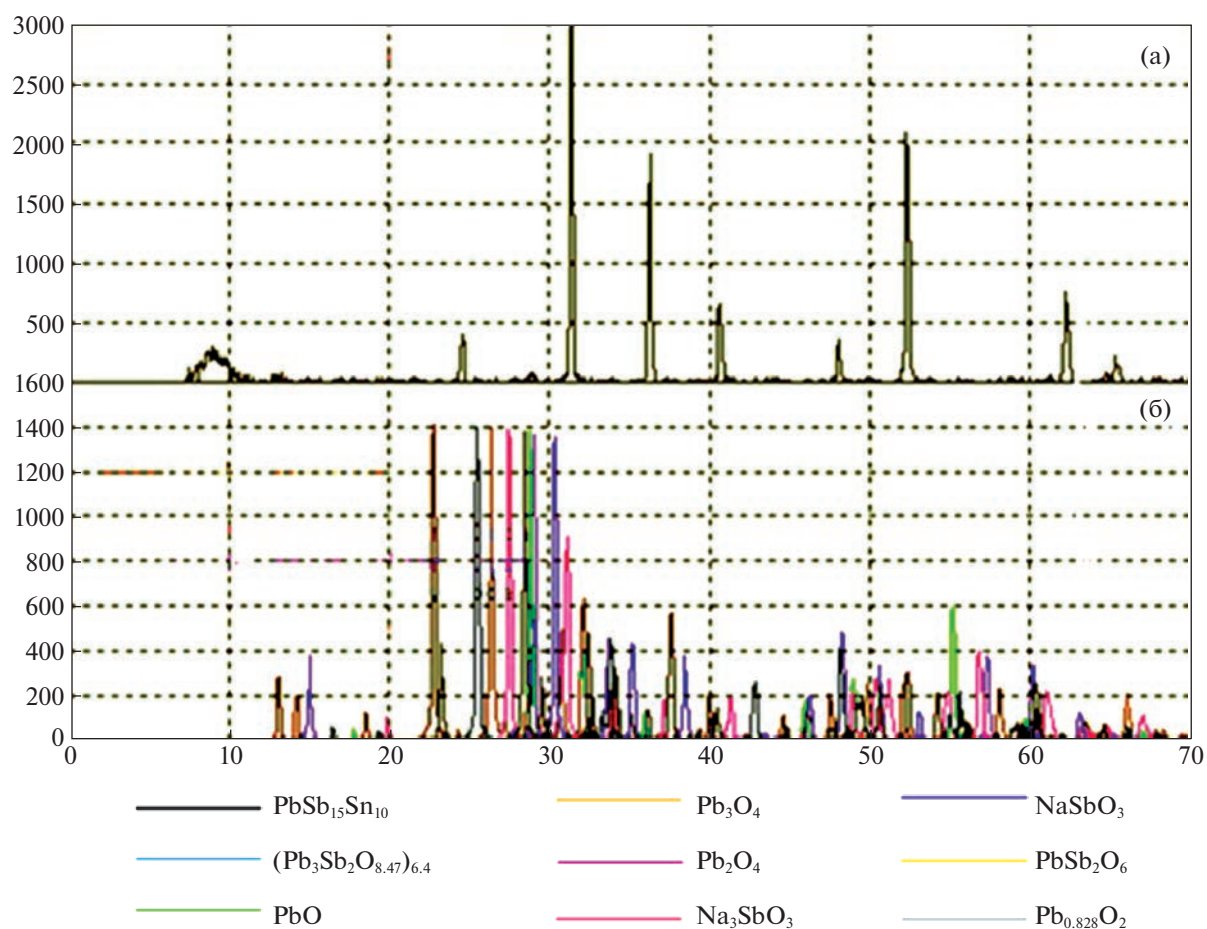


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов окисления исходного свинцового баббита (а) и сплава с 1.0 мас. % натрием (б).

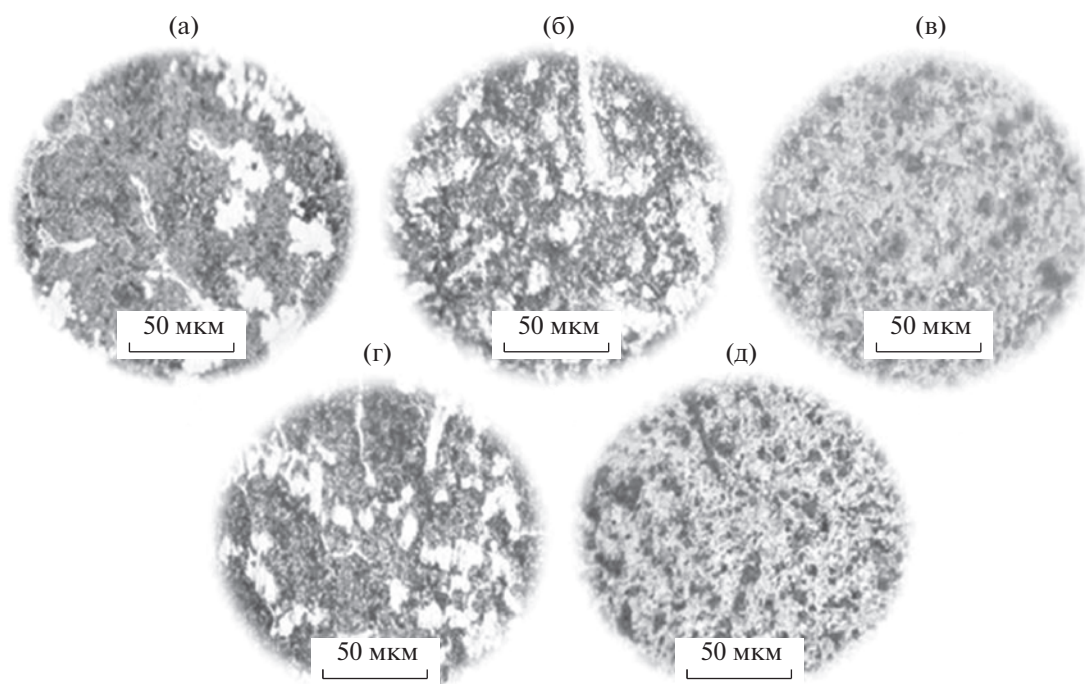


Рис. 6. Микроструктуры ($\times 500$) свинцового баббита БН с различным содержанием натрия: 0.0 (а), 0.01 (б), 0.1 (в), 0.5 (г) и 1.0 мас. % (д).

4) анализ морфологии показал, что измельчение микроструктуры исходного сплава при легировании его натрием тем больше, чем больше содержание добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фетисов Г.П.* Материаловедение и технология металлов. М.: Высшая школа, 2007. 861 с.
2. *Резай Б.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 4. С. 401–405.
3. *Войтович Р.Ф., Головкин Э.И.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980. 292 с.
4. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1968. 428 с.
5. *Лепинских Б.М., Киташев А.А., Белоусов А.А.* Окисление жидких металлов и сплавов. М.: Наука, 1979. 116 с.
6. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
7. *Талашманова Ю.С., Антонова Л.Т., Денисов В.М.* Окисление жидких сплавов на основе свинца // Матер. конф. “Современные проблемы науки и образования”, 2006. № 2. С. 75–76.
8. *Антонова Л.Т., Денисов В.М., Талашманова Ю.С. и др.* // Расплавы. 2006. № 4. С. 3.
9. *Талашманова Ю.С., Денисов В.М., Антонова Л.Т. и др.* // Там же. 2007. № 5. С. 9–12.
10. Окисление металлов. Т. 1 / Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1968. 499 с.
11. *Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др.* Окисление жидких металлов и сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.
12. *Антонова Л.Т., Денисов В.М., Федоров В.А. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 8. С. 163.
13. *Карлов А.В., Белоусова Н.В., Карлов Е.В. и др.* // Расплавы. 2002. № 4. С. 22.
14. *Денисова Л.Т., Денисов В.М.* // Журн. Сибирск. федерального ун-та. 2014. № 2. С. 264.
15. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К.* // Ползуновский вестн. Алтайский гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. 2022. № 1. С. 126.
16. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Якубов У.Ш.* // Вестн. Казанск. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2022. Т. 78. № 1. С. 7.
17. *Муллова Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1894.
18. *Муллова Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А.* // Там же. 2015. Т. 89. № 10. С. 1568.
19. *Обидов З.Р., Амонова А.В., Ганиев И.Н.* // Там же. 2013. Т. 87. № 4. С. 717.13.
20. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем / Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
21. *Дунаев Ю.Д.* Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата, Наука, 1978. 316 с.
22. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 томах: Т. 3. Кн. 1. 872 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ

© 2023 г. А. Л. Кустов^{a,b,*}, С. Ф. Дунаев^b, Е. Д. Финашина^a

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

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

*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Исследованы каталитические свойства биметаллических наночастиц на основе палладия и неблагородного металла — серебра или меди, нанесенных на оксид алюминия, модифицированный хитозаном, в селективном гидрировании пиридина и его производных с образованием пиперидина и его производных. Показано, что эффект увеличения активности биметаллических наночастиц связан с малым размером частиц (2–3 нм) в сравнении с монометаллическим палладиевым катализатором. Установлено, что конверсия пиридина достигает 99% при селективности по пиперидину 99% в мягких условиях (60°C, давление H₂ 70 атм).

Ключевые слова: гидрирование пиридина, пиперидин, палладий, медь, серебро, биметаллические наночастицы, гетерогенные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044453723020127, EDN: ECWBNS

Получение алициклических азотсодержащих соединений с использованием гетерогенных катализаторов, в том числе пиперидина и его производных, имеет важное практическое значение [1–4]. Пиперидин как продукт гидрирования пиридина и его производные востребованы в производстве лекарств и других ценных продуктов [5–8]. Пиридин и его производные — доступные соединения, получаемые при переработке каменного угля и нефтепродуктов, например, циклизацией ацетиленовых соединений в присутствии аммиака.

Катализаторами гидрирования ненасыщенных соединений служат благородные металлы, нанесенные на носители с развитой удельной поверхностью [9–19]. Для гидрирования пиридина и его производных используют гомогенные катализаторы и металлокомплексы на основе благородных металлов, однако, их существенный недостаток — трудность отделения от реакционной среды и проблемы с повторным использованием. Известен способ гидрирования пиридина и его производных с использованием катализаторов, содержащих наночастицы кобальта, это единственный пример использования неблагородных металлов в каталитическом гидрировании пиридина и его производных [20]. Недостаток указанного способа — недостаточно высокая стабиль-

ность катализатора, который теряет свою активность в нескольких последовательных циклах вследствие спекания и укрупнения наночастиц кобальта.

Гетерогенно-каталитическое гидрирование пиридина и его производных преимущественно проводится с использованием катализаторов на основе благородных металлов [21]. Например, в работе [22] описаны катализаторы на основе рутения (2.5 мас. %) на мезопористом углеродном носителе, модифицированном азотом, которые исследованы в гидрировании хинолина при 40°C и 10 атм H₂. Частота оборотов для этого катализатора (TOF) составила 71.0 ч^{–1}.

Rh- и Ru-катализаторы показали высокую активность лишь при содержании благородного металла не ниже 10 мас. % [23]. Большое число различных моно-, би- и триметаллических катализаторов (более 70 систем) на оксидных носителях было испытано в гидрировании пиридина и хинолина [24]. Наночастицы родия размером ~1.5 нм, нанесенные на оксид алюминия, также активны в гидрировании пиридина [25]. Pd/C-, Pt/C- и Rh/C-катализаторы с высоким содержанием металлов были изучены в гидрировании пиридинов водородом, выделяющимся через мембрану при in-situ электролизе воды (30–80 атм,

60–80°C) [26, 27]. Однако, производительность системы была очень низкой, поскольку скорость гидрирования определялась скоростью доставки водорода к катализатору, который был нанесен на поверхность мембраны. Наиболее эффективен способ гидрирования пиридинов с использованием палладиевых катализаторов на углеродных носителях, свойства которых изучены в гидрировании арилпиридинов различного строения [28]. Максимальная селективность по фенилпиперидину в гидрировании фенилпиридина составила 96% при конверсии последнего 87%.

Следует отметить, что большинство известных катализаторов гидрирования ненасыщенных соединений, в том числе перечисленные выше катализаторы, легко отравляются соединениями азота [29] и очень дороги, поскольку содержат значительные количества дорогостоящих металлов (от 2 до 10 мас. %).

Известно, что использование гибридных или композитных материалов дает эффект синергизма [30–39]. Эффекты синергизма наблюдаются в том числе для биметаллических систем, что позволяет в ряде случаев достичь лучшей дисперсности активного металла и улучшить активность в каталитических процессах. Так, применение биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы палладия и второго металла (медь, серебро), нанесенные на оксид алюминия, позволяет проводить процесс более эффективно. Важнейший фактор, определяющий каталитическую активность нанесенных наночастиц, — их размер, при этом зависимость активности от размера наночастиц, как правило, имеет выраженный максимум в районе 2–5 нм. Более крупные частицы имеют меньшее число доступных атомов металла и меньше дефектов, которые наиболее активны. Как правило, для структурно-чувствительных процессов гидрирования необходимо, чтобы были сформированы определенные грани на поверхности металлической частицы, что невозможно при слишком малом размере частиц. Частицы малого размера имеют тенденцию к агрегации и могут быть стабилизированы введением соединений, служащих в качестве лигандов. Хитозан и его производные широко используются для стабилизации наночастиц металлов в гетерогенном катализе, включая процессы гидрирования и парциального окисления [40].

Цель настоящей работы — создание эффективного катализатора для гидрирования пиридина и его производных, позволяющего повысить селективность процесса при сохранении высокой конверсии гетероциклического соединения, а также удешевить проведение процесса за счет снижения стоимости каталитической системы и повысить стабильность катализатора в последовательных циклах гидрирования пиридина и его производ-

ных путем модифицирования катализатора хитозаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов использовали γ -оксид алюминия с удельной поверхностью 180 м²/г (Рязанский НПЗ). Медь (1 мас. %) наносили на оксид алюминия, предварительно высушенный на воздухе при 100°C в течение 2 ч методом пропитки водным раствором нитрата меди с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и прокаливанием при 300°C в течение 2 ч в токе воздуха и восстановления в токе водорода при 300°C в течение 2 ч. Палладий (0.5 мас. %) наносили методом осаждения с использованием PdCl₂ с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и обработкой водородом при 200°C.

Оксид алюминия модифицировали хитозаном (5 мас. %) пропиткой из водного раствора и сушкой при 80°C в течение 2 ч. Медь (1 мас. %) наносили методом пропитки водным раствором нитрата меди с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и прокаливанием при 300°C в течение 2 ч. Палладий (0.5 мас. %) наносили методом осаждения с использованием PdCl₂ с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и обработкой водородом при 200°C.

Селективное гидрирование пиридина и его производных проводили в изотермическом режиме во встряхивающем реакторе при 60°C на катализаторах, содержащих наночастицы Pd (катализатор сравнения) и Pd–Cu, нанесенных на оксид алюминия, модифицированный хитозаном.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для достижения поставленной задачи предложен катализатор для гидрирования пиридина и его производных, содержащий биметаллические наночастицы палладия-меди со средним размером 2–3 нм на носителе — оксиде алюминия, модифицированном хитозаном. Содержание палладия составляло 0.5 мас. %, т.е. в 2–10 раз ниже, чем в известных из литературы системах. Следует отметить, что в литературе и патентах отсутствуют примеры, иллюстрирующие применение биметаллических наночастиц, нанесенных на оксид алюминия, для гидрирования пиридина и его производных. Кроме того, нет ни одного исследования систем, модифицированных хитозаном, в гидрировании пиридинов.

Синтезированные биметаллические катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, характеризуются более высокой активностью в селективном гидрировании пиридина и его производных молекулярным водородом по сравнению с монометаллическим катализатором, нанесенным на

Таблица 1. Результаты испытаний катализаторов в реакции гидрирования пиридина в присутствии катализаторов, представляющих собой наночастицы Pd и Pd–Cu, нанесенные на оксид алюминия и оксид алюминия, модифицированный хитозаном (60°C, давление H₂ 70 атм)

Пример	Катализатор	Конверсия пиридина, %	Селективность по пиперидину, %
1	1%Pd/Al ₂ O ₃ (образец сравнения)	85	87
2	0.5%Pd/5%Chit/Al ₂ O ₃	95	96
3	0.5%Pd–1%Cu/Al ₂ O ₃	97	99
4	0.5%Pd–1%Cu/5%Chit/Al ₂ O ₃	98	100

оксид алюминия (табл. 1). Металлические частицы палладия ответственны за активацию пиридина и его производных и активацию водорода. Таким образом, частицы Pd–Cu и Pd–Ag проявляют синергетический эффект при селективном гидрировании пиридина и его производных.

Максимальная активность в жидкофазном гидрировании пиридина и его производных (60°C, давление H₂ 70 атм) наблюдалась для катализатора с размером нанесенных биметаллических наночастиц 2–3 нм. Эта взаимосвязь объяснена наличием низкокоординированных атомов палладия — активных центров для активации водорода и адсорбции гетероциклического соединения. Более высокая активность катализаторов, модифицированных серебром и медью, объясняется также более высокой дисперсностью и меньшим размером частиц палладия, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии: размеры частиц 2–3 нм для модифицированных катализаторов и 5–10 нм для немодифицированных катализаторов.

Таким образом, разработан эффективный катализатор для селективного гидрирования пиридина и его производных на основе биметаллических наночастиц палладия, нанесенных на оксид алюминия, содержащий предварительно сформированные наночастицы меди или серебра на носителе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beletskaya I.P., Kustov L.M. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79 (6). P. 441.
2. Zeolites and Zeolite-like Materials. Ed. by B.F. Sels, L.M. Kustov. 2016. P. 1–459.
3. Kustov L.M., Beletskaya I.P. // Ross. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva) 2004. V. 48 (6). P. 3.
4. Shesterkina A.A., Kustov L.M., Strekalova A.A. et al. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10 (10). P. 3160.
5. Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84 (8). P. 875.
6. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F. et al. // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 169. P. 94.
7. Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H. et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2008. V. 33 (11). P. 2721.
8. Kalenchuk A., Bogdan V., Dunaev S. et al. // Fuel 2020. V. 280. P. 118625.
9. Tarasov A.L., Isaeva V.I., Tkachenko O.P. et al. // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 176. P. 101.
10. Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z. // J. Petroleum Sci. Eng. 2019. V. 180. P. 773.
11. Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019 (26). P. 4159.
12. Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A. et al. // Topics Catal. 2009. V. 52 (4). P. 344.
13. Redina E., Greish A., Novikov R. et al. // Appl. Catal. A: General 2015. V. 491. P. 170.
14. Bykov A., Matveeva V., Sulman M. et al. // Catal. Today. 2009. V. 140 (1–2). P. 64.
15. Redina E.A., Kirichenko O.A., Greish A.A. et al. // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 216.
16. Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 166. P. 167.
17. Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu. et al. // Appl. Catal. B: Environmental 2010. V. 94 (1–2). P. 200.
18. Tursunov O., Kustov L., and Kustov A. // Oil and Gas Sci. Technol. 2017. V. 72 (5). P. 30.
19. Tursunov O., Kustov L., and Tilyabaev Z. // J. Taiwan Inst. Chem. Engineers 2017. V. 78. P. 416.
20. Chen F., Li W., Sahoo B. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57 (44). P. 14488.
21. Kokane R., Corre Y., Kemnitz E. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 19572.
22. Yu X., Nie R., Zhang H. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 256. P. 10.
23. Hattori T., Ida T., Tsubone A. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015 (11). P. 2492.
24. Beckers N.A., Huynh S., Zhang X. et al. // ACS Catal. 2012. V. 2 (8). P. 1524.
25. Buil M.L., Esteruelas M.A., Niembro S. et al. // Organometallics 2010. V. 29 (19). P. 4375.
26. Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K. et al. // Chem. A. Eur. J. 2009. V. 15 (28). P. 6953.
27. Irfan M., Petricci E., Glasnov T.N. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2009. V. 9. P. 1327.
28. Barwinski B., Migowski P., Gallou F. et al. // J. Flow Chem. 2017. V. 7 (2). P. 41.

29. *Kirichenko O.A., Redina E.A., Davshan N.A. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental 2013. V. 134–135. P. 123.
30. *Kustov L.M.* // Russ. J. Phys. Chem A 2015. V. 89 (11). P. 2006.
31. *Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82 (6). P. 567.
32. *Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M. et al.* // Environment Int. 2011. V. 37 (6). P. 1053.
33. *Mikhailov M.N., Kustov L.M., and Kazansky V.B.* // Catal. Lett. 2008. V. 120 (1–2). P. 8.
34. *Ivanov A.V., Koklin A.E., Uvarova E.B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5 (20). P. 4718–4723.
35. *Kumar N., Masloboischikova O.V., Kustov L.M. et al.* // Ultrasonics Sonochem. 2007. V. 14 (2). P. 122.
36. *Ivanov A.V., Kustov L.M.* // Ross. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). 2000. V. 44 (2). P. 21.
37. *Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 199 (2). P. 257.
38. *Khodakov A.Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993. V. 89 (9). P. 1393.
39. *Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L. et al.* // J. Molec. Catal. 1991. V. 70 (1). P. 111.
40. *Kramareva N.V., Stakheev A.Yu., Tkachenko O.P. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2004. V. 209 (1–2). P. 97.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.186.2

МОЛЕКУЛЫ КСАНТИНА И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИЯХ С НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2023 г. М. В. Муфтахов^а, Р. Ф. Туктаров^{а,*}

^аИнститут физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450075, Уфа, Россия

*e-mail: renatuk@anrb.ru, renatuk61@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

В масс-спектрах резонансного электронного захвата ксантина и его метилпроизводных зарегистрированы интенсивные ионы $[M-H]^-$ в области низких энергий. В соответствии с этим, предположено, что молекулы ксантинов могут действовать как радиопротекторы в живых клетках. Сделан вывод, что обнаруженные процессы выброса карбонильных и метильных групп ассоциируются с реакциями метаболизма ксантинов в тканях живых организмов.

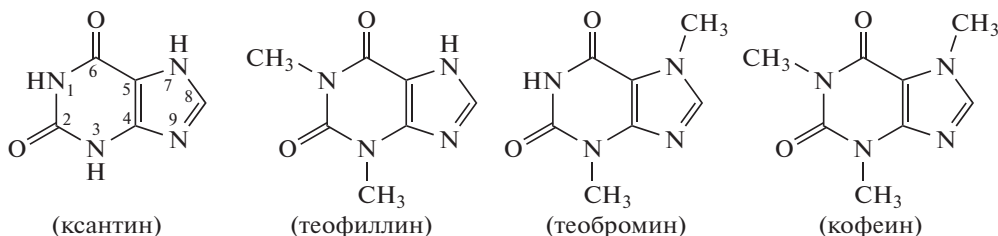
Ключевые слова: масс-спектрометрия, резонансный захват электронов, отрицательные ионы, ксантин, теofilлин, теобромин, кофеин

DOI: 10.31857/S0044453723020176, **EDN:** EDCCIA

Азотистые основания имеют широкое функциональное значение, поэтому их фундаментальное исследование является важной задачей. Процессы с участием отрицательных ионов из этих малых молекул представляют интерес для многих разделов биологии, медицины, фармакологии, электроники и т.д. К настоящему времени изучены механизмы образования молекулярных отрицательных ионов и реакции их распада из азотистых оснований [1–6], которые служат строительными блоками нуклеиновых кислот, играющих ключевую роль в процессах жизнедеятельности организмов. Эти исследования были связаны с выяснением роли вторичных процессов в живых организмах, происходящих в результате космической радиации. Аналогичные исследования проводились с галоген-

производными урацила [7, 8], используемыми при лучевом или терапевтическом лечении онкозаболеваний. Была обнаружена корреляция спектров отрицательных ионов цитокенинов (производные аденина) с их антиоксидантной активностью [9]. Интересные результаты были получены при изучении электронно-индуцированных реакций в оротовой кислоте [10], применяемой в фармакологии, косметологии, спортивном питании и др.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучались ксантин (продукт катаболизма пуринов в живых организмах [11]) и его некоторые метилпроизводные (кофеин, теofilлин и теобромин), которые относятся к ряду стимуляторов:

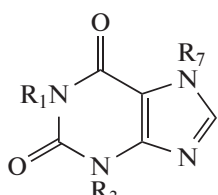


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполнен на магнитном масс-

спектрометре МИ–1201В (Украина, г. Сумы). Прибор модифицирован для работы с отрицательными ионами [12], но при этом сохранена

Таблица 1. Энергии (эВ), соответствующие максимумам кривых эффективного выхода отрицательных ионов ксантина и его производных

	Ксантин $M = 152$ Да	Теofilлин $M = 180$ Да	Теобромин $M = 180$ Да	Кофеин $M = 194$ Да
$R_1/R_3/R_7 =$	H/H/H	$\text{CH}_3/\text{CH}_3/\text{H}$	$\text{H}/\text{CH}_3/\text{CH}_3$	$\text{CH}_3/\text{CH}_3/\text{CH}_3$
$[\text{M}-\text{H}]^-$	0.76/4.5–6	0.98/4.5–5.6	1.72/4.5–6	2.7/5.5/9
$[\text{M}-2\text{H}]^-$	5.8/7			
$[\text{M}-\text{CH}_3]^-$			2.2/5/7/10	2.1/5.4
$[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3]^-$		6.2	6.9/10	6.7/9.2
$[\text{M}-2\text{CH}_3]^-$			5.9/9.5–11.0	6.5/9.5–11.0
$[\text{M}-\text{CO}]^-/[\text{M}-\text{CH}_2\text{N}]^-$	2.1/5.7/9.3	2.2/5–7/9–11	6/9.6	
$[\text{M}-\text{H}-\text{CO}]^-$		5/6.6/9.3		6.7/9.2
$[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}]^-$		6.5/9.7	5.2–6.7/9.6	
$[\text{M}-\text{HCN}-\text{CO}]^-$	5			
$[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3-\text{CO}]^-$		6.5/9.5	5.3–6.7/9.5	
$[\text{M}-\text{HNCO}]^-$	1.9			
$[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}]^-$	4.5–6			
$[\text{M}-2\text{H}-\text{HNCO}]^-$	5–6/9.5			
$[\text{M}-3\text{H}-\text{HNCO}]^-$	5–6.5			
$[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3-\text{HNCO}]^-$			5/8/10	
$[\text{M}-\text{HNCO}-\text{CO}]^-$	5–6		5.8	
$[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}-\text{CO}]^-$	6.7/9.4		5.8/10	
$[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$		6.3/9.5	6.3/9.5	9.6
$[\text{M}-\text{CH}_3\text{NCO}-\text{CO}]^-$		6.1/10.4		5.5–7/10
$[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}-\text{CO}]^-$		7.4/10.5		
$[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$		5–7.5	5.9/10	6.7/10
$[\text{M}-\text{HNCO}-\text{CO}-\text{HCN}]^-$	6.5		7/10	
$[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}-\text{CO}-\text{CH}_3]^-$			5/10	
$[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}-\text{CO}-2\text{CH}_3]^-$			10	
цикло- $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^-$	5.8/10	6.3/11		
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^-$	6	2/6.3/10	2/6.4/9.7	1.5/6.6/10
OCN^-	5.9/10	6.4/9.4	5.2/6.8/10	6.6/9.6

возможность работы с положительными ионами; блок-схема приведена в [13]. Вкратце, электроны, эмитируемые катодом, проходят через камеру ионизации, где взаимодействуют с парами образцов, что приводит к образованию ионов. Последние извлекаются из камеры, формируются в пучок, ускоряются, масс-анализируются, регистрируются вторично-электронным умножителем с заземленным первым диодом. В области приемника ионов установлен дополнительный электрод, с помощью которого осуществляются отклонение заряженной компоненты ионного пучка в поперечном электрическом поле и регистрация ней-

тралей, образующихся выбросом электрона при пролете ионами второй бесполовой области [12, 13]. Для калибровки шкалы электронной энергии использовали кривые выхода ионов SF_6^- из SF_6 (~ 0 эВ) и $[\text{M}-\text{H}]^-$ из CH_3COOH (~ 1.55 эВ, [14]). Энергию появления ионов определяли относительно начала кривой выхода ионов $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ (~ 0 эВ). Методика определения сечения образования фрагментных ионов описана в [15].

Образцы исследованных соединений ксантин (Xanthine, 99%), теofilлин (Theophylline, 99%),

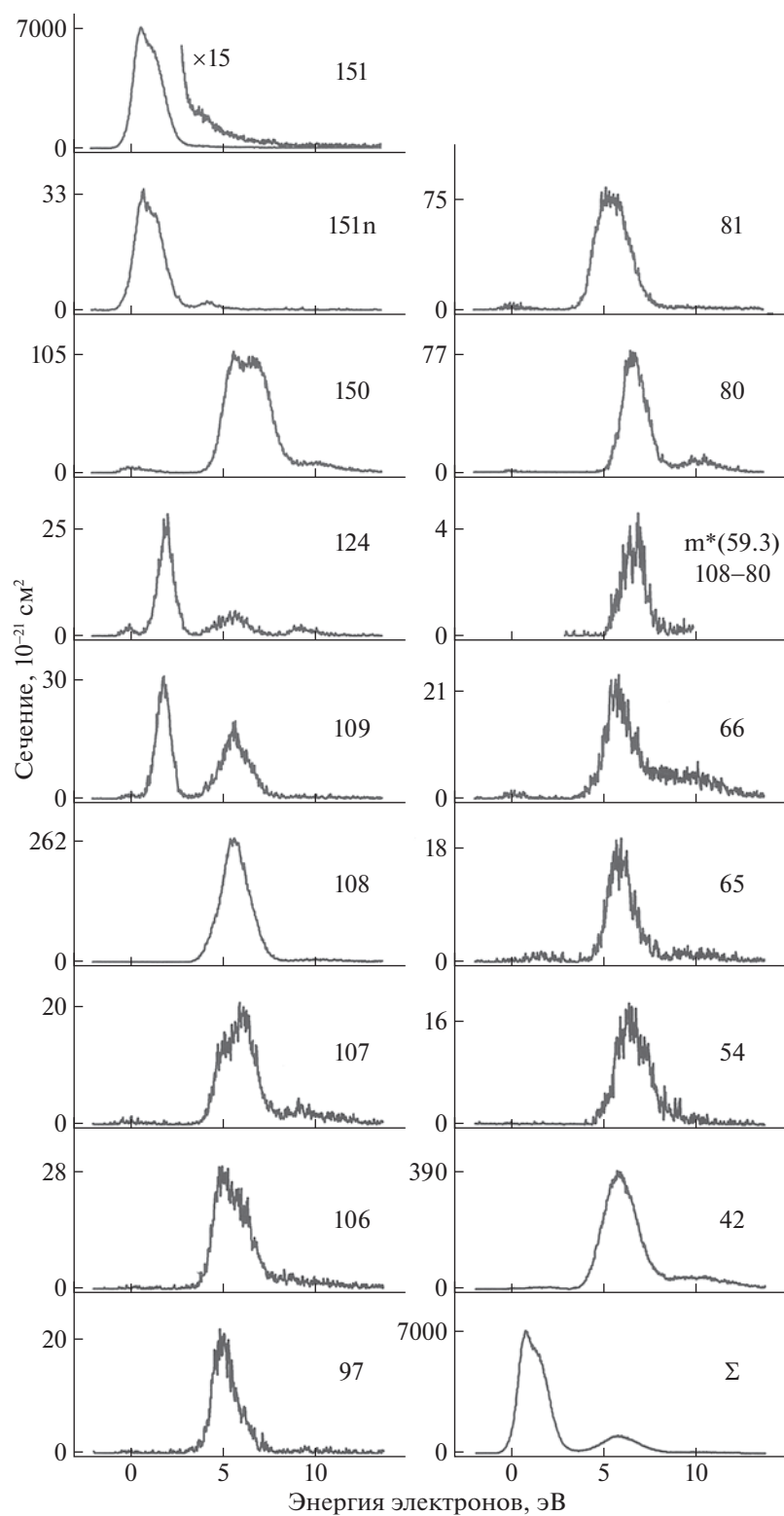


Рис. 1. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из ксантина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с $m/z = 151$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 151n); на панели со значком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получены при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.62$ эВ, температура камеры ионизации $T \sim 216^\circ\text{C}$.

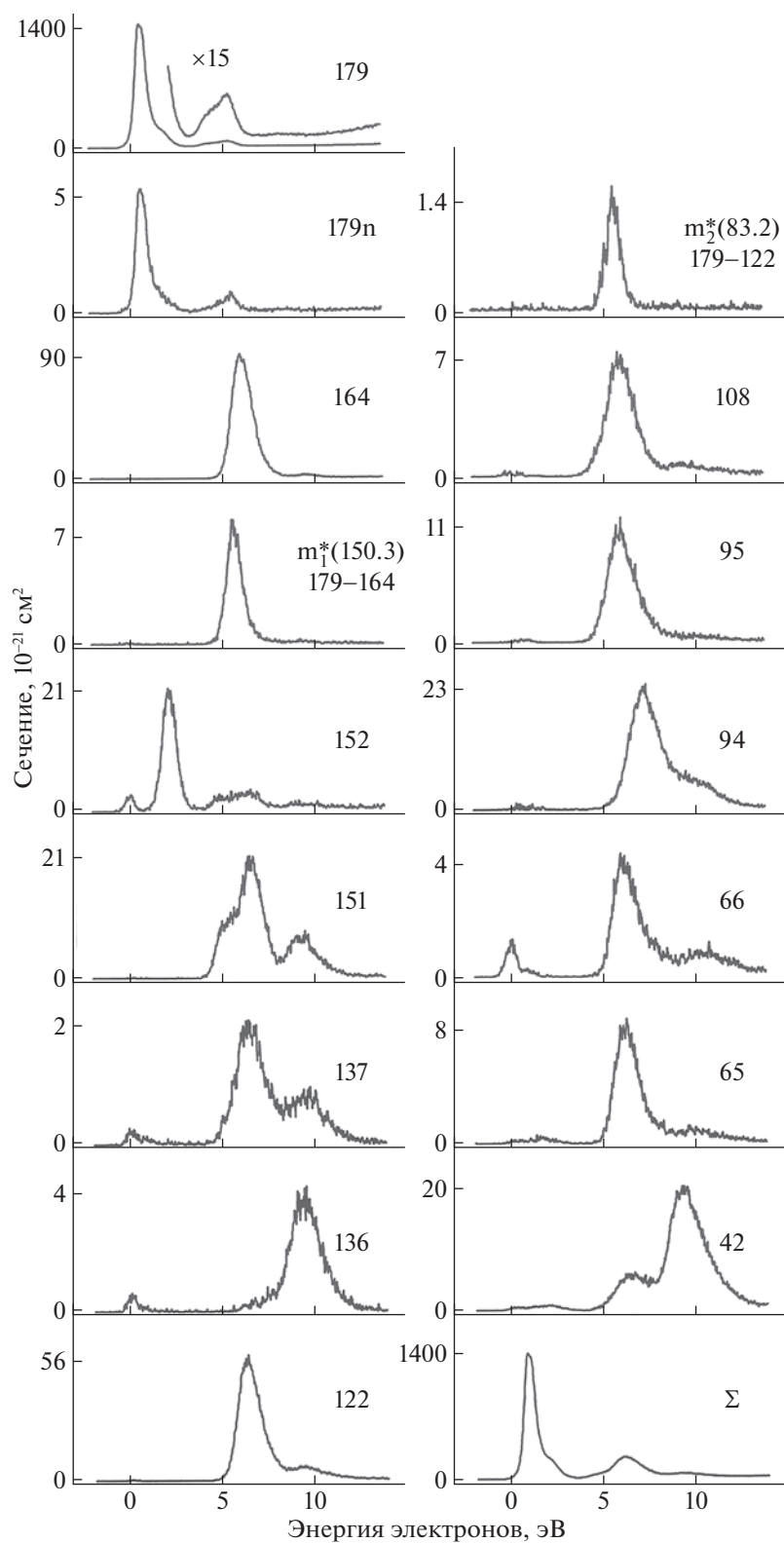


Рис. 2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из теофиллина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с $m/z = 179$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 179n); на панели со значком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получены при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.5$ эВ, температура камеры ионизации $T \sim 88^\circ\text{C}$.

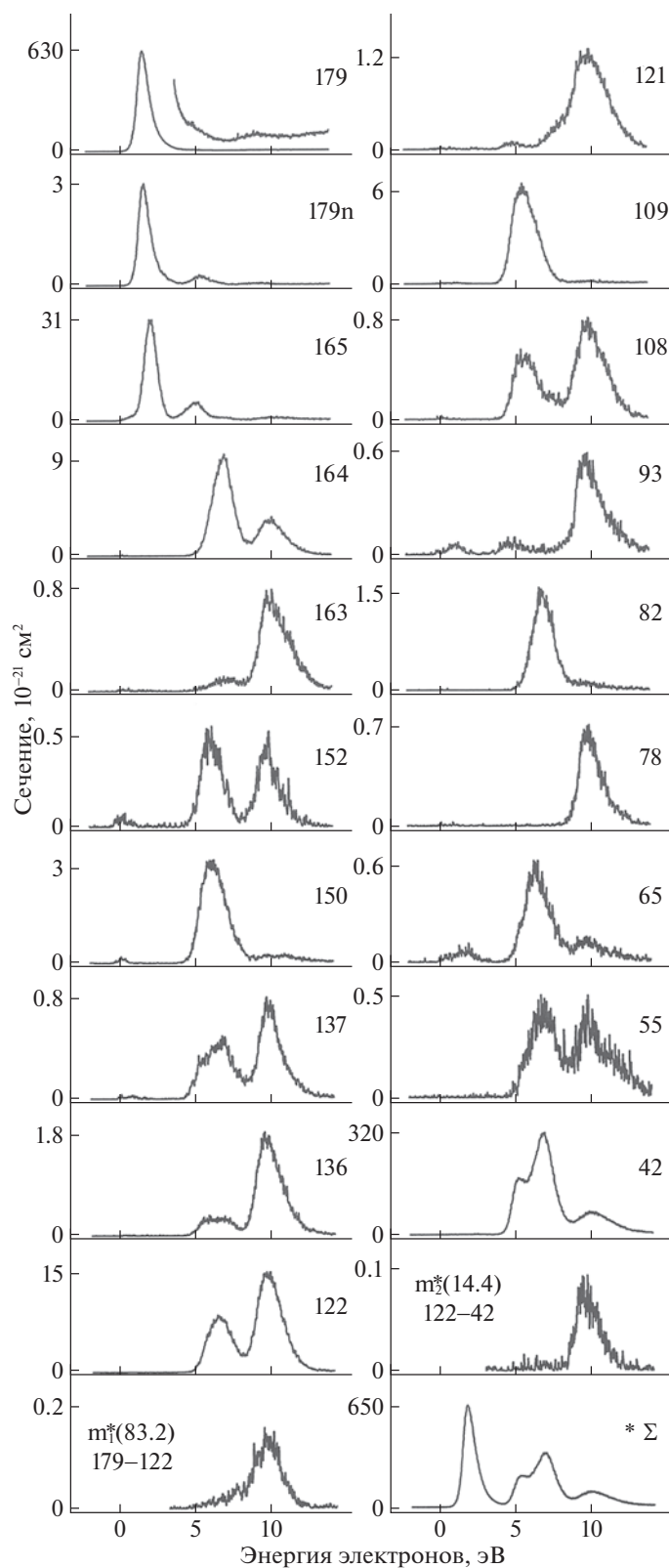


Рис. 3. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из теобромина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с $m/z = 179$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 179n); на панели со значком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получено при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.68$ эВ, температура камеры ионизации $T \sim 126^\circ\text{C}$.

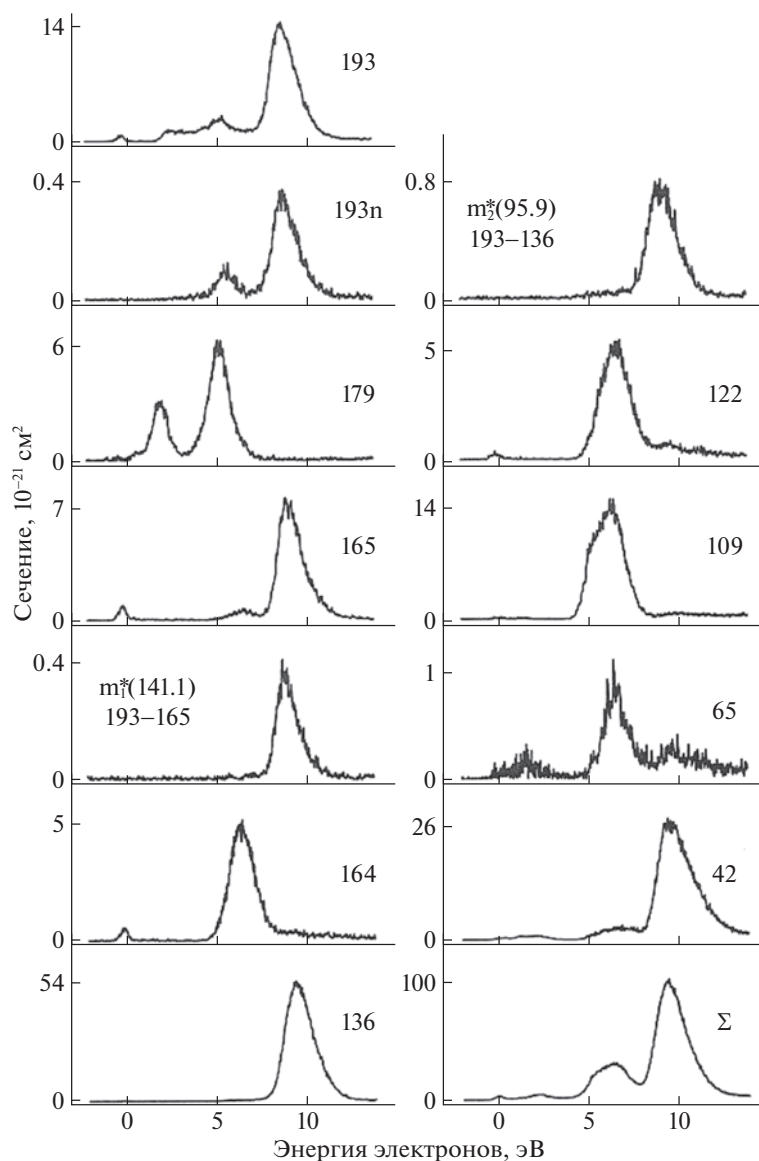


Рис. 4. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из кофеина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с $m/z = 193$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 193n); на панели со значком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Получены при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.48$ эВ, температура камеры ионизации $T \sim 59^\circ\text{C}$.

теобромин (Theobromine, 99%), кофеин (Caffeine, 99.7%) приобретены в Sigma/Aldrich Chemical Co и в ABCR. Исследуемый образец заранее помещали на дно камеры ионизации, откуда происходило его испарение в результате нагрева. При исследовании зависимости выхода ионов $[M-H]^-$ из теофиллина от температуры образец напускали в ионизационную камеру посредством штока прямого ввода. Экспериментальные условия регистрации масс-спектров пуринов (в том числе, кривых эффективного выхода ионов как функции от электронной энергии) приведены в подпоях к рисункам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Резонансный захват электронов молекулами исследованных пуринов происходит в диапазоне энергии 0–12 эВ и приводит к образованию различных осколочных ионов (рис. 1–4). Для улучшения восприятия ключевых закономерностей по ДЭЗ исследованных ксантинов экспериментальные данные сведены в табл. 1. Здесь не показаны ионы с $m/z = 26$, 16 и 1. Источником ионов NH_2^- , $\text{O}^{\bullet-}$ и H^- являются вода и аммиак, присутствующие в образцах. Происхождение ионов CN^- требует специального доказательства, поскольку

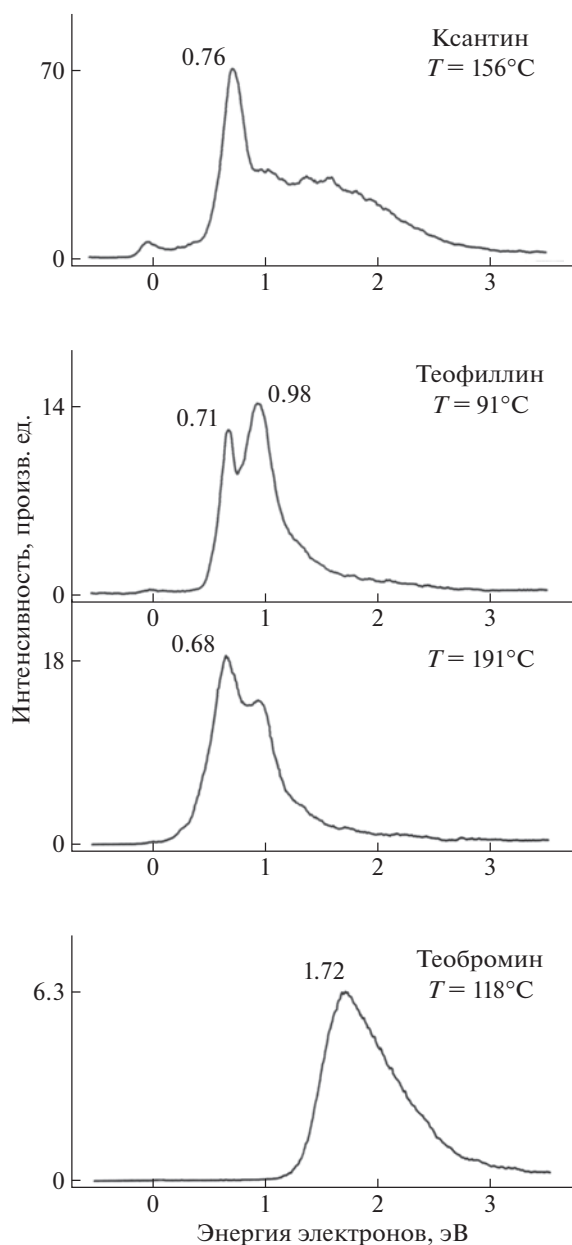


Рис. 5. Кривые эффективного выхода ионов $[M-H]^+$ из пуринов в диапазоне энергии 0–3.5 эВ. Получены с источником ионов с электронным монохроматором, разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.14$ эВ.

они образуются из всех азотсодержащих органических соединений, вследствие чего кривые выхода этих ионов частично могут быть обусловлены примесями в образцах.

Весь диапазон мы условно разделили на две области, в которых зарегистрированы резонансные пики ионов: низкоэнергетическая (<4.5 эВ) и высокоэнергетическая (>4.5 эВ). Согласно результатам работы [1] по исследованию спектров проходящих электронов азотистых оснований, короткоживущие молекулярные ионы в области энергии менее 4.5 эВ образуются посредством од-

ночастичных резонансов. Следовательно, в области энергии электронного возбуждения молекул (>4.5 эВ [16]) основной механизм электронного захвата — двухчастичный резонанс. Распад молекулярных ионов в низкоэнергетической области осуществляется по меньшему числу каналов, чем в остальных областях энергии, но с большей интенсивностью, благодаря ионам $[M-H]^+$. Другие каналы фрагментации молекулярных ионов обусловлены элиминированием метильных групп и разрывом связей в шести- и пятичленном циклах. Для идентификации этих каналов использовали различие в числе и положениях метильных групп в молекулах и регистрируемые в масс-спектрах метастабильные пики. Спорные моменты возникали из-за того, что NH - и CH_3 -группы имеют одинаковую номинальную массу ~ 15 а.е.м., и для идентификации возможных изобарных ионов (например, образующихся выбросом этих частиц) с массой более 25 а.е.м. максимального разрешения нашего прибора (~ 2000) недостаточно. Та же проблема возникала с идентификацией возможных изобарных ионов при выбросе частиц $2H + CO$ или $2CH_3$ и т.д.

Элиминирование H -атомов и CH_3 -групп

За исключением кофеина исследованные объекты с высокой эффективностью образуют ионы $[M-H]^+$ в низкоэнергетической области, как это характерно для ранее изученных урацила, тимина и их метилпроизводных [6]. Эксперименты с монохроматором электронов позволяют выявить особенности на кривых эффективного выхода ионов (рис. 5). В теобромине ион демонстрирует широкую бесструктурную форму кривой выхода с максимумом при 1.72 эВ (как в случае 1-Ме-тимина), который обусловлен отрывом H -атома из положения N1. Здесь молекулярные ионы образуются посредством резонанса формы с захватом электрона на молекулярную орбиталь π_2^* , как в аденине (1.36 эВ) и гуанине (1.37 эВ) [1]. В противоположность этому кривая выхода иона из теофиллина показывает два резких пика при 0.71 и 0.98 эВ. Первый из них демонстрирует зависимость от температуры, что свидетельствует об образовании иона ниже диссоциативного предела. Оба пика представляют часть колебательной моды, соответствующей растяжению связи $N7-H$ в молекулярном ионе и приводящей к ее диссоциации (как в случае 3-Ме-урацила). Кривая выхода иона в ксантине обусловлена вкладом от процессов отрыва H -атомов из всех трех положений N1, N3 и N7. Резкий пик при 0.76 эВ и пик в районе 0.4 эВ (по-видимому, температурно зависимый) представляют часть колебательной моды, соответствующей растяжению $N3-H$ -связи в молекулярном ионе. Слабо выраженная колебательная структура на кривых выхода осколочных ионов

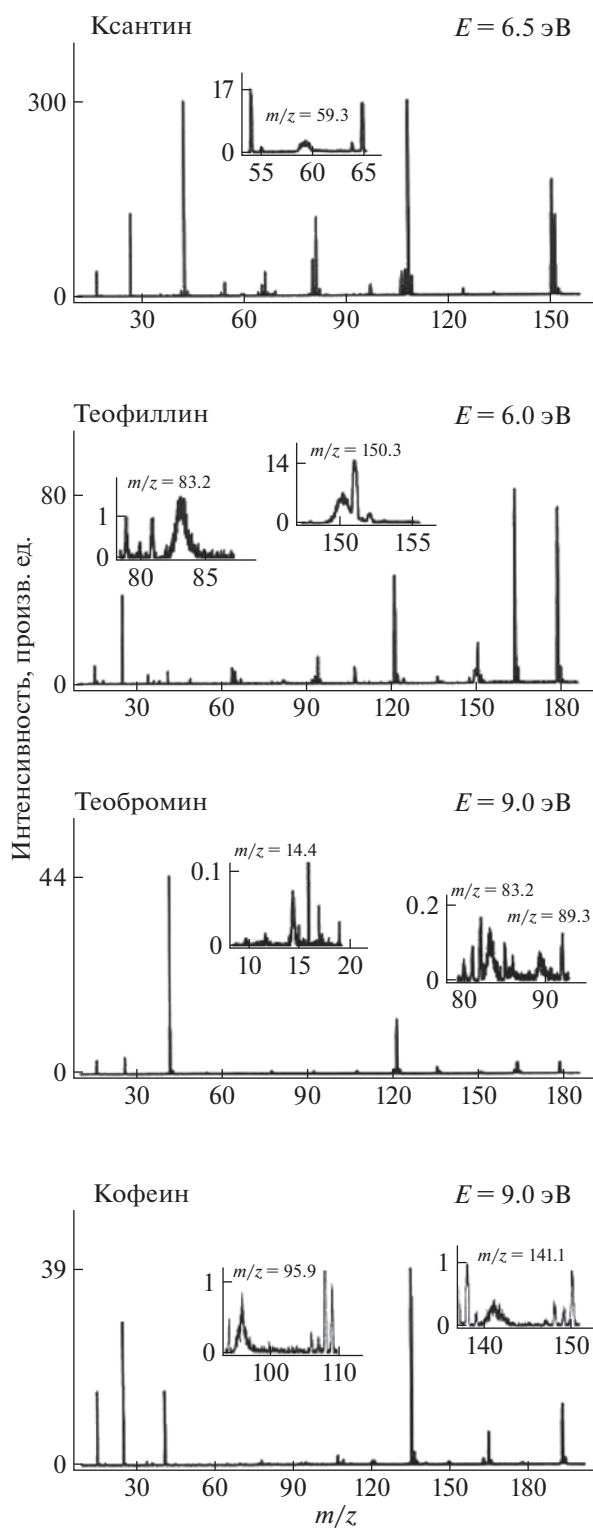


Рис. 6. Масс-спектры отрицательных ионов из ксантина, теофиллина, теобромина и кофеина при фиксированных энергиях электронов. На врезках в увеличенном масштабе показаны области распространённости метастабильных пиков. Условия экспериментов см. рис. 1–4.

обусловлена преддиссоциацией молекулярных ионов в дипольно-связанном состоянии [6], причем острые пики при 0.76 эВ в ксантине и при 0.98 эВ в теофиллине обусловлены следствием туннельного механизма выброса H-атома, как и в случае острого пика при 1.01 эВ на кривых выхода ионов $[M-H]^-$ в урациле и тимине.

Поскольку ионы $[M-H]^-$ образуются с большим сечением, то в контексте этого исследования молекулы ассоциируются с эффективными поглотителями свободных электронов низких энергий. Кроме того, выброшенные H-атомы могут участвовать в процессах рекомбинации со свободными радикалами, образующимися в результате радиационного действия на биомолекулы клетки, снижая тем самым разрушительные последствия радиации. Следовательно, ксантины могут действовать как радиопротекторы в живых клетках. Аминокислоты и пептиды также интенсивно выбрасывают H-атом при взаимодействии с электронами низких энергий [17], в связи с чем, ранее в [18] обоснованно предположено о защитной роли белков в условиях радиационного разрушения нуклеиновых кислот в ядрах клеток.

В высокоэнергетической области резонансные пики ионов $[M-H]^-$ слабо проявляются на фоне вторичных процессов, и об их существовании свидетельствует лишь кривая выхода этих ионов из кофеина (рис. 4). Под действием фермента ксантиноксидазы ксantin в организме превращается в мочевую кислоту [11]. Аналог этой реакции в тканях – выброс H-атома из положения (8) молекул при электронном захвате.

Кривые эффективного выхода нейтралей $[M-H]^0$ обусловлены потерей ионами $[M-H]^-$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра (на рис. 1–4 отмечены как 151n, 179n, 179n и 193n). В низкоэнергетической области они в точности повторяют кривые выхода ионов, но с интенсивностью на два порядка меньше. Здесь ионы образуются вблизи порога, поэтому потеря электрона возможна лишь в результате столкновения ионов с молекулами собственного или остаточного атмосферного газа. В высокоэнергетической области соотношение интенсивностей пиков ионов и пиков их нейтралей отличается от такового в низкоэнергетической области и свидетельствует о том, что кроме “столкновительного процесса” происходит спонтанный выброс электрона ионами, образовавшимися при потерях различных типов H-атомов. Образование осколочных ионов в автоотрывном, т.е. нестабильном относительно выброса электрона состоянии является одним из признаков “медленного” распада молекулярных ионов – изомеризации и преддиссоциации в результате безызлучательных переходов в молекулярных ионах. Заметим, что метастабильный распад осколочных ионов также

служит признаком образования при “медленной” фрагментации последних молекулярных ионов.

Ионы $[M-CH_3]^-$ обнаружены в теобромине ($m/z = 165$) и кофеине ($m/z = 179$). Отсутствие пика этих ионов в масс-спектре теофиллина может быть обусловлено отрывом метильной группы только из положения N7 или же нестабильностью фрагментных ионов относительно дальнейшего распада. С выбросом метильной группы частично распадаются ионы $[M-H]^-$ теофиллина ($m/z = 164$) в области высоких энергий, о чем свидетельствует метастабильный пик с $m/z = 150.3$ в масс-спектре (рис. 6). Но мы не исключаем, что ионы $[M-H-CH_3]^\bullet$ образуются и непосредственно из молекулярных ионов в трехчастичном процессе. Пик ионов с $m/z = 164$ зарегистрирован и в масс-спектре теобромина. Аналог этих процессов в ксантине – интенсивный выброс двух атомов водорода (ионы с $m/z = 150$), а в кофеине и теобромине – элиминирование двух метильных групп (ионы $m/z = 164$ и 150 соответственно).

Метаболизм метилксантинов происходит главным образом в печени. Они легко разлагаются потерей метильных групп посредством цитохрома P450 1A2 [19]. Аналог этих реакций в тканях – образование ионов $[M-CH_3]^-$ при электронном захвате. Часть метилксантинов и N-деметилованных продуктов окисляются до мочевой кислоты и ее метилпроизводных. Лишь малая часть метилксантинов выделяется мочой в неизмененном виде.

Разрушение скелета молекул

В низкоэнергетической области ионы $[M-28]^-$ образуются с элементным составом $[M-CO]^\bullet$ при распаде шестичленного цикла в ксантине ($m/z = 124$) и теофиллине ($m/z = 152$). Процессы генерации этих ионов имеют некоторые аналогии с процессами метаболизма ксантинов. В то время как у человека конечным продуктом метаболизма пуринов является мочевая кислота, у многих других видов имеется фермент уратоксидаза, превращающий мочевую кислоту в аллантоин – экскреторный продукт большинства видов млекопитающих, за исключением приматов. В этой реакции в составе выделившейся молекулы углекислого газа присутствует карбонильная группа пурина, что делает ее похожей на реакцию образования ионов $[M-CO]^\bullet$ при электронном захвате.

В области высоких энергий ионы $[M-28]^-$ зарегистрированы во всех объектах кроме кофеина, и мы полагаем, что здесь в ксантине и теофиллине они могут образоваться не только при выбросе молекулы CO, но и при распаде пятичленного цикла с элиминированием радикала $HN=CH^\bullet$

или $CH_2=N^\bullet$. О такой возможности свидетельствует пик ионов $[M-28]^-$ в масс-спектре аденина.

Выброс молекулы CO происходит из ионов $[M-H]^-$ в теофиллине ($m/z = 151$) и кофеине ($m/z = 165$), причем в последнем последовательный распад в высокоэнергетической области подтвержден метастабильным пиком с $m/z = 141.1$ в масс-спектре (рис. 6). В теофиллине и теобромине ионы с $m/z = 137$ и 136 , возможно, указывают на аналогии этого процесса с соответствующим элементным составом $[M-CH_3-CO]^-$ и $[M-H-CH_3-CO]^\bullet$.

Пик ионов $[M-43]^-$ в низкоэнергетической области зарегистрирован только в масс-спектре ксантина ($m/z = 109$) и соответствует выбросу молекулы HNCO. В области высоких энергий кривая выхода обусловлена изотопным пиком от ионов с $m/z = 108$. Возможно, что в теобромине в области энергии свыше 4 эВ ионы $[M-HNCO]^\bullet$ вносят вклад в кривую выхода ионов с $m/z = 137$. Очевидно, такой процесс не может происходить в теофиллине и кофеине из-за метилзамещения по атомам N1 и N3 в молекулах. По этой же причине ионы $[M-H-HNCO]^-$ образуются только в ксантине ($m/z = 108$ m/z) и, возможно, в теобромине ($m/z = 136$).

Метастабильный пик с $m/z = 59.3$ в масс-спектре ксантина в области высоких энергий (рис. 6) показывает, что ионы с $m/z = 108$ распадаются на ионы с $m/z = 80$ при выбросе молекулы CO. Вероятно, аналогичный процесс происходит и в теобромине с выделением ионов с $m/z = 108$, но соответствующий ему метастабильный пик в масс-спектре не зарегистрирован. (В свою очередь, ионы $[M-H-HNCO-CO]^-$ в теобромине могут испытывать дальнейший распад с выбросом одной и двух метильных групп (ионы с $m/z = 93$ и 78 соответственно)). Исходя из изложенного, можно предположить, что ионы с $m/z = 81$ в ксантине и ионы с $m/z = 109$ в теобромине могут образоваться при распаде ионов $[M-HNCO]^\bullet$ в результате выброса молекулы CO, но вероятнее, что ионы $[M-HNCO-CO]^\bullet$ выделяются непосредственно из молекулярных ионов. По-видимому, аналогичные процессы происходят в кофеине и теофиллине с образованием ионов $[M-CH_3NCO-CO]^\bullet$ ($m/z = 109$ и 95 соответственно).

Аналогами ионов $[M-H-HNCO]^-$ в ксантине и теобромине являются ионы $[M-H-CH_3NCO]^-$ в кофеине ($m/z = 136$), в теофиллине и теобромине ($m/z = 122$), причем последовательная фрагментация молекулярных ионов через промежуточные ионы $[M-H]^-$ подтверждена метастабильными пиками с $m/z = 95.9$ и 83.2 соответственно в масс-спектрах всех трех соединений (рис. 6). Не исключено, что в теофиллине ионы $[M-H-$

$\text{CH}_3\text{NCO}]^-$ испытывают дальнейший распад при выбросе молекулы CO (ионы с $m/z = 94$), но этот процесс не подтвержден метастабильным пиком в масс-спектре. Другими аналогами ионов $[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}]^-$ в ксантине и теобромине являются ионы $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$ в кофеине ($m/z = 122$), теобромине и теофиллине ($m/z = 108$). Заметим, что в последнем объекте не наблюдается первичных ионов $[\text{M}-\text{CH}_3]^-$, но в то же время ионы с $m/z = 108$ не могут иметь элементный состав $[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}-\text{CO}]^-$ как в теобромине.

В масс-спектре ксантина регистрируется пик ионов $[\text{M}-2\text{H}-\text{HNCO}]^{\bullet-}$ ($m/z = 107$). В теобромине обнаружен аналог этого иона — $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3-\text{HNCO}]^{\bullet-}$ ($m/z = 121$), а метастабильный пик с $m/z = 89.3$ в масс-спектре (рис. 6) свидетельствует о его образовании из ионов $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3]^{\bullet-}$. Ионы $[\text{M}-98]^-$ зарегистрированы в ксантине ($m/z = 54$) и теобромине ($m/z = 82$). Они образуются при распаде обоих циклов и имеют элементный состав $[\text{M}-\text{HNCO}-\text{CO}-\text{HCN}]^{\bullet-}$. Пики ионов с $m/z = 65$ есть в масс-спектрах всех соединений, и представляют фрагмент пятичленного цикла C_3HN_2^- . Ионы с $m/z = 66$ регистрируются только в ксантине и теофиллине и представляют пятичленный цикл $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^{\bullet-}$, в котором сохранены атомы водорода в положениях N7 и C8. Возможно, что ионы с $m/z = 106$ и 97 в ксантине имеют элементный состав $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2-\text{HNCO}]^-$ и $[\text{M}-\text{CO}-\text{HCN}]^{\bullet-}$ соответственно и для них нет аналогов в других пуринах.

Ионы OCN^- ($m/z = 42$), как правило, образуются из соединений, в структуре молекул которых есть амидный фрагмент $> \text{NC}(\text{O})-$. Пики этих ионов регистрируются в масс-спектрах отрицательных ионов из пиримидинов [20], пептидов [17] и т.д. Для ионов OCN^- родительскими ионами могут быть как молекулярные, так и осколочные ионы. Например, в масс-спектре теобромина в высокоэнергетической области метастабильные пики с $m/z = 9.8$, 11.8 и 14.5 свидетельствуют о том, что ионы OCN^- частично образуются в последовательно-параллельных реакциях через промежуточные ионы $[\text{M}-\text{H}]^-$, $[\text{M}-2\text{CH}_3]^{\bullet-}$ и $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$. Здесь вклад ионов OCN^- в полный ионный ток составляет 90%. Высокий выход этих ионов обусловлен их повышенной термодинамической стабильностью, благодаря большому электронному сродству радикала $\text{OCN}^{\bullet}$ (3.609 эВ [19]). В ксантине сечение образования этих ионов превышает таковое в теобромине, но их вклад в полный ионный ток в области высоких энергий составляет лишь 40%. Вероят-

но, это обусловлено интенсивным конкурирующим каналом распада молекулярных ионов в ионы $[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}]^-$ ($m/z = 108$). В кофеине сечение для ионов OCN^- на порядок ниже, чем в ксантине и теобромине. Интенсивным конкурирующим каналом распада молекулярных ионов здесь является реакция выделения ионов $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$ ($m/z = 108$ m/z), а суммарный вклад в полный ионный ток этих двух видов составляет 85%. Также с низким сечением образуются ионы OCN^- в теофиллине, а основной вклад в полный ионный ток в области высоких энергий вносят ионы $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3]^{\bullet-}$ ($m/z = 164$) и $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3\text{NCO}]^-$ ($m/z = 122$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aflatooni K., Gallup G.A., and Burrow P.D. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 31. P. 6205.
2. Huels M.A., Hahndorf I., Illenberger E., Sanche L. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 4. P. 1309.
3. Hanel G., Gstir B., Denifl S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. № 18. P. 188104-1.
4. Gohlke S., Abdoul-Carime H., Illenberger E. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. P. 595.
5. Denifl S., Ptasin'ska S., Hanel G. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 14. P. 6557.
6. Burrow P.D., Gallup G.A., Scheer A.M. et al. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 12. P. 124310.
7. Abdoul-Carime H., Huels M.A., Illenberger E., Sanche L. // Int. J. Mass. Spectrom. 2003. V. 228. P. 703.
8. Denifl S., Matejcik S., Gstir B. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 4107.
9. Muftakhov M.V., Shchukin P.V. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136967.
10. Муфтахов М.В., Шукин П.В., Хатымов Р.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1534.
11. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. Т. 3. М.: Мир, 1980. 488 с.
12. Мазунов В.А., Шукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В. // Масс-спектрометрия. 2006, Т. 3. № 1. С. 11.
13. Khvostenko O.G., Shchukin P.V., Tuimedov G.M. et al. // Int. J. Mass Spectrom. 2008. V. 273. P. 69.
14. Muftakhov M.V., Vasil'ev Yu.V., Mazunov V.A. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V. 13. P. 1104.
15. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A. // Ibid. Mass 2003. V. 17. P. 2327.
16. NIST Chemistry WebBook, SPD 69.
17. Muftakhov M.V., Shchukin P.V. // Phys. Chem.-Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 4600.
18. Vasil'ev Yuri V., Figard Benjamin J., Voinov Valery G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 5506.
19. Фурса О.О., Козловский В.Л. // Журн. неврологии и психиатрии. 2014. Т. 4. С. 111.
20. Denifl S., Ptasin'ska S., Probst M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 6562.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 669.76+542.943

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn55Al С МОЛИБДЕНОМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. Ш. Г. Раджабова^{а,*}, П. Р. Иброхимов^а, И. Н. Ганиев^а, З. Р. Обидов^а

^аИнститут химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: obidovzr@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Приведены результаты исследования кинетики окисления сплава Zn55Al с молибденом в твердом состоянии. В интервале температур 523–623 К установлены кинетические параметры процесса окисления сплавов. Показано, что поведение легированных сплавов третьим компонентом существенно отличается от наблюдаемого при окислении двойного сплава; добавки молибдена в количествах 0.01–0.1 мас. % значительно уменьшают окисляемость сплава Zn55Al. При окислении твердых сплавов на их поверхности образуются защитные оксидные пленки Al_2O_3 , ZnO, $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot Mo_2O_3$.

Ключевые слова: сплав Zn55Al, термогравиметрический метод, скорость окисления, энергия активации, молибден

DOI: 10.31857/S0044453723020218, **EDN:** EKJIGC

Одна из актуальных задач материаловедения – получение высокотемпературных коррозионно-стойких материалов, предназначенных для длительной эксплуатации в жестких условиях. В последние годы появились работы, посвященные экспериментальному изучению различных свойств сплавов Zn–Al для различных целей эксплуатационного назначения [1–6]. Имеются данные о кинетике окисления этих сплавов, легированных некоторыми металлами, кислородом воздуха [7–10].

В настоящей работе исследовано влияние температуры и легирующей добавки молибдена на кинетику окисления сплава Zn55Al.

Исследовали сплавы бинарных и тройных систем, содержащие 55 мас. % Al (остальное – цинк) в бинарной системе и 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % Mo в тройных системах. Для получения образцов использовали цинк марки “х.ч. (гранулированный)”, алюминий марки “А7” и молибден марки “х.ч.”.

Алюминиевую лигатуру, содержащую 2 мас. % молибдена, предварительно синтезировали в печи СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в корундовых тиглях под избыточным давлением инертного газа – гелия.

Сплавы с различным содержанием молибдена получали из цинка, алюминия и алюминиевой лигатуры с молибденом (2 мас. % Mo) под слоем защитного флюса состава NH_4Cl и $ZnCl_2$ (0.1–

0.2% от массы шихты) в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи типа “СШОЛ” в интервале температур 700–850°C.

Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью 0.1×10^{-4} кг. Образцы диаметром 8 мм и длиной 4 мм изготавливали на установке электроэрозионной резки. Для удаления поверхностного слоя, загрязненного примесями при резке, образцы шлифовали наждачной бумагой и обезжиривали в течение 10–15 с в 10%-ном растворе NaOH. Навеска образца составляла 1.25 г, что обеспечивает погрешность определения изменения массы $\pm 0.5\%$.

Элементный состав сплавов контролировали локальным рентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе серии NORMAL AIS2100 (Seron Technologies), оснащенном энерго-дисперсионным анализатором INCA (Южная Корея). Точность определения содержания молибдена составляла $\pm 10^{-3}\%$ от измеренной величины. На примере сплава Zn55Al, легированного 0.1 мас. % молибденом, показано соответствие заданного и полученного состава сплава (рис. 1).

Кинетику окисления сплавов в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Исследования проводили на установке, состоящей из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия [11]. Изменение массы сплавов фиксировали по растяжению пружины с помо-

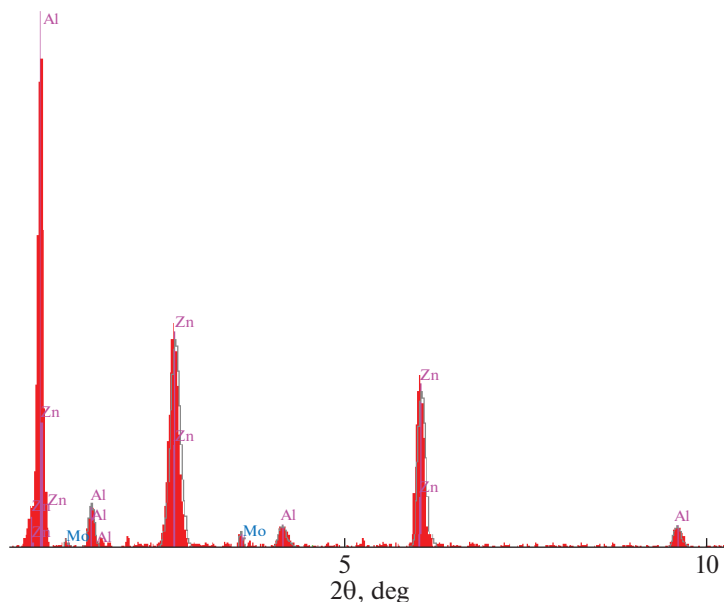


Рис. 1. Интенсивность рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn55Al, содержащего 0.1 мас. % молибдена.

щью катетометра КМ-8. По окончании опытов тигель с содержимым взвешивали и определяли реакцию поверхность. Образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и изучали ее методом рентгенофазового анализа [11, 12].

Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием CuK_α -излучения (никелевый фильтр, интервал углов 2θ 10–70°, шаг 0.05, время экспозиции 3 с на точку). Порошок сплавов получали с помощью напильника, микрочастиц материала напильника очищали магнитом. Обработку полученных данных проводили с применением программного продукта Diffraкт.еvа.

Окисление образцов сплавов осуществляли в течение 1 ч. Так как масса сплава на единицу площади его поверхности практически не изменялась во времени, кинетические кривые окисления сплавов ограничили 30 мин. Полученные кинетические кривые окисления сплавов (рис. 2) свидетельствуют о сложном характере процесса окисления сплавов. Математическое описание изменения массы сплавов на единицу площади их поверхности от времени представлено в табл. 1.

Кривые окислительного процесса базового сплава Zn55Al имеют степенной характер (рис. 2а). В первые 15 мин скорость окисления резко увеличивается, что связано с растрескиванием и снижением защитных свойств оксидного слоя. Сплав

Таблица 1. Результаты математической обработки данных исследования окисления сплавов Zn55Al, легированных молибденом, в твердом состоянии

[Mo], мас. %	T , К	Полиномы кривых окисления сплавов	R
—	523	$g_s = 0.002t^4 - 0.028t^3 + 0.053t^2 - 0.088t + 1.245$	0.997
	573	$g_s = 0.002t^4 - 0.036t^3 + 0.064t^2 - 0.092t + 1.278$	0.992
	623	$g_s = 0.002t^4 - 0.044t^3 + 0.077t^2 - 0.108t + 1.286$	0.990
0.01	523	$g_s = 0.001t^4 - 0.006t^3 + 0.018t^2 - 0.043t + 1.003$	0.999
	573	$g_s = 0.001t^4 - 0.008t^3 + 0.022t^2 - 0.048t + 1.017$	0.998
	623	$g_s = 0.001t^4 - 0.011t^3 + 0.028t^2 - 0.052t + 1.025$	0.996
1.0	523	$g_s = 0.001t^4 - 0.016t^3 + 0.031t^2 - 0.054t + 1.044$	0.998
	573	$g_s = 0.001t^4 - 0.019t^3 + 0.036t^2 - 0.057t + 1.057$	0.997
	623	$g_s = 0.001t^4 - 0.024t^3 + 0.042t^2 - 0.061t + 1.066$	0.995

Обозначения: g_s — масса сплава на единицу его площади поверхности; t — время окисления сплавов, T — температура окисления, R — коэффициент корреляции

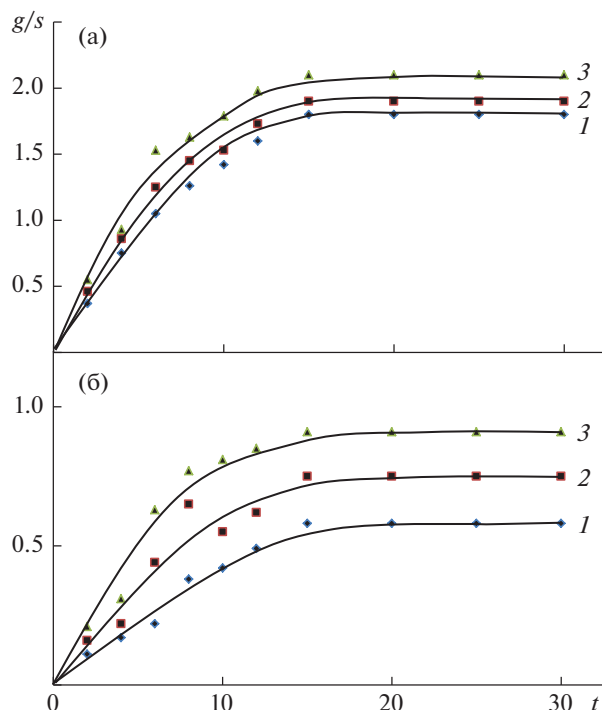


Рис. 2. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а) и сплава Zn55Al, легированного 0.01 мас. % Мо (б), в координатах “масса сплава на единицу его площади поверхности ($(g/s) \times 10^{-2}$, $кг/м^2$) – время (t , мин)” при 523 (1), 573 (2) и 623 К (3).

Таблица 2. Эффективная энергия активации (E_a) процесса окисления сплавов Zn55Al с молибденом, в твердом состоянии (T и W – температура и истинная скорость окисления)

[Mo], мас. %	T , К	$W \times 10^{-4}$, $кг/(м^2 \cdot с)$	E_a , кДж/моль
—	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.01	523	2.05	188.2
	573	2.35	
	623	2.71	
0.05	523	2.16	184.8
	573	2.55	
	623	2.86	
0.1	523	2.30	180.0
	573	2.42	
	623	3.05	
0.5	523	2.41	168.4
	573	2.83	
	623	3.29	
1.0	523	2.52	163.6
	573	2.94	
	623	3.39	

начинает быстро окисляться, и удельная поверхность продуктов окисления возрастает. Причина процесса снижения защитных свойств оксидной пленки при нагревании образцов – различие в коэффициентах термического расширения металлического сплава и оксидного слоя.

Легирование сплава Zn55Al молибденом значительно снижает скорость окисления. Для сплава, содержащего 0.01 мас. % молибдена, характерна минимальная высота кинетических кривых окисления. На начальном этапе, в первые 12–15 мин, окисление контролируется процессами на поверхности раздела “поверхность сплава – воздух” и характеризуется линейной зависимостью изменения массы сплава на единицу его площади поверхности от времени окисления. С повышением времени окисления при всех температурах на кинетической кривой появляется параболический участок (рис. 2б), указывающий на то, что лимитирующей стадией процесса окисления является диффузия кислорода через окисленный слой.

Введение в состав сплава Zn55Al 0.01–1.0% молибдена способствует повышению его стойкости к окислению. Так, при температуре 573 К истинная скорость окисления снижается от $3.32 \times 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ для сплава Zn55Al до $2.35 \times 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ для сплава Zn55Al с 0.01 мас. % молибдена (табл. 2).

Изменение состава сплава влияет на значения эффективных энергий активации. Полученные в работе значения эффективной энергии активации для двойного сплава Zn55Al (табл. 2) удовлетворительно согласуются с данными работы [7].

Как видно из данных табл. 2, для окисления сплавов Zn55Al с содержанием молибдена 0.01–0.1% требуются большие энергетические затраты, что свидетельствует об образовании оксидных пленок с хорошими защитными свойствами – термически устойчивых алюминатов сложного состава.

В результате окисления твердых сплавов, по данным рентгенофазового анализа, образуются оксиды Al_2O_3 , ZnO , ZnAl_2O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_3$, алюминаты и шпинели сложного состава, также присутствуют кристаллические фазы исходных компонентов (рис. 3).

В результате экспериментального исследования установлен сложный характер зависимости изменения массы сплава на единицу его площади поверхности от времени, включающий линейный и параболический участки кинетических кривых окисления сплавов Zn55Al с различным содержа-

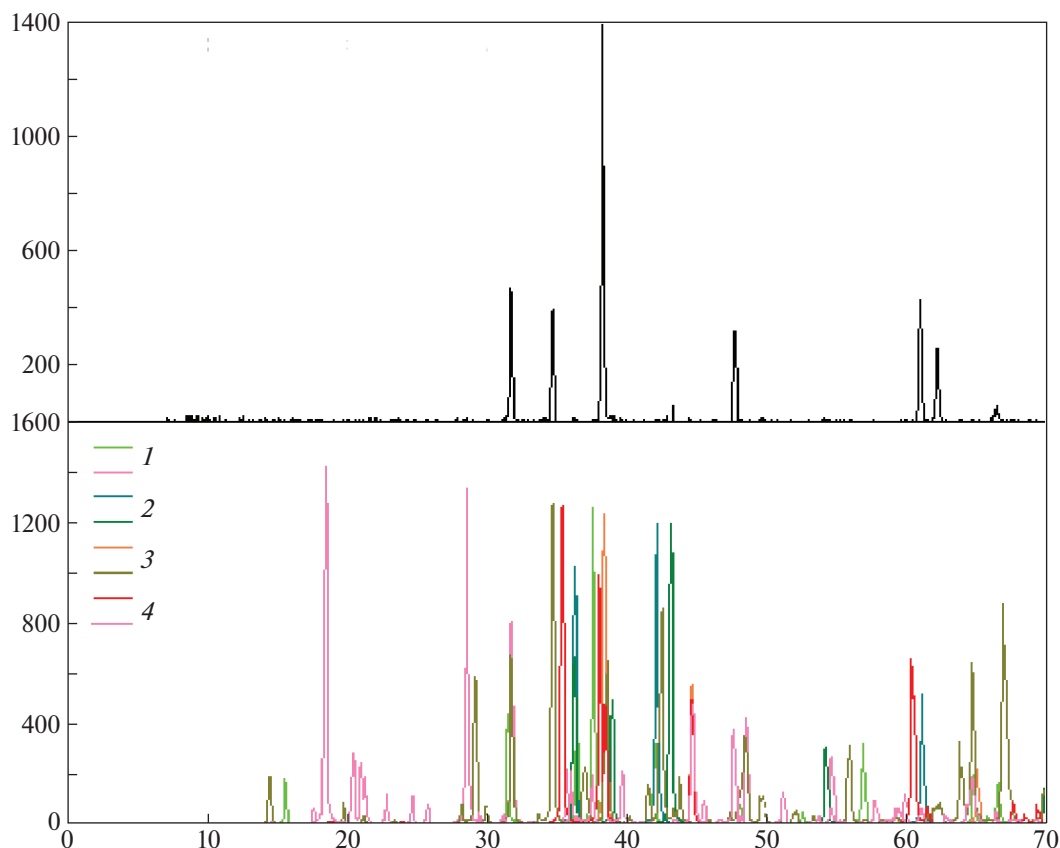


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.1 мас. % молибдена; 1 – Al_2O_3 , 2 – ZnO , 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, 4 – ZnAl_2O_4 .

нием молибдена. Установлены кинетические параметры окисления кислородом воздуха твердых сплавов Zn55Al с различным содержанием молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. 247 с.
2. Amini R.N., Irani M., Ganiev I., Obidov Z. // *Orien. J. Chem.* 2014. V. 30. № 3. P. 969. <https://doi.org/10.13005/ojc/300307>
3. Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V. et al. // *Mat. Lett.* 2012. V. 84. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>
4. Obidov Z.R. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 9. P. 1451. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090116>
5. Uesugi T., Takigawa Y., Kawasaki M., Higashi K. // *Lett. on Mat.* 2015. № 5 (3). P. 269. <http://www.letterson-materials.com>
6. Maniram S.G., Satender D., Manoj Sh., Upadhyay N.C. // *IOSR J. Mech. and Civil Eng.* 2013. V. 10. Issue 2. P. 39. <http://www.iosrjournals.org>
7. Obidov Z.R., Amonova A.V., Ganiev I.N. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 4. P. 702. <https://doi.org/10.1134/S0036024413040201>
8. Tuck C.D.S., Whitehead M.E., & Smallman R.E. // *Corr. Sci.* 1981. № 21 (5). P. 333. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(81\)90071-8](https://doi.org/10.1016/0010-938x(81)90071-8)
9. Obidov Z.R. // *Prot. of Met. and Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. № 3. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S2070205112030136>
10. Baca R., Juárez G., Solache H. et al. // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng.* 2010. (8). P. 012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/8/1/012043>
11. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al–ЩЗМ и Zn55Al–ЩЗМ. Германия: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. 288 с.
12. Васильев Е.К., Назмансов М.С. Качественный рентгеноструктурный анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.344:542.61

РАСТВОРИМОСТЬ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
В СИСТЕМАХ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА–
БИС(АЛКИЛПОЛИОКСИЭТИЛЕН)ФОСФАТ КАЛИЯ–ВОДА

© 2023 г. С. А. Денисова^а, Д. А. Свежов^а, А. М. Елохов^{а,*}

^аПермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 28.07.2022 г.

Методом изотермического титрования определены границы области расслаивания в системах серная (азотная, хлорная, хлороводородная) кислота–бис(алкилполи-оксиэтилен)фосфат калия–вода при 25°C. Установлено, что высаливающая способность неорганической кислоты увеличивается с уменьшением абсолютного значения энергии Гиббса гидратации аниона. На основании полученных диаграмм определены оптимальные параметры для проведения экстракции и изучены закономерности распределения ряда ионов металлов в системе серная кислота–бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия–вода. Найденны условия количественного извлечения таллия (III) в присутствии галогенидов щелочных металлов.

Ключевые слова: анионные поверхностно-активные вещества, жидкостная экстракция, галогенидные ацидокомплексы, высаливание

DOI: 10.31857/S0044453723020048, EDN: DRHPBV

Анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в экстракции как приемлемая альтернатива органическим растворителям для извлечения ионов металлов [1, 2], органических токсикантов [3, 4] и биологических молекул [5, 6]. Несомненное преимущество анионных ПАВ — наличие функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет повысить эффективность и в ряде случаев селективность экстракции. Получение расслаивающихся систем на основе анионных ПАВ возможно в результате их высаливания неорганическими кислотами [7, 8] или неорганическими солями [9, 10] при использовании смесей анионных ПАВ с катионными [11, 12] или неионными ПАВ [13, 14], а также ионными жидкостями [15, 16].

Одно из перспективных технических анионных ПАВ — бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б), который может рассматриваться как бифункциональный экстракционный реагент. Подробно исследована экстракция ряда ионов металлов, в том числе в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов, а также ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами при использовании в качестве высаливателей сульфатов натрия, аммония или магния при комнатной температуре [17, 18], а также хло-

рида аммония при 75°C [19]. Однако, не исследована возможность высаливания оксифоса Б неорганическими кислотами, которые традиционно используются для получения расслаивающихся систем на основе анионных ПАВ. Поэтому целью настоящего исследования стало определение возможности использования систем неорганическая кислота–оксифос Б–вода для экстракции ионов железа (III) и металлов подгруппы галлия, способных образовывать устойчивые хорошо извлекаемые оксифосом Б галогенидные ацидокомплексы, в том числе и в присутствии дополнительных неорганических комплексообразователей — хлорида и бромида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали оксифос Б $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$, $n = 8–10$, ТУ 2484-344-05763441-2001, основное вещество — 98%, примеси — вода, полиэтиленгликоль), концентрированные серную, хлороводородную ортофосфорную, хлорную и азотную кислоты квалификации “ч.д.а.”, хлорид натрия, бромид натрия, иодид калия, сульфаты индия, лантана, железа (III), галлия, оксид таллия квалификации “х.ч.”, дистиллированную воду. Растворы солей готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде, в ряде

Таблица 1. Граница области расслаивания в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода при 25°C

Оксифос Б, г/л	H ₂ SO ₄ , моль/л	Оксифос Б, г/л	HCl, моль/л	Оксифос Б, г/л	HNO ₃ , моль/л	Оксифос Б, г/л	HClO ₄ , моль/л
15.7	2.35	42	5.27	53.8	6.48	21.5	4.74
12.8	1.43	7.5	1.63	38.2	5.18	21.5	3.64
11.1	0.96	10	0.65	32.6	3.53	21.5	2.37
9.3	0.49	43.5	0.33	20.4	1.85	21.5	1.13
6.6	0.25	17.4	0.33	7.1	0.97	21.5	0.59
5.2	0.10	58.8	2.32	35.7	0.10	441.2	0.06
48	0.02	18.3	4.79	214.4	0.10	220.6	0.06
96.5	0.02	8.7	3.26	71.4	0.10	330.9	0.06
145.3	0.01			142.9	0.10	110.3	0.06
194.4	0.01			279	0.19	55.2	0.06

случаев растворы подкисляли с целью подавления гидролиза. Растворы сульфата таллия готовили растворением оксида таллия (III) в концентрированной серной кислоте с последующим разбавлением раствора дистиллированной водой. Растворы кислот готовили разбавлением концентрированных растворов.

Границы области расслаивания в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода определяли методом изотермического титрования при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ [20]. Раствор кислоты или оксифоса Б с постоянной концентрацией титровали растворами оксифоса Б или кислоты различной концентрации до появления устойчивой опалесценции. Использовали растворы 5.0 моль/л серной кислоты, 4.5 моль/л хлорной кислоты, 4.6 моль/л азотной кислоты, 5.0 моль/л хлороводородной кислоты, 500 г/л оксифоса Б. Растворы веществ с меньшей концентрацией, используемые для титрования, готовили разбавлением указанных растворов в дистиллированной воде. Расчеты производили в массовых концентрациях (г/л), измерение объемов осуществляли с помощью микробюретки с погрешностью ± 0.05 мл. Объемы титруемых растворов и добавляемого титранта подбирали таким образом, чтобы относительная погрешность определения растворимости не превышала 2.0%. Каждое полученное значение — среднее из трех-четырех сопоставимых результатов титрования. Так как оксифос Б — смесь гомологов, и его молярная масса не может быть точно определена при построении диаграмм использовали массовую концентрацию (г/л).

Экстракцию в системе серная кислота—оксифос Б—вода осуществляли следующим образом. В делительные воронки вносили 4.0 мл раствора оксифоса Б с концентрацией 500.0 г/л, 2.0 мл 0.1 моль/л раствора соли распределяемого металла, расчетный объем 5 моль/л серной кислоты и в случае необходимости расчетный объем ком-

плексообразователя, после чего доводили объем системы дистиллированной водой до 20.0 мл. Полученную смесь встряхивали в течение 1 мин и после установления равновесия фазы разделяли. Экспериментально доказано, что увеличение времени встряхивания не увеличивает извлечение ионов металлов.

Степень извлечения распределяемых ионов металлов определяли комплексонометрическим титрованием водной фазы по известным методикам [21]. Экспериментально методом добавок доказано, что остаточное содержание ПАВ в водной фазе не влияет на результаты определения ионов металлов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью определения возможности использования систем неорганическая кислота—оксифос Б—вода в экстракции необходимо определить границы существования области расслаивания, выбрать оптимальные для осуществления процесса концентрации компонентов системы. На первом этапе методом изотермического титрования при 25°C определены границы области расслаивания в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода (табл. 1, рис. 1).

Установлено, что ортофосфорная кислота не влияет на растворимость оксифоса Б при любых концентрациях. Введение серной, хлорной, хлороводородной или азотной кислот в растворы оксифоса Б приводит к их расслаиванию. Области расслаивания в системах с азотной, серной и хлорной кислотами находятся вблизи вершины воды и смещены к стороне вода—неорганическая кислота. На рис. 1а представлен фрагмент фазовой диаграммы системы серная кислота—оксифос Б—вода, вид фазовых диаграмм систем с азотной и хлорной кислотой аналогичен.

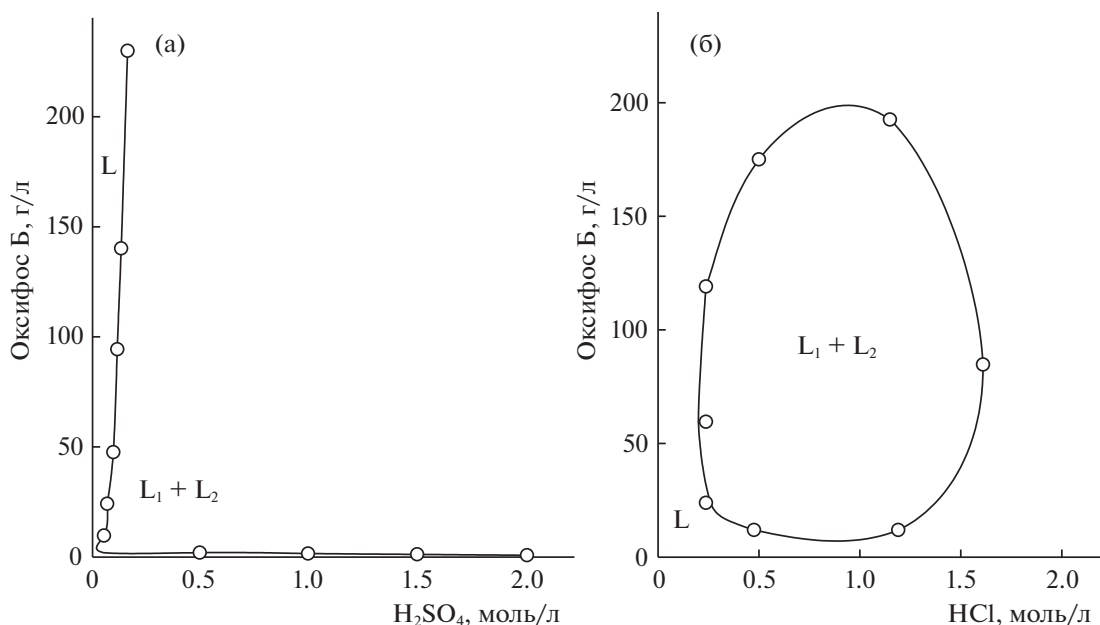


Рис. 1. Граница области расслаивания в системах: (а) H_2SO_4 —оксифос Б—вода, (б) HCl —оксифос Б—вода при 25°C .

В системе хлороводородная кислота—оксифос Б—вода область расслаивания существенно меньше по площади и имеет замкнутую бинадную кривую. Содержание оксифоса Б в расслаивающихся смесях изменяется от 5 до 200 г/л, хлороводородной кислоты — от 0.2 до 1.6 моль/л (рис. 1б).

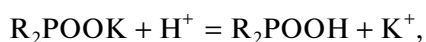
Таким образом, по усилению высаливающего действия в отношении оксифоса Б исследованные кислоты могут быть расположены в ряд:



Оценить различие в высаливающей способности серной, азотной и хлорной кислот невозможно без построения полной фазовой диаграммы соответствующей системы, что сопряжено с высокой ошибкой титрования вследствие вязкости растворов оксифоса Б с концентрацией более 500 г/л.

Введение неорганических кислот в растворы оксифоса Б приводит к протеканию ряда процессов, которые определяют процессы фазообразования в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода.

1. Взаимодействие фосфат-аниона оксифоса Б с протонами с образованием соответствующей алкилфосфорной кислоты:



где R_2POOK — оксифос Б.

Очевидно, что в присутствии значительного избытка неорганической кислоты диссоциация образующейся кислоты подавляется.

2. Протонирование оксиэтиленовых фрагментов оксифоса Б, вследствие чего мицеллы ПАВ приобретают частичный положительный заряд и могут рассматриваться как катионные ПАВ. Очевидно, что с ростом концентрации кислоты положительный заряд увеличивается.

3. Частичная дегидратация мицелл ПАВ вследствие гидратации ионов, образующихся при диссоциации кислоты, приводит к агрегации мицелл ПАВ и последующему расслоению.

Таким образом, оксифос Б в растворах, содержащих кислоты, может рассматриваться как катионный ПАВ. Высаливание катионных ПАВ неорганическими кислотами можно объяснить адсорбцией их анионов на поверхности мицелл, несущих избыточный положительный заряд [22]. Вследствие переноса воды с гидратной оболочкой аниона изменяется и гидратация мицелл ПАВ. Введение в растворы оксифоса Б кислот, содержащих слабогидратирующиеся анионы, например, нитрат- или перхлорат-ионы (табл. 2), приводит к частичной дегидратации мицелл ПАВ и высаливанию ПАВ, в то время как кислоты, содержащие анионы с высоким абсолютным значением энергии Гиббса гидратации, например, ортофосфорной кислоты, приводят к обводнению мицелл ПАВ и не влияют на растворимость ПАВ. Указанная закономерность подтверждается на практике — азотная и хлорная кислоты высаливают оксифос Б сильнее, чем фосфорная кислота.

Отдельно следует отметить хлороводородную кислоту. Абсолютное значение энергии гидратации хлорид-иона меньше, чем у сульфат-иона,

Таблица 2. Энергия гидратации (ΔG_{hyd}), количество молекул воды в гидратной оболочке (n) и ее ширина (Δr) для анионов [23]

Величина	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	ClO_4^- [24]
$-\Delta G_{\text{hyd}}$, кДж/моль	2765	1080	340	300	242
n	4.5	3.1	2.0	2.0	1.4
Δr , нм	0.054	0.043	0.043	0.044	0.019

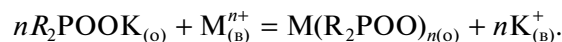
однако область расслаивания в системе с серной кислотой существенно больше, чем в системе с хлороводородной кислотой. Это может быть связано с тем, что высаливающая способность хлорид-ионов при температурах, близких к комнатным, практически не проявляется, что подтверждается рядом исследований [25].

Для осуществления экстракции выбрана система с серной кислотой, обладающая рядом преимуществ: высокая высаливающая способность кислоты, быстрое установление равновесия и образование прозрачных подвижных фаз. Экспериментально установлено, что при содержании оксифоса Б в системе 100 г/л объем экстракта составляет 2.0 мл (при общем объеме системы 20 мл) и незначительно уменьшается с ростом кислотности.

С целью определения экстракционной способности системы серная кислота–оксифос Б–вода исследовано распределение ряда ионов металлов. Как видно из рис. 2, экстракция всех изу-

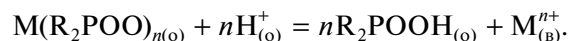
ченных металлов незначительная, степень извлечения уменьшается с ростом концентрации кислоты. Распределение галлия практически не зависит от содержания H_2SO_4 в экстракционной системе.

Оксифос Б в отсутствие неорганической кислоты или при ее низкой концентрации выступает катионообменным экстрагентом и концентрирует ионы металлов, вероятно, за счет образования малорастворимых в воде соединений с анионом оксифоса Б (R_2POOK):



Экстракция образующихся соединений ионов металлов с оксифосом Б определяется их растворимостью, устойчивостью и гидрофильностью.

Увеличение концентрации неорганической кислоты приводит к росту конкуренции иона металла с ионом водорода за реагент, в результате чего степень извлечения ионов металлов уменьшается:



Оксифос Б способен концентрировать ионы металлов не только по катионообменному, но и по гидратно-сольватному механизму за счет протонирования атомов кислорода оксиэтиленовых фрагментов в сильнокислых средах, поэтому изучена возможность извлечения железа (III) и ионов металлов подгруппы галлия и в присутствии галогенид-ионов. В предыдущих исследованиях [25] установлено, что оксифос Б не высаливается галогенидами щелочных металлов в исследованном интервале их концентраций, поэтому вводимые соли оказывают влияние только на экстракцию ионов металлов, являясь источниками галогенид-ионов, а не на расслаивания в системе.

Установлено, что в интервале концентраций хлорида натрия от 0.0 до 1.6 моль/л кривые извлечения ионов железа, галлия и индия проходят через минимум. Однако все исследованные металлы извлекаются не количественно, максимальные степени извлечения для индия – 80%, железа (III) – 82%, галлия – 38% наблюдаются в отсутствие хлорида натрия. Экстракция таллия (III) с увеличением содержания хлорида натрия растет,

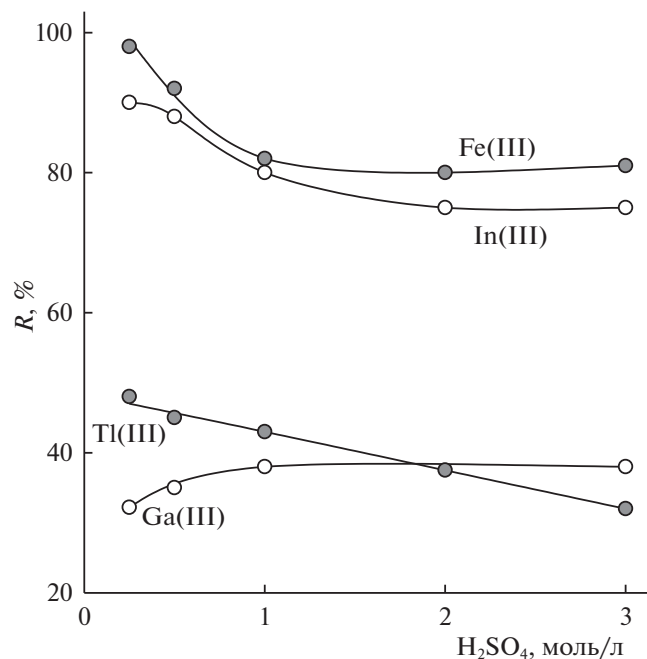


Рис. 2. Распределение ионов металлов в системе H_2SO_4 –оксифос Б–вода; $C(\text{оксифос Б}) = 100$ г/л, $C(\text{М}) = 0.01$ моль/л, $V_{\text{об}} = 20$ мл.

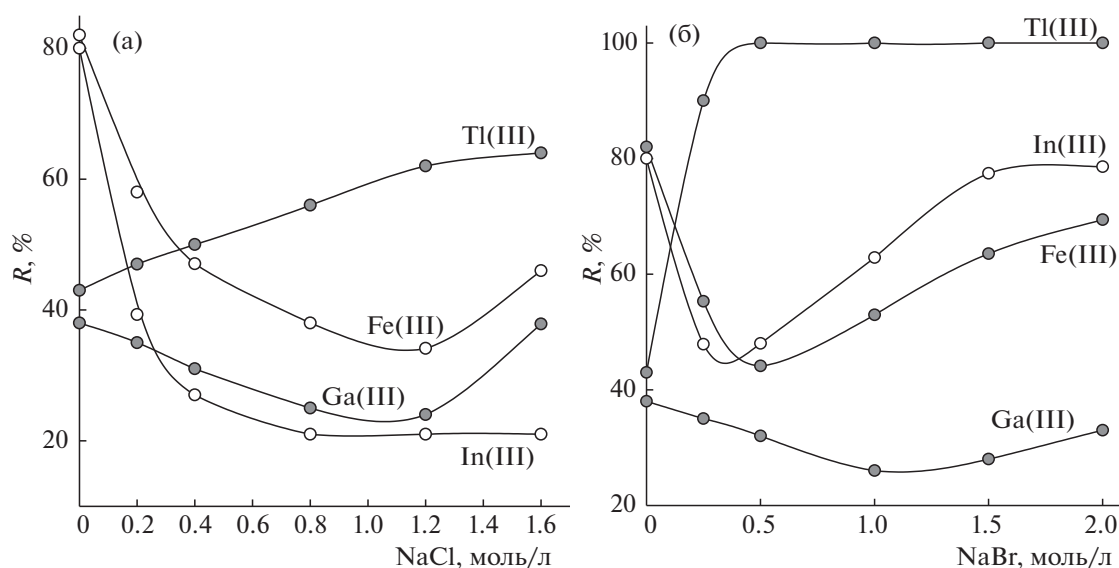
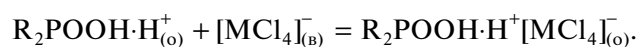
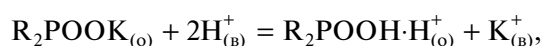


Рис. 3. Распределение ионов металлов в системе H_2SO_4 – оксифос Б – вода в зависимости от концентрации хлорида (а) и бромида (б) натрия; $C(\text{оксифос Б}) = 100 \text{ г/л}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0 \text{ моль/л}$, $C(M) = 0.01 \text{ моль/л}$, $V_{\text{об}} = 20 \text{ мл}$.

достигая максимума (64%) при его концентрации в системе 1.6 моль/л.

Зависимости степени извлечения ионов индия, галлия, таллия (III) и железа (III) от концентрации бромида натрия (рис. 3) подобны рассмотренным выше для хлорида натрия. Кривые извлечения галлия и железа (III) проходят через минимум, максимальная степень извлечения указанных ионов наблюдается в отсутствие бромида натрия и иодида калия. Степень извлечения таллия (III) увеличивается с ростом концентрации бромида натрия. При содержании более 0.4 моль/л бромида натрия таллий (III) извлекается количественно. Кривая извлечения индия в присутствии бромида натрия проходит через минимум.

Аналогичный вид кривых извлечения в присутствии всех изученных галогенидов щелочных металлов свидетельствуют об аналогичном механизме экстракции указанных ионов. В кислых средах, вследствие протонирования атомов кислорода оксиэтиленовых фрагментов, оксифос Б способен концентрировать галогенидные ацидокомплексы ионов металлов по гидратно-сольватному механизму:



Минимум на кривых извлечения железа (III), галлия и индия (в случае экстракции в присутствии хлорида и бромида натрия) обуславливает смену механизма экстракции. При низком содержании галогенид-ионов ионы железа (III), галлия и индия извлекаются преимущественно по кати-

онообменному механизму, а восходящий участок кривой извлечения отвечает гидратно-сольватному механизму, реализация которого возможна только при содержании галогенид-ионов в растворе выше определенной концентрации, на величину которой оказывают влияние устойчивость соединений оксифоса Б с катионом металла, устойчивость соответствующего ацидокомплекса и энергия их гидратации.

Кривые извлечения таллия (III) не имеют минимума, вероятно, потому, что экстракция таллия (III) по гидратно-сольватному механизму возможна уже при минимальном содержании галогенид-ионов в системе. Возможность количественного извлечения таллия (III) в присутствии бромида натрия обусловлена большей устойчивостью тетрабромоталлат (III) ионов. Во всех трех экстракционных системах хуже всего извлекается галлий, что, вероятно, связано с низкой устойчивостью его галогенидных ацидокомплексов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что расслаивание водных растворов оксифоса Б возможно при введении в его растворы серной, азотной, хлорной и хлороводородной кислот, причем в целом высаливающая способность кислот увеличивается с уменьшением абсолютного значения энергии Гиббса гидратации аниона кислоты. При этом низкая высаливающая способность хлороводородной кислоты связана со слабым высаливающим действием хлорид-иона при комнатной температуре.

Исследование распределения ионов металлов в системе оксифос Б – серная кислота – вода показало, что оксифос Б может выступать катионообменным реагентом при низкой кислотности и из-

влекать ионы металлов по гидратно-сольватному механизму из кислых растворов в присутствии га-логенид-ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rasheed T., Shafi S., Bilal M. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. P. 113960.
2. *Rim S.A., Amine D.M., Nasr-Eddine B., Canselier J.P.* // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 167. P. 896.
3. *Seebunrueng K., Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S.* // Anal. and Bioanal. Chem. 2012. V. 404. P. 1539.
4. *Hryniewicka M., Starczewska B., Syperek I.* // J. Mol. Liq. 2013. V. 187. P. 320.
5. *Bera M.B., Panesar P.S., Singh B.* // Bioprocess and Biosystems Engineering. 2008. V. 31. P. 379.
6. *Storm S., Aschenbrenner D., Smirnova I.* // Separation and Purification Technology. 2014. V. 123. P. 23.
7. *Hryniewicka M., Starczewska B.* // J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2015. V. 106. P. 129.
8. *Tagashira S., Ichimaru T., Nozaki K., Murakami Y.* // Solvent Extraction Research and Development. 2013. V. 30. P. 39.
9. *Jia G., Li L., Qiu J. et al.* // Spectrochimica Acta. Part A. 2007. V. 67. P. 460.
10. *Ruiz F.J., Rubio S., Perez-Bendito D.* // Journal of Chromatography. A. 2004. V. 1030. P. 109.
11. *Zhang J., Wang Y., Peng Q.* // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2013. V. 21. P. 31.
12. *Weschayanwiwat P., Kunanipa O., Scamehorn J.F.* // Chemosphere. 2008. V. 72. P. 1043.
13. *Han Q., Huo Y., Yang L. et al.* // Molecules. 2018. V. 23. № 10. P. 2597.
14. *Krishna S.D., Meeravali N.N., Kumar J.S.* // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2020. V. 100. № 10. P. 1079.
15. *Yang X., Zhang Sh., Yu W. et al.* // Talanta. 2014. V. 124. P. 1.
16. *Gong A., Zhua X.* // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 374. P. 70.
17. *Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 5. С. 475.
18. *Кудряшова О.С., Мохнаткина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А.* // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1712.
19. *Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1918.
20. *Ulloa G., Coutens C., Sánchez M. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 47. P. 62.
21. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
22. *Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 220.
23. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 18. P. 2995.
24. *Межов Э.А., Реймаров Г.А., Хананашвили Н.Л.* // Радиохимия. 1992. Т. 34. № 1. С. 9.
25. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1274.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

САМОДИФФУЗИЯ ФЕРУЛОВОЙ И СИНАПОВОЙ КИСЛОТ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАН–АЦЕТОН-d6

© 2023 г. В. А. Голубев^{а,*}, Д. Л. Гурина^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*e-mail: vag@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 26.05.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Методом спинного эха ^1H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля измерены коэффициенты самодиффузии феруловой и синаповой кислот в бинарном растворителе тетрахлорметан–ацетон-d6 при температурах 278 и 298 К. Согласно полученным данным, коэффициенты самодиффузии кислот увеличиваются с ростом концентрации ацетона-d6 и температуры. Показано, что эффективные гидродинамические радиусы кислот в пределах экспериментальной погрешности не зависят от состава бинарного растворителя. С учетом молекулярной ассоциации данное поведение может быть объяснено конкуренцией двух процессов: гетероассоциации кислота — ацетон и самоассоциации кислота — кислота.

Ключевые слова: самодиффузия, феруловая кислота, синаповая кислота, тетрахлорметан, ацетон-d6

DOI: 10.31857/S0044453723020061, **EDN:** DRIXVM

Гидроксикоричные кислоты, такие как 3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-пропеновая кислота (феруловая кислота, ФК) и 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)-2-пропеновая кислота (синаповая кислота, СК) представляют собой фенольные ароматические соединения широко распространенные в природе. Структуры ФК и СК (рис. 1) характеризуются наличием в молекулах бензольного кольца, карбоксильной группы, одной или двух метоксильных групп и одной гидроксильной группы, что придает им антиоксидантные свойства [1–4]. ФК и СК помимо антиоксидантной, обладают также противовоспалительной, противомикробной, противоаллергической и противораковой активностью [5–7]. Благодаря этим свойствам кислоты используются в пищевой и фармацевтической промышленности, а также в традиционной китайской медицине [8]. Один из современных методов получения гидроксикоричных кислот и других фенольных соединений из растительных источников — экстракция [9]. Поэтому знание такого динамического свойства, как самодиффузия соединений в чистых растворителях или смесях, необходимо для их успешного извлечения и последующей обработки. Известно, что растворимость полярных органических соединений в чистом инертном растворителе мала. Однако ее можно многократно увеличить, используя сорастворители, например, ацетон. Показано, что значительное увеличение раствори-

мости связано со специфической сольватацией [10–15]. Логично предположить, что образование водородно-связанных комплексов растворенное вещество — сорастворитель влияет не только на растворимость, но и на самодиффузию растворенного вещества. Ранее нами было показано, что гетероассоциация кофейной и *n*-кумаровой кислот с ацетоном в инертном растворителе влияет на их самодиффузию, а также на химический сдвиг гидроксильных и карбоксильных протонов кислот [16]. Данная работа — продолжение нашего предыдущего исследования и направлена на выявление особенностей поведения феруловой и синаповой кислот, отличающихся друг от друга числом метоксигрупп, в бинарной смеси тетрахлорметан–ацетон-d6 методом спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали феруловую (ALDRICH, 99%) и синаповую кислоты (SIGMA-ALDRICH, $\geq 98\%$), тетрахлорметан (SIGMA-ALDRICH, anhydrous, $>99.5\%$), ацетон-d6 (ALDRICH, 99.9% D, 0.03% TMS) без дополнительной очистки. Растворы готовили гравиметрически на весах (AND HR-150AZ) с точностью 0.1 мг. Концентрация кислот в бинарных системах тетрахлорметан–ацетон-d6 составляла $\sim 1 \times 10^{-3}$ мол. доли.

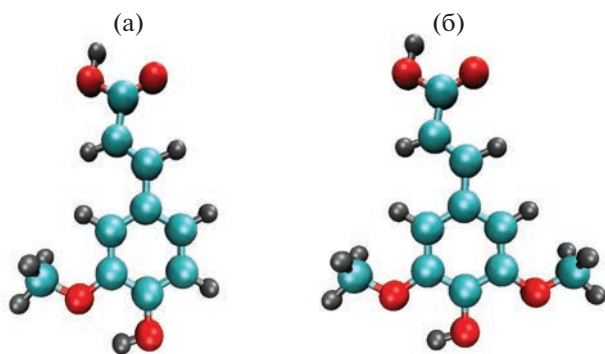


Рис. 1. Молекулы гидроксикоричных кислот: а – феруловая кислота, б – синаповая кислота.

Химические сдвиги и коэффициенты самодиффузии определяли по методике, использованной в работе [16], на спектрометре Bruker Avance III 500 с 5 мм датчиком ТВ1. Данные по самодиффузии получали при использовании программы Bruker dstegp3s для подавления возможной конвекции в образце [17]. Время диффузии во всех измерениях составляло 0.1 с. Длительность градиентных импульсов варьировала в зависимости от состава смеси. Температурную стабильность контролировали блоками Bruker BVT-3000 и BCU-05 с точностью поддержания ± 0.1 К. Погрешность определения коэффициентов самодиффузии не превышала 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Самодиффузия остаточного ацетона

Экспериментальное исследование самодиффузии компонентов бинарной системы тетрахлорметан–ацетон представлено в работе [18]. Согласно полученным данным, концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов смеси увеличиваются с ростом концентрации ацетона. Остаточный ацетон (ОА) – недейтерированный ацетон в ацетоне-d6 – часть соразтворителя в бинарной системе, таким образом, его самодиффузия может быть отнесена с достаточной степенью точности к самодиффузии как ацетона, так и ацетона-d6. Полученные в данной работе результаты согласуются с приведенными в работах [18, 19]. Как уже было показано в [19], концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии ОА может быть с достаточной степенью точности аппроксимирована уравнением Вайнесовского типа [20] (рис. 2) так же, как и концентрационная зависимость инертного соединения – тетраметилсилана [19, 21]:

$$D_{\text{OA}} = (D_{\text{OA}}^{\text{TXM}})^{X_{\text{TXM}}} (D_{\text{OA}}^{\text{A-d6}})^{X_{\text{A-d6}}}, \quad (1)$$

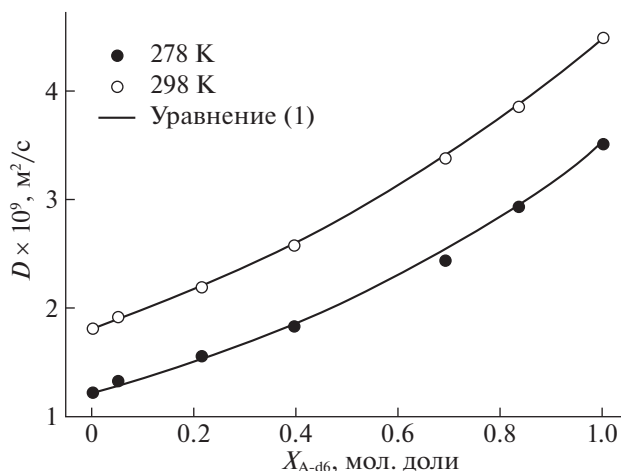


Рис. 2. Зависимости коэффициентов самодиффузии ОА от состава бинарной системы тетрахлорметан–ацетон-d6 при температурах 278 и 298 К ($X_{\text{A-d6}}$ – содержание ацетона-d6).

где $D_{\text{OA}}^{\text{TXM}}$ и $D_{\text{OA}}^{\text{A-d6}}$ – коэффициенты самодиффузии ОА в чистых растворителях, тетрахлорметане (ТХМ) и ацетоне-d6 (А-d6) соответственно, X_{TXM} и $X_{\text{A-d6}}$ мольные доли соразтворителей. Преимущество уравнения (1) – возможность прогнозировать или аппроксимировать концентрационные зависимости коэффициентов диффузии в простых (неассоциированных) смесях на основании только экспериментальных данных в чистых растворителях. Отсутствие молекулярной ассоциации (в частности самоассоциации ацетона) в бинарной системе тетрахлорметан–ацетон подтверждается результатами, полученными в работе [22]. С учетом данных, представленных в настоящей работе, величины коэффициентов самодиффузии ОА в чистом тетрахлорметане, полученные экстраполяцией уравнением (1), составили $1.22 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при 278 К и $1.81 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при 298 К (рис. 2).

Согласно уравнению Стокса–Эйнштейна, коэффициент диффузии частицы в жидкости равен:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta\sigma}, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, $\sigma = cfR/6$ – гидродинамический радиус частицы [23], c – числовой фактор, учитывающий разницу в размерах частицы и молекулы растворителя, f – числовой фактор, учитывающий отклонение частицы от сферической формы, R – радиус сферической частицы, имеющей объем исследуемой частицы. Гидродинамический радиус ОА, σ^{OA} , в ацетоне-d6 и тетрахлорметане составил $1.34 \times 10^{-10} \text{ м}$.

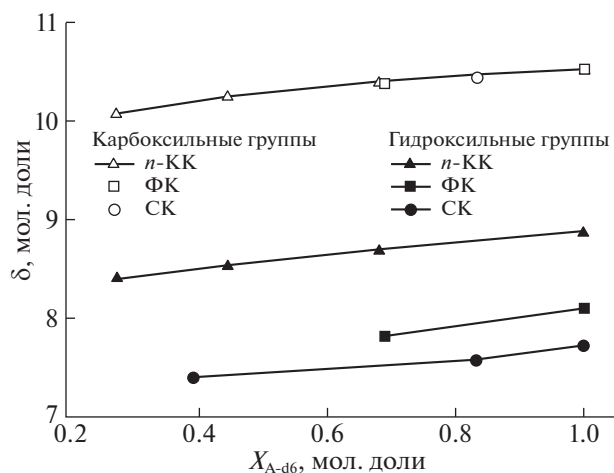


Рис. 3. Химические сдвиги протонов гидроксильных и карбоксильных групп в молекулах кислот при температуре 298 К (X_{A-d6} — содержание ацетона-d6).

Данные по вязкости чистых растворителей были взяты из работ [24, 25]. Так же, как показано в работе [19], гидродинамический радиус ОА остается постоянным и в смешанном растворителе. Например, гидродинамический радиус ацетона в чистом ацетоне составляет 1.37×10^{-10} м [26] и увеличивается с ростом концентрации хлороформа в системе ацетон—хлороформ, что указывает на гетероассоциацию ацетон—хлороформ.

Самодиффузия кислот

На рис. 3 и 4 представлены химические сдвиги протонов карбоксильных и гидроксильных групп и коэффициенты самодиффузии ФК и СК в бинарном растворителе тетрахлорметан—ацетон-d6 вместе с соответствующими данными для *n*-кумаровой кислоты (*n*-КК), взятыми из работы [16] при температурах 278 и 298 К. Коэффициенты самодиффузии и химические сдвиги протонов кислот в бинарном растворителе с низким содержанием ацетона-d6 не были измерены по причине их плохой растворимости. Как видно из рис. 3, величина химического сдвига протонов карбоксильных групп одинакова для рассматриваемых кислот, что указывает на схожий характер взаимодействия данной группы с растворителем. Различная величина химического сдвига протонов гидроксильных групп кислот связана с количеством метоксигрупп в структуре их молекул.

Коэффициенты самодиффузии кислот были измерены на основе сигналов не участвующих в обмене протонов. Согласно полученным данным, коэффициенты самодиффузии монотонно увеличиваются с ростом температуры и концентрации ацетона-d6 (рис. 4). Следует отметить, что в бинарном растворителе тетрахлорметан—ме-

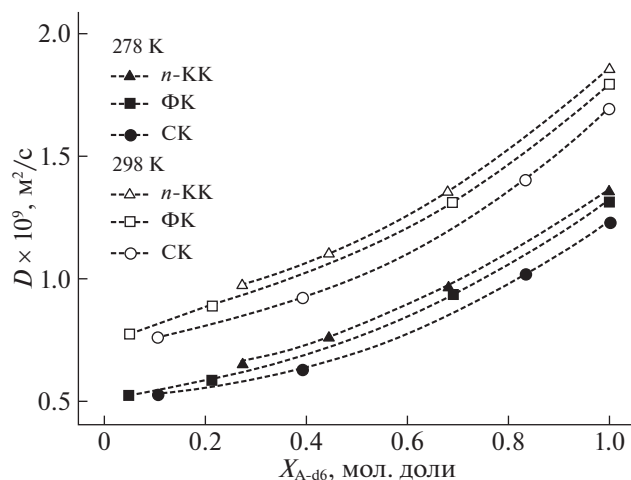


Рис. 4. Зависимости коэффициентов самодиффузии кислот от состава бинарной системы тетрахлорметан—ацетон-d6 при температурах 278 и 298 К (X_{A-d6} — содержание ацетона-d6).

танол (метанол-d4) наблюдается экстремальное поведение самодиффузии ряда растворенных веществ [19, 27, 28]. Величина коэффициентов самодиффузии кислот в исследованном концентрационном интервале бинарного растворителя располагается в следующем порядке: $n\text{-КК} > \text{ФК} > \text{СК}$ (рис. 3). Данное уменьшение величины коэффициента самодиффузии кислот может быть связано с ростом характеристических размеров и массы молекул за счет дополнительных метоксильных групп в бензольном кольце.

Наличие активных групп в структуре кислот позволяет им образовывать самоассоциаты и гетероассоциаты с растворителем, в данном случае через атом кислорода в молекуле ацетона-d6. Молекулярная ассоциация подтверждается изменением химических сдвигов протонов активных групп (рис. 3) и литературными данными [13–15, 29]. Вместе с тем в эксперименте наблюдался единственный (при фиксированной концентрации бинарного растворителя) коэффициент самодиффузии кислот, что в полидисперсных системах соответствует случаю быстрого обмена. В данных условиях коэффициенты самодиффузии кислот (D_K) могут быть представлены как среднее по коэффициентам самодиффузии их самоассоциатов и гетероассоциатов с растворителем S различного состава [17]:

$$D_K = \sum x_{K,S_j}^K D_{K,S_j}, \quad (3)$$

где x_{K,S_j}^K — доля мономеров кислоты K в ассоциате $K_i S_j$, D_{K,S_j} — коэффициент самодиффузии ассоциата $K_i S_j$. Применяя уравнение Стокса—Эйнштейна (2) для диффузии свободных мономеров

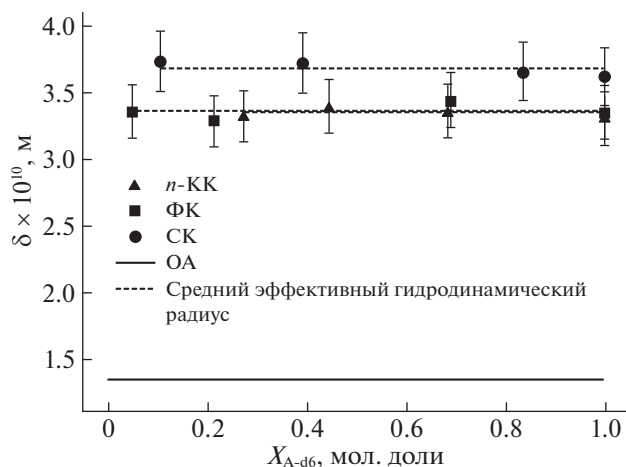


Рис. 5. Эффективные гидродинамические радиусы кислот относительно гидродинамического радиуса ОА в бинарной системе тетрачлорметан–ацетон- d_6 (X_{A-d6} — содержание ацетона- d_6).

и ассоциатов, уравнение (3) можно переписать в виде:

$$D_K = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \sum x_{K,S_j}^K \frac{1}{\sigma_{K,S_j}}, \quad (4)$$

где σ_{K,S_j} — гидродинамический радиус ассоциата $K_i S_j$, $\sigma_K = 1 / \sum x_{K,S_j}^K / \sigma_{K,S_j}$ — эффективный гидродинамический радиус кислоты. Эффективный гидродинамический радиус кислот может выступать как мера степени молекулярной ассоциации.

В отсутствие данных по вязкости (в данном случае бинарного растворителя) эффективный гидродинамический радиус кислот можно рассчитать, записав уравнение Стокса–Эйнштейна в виде [23, 30]:

$$\frac{D_{A_{CT}}}{D_K} = \frac{\sigma_K}{\sigma_{A_{CT}}}, \quad (5)$$

где $D_{A_{CT}} = k_B T / 6\pi\eta \sigma_{A_{CT}}$ и $\sigma_{A_{CT}}$ — коэффициент самодиффузии и гидродинамический радиус соединения A_{CT} , выступающего в качестве стандарта. В данной работе в качестве стандарта использовался ОА. Как видно из рис. 5, эффективный гидродинамический радиус кислот в пределах погрешности не зависит от состава смешанного растворителя. Аналогичный эффект наблюдается и для парабеов в данном бинарном растворителе [19]. В отличие от ОА, наблюдаемое постоянство эффективного гидродинамического радиуса кислот может быть связано с уменьшением степени гетероассоциации и увеличением степени самоассоциации при изменении состава смешанного растворителя.

Таким образом, экспериментально исследована самодиффузия ряда кислот в смешанном растворителе тетрачлорметан–ацетон- d_6 при температурах 278 и 298 К. Установлено, что рассмотренные кислоты характеризуются одинаковым количеством и типом активных функциональных групп в структуре их молекул. Величины химических сдвигов, а также литературные данные [13–15, 29] указывают на схожий характер взаимодействия кислот с растворителем. Согласно полученным результатам, увеличение концентрации ацетона- d_6 приводит к росту коэффициентов самодиффузии кислот в бинарном растворителе. Увеличение коэффициента диффузии также наблюдается с уменьшением массы молекул кислот. Вместе с тем эффективный гидродинамический радиус кислот не зависит от состава бинарной смеси. Постоянство эффективного гидродинамического радиуса кислот может указывать на уменьшение их степени гетероассоциации и увеличение степени самоассоциации при росте концентрации инертного растворителя (тетрачлорметана).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00685, <https://rscf.ru/project/22-23-00685/>.

ЯМР-исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y., Li Sh., Song H. et al. // Natural Product Research. 2006. V. 20 (9). P. 835. <https://doi.org/10.1080/14786410500462579>
2. Ju H.S., Li X.J., Zhao B.L. et al. // Acta Pharmacol. Sin. 1990. V. 11. P. 466.
3. Meng S., Lu Z. J., Zhang Z.N. et al. // Chin. Pharmacol. Bull. 1994. V. 10. P. 439.
4. Kikuzaki H., Hisamoto M., Hirose K. et al. // J. Agricultural and Food Chemistry. 2002. V. 50. P. 2161. <https://doi.org/10.1021/jf011348w>
5. Kumar N., Pruthi V. // Biotechnol. Rep. 2014. V. 4. P. 86.
6. El-Seedi H.R., El-Said A.M.A., Khalifa S.A.M. et al. // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 10877. <https://doi.org/10.1021/jf301807g>
7. Puupponen-Pimia R., Nohynek L., Alakomi H.-L. et al. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2005. V. 67. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1817-x>
8. Lay H.L., Shih I.J., Yeh C.H. et al. // J. Food Drug Anal. 2000. V. 8. P. 304.
9. Pereira C.G., Meireles M.A.A. // Food Bioprocess Technol. 2010 V. 3. P. 340. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0263-2>
10. Yamamoto M., Iwai Y., Nakajima T. et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 3525. <https://doi.org/10.1021/jp984604p>

11. *Ke J., Jin Sh., Han B. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 1997. V. 11. P. 53.
[https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00029-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00029-6)
12. *Gohres J.L., Shukla C.L., Popov A.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 14993.
<https://doi.org/10.1021/jp806135s>
13. *Gurina D.L., Antipova M.L., Odintsova E.G. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2018. V. 139. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.004>
14. *Gurina D.L., Antipova M.L., Odintsova E.G. et al.* // Ibid. 2017. V. 126. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.008>
15. *Gurina D.L., Odintsova E.G., Golubev V.A. et al.* // Ibid. 2017. V. 124. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.01.012>
16. *Golubev V.A., Gurina D.L.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 447.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419030075>
17. *Price W.S.* NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications. Cambridge University Press: Cambridge, 2009. 393 p.
18. *Hardt A.P., Anderson D.K., Rathbun R. et al.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 2059.
<https://doi.org/10.1021/j150582a021>
19. *Golubev V.A., Gurina D.L.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.038>
20. *Vignes A.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1966. V. 5. P. 189.
<https://doi.org/10.1021/i160018a007>
21. *Golubev V.A.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 305. P. 112813.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112813>
22. *Monakhova Yu.B., Pozharov M.V., Zakharova T.V. et al.* // J. Solution. Chem. 2014. V. 43. P. 1963.
<https://doi.org/10.1007/s10953-014-0249-1>
23. *Macchioni A., Ciancaleoni G., Zuccaccia C., Zuccaccia D.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 479.
<https://doi.org/10.1039/B615067P>
24. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
25. *Holz M., Mao X., Seiferling D.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 669.
<https://doi.org/10.1063/1.470863>
26. *Golubev V.A., Gurina D.L., Kumeev R.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 75.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418010090>
27. *Golubev V.A., Kumeev R.S., Gurina D.L. et al.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 922.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.102>
28. *Golubev V.A.* // Ibid. 2018. V. 264. P. 314.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.083>
29. *Golubev V.A., Gurina D.L.* // Ibid. 2021. V. 326. P. 115230.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115230>
30. *Cabrera E.J., Berger S.* // Magn. Reson. Chem. 2001. V. 39. P. 142.
<https://doi.org/10.1002/mrc.917>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК: 544.2

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА СОБСТВЕННУЮ
ФУНКЦИЮ И СОБСТВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ СОСТОЯНИЯ
В СКРУЧЕННОЙ УЗКОЙ ГРАФЕНОВОЙ НАНОЛЕНТЕ

© 2023 г. Н. Р. Садыков^{а,*}, Ю. А. Петрова^а, И. А. Пилипенко^а, Р. С. Храбров^а, С. Н. Скрябин^а

^аСнежинский физико-технический институт национального исследовательского ядерного университета “МИФИ”,
Снежинск, 456776 Челябинская область, Россия

*e-mail: n.r.sadykov@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.05.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Исходя из введенной геликоидальной системы координат для скрученной в виде геликоида наноленты получено выражение для эффективного геометрического потенциала. На основе эффективного геометрического потенциала для уравнения Шредингера исследована графеновая нанолента конечной длины с краями типа “кресло”, находящаяся под действием внешнего электрического поля, параллельного краям наноленты, рассчитаны уровни энергии и волновые функции электронов в окрестности точки Дирака. Показано, что в поперечном направлении существует единственное состояние.

Ключевые слова: геометрический потенциал, скрученные наноленты, уравнение Вейнгартена, модель кр-типа

DOI: 10.31857/S004445372302022X, EDN: ELHIFX

Наноструктуры, представляющие собой различные двумерные геометрические объекты, обладают уникальными свойствами, что вместе с прогрессом в производстве этих структур делает актуальными исследования свойств композитных сред на основе наночастиц. Одним из уникальных свойств таких двумерных объектов является квантовый эффективный геометрический потенциал (ГП) [1, 2], т.е. зависимость потенциальной энергии системы от чисто геометрических параметров поверхности. Геометрический потенциал имеет квантовое происхождение, поскольку он пропорционален квадрату постоянной Планка $\hbar$. Такая закономерность приводит к тому, что физические эффекты начинают проявляться в нанометровом масштабе. В реальных системах с радиусом кривизны порядка сотен нанометров величина геометрического потенциала все еще очень мала и имеет масштаб энергии меньше одного Кельвина, что препятствует экспериментальной реализации и эксплуатации многих феноменальных явлений [3–9]. Фуллерены и нанотрубки являются наночастицами, которые имеют радиус кривизны поверхности масштаба 1–10 нм. Для таких наночастиц геометрический потенциал может влиять на их частоту поверхностных колебаний [10]. Геометрический потенциал за счет давления изгибного возбуждения кривизны вы-

зывает дополнительную нормальную поверхностную силу. Для фуллеренов и нанотрубок актуальность исследования поверхностных колебаний определяется весьма малой изученностью феномена в области столь малых размеров и нанометровым диапазоном длин излучаемых волн.

Другой наночастицей, для которых геометрический потенциал приводит к феноменальным эффектам, являются скрученные наноленты. В работах [11–17] исследованы электронно-транспортные свойства скрученных графеновых нанолент. В работе [11] с учетом экспериментальных результатов [12] рассматривают наноленту как непрерывный объект, не принимая во внимание какую-либо дискретность основной гексагональной решетки. Свойства свободных электронов в геликоидальной геометрии в случае Шредингеровских материалов рассматривались в работах [2, 13, 14]. Результаты, основанные на уравнении Дирака для удерживаемой квантовой частицы на подмножестве в $\mathbb{R}_3$ приведены в работах [15–18].

В случае нанотрубок геометрический потенциал может влиять на характер движения носителей заряда. Такая задача является актуальной в хиральной спинтронике [19–23]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования свойств нанотрубок на основе силицена и герма-

нена. Нанотрубки из силицена (SiNT) синтезированы [24] в 2001 г., и с тех пор сообщалось о различных процессах роста SiNT. SiNT предлагается использовать для создания полевых транзисторов, волноводов, оптоэлектронных элементов, для замены графита в литий-ионных аккумуляторах, для создания гетеропереходов путем соединения углерода и кремниевых нанотрубок [25–28]. Влияние геометрического потенциала будет проявляться при неосесимметричном движении частиц в нанотрубках, что эквивалентно наличию проекции орбитального момента у носителей заряда на ось нанотрубки. Это в свою очередь приводит к снятию вырождения по спину в нанотрубках за счет спин-орбитального взаимодействия [23].

В данной работе исследовано влияние геометрического потенциала на электронно-транспортные свойства скрученных графеновых кресельных нанолент в продольном электрическом поле. По аналогии с [29, 12] в этой работе воспользуемся моделью кр-типа.

1. Геометрический потенциал свободных электронов на геликоиде

Получим зависимость потенциальной энергии системы от чисто геометрических параметров в случае геликоиды. Для этого воспользуемся результатами работ [2, 10].

Сначала трехмерная криволинейная система координат имеет вид

$$\mathbf{R}(q^1, q^2, q^3) = \mathbf{r}(q^1, q^2) + q^3 \hat{\mathbf{N}}(q^1, q^2), \quad (1)$$

где q^1, q^2, q^3 – контрвариантные координаты трехмерной системы координат, $\mathbf{r}(q^1, q^2)$ определяет точки двумерной поверхности, $\hat{\mathbf{N}}(q^1, q^2)$ является единичной нормалью к поверхности в рассматриваемой точке (более подробно см. [10]). Введение трехмерной системы (1) с помощью единичной нормали $\hat{\mathbf{N}}(q^1, q^2)$ позволяет воспользоваться уравнением Вейнгартена [30]. Тот факт, что двумерная поверхность однозначно определяется с помощью координат q^1, q^2 , означает, что существует двумерная система координат с базисными векторами $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ и метрическим тензором $g_{\alpha\beta}$ размерности 2 (первая квадратичная форма)

$$\mathbf{e}_\alpha = \partial \mathbf{r} / \partial q^\alpha, \quad \mathbf{e}_\beta = \partial \mathbf{r} / \partial q^\beta, \quad g_{\alpha\beta} = \mathbf{e}_\alpha \mathbf{e}_\beta, \quad (2)$$

где $\alpha, \beta = 1, 2$. Аналогично для трехмерной системы координат следуют выражения для базисных

векторов $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ и метрического тензором G_{ij} размерности 3

$$\mathbf{e}_i = \partial \mathbf{R} / \partial q^i, \quad \mathbf{e}_j = \partial \mathbf{R} / \partial q^j, \quad G_{ij} = \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j, \quad (3)$$

где $i, j = 1, 2, 3$.

Для удобства математических выкладок в дальнейшем в (1) будем считать, что как в двумерной, так и трехмерной криволинейных системах координат для контрвариантных компонент радиус-вектора

$$q^1 = u, \quad q^2 = v, \quad q^3 = \xi. \quad (4)$$

Исключением будет тот факт, когда нам нужно будет перейти к ковариантным компонентам радиус-вектора.

Согласно [2] (см. также [10]) учет параметров двумерной поверхности приводит к следующему выражению для геометрического потенциала

$$V_s = -\frac{\hbar^2}{8m_e} \left[\frac{1}{f^2} \left(\frac{\partial f}{\partial q^3} \right)^2 - \frac{2}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial (q^3)^2} \right] \Bigg|_{\xi=0} = -\frac{\hbar^2}{8m_e} [(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - 4\lambda_1\lambda_2] = -\frac{\hbar^2}{8m_e} (\lambda_1 - \lambda_2)^2, \quad (5)$$

где величины главных кривизн λ_1, λ_2 поверхности являются решением уравнения [30, 31]

$$\begin{vmatrix} b_{11} - \lambda g_{11} & b_{12} - \lambda g_{12} \\ b_{21} - \lambda g_{21} & b_{22} - \lambda g_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

В (6) метрический тензор двумерной поверхности и тензор $b_{\alpha\beta}$ – это первая и вторая квадратичные формы, соответственно; $f = \sqrt{G/g}$, $dS = \sqrt{g} du dv$ – элементарная площадь двумерной поверхности, $dV = \sqrt{G} du dv d\xi$ – элементарный объем, G и g – определители метрических тензоров G_{ij} и $g_{\alpha\beta}$.

Квантовое состояние для свободных электронов на геликоидальной поверхности с учетом эффективного геометрического потенциала исходя из двумерного уравнения Шредингера

Здесь мы изучаем геликоидальную поверхность, чтобы получить представление о взаимодействии между квантовыми частицами и кривизной в случае скрученной наноленты, а также возникающих в результате этого возможных физических эффектов (структура скрученной графеновой наноленты с краями типа “кресло” приведена на рис. 1). Электронно-транспортные свойства скрученных графеновых нанолент исследовались ранее в работах [11–17]. Следуя да Коста [2] получим эффективный геометрический потенциал (5) в двумерном уравнении Шредингера. Для этого по аналогии с работой [32] с учетом

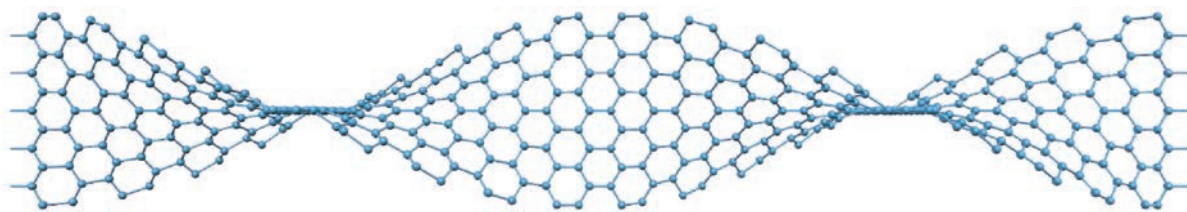


Рис. 1. Геликоидально скрученная нанолента.

обозначений (4) сначала введем геликоидальную систему координат

$$\begin{aligned} x^1 &= u \cos(\kappa v) + \xi \sin(\kappa v), \\ x^2 &= u \sin(\kappa v) - \xi \cos(\kappa v), \quad x^3 = v + \kappa u \xi, \end{aligned} \quad (7)$$

где x^1, x^2, x^3 — декартовы координаты; du, dv, ξ — геликоидальные координаты; координата x^3 направлена вдоль нанополоски; $\kappa = 2\pi/L$, L есть длина кручения. Исходя из хорошо известных связей между базисными векторами и координатами [30], запишем базисные векторы для геликоидальной системы координат

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{e}}_1 &= \partial \mathbf{r} / \partial u = (\cos(\kappa v), \sin(\kappa v), \kappa \xi), \\ \tilde{\mathbf{e}}_2 &= \partial \mathbf{r} / \partial v = (\kappa[-u \sin(\kappa v) + \xi \cos(\kappa v)], \\ &\quad \kappa[u \cos(\kappa v) + \xi \sin(\kappa v)], 1), \\ \tilde{\mathbf{e}}_3 &= \partial \mathbf{r} / \partial \xi = (\sin(\kappa v), -\cos(\kappa v), \kappa u). \end{aligned} \quad (8)$$

Из (8) следует выражение для метрического тензора $\tilde{G}_{ij} = \tilde{\mathbf{e}}_i \tilde{\mathbf{e}}_j$ геликоидальной системы координат

$$\tilde{g}_{ij} = \begin{pmatrix} 1 + \kappa^2 \xi^2 & 2\kappa \xi & \kappa^2 \xi u \\ 2\kappa \xi & 1 + \kappa^2 [u^2 + \xi^2] & 0 \\ \kappa^2 \xi u & 0 & 1 + \kappa^2 u^2 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где при $\xi = 0$, $\tilde{G} = \det \tilde{G}_{ij} = [1 + \kappa^2 u^2]^{1/2}$. Из (9) следует, что геликоидальная система координат (7) при $\xi = 0$ является ортогональной.

Геликоидальная система координат (7) позволяет записать уравнение поверхности скрученной нанополоски $\mathbf{r}(u, v)$, края которой представляет собой спирали относительно оси симметрии ξ . Такая поверхность представляет собой геликоид $\mathbf{r}(u, v)$, который в обозначениях с работой [2] <https://www.msn.com/ru-ru/feed> описывается уравнением из (1) при $q^3 = 0$ или описывается системой координат (7) при $\xi = 0$

$$\mathbf{r}(u, v) = (x^1, x^2, x^3) = (u \cos[\kappa v], u \sin[\kappa v], v). \quad (10)$$

Из (8) и (9) следует, что между базисным вектором $\tilde{\mathbf{e}}_\xi$ системы координат (7) и нормалью $\hat{\mathbf{N}}$ из (1) к геликоиду существует связь

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{N}} &= \frac{1}{[1 + (\kappa u)^2]^{1/2}} \tilde{\mathbf{e}}_\xi \Big|_{\xi=0} = \\ &= \frac{1}{[1 + (\kappa u)^2]^{1/2}} (\sin(\kappa v), -\cos(\kappa v), \kappa u). \end{aligned} \quad (11)$$

Чтобы перейти из системы координат (7) к системе координат (1), нужно с учетом (10) предположить $dq^3 = h_3 d\xi$, где $h_3 = (1 + \kappa^2(u)^2)^{1/2}$ — коэффициент Ламэ [33] системы координат (9).

При $\xi = 0$ из (9) следует двумерная геликоидальная система координат с метрическим тензором $g_{\alpha\beta}$ (первая квадратичная форма), а также вторая квадратичная форма $b_{\alpha\beta}$ [30]

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta} &= \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial q^\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 + (\kappa u)^2 \end{pmatrix}, \\ b_{\alpha\beta} &= \hat{\mathbf{N}} \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial q^\alpha \partial q^\beta} \Big|_{q^3=0} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{-\kappa}{[1 + (\kappa u)^2]^{1/2}} \\ \frac{-\kappa}{[1 + (\kappa u)^2]^{1/2}} & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

Из (6) и (11) получим выражения для величин главных кривизн λ_1, λ_2

$$\lambda_1 = -\lambda_2 = \kappa / [1 + (\kappa u)^2]. \quad (13)$$

Это приводит к следующему выражению для геометрического потенциала

$$V_s = -\frac{\hbar^2}{8m_e} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\kappa^2}{[1 + (\kappa u)^2]^2}. \quad (14)$$

Из выражения для потенциала следует, что собственное значение энергии изолированного состояния будет отрицательной величиной.

Исходя из первой квадратичной формы $g_{\alpha\beta}$ из равенств (12) для шредингеровских материалов [2, 13, 14] с учетом выражения (14) для геометрического потенциала получим для частицы уравне-

ние для волновой функции с учетом продольного электрического поля W

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial(u)^2} + \frac{\kappa^2 u}{1 + (\kappa u)^2} \frac{\partial}{\partial u} + \frac{\kappa^2}{[1 + (\kappa u)^2]^2} \right] \Psi + \frac{1}{[1 + (\kappa u)^2]} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial(v)^2} = -\frac{2m_e}{\hbar^2} (E + |e|Wv) \Psi. \quad (15)$$

В данной работе мы рассматриваем узкие наноленты с кресельными краями с шахматной конфигурацией N -AGNRs, где $N = 11$ [29, 34, 35]. В этом случае при $m = (N - 1)/2 = 5$ ширина наноленты $H = m\sqrt{3}b \approx 1.23$ нм, где $b = 0.142$ нм – расстояние между атомами углерода в графене. При длине периода геликоидальной наноленты $L = 10H$ следует, что $[1 + (\kappa q_{\max}^1)^2] \approx 1.05$, где $q_{\max}^1 = H/2$, $\kappa L = 2\pi$. Таким образом при выполнении условия $\kappa q_{\max}^1 \ll 1$ для уединенной нанополоски уравнение (15) приближенно может быть решено методом разделения переменных

$$\Psi = \Phi_1(u)\Phi_2(v),$$

$$\frac{\partial^2}{\partial v^2} \Phi_2 = -\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_1 + |e|Wv) \Phi_2, \quad (16)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial(u)^2} + \frac{\kappa^2 u}{1 + (\kappa u)^2} \frac{\partial}{\partial u} + \frac{\kappa^2}{[1 + (\kappa u)^2]^2} \right] \Phi_1 = -\frac{2m_e}{\hbar^2} E_1 \Phi_1,$$

с краевыми условиями $\Phi_2(v = \pm L/2) = 0$, $\partial\Phi_1(u = \pm H/2)/\partial u = 0$, где L и H – длина и ширина наноленты, E и E_1 – энергии постоянной величины. В случае необходимости точность расчетов можно уточнить, если воспользоваться теорией возмущения [36].

Решение функции Φ_2 первого уравнения в (16) выражается через функции Эйри $Ai(\zeta)$ и $Bi(\zeta)$ [37, 36]

$$\Phi_2(\zeta) = C_1 Ai(\zeta) + C_2 Bi(\zeta), \quad (17)$$

где C_1 и C_2 есть постоянные величины,

$$\zeta = (2m_e |e|W/\hbar^2)^{1/3} [v + (E - E_1)/|e|W],$$

$$\left[\frac{2m_e |e|W}{\hbar^2} \right]^{1/3} \left[-\frac{L}{2} + \frac{(E - E_1)}{|e|W} \right] \leq \zeta \leq \left[\frac{2m_e |e|W}{\hbar^2} \right]^{1/3} \left[\frac{L}{2} + \frac{(E - E_1)}{|e|W} \right], \quad \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \Phi_2 = -\zeta \Phi_2.$$

Найдем решение второго уравнения в (16). Введем новую переменную $\varsigma = \tanh(\sqrt{2}\kappa u)$ и, исходя из условия $(\kappa u)^2 \ll 1$ для нанополосок, вто-

рое уравнение Шредингера из (16) преобразуем к виду

$$\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \varsigma^2} - \frac{3\varsigma}{2(1-\varsigma^2)} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \varsigma} + \frac{m_e E_1/(\hbar\kappa)^2 + (1-\varsigma^2)/2}{(1-\varsigma^2)^2} \Phi_1 = 0, \quad (18)$$

где $V_S = -\hbar^2 \kappa^2 (1 - \varsigma^2)/(2m_e)$, $\cosh(\sqrt{2}\kappa q^1) \approx 1 + (\kappa u)^2$.

Уравнение (18) является обобщенным уравнением гипергеометрического типа [37]

$$\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \varsigma^2} + \frac{\tilde{\tau}}{\sigma} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \varsigma} + \frac{\tilde{\sigma}}{\sigma^2} \Phi_1 = 0, \quad (19)$$

где $\sigma = 1 - \varsigma^2$, $\tilde{\tau} = -3\varsigma/2$, $\tilde{\sigma} = (1 - \varsigma^2)/2 + m_e E_1/(\hbar\kappa)^2$. Обобщенное уравнение гипергеометрического типа (19) легко сводится к уравнению гипергеометрического типа

$$(1 - \varsigma^2) \frac{\partial^2 y}{\partial \varsigma^2} + \left(-2\varsigma - \varsigma \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{4m_e E_1}{(\hbar\kappa)^2}} \right) \frac{\partial y}{\partial \varsigma} + \left(\frac{m_e E_1}{(\hbar\kappa)^2} + \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{4m_e E_1}{(\hbar\kappa)^2}} \right) y = 0, \quad (20)$$

где

$$\Phi_1 = y(\varsigma)\varphi(\varsigma), \quad \varphi = C(1 - \varsigma^2)^{\left(\frac{1}{8} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{4m_e E_1}{(\hbar\kappa)^2}}\right)}. \quad (21)$$

Результаты расчетов

Была проведена серия расчетов для узких нанолент с кресельными краями с шахматной конфигурацией [29, 34, 35]. В расчетах для нанополосок с кресельными краями с шахматной конфигурацией N -AGNRs, где $N = 11$, полагалось, что $m = (N - 1)/2 = 5$, ширина наноленты $H = 5\sqrt{3}b \approx 1.23$ нм, $b = 0.142$ нм, период геликоидальной наноленты $L = 10H$, $-H/2 \leq u \leq H/2$, $\kappa L = 2\pi$. Следует сказать, что на данный момент времени на основе технологии осаждения из газовой фазы синтезированы графеновые нанополоски с кресельными краями 7-AGNR с симметричной конфигурацией шириной $H = 3\sqrt{3}b$.

Из результатов расчетов следует, что в поперечном направлении существует только одно стационарное состояние $|n = 1\rangle$ при выполнении второго краевого условия $\partial\Phi_1(u = \pm H/2)/\partial u = 0$, уровень энергии которого равняется $E_{1,n=1} = 0.3(V_S)_{\max} = -\frac{0.3\hbar^2 \kappa^2}{2m_e} = -3 \times 10^{-3}$ эВ. При выполнении первого краевого условия $\Phi_1(u = \pm H/2)u = 0$ стационарное состояние $|n = 1\rangle$ отсутствует. Последнее объясняется малым значением ширины H наноленты. Действительно, при отсутствии кручения и при выполнении первого краевого

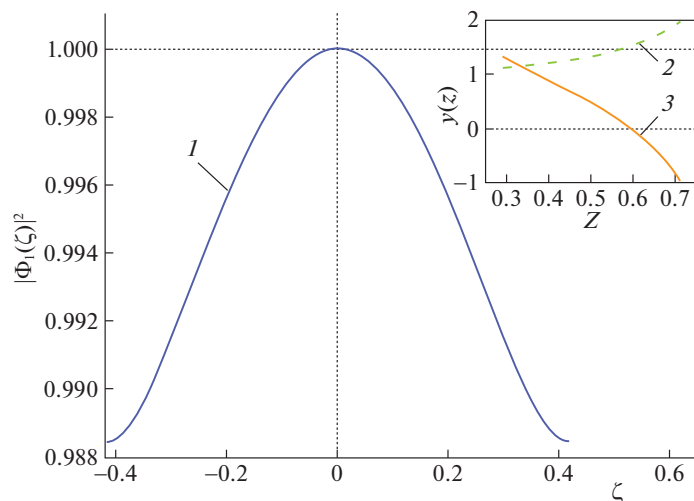


Рис. 2. Зависимость собственной функции $|\Phi_1(z)|^2$ основного состояния $E_{1,n=0} = -3 \times 10^{-3}$ эВ от z .

условия на границе наноленты $\Phi_1(u = \pm H/2) = 0$ из (16) следует оценка величины уровня энергии $|E_1| \sim 2\pi^2 \hbar^2 / (mH^2) \approx 1$ эВ, что значительно больше энергии $E_{1,n=1} = 0.3(V_S)_{\max} = -3 \times 10^{-3}$ эВ стационарного состояния $|n=1\rangle$, чем когда выполняется второе краевое условие на краю наноленты. На рис. 2 приведена зависимость квадрата от модуля собственной функции $|\Phi_1(\zeta)|^2$ (кривая 1) основного состояния $E_{1,n=1}$ от ζ , где $\zeta = \tanh(\sqrt{2}ku)$, u — поперечная координата. На вставке приведена зависимость гипергеометрической функции $y(z)$ от переменной z , где $z = (1 - \zeta)/2$. Два решения гипергеометрического уравнения (20) были определены внутри круга $|z| < 1$ гипергеометрическими рядами [37, 36]

$$y_1 = F(\alpha, \beta, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots, \quad (22)$$

$$y_2 = z^{1-\gamma} F(\beta - \gamma + 1, \alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z). \quad (23)$$

Штриховая кривая 2 соответствует первому решению y_1 из (22) гипергеометрического уравнения (20); сплошная кривая 3 соответствует второму решению y_2 из (23).

5. Заключение

Таким образом, в работе вычислен геометрический потенциал (14) на геликоидальной поверхности, максимальное значение которого порядка $\max|V_S| = \hbar^2 \kappa^2 / (2m_e) = 10^{-2}$ эВ при периоде геликоиды $L = 12.3$ нм, ширине наноленты

$H = 0.1L$, где $\kappa = 2\pi/L$. Аналитически показано, что главные кривизны геликоидальной поверхности равны по абсолютной величине и противоположены по знаку. Это приводит к тому, что величина геометрического потенциала значительно больше, чем в случае деформированной сферической возмущенной поверхности [10]. В случае узкой ленты задача решается методом разделения переменных, причем в поперечном направлении существует единственное изолированное состояние. Уровень энергии изолированного состояния является отрицательной величиной: при $L = 12.3$ нм имеет место $E_{n=1} = 0.3(V_S)_{\max} = -3 \times 10^{-3}$ эВ.

В работе [29] исходя из двух- и четырехточечной элементарной ячейки на основе непрерывной модели кр-типа (the continuum model of kр-type) показано, что при наличии продольного стационарного электрического поля в углеродных нанотрубках и узких плоских нанолентах уровни энергии образуют эквидистантный спектр

$$E_{1,k} = E_1 + \varepsilon_k, \quad \varepsilon_k = [\pi \hbar v_F / (2L_0)](1 + 2k), \quad (24)$$

где, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$, $v_F = 3b|\tau|/(2\hbar)$ — скорость Ферми, $\tau = -|\tau|$, τ — интеграл перескока, $\hbar$ — постоянная Планка, L_0 — длина наноленты. При $L_0 = 50$ нм разность между соседними эквидистантными уровнями энергий $\Delta\varepsilon = \varepsilon_k - \varepsilon_{k-1}$ из

$$(24) \text{ равна } \Delta\varepsilon = \frac{\pi \hbar v_F}{L_0} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ эВ. Такие результаты}$$

следуют, когда используются не Шредингеровские, т.е. используется уравнение Дирака (Майорана). В этом случае эволюция изоспина описывается уравнением Эрмита [38], в то время как в соответствии с (16) эволюция носителей заряда описывается с помощью функций Эйри (17). Данный вопрос выходит за рамки рассматриваемой работы.

Полученные в работе результаты представляют большой интерес при движении носителей заряда в нанотрубках по геликоидальным траекториям. Например, в работе [23] исследовано образование спинных минищелей за счет деформации кручения нехиральных гексагональных кресельных (n, n) и зигзагообразных ($n, 0$) кремниевых нанотрубок (SiNT). В работе снятие вырождения по спину в нанотрубках (эффект Рашбы) достигается за счет спин-орбитального взаимодействия.

Авторы статьи благодарят Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ за поддержку, оказанную в рамках Программы повышения конкурентоспособности “Проект 5-100” (договор № 02.а03.21.0005.27.08.2013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jensen H., Koppe H.* // Ann. Phys. 1971. V. 63. № 2. P. 586.
[https://doi.org/10.1016/0003-4916\(71\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0003-4916(71)90031-5)
2. *Costa R.C.T.* // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. № 4. P. 1982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.1982>
3. *Cantele G., Ninno D., Iadonisi G.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 3730.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.13730>
4. *Aoki H., Koshino M., Takeda D. et al.* // Ibid. 2001. V. 65. P. 035102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.035102>
5. *Encinosa M., Mott L.* // Phys. Rev. A. 2003. V. 68. P. 014102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.68.014102>
6. *Gravesen J., Willatzen M.* // Ibid. 2005. V. 72. P. 032108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.032108>
7. *Marchi A., Reggiani S., Rudan M., Bertoni A.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 035403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035403>
8. *Ведерников А.И., Чаплик А.В.* // ЖЭТФ. 2000. Т. 117. № 2. С. 449. <http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/r/index/r/117/2/p449?a=list>
9. *Ortiz C., van den Brink J.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 165419.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165419>
10. *Садьков Н.Р., Юдина Н.В.* // Журн. технич. физики. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 387.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.03.48921.62-19>
11. *Atanasov V., Saxena A.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 035440.
<https://doi.org/journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.92.035440>
12. *Mohanty N., Moore D., Xu Z. et al.* // Nat. Commun. 2012. V. 3. P. 844.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1834>
13. *Dandoloff R., Truong T.T.* // Phys. Lett. A. 2004. V. 325. P. 233.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.03.050>
14. *Atanasov V., Dandoloff R., Saxena A.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 033404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.033404>
15. *Burgess M., Jensen B.* // Phys. Rev. A. 1993. V. 48. P. 1861.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.48.1861>
16. *Atanasov V., Saxena A.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 205409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205409>
17. *Joglekar Y.N. and Saxena A.* // Ibid. 2009. V. 80. P. 153405-4.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.153405>
18. *Atanasov V., Saxena A.* // J. Phys. Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 175301.
19. *Yang S.H.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 120502.
20. *Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y., Parkin S.S.P.* // Nat. Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328.
21. *Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R., and Waldeck D.H.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478
22. *Naaman R. and Waldeck D.H.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263.
23. *D'yachkova P.N. and D'yachkov E.P.* // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 120. P. 173101.
<https://doi.org/10.1063/5.008690>
24. *Kiricsi I., Fudala A., Konya et al.* // Appl. Catal. 2000. A. 203. L. 1.
25. *De Crescenzi M., Castrucci P., Scarselli M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 231901.
26. *Morata A., Pacios M., Gadea G. et al.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 4759.
27. *Wu H., Chan G., and Choi J.W.* // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 310.
28. *Chan C.K., Peng H., Liu G. et al.* // Ibid. 2008. V. 3. P. 31.
29. *Sadykov N.R., Muratov E.T., Pilipenko I.A., Aporoski A.V.* // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2020. V. 120. P. 114071.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114071>
30. *Dubrovina B.A., Novikov S.P., and Fomenko A.T.* // Modern Geometry: Methods and Applications, 2nd ed. M.: Fizmatlit, 1986.
31. *Spivak M.* A Comprehensive Introduction to Differential Geometry Publish or Perish, Boston, 1999.
32. *Sadykov N.R.* Quantum Electronics. 1996. V. 26 (3). P. 271. <http://iopscience.iop.org/1063-7818/26/3/A24>.
33. *Будак Б.М., Самарский А.А., Тихонов А.Н.* Сборник задач по математической физике. 4-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 688 с. ISBN 5-9221-0311-3.
34. *Onipko A. and Malysheva L.* // Phys. Status Solidi. 2017. V. 255. P. 1700248.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201700248>
35. *Boyd R.W.* Nonlinear Optics. Academic Press, San Diego (2003).
36. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Course of Theoretical Physics. V. 3: Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory, 4th ed. (Oxford Univ. Press, Oxford, 1980) M.: Nauka, 1989.
37. *Никифоров А.Ф., Уваров В.Б.* Специальные функции математической физики. М.: Физматлит, 1978.
38. *Садьков Н.Р.* // Теоретическая и математическая физика. 2014. Вып. 180. № 3. С. 368.
<https://doi.org/10.4213/tmf8642>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 537.874

РАДИОЭКРАНИРУЮЩИЕ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА

© 2023 г. Ю. В. Самухина^{а,*}, Г. М. Николадзе^б, Т. А. Кулькова^а, А. К. Буряк^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071, Россия

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

*e-mail: juliesam2008@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

В работе рассмотрен шунгит в качестве наполнителя композиционных материалов, представляющий собой природный композит из углеродных наночастиц с разнообразными микро- и наноразмерными минеральными примесями, благодаря чему этот материал обладает высокой проводимостью и экранирующими электромагнитное излучение свойствами. Исследованы радиопоглощающие и экранирующие характеристики композиционного материала на основе мелкодисперсного шунгита и карбамидоформальдегидной смолы в диапазоне частот от 500 МГц до 4 ГГц. Определено влияние толщины образцов на электромагнитные свойства исследуемого композита.

Ключевые слова: шунгит, радиопоглощающие покрытия, экранирующие покрытия, композиционные материалы, экраны электромагнитного излучения

DOI: 10.31857/S0044453723020231, **EDN:** ELPKSB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время стремительное развитие электронной техники определяет необходимость совершенствования способов защиты технических средств от высокочастотного электромагнитного излучения (ЭМИ). Для этой цели широко используются радио- и СВЧ-экранирующие материалы. Высокая электропроводность материалов обеспечивает отражение ЭМИ от поверхности экрана и соответственно низкий коэффициент прохождения ЭМИ [1].

На данный момент перспективным является создание экранов ЭМИ на основе нанодисперсных наполнителей, обладающих особыми свойствами за счет своей размерности, что обеспечивает возможность управления характеристиками экранирования электромагнитного излучения, а также позволяет получить высокие механические характеристики получаемых покрытий.

При создании таких покрытий могут использоваться природные и синтетические материалы. Важным фактором, влияющим на выбор в пользу природного материала, является доступность месторождений и многотоннажное производство таких материалов и продуктов их переработки [2].

Предпочтительно использование электропроводных углеродосодержащих минералов в порошкообразном виде, которые в отличие от ме-

таллических порошков не подвержены коррозии и обладают электропроводностью [3]. Шунгиты по совокупности характеристик представляют собой природный композит – равномерное распределение высокодисперсных кристаллических силикатных частиц в аморфной углеродной матрице.

На основе наноструктурированного шунгита создан ряд экранирующих электромагнитное излучение материалов и изделий, которые применяются в строительстве, например, при облицовке помещений защитными покрытиями, или при формировании защитных корпусов и чехлов для электронного оборудования (персональных компьютеров, мобильных телефонов и т. д.) [4].

Основным проводником электрического тока в шунгите является углерод с графитоподобной структурой. Атомы углерода на краях плоскостей графеновых слоев имеют свободные валентности. К свободным валентностям атомов углерода на краях графеновых плоскостей присоединяются гетероатомы и атомы Si, Fe, K и т.д. [5].

Углеродсодержащие порошкообразные материалы являются ингибиторами процесса коррозии, характеризуются меньшей по сравнению с металлами массой и низкой стоимостью. Шунгит обладает разнообразием высокоэффективных и полезных физико-химических свойств [6]. Углерод, составляющий его основу, обладает самым

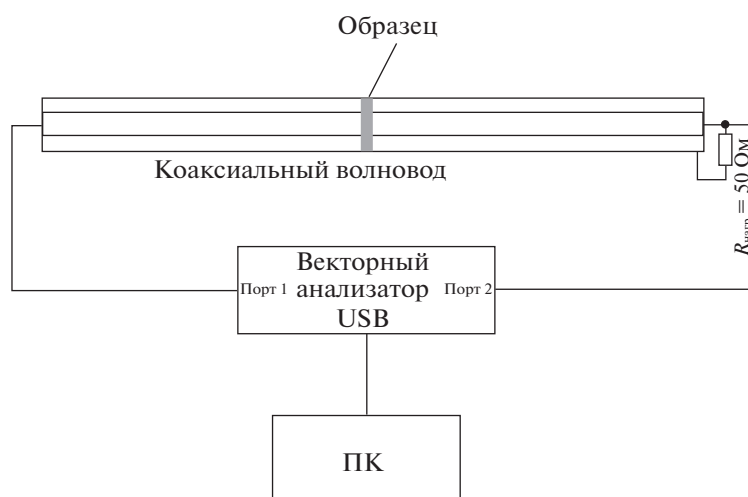


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки.

высоким уровнем аллотропизации: от аморфного состояния и монокристаллического графита до фуллеритов и графенов, а также фуллеренов, обнаруженных впервые именно в шунгите, которые оказываются легированными оксидами металлов и кремния. Шунгитовые породы обладают высокой исходной проводимостью, развитой наноразмерной структурой и ее пористостью [7].

Использование электропроводящего материала для радиоэкранирующего корпуса с вентиляционными или коммутационными отверстиями, которые характерны для большинства радиотехнических изделий, генерирующих собственный шумовой фон, как правило, приводит к возникновению резонансных явлений внутри корпуса. Утечка ЭМИ, сгенерированного внутри корпуса в результате резонансных явлений, может существенно уменьшить эффективность мер по радиоэкранированию радиотехнических средств [8, 9]. Для эффективного радиоэкранирования технических средств, при наличии отверстий в корпусе, требуется использование специального композита, обладающего существенными радиопоглощающими свойствами. Такими свойствами обычно обладают композиты, в состав которых входят электропроводящие материалы [10].

В работе исследованы радиоэкранирующие и радиопоглощающие свойства композитных материалов, созданных на основе шунгита и карбамидоформальдегидного клея. Такие клеи широко используются в радиотехнических изделиях, при производстве клееных материалов в деревообрабатывающей промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе радиоэкранирующие и радиопоглощающие свойства композита исследова-

лись на высоких и сверхвысоких частотах с помощью векторного анализатора “NanoVNA V2”, подключенного к персональному компьютеру, и коаксиального согласованно нагруженного волновода, имеющего волновое сопротивление 50 Ом. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

В работе использовался мелкодисперсный порошок шунгита с размерами частиц до 20 мкм и параметрами пористой структуры, определенными по изотермам адсорбции паров азота при 77 К: удельная поверхность — от 6–20 м²/г, суммарный объем пор — до 0.05–0.15 см³/г при эффективном радиусе 3–10 нм. Исследуемый порошок был получен из шунгитовых пород Зажогинского месторождения и относится к III группе разновидностей шунгитных материалов и характеризуется разнообразием состава по содержанию минеральной основы, количеству шунгитного (углеродного) вещества и наличием в шунгите наночастиц — фуллеренов, которые открывают широчайшие перспективы по его использованию [11]. На основании данных рентгеновского микроанализа был определен компонентный состав использованного в работе шунгита (таблица 1).

В работе использовался карбамидоформальдегидный клей KRONORES марки KBU плотностью 1270–1300 кг/м³, растворимостью в воде 1 : 1 и содержанием свободного формальдегида 0.2%.

Образцы № 1 (шунгит), № 2 (шунгит) и № 3 (клей) были изготовлены в форме шайб, имеющих толщину 15 мм, 5 мм и 5 мм соответственно.

Образцы помещались внутрь волновода, управление векторным анализатором осуществлялось при помощи компьютерной программы VNA View. Используя данную программу, были измерены *S*-параметры волновода с шайбами из

композитного материала. Измерения проводились в частотном диапазоне 500 МГц–4 ГГц.

Используя экспериментально измеренные значения S -параметров, были определены коэффициенты отражения (R), пропускания (T) и поглощения (A):

$$R = |S_{11}|^2,$$

$$T = |S_{21}|^2,$$

$$A = 1 - R - T,$$

$$A_{\text{eff}} = \frac{1 - R - T}{1 - R}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частотные зависимости коэффициентов отражения, пропускания, поглощения и эффективного поглощения для различных композитных образцов представлены на рис. 2. Сплошными линиями обозначены частотные зависимости, соответствующие образцу № 1; штриховыми линиями обозначены частотные зависимости для образца № 2; пунктирными линиями обозначены зависимости, соответствующие образцу № 3.

Установлено, что наличие шунгита в образце приводит к уменьшению коэффициента пропускания T ЭМИ, увеличению коэффициента отражения R , изменению коэффициента поглощения A , увеличению эффективного поглощения A_{eff} . Наблюдаемый характер зависимости поглощения от частоты ЭМИ указывает на увеличение радиопоглощающих свойств исследуемого композита с ростом частоты, несмотря на увеличение коэффициента отражения.

Увеличение толщины образца с шунгитом приводит к увеличению коэффициента отражения и уменьшению коэффициента пропускания ЭМИ. Наблюдается также изменение коэффициента поглощения (не более, чем на 1 дБ на частотах 500–1500 МГц). Эффективное поглощение у образца № 1 с ростом частоты возрастает до 4.78 дБ по сравнению с образцом № 2 на всем диапазоне измерений.

Результаты исследований показали, что самый низкий коэффициент пропускания T ЭМИ в диапазоне частот 500 МГц–4 ГГц наблюдается у композита № 1 на основе шунгита и составляет –3.71 дБ. Для образцов одинаковой толщины, но с разным составом, также характерно заметное отличие в величине коэффициента пропускания. Для образца № 2 с шунгитом значения T в исследуемом диапазоне частот ниже, чем для образца № 3, и изменяются в пределах от –0.97 дБ до –2.96 дБ.

Таблица 1. Относительное (%) содержание компонентов в шунгите

Компонент	Содержание, %
Углерод (C)	41.1
Кислород (O)	29.8
Кремний (Si)	23.4
Алюминий (Al)	2.1
Железо (Fe)	1.7
Калий (K)	1.3
Кальций (Ca)	0.4
Натрий (Na)	0.2

Коэффициент эффективного поглощения A_{eff} для образца № 1 принимает значения от –3.4 дБ до –6.35 дБ, для образца № 2 A_{eff} изменяется в пределах от –3.54 дБ до –8.18 дБ в диапазоне частот 500 МГц–4 ГГц. Наименьшее значение коэффициента эффективного поглощения получено для образца № 3 и составляет –13.93 дБ.

Изменение характеристик композитного материала приводит к изменениям коэффициентов отражения и эффективного поглощения покрытий. Более высокие значения коэффициентов отражения образца № 1 (максимальное значение R_{max} составляет –4.17 дБ) и образца № 2 ($R_{\text{max}} = -6$ дБ) по сравнению с образцом № 3 ($R_{\text{max}} = -7.52$ дБ) связано с большей электрической проводимостью, более высокие значения эффективного поглощения – с диэлектрической проницаемостью шунгитовой породы [12]. Изменения коэффициентов отражения и эффективного поглощения, в свою очередь, приводят к изменениям коэффициентов поглощения и пропускания.

Таким образом, установлено, что радиопоглощающие композиционные материалы на основе шунгита, а также толщина композита существенным образом влияют на его радиопоглощающие и радиоэкранирующие характеристики. Композитные материалы на основе шунгита обладают достаточно высокой эффективностью экранирования, при этом меньшая толщина является более предпочтительной, так как процесс экранирования связан со скин-эффектом [8]. Шунгитовые породы имеют ряд экономических и технологических преимуществ вследствие высокой проводимости и особенностей структуры углерода, связанной с хорошо развитой наноструктурной пористостью. Рассмотренный композиционный материал на основе шунгита с достаточной эффективностью может быть использован в качестве как экранирующего, так и радиопоглощающего материала для защиты персонала и оборудования от нежелательного воздействия ЭМИ и

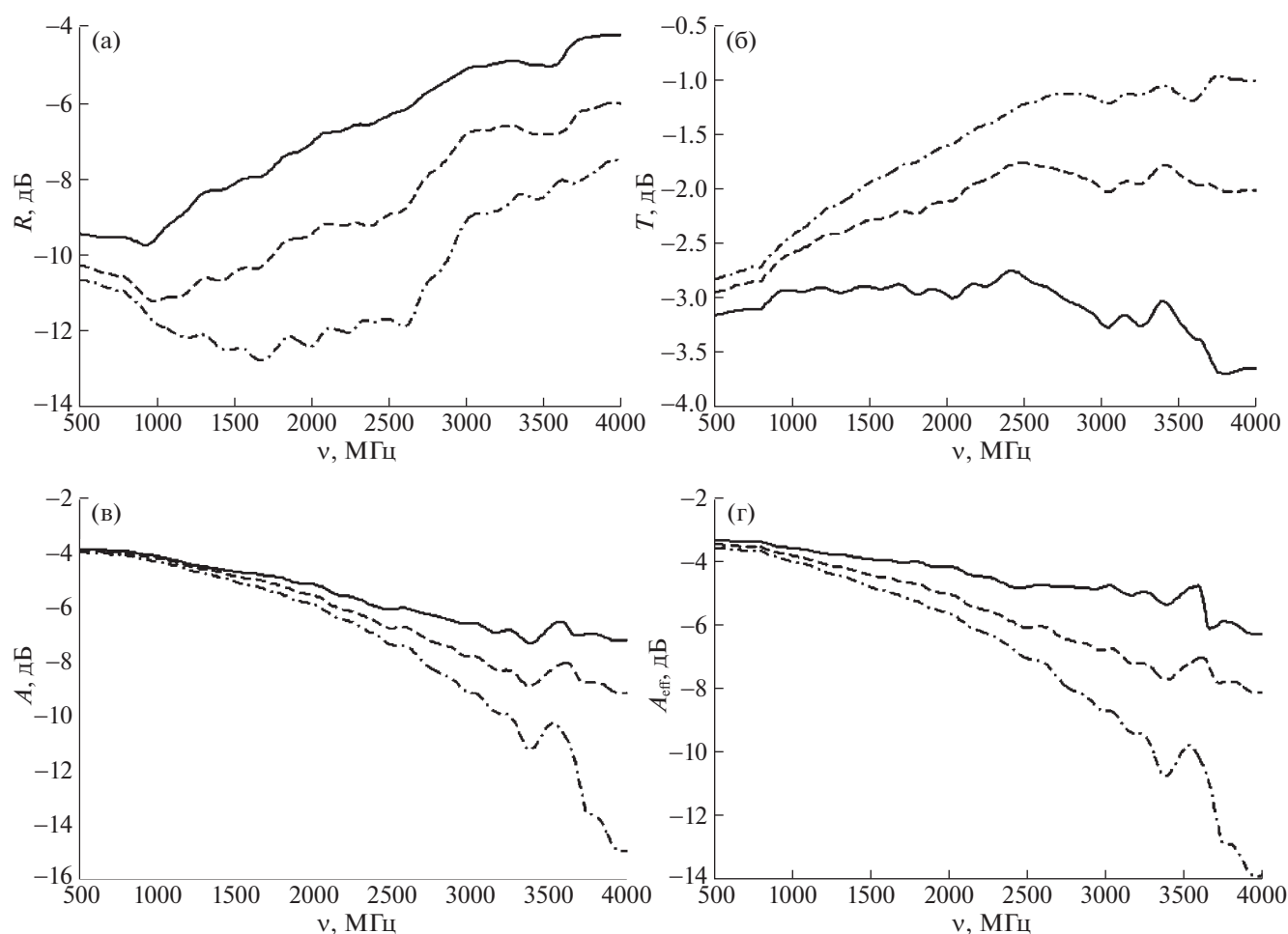


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициентов отражения (а), пропускания (б), поглощения (в) и эффективного поглощения (г) для различных композитных образцов.

утечки информации по техническим каналам в радио- и СВЧ-диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duan Y., Guan H. *Microwave Absorbing Materials*. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2017.
2. Ivankin P.F., Galdobina L.P., Kalinin Yu.K. // *International Geology Review*. 1987. V. 29. № 10. P. 1208.
3. Golubev E.A. // *Physics of the Solid State*. 2013. V. 55. № 5. P. 995.
4. Moshnikov I.A., Kovalevski V.V. // *Materials Today: Proceedings*. 2018. № 5. P. 25971.
5. McQueen D.H., Jäger K.M., Paligová M. // *J. of Physics D: Applied Physics*. 2004. V. 37. № 15. P. 2160.
6. Reghu M. // *Physical Review B*. 1994. V. 50. № 19. P. 13931.
7. Liu Z. // *The J. of Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 37. P. 13696.
8. Bahadorzadeh M., Moghaddasi M.N., Attari A.R. // *Progress In Electromagnetics Research Letters*. 2008. V. 1. P. 45.
9. Araneo R., Lovat G. // *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*. 2009. V. 51. № 2. P. 247.
10. Yu L.G., Ahmad S.H., Appadu S. // *World Journal Of Engineering*. 2014. V. 11. № 4. P. 17.
11. Петухова Г.А., Кулькова Т.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 1. С. 100.
12. Chung D.D.L. // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 279.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРЕДСКАЗАНИЕ КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

© 2023 г. Д. Д. Матюшин^а, А. Ю. Шолохова^{а,*}, А. К. Буряк^а

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

*e-mail: shonastya@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 11.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Изучено влияние способа стандартизации структуры молекулы и параметров расчета молекулярных отпечатков пальцев на точность предсказания константы кислотности. Показано, что стандартизация, т.е. выбор таутомерной формы и способа записи структуры молекулы, с помощью OpenEye QuacRac дает наилучшие результаты, однако библиотека RDKit позволяет достигнуть сравнимой точности. Установлено, что способ выбора зарядового состояния оказывает большое влияние на точность предсказания. Исследована точность предсказания в зависимости от радиуса (размера подструктур) круговых молекулярных отпечатков пальцев, лучшие результаты достигаются при использовании радиуса $r = 2$. Использован случайный лес — один из алгоритмов машинного обучения. Кроме того, показано, что метод опорных векторов также дает достаточно высокую точность при оптимизации гиперпараметров.

Ключевые слова: константа кислотности, машинное обучение, таутомеры

DOI: 10.31857/S0044453723020152, **EDN:** ECXZUI

Константа кислотности (pK_a) — важная физико-химическая характеристика молекулы. Измерение константы кислотности — трудоемкая задача, и общедоступные базы данных содержат экспериментальные данные о pK_a для нескольких тысяч молекул [1–3]. Собственные внутренние базы данных, используемые фармацевтическими компаниями, и коммерческие базы данных с ограниченным доступом содержат в несколько раз больше данных [4, 5]. Значение pK_a для подавляющего большинства органических молекул неизвестно. Эта величина — важное свойство молекулы при использовании в медицине и при изучении биофармацевтических свойств. Быстрое предсказание значений pK_a *in silico* необходимо для разработки лекарств и виртуального скрининга. Виртуальный скрининг, т.е. предсказание физико-химических и биофармацевтических свойств для большого числа молекул с целью отбора перспективных кандидатов при разработке лекарств, приобрел большое значение в последние годы [6, 7].

Предсказание констант кислотности с помощью машинного обучения, может быть применено в жидкостной хроматографии. За последние годы разработаны точные способы предсказания времен удерживания в жидкостной хроматогра-

фии по структуре соединения с помощью глубокого обучения [8, 9]. Кислотно-основная диссоциация оказывает сильнейшее влияние на хроматографическое удерживание [10, 11], и предсказание констант кислотности может быть использовано и при предсказании времен удерживания.

Машинное обучение произвело революцию во многих областях науки и техники [12]. В частности, в химии машинное обучение применяется для предсказания свойств химических веществ по их структуре [1, 2, 13], в химическом анализе [8, 9], а также в других областях. Один из важных методов машинного обучения — случайный лес, который представляет собой ансамбль деревьев решений, каждое из которых делает не слишком точное предсказание искомой величины, однако усреднение большого количества предсказаний позволяет уменьшить погрешность и спрогнозировать величину достаточно точно [14].

Один из основных способов представить молекулу в виде вектора для последующего применения метода машинного обучения — так называемые молекулярные отпечатки пальцев (molecular fingerprints, MF). Обычно MF представляют собой вектор, состоящий из единиц и нулей или из целых чисел, длиной от нескольких десятков до нескольких тысяч значений [4, 15, 16]. Каждое

число обычно характеризует наличие того или иного фрагмента (субструктуры) в молекуле или (в случае целочисленных, называемых также аддитивными, MF) количество вхождений этого фрагмента. Существуют разные алгоритмы генерации MF. Один из наиболее важных и распространенных алгоритмов — так называемые круговые молекулярные отпечатки пальцев [16]. Существует два варианта этого алгоритма, обозначаемые ECFP и FCFP [16]. Различие между этими двумя алгоритмами объяснено в работе [16].

Предсказание rK_a с помощью машинного обучения активно изучается последние несколько лет [1–5, 17, 18]. Многие коммерческие пакеты программного обеспечения включают в себя возможность предсказания rK_a : BioByte, ACD/Labs, Simulations Plus, ChemAxon Marvin, Epik. Есть и программное обеспечение с открытым исходным кодом для предсказания rK_a [1–3]. Многие модели rK_a ограничены отдельными классами соединений, например, только первичными аминами [4]. Помимо машинного обучения для предсказания rK_a используются и квантово-химические методы [19–21], однако, требуя значительно больше вычислительных ресурсов, эти методы не сильно превосходят по точности методы, основанные на машинном обучении.

В последние годы появился ряд работ, использующих графовые нейронные сети (graph neural networks) для предсказания rK_a [3, 17, 18]. Графовая нейронная сеть способна предсказывать как свойства молекулы в целом, так и свойства отдельных атомов в молекуле, и, как следствие, способна предсказывать и микроскопические, и макроскопические константы кислотности. Такие модели используются в программном обеспечении MolGpka [18], pkasolver [3], Graph-pKa [17]. Следует отметить, что в ряде случаев, при применении трансферного обучения, такие работы используют для обучения не только публично доступные базы данных rK_a , но и коммерческое программное обеспечение, и, как следствие, неявно используют базы данных, использованные при разработке соответствующих моделей. Так, например, в работе [3] для предварительного обучения графовой нейронной сети использовалось программное обеспечение Epik (предсказанные с помощью него значения rK_a), при этом, возможно, наборы данных, использованные для тестирования, пересекались с наборами данных, использованными авторами Epik. Сравнение таких моделей с моделями, обученными по публично доступному набору данных и не использующими трансферное обучение, с использованием одних и тех же тестовых наборов не вполне корректно.

Несмотря на определенный прогресс, достигнутый при применении графовых нейронных сетей, изучение методов предсказания rK_a с помо-

щью традиционных методов машинного обучения по-прежнему актуально. В последние годы появилось несколько работ [1, 2, 4], посвященных сравнению методов машинного обучения для предсказания значений rK_a и изучению различных факторов, влияющих на точность, таких как тип MF. Однако некоторые факторы, сильно влияющие на точность предсказания, не рассматриваются в указанных работах, и их учет может повлиять на сделанные выводы. Один из них — предварительная стандартизация структур, выбор формы молекулы, которая будет использована при расчете MF. Другой важный фактор — выбор алгоритма для расчета круговых молекулярных отпечатков пальцев — ECFP или FCFP, а также радиуса (размера) рассматриваемых субструктур. Кроме того, сравнение методов машинного обучения зачастую проводится без описания процедуры подбора значений гиперпараметров.

Цель данной работы — изучить влияние способа стандартизации структур (выбора таутомерной формы и зарядового состояния) и параметров расчета MF на точность предсказания rK_a с помощью случайного леса, а также выяснить, возможно ли с помощью метода опорных векторов достигнуть такой же точности предсказания, как и с помощью случайного леса.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использованное программное обеспечение

Влияние различных факторов на точность предсказания rK_a с помощью случайного леса исследовали с помощью языка программирования Python (версия 3.10.0), пакета scikit-learn [22] (версия 1.1.1), с использованием библиотеки RDKit [23] (версия 2021.9.4). Для расчета MF использовали функции AllChem.GetMorganFingerprintAsBitVect и AllChem.GetHashedMorganFingerprint из библиотеки RDKit (бинарные и аддитивные круговые MF соответственно). В качестве метрик точности использовали среднюю абсолютную ошибку и среднеквадратичную ошибку (в единицах rK_a).

Для изучения возможности применения метода опорных векторов использовали библиотеку LIBSVM [24] (версия 3.25 для языка Java). Для генерации молекулярных дескрипторов наряду с RDKit также использовали библиотеку CDK [25] (версия 2.7.1). Подбор гиперпараметров выполняли с помощью собственного программного обеспечения на языке Java.

Наборы данных и стандартизация структур

В целях сравнения использовали в точности такие же наборы данных, как и в работе [1]. Наборы данных загружали из сети Интернет [26] в

формате SDF. Рассматривали три набора данных, обозначенных как Main, Novartis и Literature. Эти наборы данных содержали информацию о константах кислотности (pK_a) для 5994, 280 и 123 молекул соответственно. Наборы данных содержали только молекулы с одной функциональной группой, подверженной кислотно-основной диссоциации, с pK_a в диапазоне 2–12. Многоосновные кислоты и основания исключали из рассмотрения. Все структуры приведены авторами работы [1] к зарядовому состоянию, доминирующему при pH 7.4, с помощью коммерческого программного обеспечения OpenEye QuacRac, и для всех молекул выбрана оптимальная таутомерная форма с помощью этого же программного обеспечения. И для кислых, и для основных соединений рассматривалась константа кислотности, соответствующая кислотно-основному переходу при pH в диапазоне 2–12. Для основных соединений, таким образом, рассматривалась величина pK_a протонированной формы. Кислые и основные соединения рассматривались вместе.

Набор данных Main использовался для обучения, также для него определялась точность предсказания с помощью кросс-валидации (так же, как в работе [1]). Использовалась пятикратная (5-fold) кросс-валидация (перекрестная проверка) со случайным разбиением набора данных. Наборы данных Novartis и Literature использовались в качестве тестовых, при этом использовалась модель, обученная с помощью всего набора Main. Для оценки воспроизводимости каждый раз перед обучением или кросс-валидацией из набора Main случайным образом удалялась информация об 1% молекул.

В данной работе мы исследовали влияние зарядового состояния и таутомерной формы на точность предсказания. Наборы данных использовались или в неизменном виде, стандартизированные с помощью OpenEye QuacRac, или стандартизация средствами RDKit. Рассматривались два варианта стандартизации таутомеров: с помощью конвертации в строку InChI [27] и последующей обратной конвертации, а также с помощью функции MolStandardize.canonicalize_tautomer_smiles из библиотеки RDKit. Эти варианты стандартизации обозначены ниже как InChI и RDKit соответственно. Рассматривались также комбинации указанных методов. Каждый из рассмотренных методов приводит к одному и тому же результату, вне зависимости от того, какая таутомерная форма исходно была использована. В то же время результаты работы методов стандартизации различаются между собой. Для исследования влияния зарядового состояния структур также использовалась нейтрализация всех заряженных групп в молекуле с помощью класса rdMolStandardize.Uncharger из библиотеки RDKit

перед дальнейшим применением методов стандартизации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние различных методов стандартизации молекул на точность предсказания

Структура молекулы может быть представлена в виде различных таутомерных форм, например, виниловый спирт при нормальных условиях в водном растворе находится в равновесии с ацетальдегидом (равновесие смещено в сторону ацетальдегида). Для других кетонов, например, для ацетилацетона, в равновесном растворе енольная форма присутствует в значительных концентрациях. С точки зрения предсказания макроскопической pK_a , эти формулы эквивалентны, и результат предсказания для кетонной и для енольной форм должен быть одинаковым, так как в водном растворе обе формы находятся в равновесии и представляют одно и то же химическое вещество. Однако MF для кетонной и для енольной форм будут различаться и, с точки зрения машинного обучения, это различные соединения. Большие молекулы могут иметь множество таутомерных форм, соотношение между равновесными концентрациями которых неизвестно.

Модель машинного обучения представляет собой эмпирическое выражение, связывающее входное представление молекулы (например, MF) с искомой величиной (например, pK_a). Простого и эффективного способа учесть все таутомерные формы во входном представлении молекулы не существует, поэтому в наборах данных используется одна таутомерная форма для каждой молекулы. Более того, значения MF могут отличаться и для разных форм записи структурной формулы, представляющих собой одну и ту же молекулу. Поэтому требуется так называемая стандартизация молекулы: выбор таутомерной формы и формы записи структуры с помощью определенного алгоритма. Такой алгоритм, получая на вход любую из таутомерных форм, приводит молекулу к определенному виду. При этом могут использоваться эвристики или эмпирические формулы для выбора наиболее правдоподобной формы.

В работе [1] стандартизация выполнялась при помощи коммерческого программного обеспечения OpenEye QuacRac, использующего достаточно сложный алгоритм. В других случаях, например, в работе [4] способ стандартизации не указан. Стандартизация структур представляется одним из ключевых шагов [1], влияние которого не было ранее изучено. В данной работе использовались пять вариантов стандартизации, описанных выше. В том случае, когда никакой дополнительной стандартизации не проводилось,

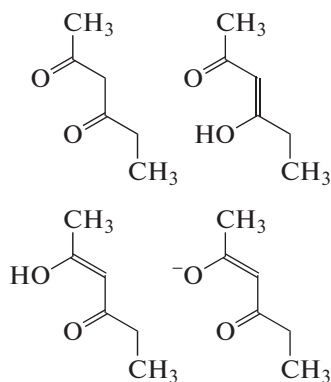


Рис. 1. Различные структурные формулы, описывающие одно и то же (с точки зрения предсказания макроскопической pK_a) химическое вещество, находящееся в водном растворе.

фактически речь идет о структурах, стандартизированных с помощью OpenEye QuacRac, взятых из работы [1].

Помимо выбора таутомерной формы отдельную проблему представляет выбор зарядового состояния. В работе [1] выбор осуществлялся с помощью программного обеспечения OpenEye QuacRac при pH 7.4. Рассматриваемые наборы данных содержат как pK_a кислот, так и pK_a протонированных форм органических оснований, и эти величины предсказываются одной и той же моделью, хотя фактически речь идет о различных задачах. С точки зрения кислотно-основного равновесия, для молекул с одной группой, подверженной диссоциации, протонированная и депротонированная формы представляют собой одну и ту же молекулу, в том смысле, что этой паре соответствует одна константа кислотности pK_a . Тем не менее, как и в случае с таутомерными формами, иону и нейтральной молекуле соответствуют различные MF. Таким образом, приведение всех структур к зарядовой форме при фиксированном pH имеет большое значение. Для изучения важности этого эффекта осуществлялось приведение всех молекул к нейтральной форме перед стандартизацией и вычислением MF.

Во всех случаях (нейтрализация, стандартизация) одинаковые преобразования проводились со всеми молекулами, во всех наборах данных. На рис. 1 показан пример различных форм структуры молекулы, имеющих различные MF, однако на самом деле представляющих одну и ту же молекулу, которой должно соответствовать одно значение pK_a .

В табл. 1 показаны метрики точности для различных способов преобразования структур. Отсутствие преобразования означает структуры, взятые из работы [1], стандартизированные с помощью программного обеспечения OpenEye

QuacRac. Использовались бинарные молекулярные отпечатки пальцев FCFP, длиной 4096 бит, радиус (размер субструктур) был равен 3. В качестве метода машинного обучения использован случайный лес, имплементация из пакета scikit-learn, использовано 1000 деревьев, остальные значения гиперпараметров взяты по умолчанию. Доверительный интервал рассчитан для трех величин по результатам трех расчетов. Точность предсказания с помощью машинного обучения представляет собой случайную величину вследствие стохастической природы использованного алгоритма, случайного разбиения набора данных на пять подмножеств для кросс-валидации и случайного исключения 1% молекул.

Из табл. 1 видно, что влияние метода стандартизации значимо (при тестировании с использованием наборов данных Novartis и Literature), и стандартизация с помощью OpenEye QuacRac дает наилучшие результаты. Также видно, что результаты стандартизации с помощью комбинаций методов InChI-RDKit и RDKit-InChI отличаются от полученных с помощью RDKit и InChI, примененных по отдельности. Это связано с тем, что разные методы в некоторых случаях по-разному рассматривают структуры как таутомерные формы одной молекулы или как разные молекулы. Следует отметить, что различие при использовании разных методов стандартизации не слишком велико, и программное обеспечение с открытым исходным кодом может быть использовано для этой цели.

Кроме того, был рассмотрен следующий подход. С помощью библиотеки RDKit для каждой молекулы были сгенерированы все возможные таутомеры. При обучении каждый таутомер (соответствующие ему MF) рассматривался как отдельное соединение. Одно и то же значение pK_a рассматривалось для каждого из таутомеров. При тестировании с использованием внешних тестовых наборов Novartis и Literature результат предсказания для всех таутомеров усреднялся. Для наборов Novartis и Literature значение среднеквадратичной ошибки составило 1.66 и 0.92 единиц pK_a соответственно. Средняя абсолютная ошибка составила 1.27 и 0.60 соответственно.

Данные табл. 1 показывают, что использование зарядового состояния, доминирующего при pH 7.4, сгенерированного с помощью OpenEye QuacRac, приводит к существенно лучшим результатам по сравнению с нейтральной формой. Однако генерация такой формы включает в себя неявным образом оценку кислотности функциональной группы. Таким образом сравнение алгоритма, обученного с помощью публично доступного набора данных и только открытого программного обеспечения, с другим алгоритмом, включающим в себя приведение структуры к за-

Таблица 1. Точность предсказания pK_a с помощью случайного леса (1000 деревьев) и бинарных молекулярных отпечатков пальцев FCFP с радиусом 3 и длиной 4096 бит, при использовании различных методов стандартизации структуры

Стандартизация	Среднеквадратичная ошибка			Средняя абсолютная ошибка		
	Main, кросс-валидация	Novartis	Literature	Main, кросс-валидация	Novartis	Literature
Нет (OpenEye QuacPac)	1.10 (0.02)	1.53 (0.02)	0.78 (0.01)	0.72 (0.01)	1.15 (0.01)	0.52 (0.01)
InChI	1.13 (0.01)	1.59 (0.01)	0.86 (0.02)	0.74 (0.01)	1.20 (0.01)	0.59 (0.01)
RDKit	1.13 (0.01)	1.58 (0.01)	0.95 (0.03)	0.73 (0.00)	1.17 (0.01)	0.62 (0.01)
InChI, затем RDKit	1.15 (0.01)	1.66 (0.01)	0.91 (0.01)	0.74 (0.00)	1.24 (0.01)	0.62 (0.01)
RDKit, затем InChI	1.14 (0.03)	1.59 (0.01)	0.90 (0.01)	0.74 (0.02)	1.19 (0.00)	0.62 (0.01)
Нейтрализация	1.20 (0.02)	1.72 (0.03)	1.06 (0.03)	0.78 (0.01)	1.30 (0.03)	0.67 (0.01)
Нейтрализация, затем InChI	1.22 (0.01)	1.78 (0.01)	1.04 (0.01)	0.80 (0.01)	1.37 (0.01)	0.68 (0.01)
Нейтрализация, затем RDKit	1.22 (0.00)	1.79 (0.02)	1.14 (0.02)	0.80 (0.01)	1.34 (0.01)	0.76 (0.01)

Примечание. Значения в скобках представляют собой половину длины двустороннего доверительного интервала, рассчитанной с помощью критерия Стьюдента при $p = 0.95$.

рядовой форме, доминирующей при pH 7.4, с помощью коммерческого программного обеспечения, не вполне корректно. Возможным способом достижения лучшей точности без использования OpenEye QuacPac или другого программного обеспечения для выбора зарядового состояния служит рассмотрение кислых и основных соединений по отдельности, с разбиением набора данных на наборы кислых и основных молекул [2]. Однако при этом уменьшается общий размер набора данных, что негативно влияет на точность предсказания.

Влияние параметров расчета молекулярных отпечатков пальцев на точность предсказания

Существуют два варианта алгоритма расчета круговых молекулярных отпечатков пальцев: ECFP и FCFP, также оба алгоритма могут работать в варианте аддитивных MF (вектор целых чисел) и бинарных MF (вектор нулей и единиц) и имеют два параметра: длину вектора l (количество битов или целых чисел) и так называемый радиус r , характеризующий размер рассматриваемых фрагментов. Работа [4] посвящена в том числе сравнению различных видов MF для предсказания pK_a . При этом используется $r = 7$ и алгоритм ECFP, и делается вывод, что круговые MF обладают меньшей эффективностью по сравнению с другими видами MF. Однако такое сравнение может быть не вполне корректным, если радиус r и вариант алгоритма выбраны неоптимально. В работе [1] используется алгоритм FCFP, $r = 3$.

На рис. 2 показана зависимость средней абсолютной ошибки D предсказания pK_a (набор Main, кросс-валидация) от r для четырех вариантов алгоритма и различных значений l . Видно, что точ-

ности, достигнутые с помощью бинарных и аддитивных MF, близки. Вероятно, это связано с тем, что рассматриваются только молекулы с одной функциональной группой, подверженной диссоциации, и на значение pK_a влияет преимущественно ее непосредственное окружение. Однако аддитивные MF несут в себе больше информации и позволяют достигнуть несколько лучшую точность по сравнению с бинарными MF. Также видно, что алгоритм FCFP позволяет достичь существенно лучших результатов по сравнению с ECFP.

Другое неожиданное наблюдение — наилучшие результаты достигаются при $r = 2$. При больших значениях r увеличиваются количество и размер рассматриваемых фрагментов, но вырастает вероятность коллизий — ситуаций, когда один и тот же бит соответствует совершенно разным фрагментам. Наблюдаются существенное падение точности при росте r для маленьких значений l и сравнительно небольшое падение точности при росте r для больших значений l . Так как при больших значениях l вероятность коллизий падает, наблюдаемое поведение означает, что наибольшее значение для предсказания pK_a имеют небольшие фрагменты молекулы, а коллизии существенно влияют на точность. При фиксированном r точность растет с ростом l . В целом сходное поведение наблюдается и для точности для наборов данных Novartis и Literature. Соответствующие данные приведены на рис. 3 и в табл. 2.

Применение метода опорных векторов для предсказания констант кислотности

В работе [1] показано, что при использовании гиперпараметров по умолчанию и круговых

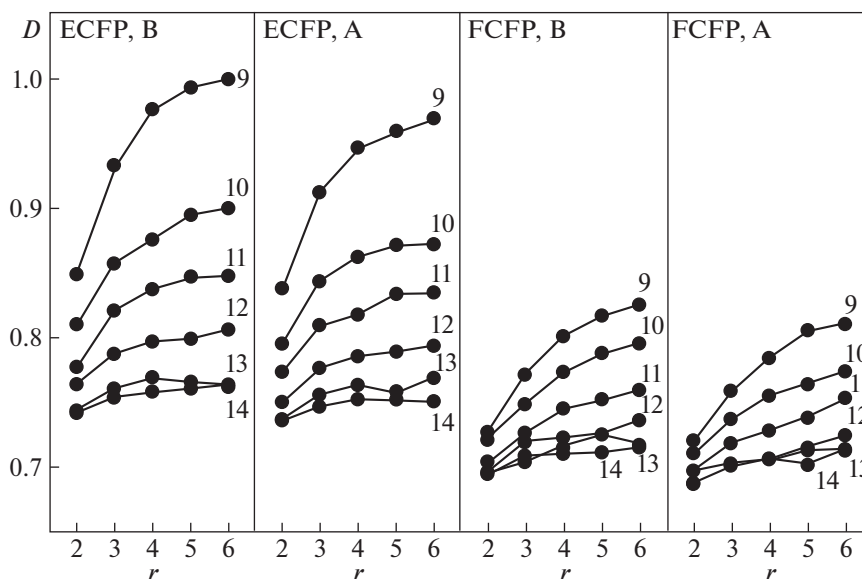


Рис. 2. Зависимости средней абсолютной ошибки D предсказания pK_a от параметра r (радиус или размер субструктур) алгоритма вычисления круговых молекулярных отпечатков пальцев для различных вариантов алгоритма (ECFP, FCFP) и различных значений длины молекулярного отпечатка пальцев l : 512, 1024, 2048, 4096, 8192, 16384 ($\log_2 l = 9, 10, 11, 12, 13, 14$). Буквы В, А после названия алгоритма обозначают бинарные и аддитивные молекулярные отпечатки пальцев соответственно, цифрами рядом с кривыми обозначены значения $\log_2 l$.

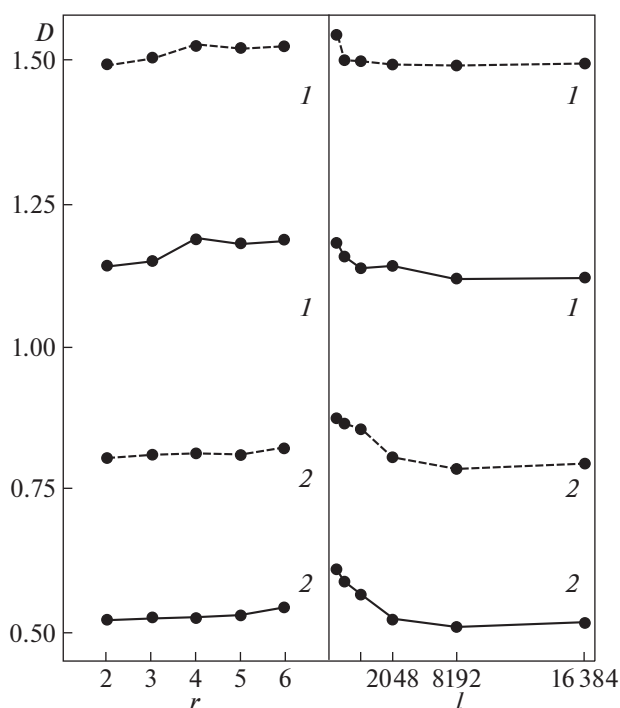


Рис. 3. Зависимости ошибки D предсказания pK_a от параметра r (при $l = 4096$) и параметра l (при $r = 2$). Для предсказания использован алгоритм вычисления круговых молекулярных отпечатков пальцев FCFP, аддитивные молекулярные отпечатки пальцев. Сплошной линией обозначена средняя абсолютная ошибка, пунктирной — среднеквадратичная ошибка. Цифрами показаны тестовые наборы данных: 1 — No-vartis, 2 — Literature.

молекулярных отпечатков пальцев метод опорных векторов дает существенно худшие результаты по сравнению со случайным лесом. Однако после оптимизации гиперпараметров и выбора более удачного входного представления молекул удается добиться сравнимой точности. В качестве входного представления молекулы были использованы все доступные 2D молекулярные дескрипторы, рассчитываемые с помощью библиотеки RDKit (класс `MoleculeDescriptors.MolecularDescriptorCalculator`, функция `rdMolDescriptors.MQNs_`), а также набор молекулярных дескрипторов, рассчитанный с помощью библиотеки CDK и описанный в работе [28]. MF не использовались. Использовались следующие значения гиперпараметров: $\gamma = 0.153$, $c = 15.9$, $\epsilon = 0.0042$. Достигнутая точность приведена в табл. 3, сопоставление предсказанных и референсных значений показано на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Множество параметров влияет на точность предсказания pK_a с помощью машинного обучения с использованием одних и тех же наборов данных. Эти параметры могут быть оптимизированы для достижения наилучшей точности предсказания. Кроме того, при публикации результатов таких исследований в случае, когда исходные коды не публикуются, важно указывать, какие именно параметры были использованы. Изучено влияние различных факторов на предсказание

Таблица 2. Точность предсказания pK_a с помощью случайного леса (1000 деревьев) и различных вариантов круговых молекулярных отпечатков пальцев ($l = 4096$, $r = 2$)

Набор данных	Бинарные FP		Аддитивные FP	
	ECFP	FCFP	ECFP	FCFP
Novartis (среднеквадратичная ошибка)	1.68	1.48	1.66	1.49
Literature (среднеквадратичная ошибка)	1.00	0.79	0.99	0.81
Novartis (средняя абсолютная ошибка)	1.30	1.12	1.30	1.14
Literature (средняя абсолютная ошибка)	0.65	0.52	0.66	0.52

Таблица 3. Точность предсказания pK_a с помощью метода опорных векторов

Набор данных	Среднеквадратичная ошибка	Средняя абсолютная ошибка
Main (кросс-валидация)	1.04	0.66
Novartis	1.66	1.30
Literature	0.93	0.64

pK_a для органических молекул, содержащих одну подверженную диссоциации функциональную группу. Показано, что важными являются способ выбора зарядовой и таутомерной формы молекулы, параметры круговых молекулярных отпечатков пальцев. Установлено, что использование программного обеспечения OpenEye QuasRac позволяет достичь лучших результатов по сравне-

нию со средствами библиотеки RDKit. Наилучшие результаты (при использовании случайного леса) достигаются при использовании радиуса (размера подструктур) $r = 2$. Метод опорных векторов может давать весьма точные результаты при оптимизации гиперпараметров. Полученные результаты могут быть использованы при дальнейшей разработке наиболее точных методов предсказания pK_a низкомолекулярных соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baltruschat M., Czodrowski P. // F1000Res. 2020. V. 9. P. 113. <https://doi.org/10.12688/f1000research.22090.2>
2. Mansouri K., Cariello N.F., Korotcov A. et al. // J. Cheminform. 2019. V. 11. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.1186/s13321-019-0384-1>
3. Mayr F., Wieder M., Wieder O. et al. // Front. Chem. 2022. V. 10. P. 866585. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.866585>
4. Lu Y., Anand S., Shirley W. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. № 11. P. 4706. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00498>
5. Rupp M., Korner R., Tetko I. // CCHTS. 2011. V. 14. № 5. P. 307. <https://doi.org/10.2174/138620711795508403>
6. Lionta E., Spyrou G., Vassilatis D. et al. // CTMC. 2014. V. 14. № 16. P. 1923. <https://doi.org/10.2174/1568026614666140929124445>
7. Bahi M., Batouche M. // 2018 3rd International Conference on Pattern Analysis and Intelligent Systems (PAIS). Tebessa: IEEE, 2018. P. 1–5. <https://doi.org/10.1109/PAIS.2018.8598488>
8. Yang Q., Ji H., Fan X. et al. // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1656. P. 462536. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462536>
9. Fedorova E.S., Matyushin D.D., Plyushchenko I.V. et al. // J. Chromatogr. A. 2022. V. 1664. P. 462792. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462792>
10. Milyushkin A.L., Matyushin D.D., Buryak A.K. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1613. P. 460724. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460724>
11. Zenkevich I.G., Nikitina D.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 2. P. 395. <https://doi.org/10.1007/s003602442102028X>
12. Angra S., Ahuja S. // 2017 International Conference on Big Data Analytics and Computational Intelligence (ICBDAC). Chirala, Andhra Pradesh, India: IEEE, 2017. P. 57. <https://doi.org/10.1109/ICBDACI.2017.8070809>
13. Mansouri K., Grulke C.M., Judson R.S. et al. // J. Cheminform. 2018. V. 10. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.1186/s13321-018-0263-1>

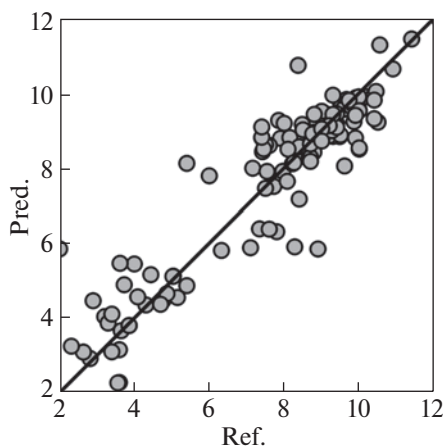


Рис. 4. Сопоставление предсказанных (Pred.) с помощью метода опорных векторов и референсных (Ref.) значений pK_a для тестового набора данных Literature.

14. *Parmar A., Katariya R., Patel V.* // International Conference on Intelligent Data Communication Technologies and Internet of Things (ICICI) 2018 / Ed. Hemanth J., Fernando X., Lafata P. et al. Cham: Springer International Publishing, 2019. V. 26. P. 758. https://doi.org/10.1007/978-3-030-03146-6_86
15. *Cereto-Massagué A., Ojeda M.J., Valls C. et al.* // Methods. 2015. V. 71. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2014.08.005>
16. *Rogers D., Hahn M.* // J. Chem. Inf. Model. 2010. V. 50. № 5. P. 742. <https://doi.org/10.1021/ci100050t>
17. *Xiong J., Li Z., Wang G. et al.* // Bioinformatics / Ed. by Z. Lu. 2022. V. 38. № 3. P. 792. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btab714>
18. *Pan X., Wang H., Li C. et al.* // J. Chem. Inf. Model. 2021. V. 61. № 7. P. 3159. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00075>
19. *Reza Ghiasi, Zamani A., Shamami M.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 8. P. 1537. <https://doi.org/10.1134/S0036024419080247>
20. *Prasad S., Huang J., Zeng Q. et al.* // J. Comput. Aided Mol. Des. 2018. V. 32. № 10. P. 1191. <https://doi.org/10.1007/s10822-018-0167-1>
21. *Pracht P., Wilcken R., Udvarhelyi A. et al.* // J. Comput. Aided Mol. Des. 2018. V. 32. № 10. P. 1139. <https://doi.org/10.1007/s10822-018-0145-7>
22. *Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A. et al.* Scikit-learn: Machine Learning in Python: arXiv:1201.0490. arXiv, 2018. <https://arxiv.org/abs/1201.0490>
23. *Bento A.P., Hersey A., Félix E. et al.* // J. Cheminform. 2020. V. 12. № 1. P. 51. <https://doi.org/10.1186/s13321-020-00456-1>
24. *Chang C.-C., Lin C.-J.* // ACM Trans. Intell. Syst. Technol. 2011. V. 2. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.1145/1961189.1961199>
25. *Willighagen E.L., Mayfield J.W., Alvarsson J. et al.* // J. Cheminform. 2017. V. 9. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1186/s13321-017-0220-4>
26. <https://github.com/czodrowskilab/Machine-learning-meets-pKa>
27. *Heller S., McNaught A., Stein S. et al.* // J. Cheminform. 2013. V. 5. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-5-7>
28. *Matyushin D.D., Buryak A.K.* // IEEE Access. 2020. V. 8. P. 223140. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3045047>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНЕЗЕМОВ С ПРИВИТЫМИ ГРУППАМИ АЦЕТОУКСУСНОГО
ЭФИРА, НАСЫЩЕННОГО ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. Е. А. Пахнutowa^{a,*}, Ю. Г. Слизов^a

^aТомский государственный университет, 634050, Томск, Россия

*e-mail: pakhnutovae@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Комплексом физико-химических методов изучены свойства поверхности кремнеземов на основе силохрома С-120 с поверхностно-привитыми группами ацетоуксусного эфира, насыщенного ионами переходных металлов. Газохроматографическим методом исследовано влияние этилацетоацетатов никеля, кобальта и меди на термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) различных классов органических веществ на SiO_2 . Из экспериментальных данных по удерживанию адсорбатов, обладающих различными донорно-акцепторными свойствами (*n*-алканы и хлоралканы, алкены, ароматические и кислородсодержащие вещества), рассчитаны дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$, изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии $\Delta\bar{S}_{1,C}^S$, вклады $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1}(\text{спец})$ в энергии дисперсионных и специфических взаимодействий.

Ключевые слова: газовая хроматография, сорбент, хелаты, ацетоуксусный эфир, этилацетоацетаты металлов, термодинамические характеристики адсорбции

DOI: 10.31857/S004445372302019X, **EDN:** EJPVSR

Мезопористые минеральные оксиды, характеризующиеся способностью радикально изменять свои физико-химические свойства в процессе химического модифицирования поверхности, целенаправленно используются для синтеза новых материалов на их основе [1–3].

Для решения аналитических задач в практике газохроматографического метода химическое закрепление новых функциональных групп на силикагелях, обладающих развитой поверхностью, термостойкостью, инертностью, способствует улучшению хроматографических характеристик исходных адсорбентов и расширяет возможности их применения. Одно из перспективных направлений в этой области – химическое модифицирование кремнеземов комплексными соединениями хелатного типа благодаря их способности к межмолекулярным взаимодействиям с адсорбатами различного типа и обеспечивающими оптимальные для эффективного и селективного разделения термодинамические характеристики адсорбции [4–6].

Варьирование природы металла или лиганда в составе привитых групп на поверхности кремнеземов позволяет регулировать физико-химические, кислотно-основные и хроматографические свойства исследуемых адсорбентов, при этом из-

бирательность комплексообразования, способность комплексов принимать дополнительные донорные молекулы во внешнюю координационную сферу иона переходного металла дают преимущества перед неспецифичными адсорбентами, повышая эффективность и экспрессность газохроматографического разделения. При этом сочетание нескольких механизмов удерживания адсорбатов, избирательность реакций комплексообразования, обусловленные наличием в составе хелатов ацетоуксусного эфира *d*-элементов, донорных атомов кислорода, π -систем, дают преимущества перед неспецифичными адсорбентами, синтетическими полимерами, широко используемыми для концентрирования и разделения различных смесей органических соединений [7–10].

Цель данной работы – исследование адсорбционных свойств поверхности силохрома С-120, химически модифицированного этилацетоацетатами переходных металлов газохроматографическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силохром С-120 (0.20–0.35 мм) использовали для получения хелатов ацетоуксусного эфира на

его поверхности методом последовательной сборки, при этом С-120 первоначально подвергали хлорированию при комнатной температуре хлористым тионилем. Далее синтезировали натрацетоуксусный эфир, который на стадии введения лиганда растворяли в диметилформамиде и наносили на поверхность хлорированного SiO_2 . Модифицированный ацетоуксусным эфиром силихром С-120 обрабатывали этанольным раствором хлоридов меди, никеля, кобальта [10].

Для подтверждения закрепления этилацетоацетатов металлов на поверхности кремнезёмов применяли метод КР- и ИК-спектроскопии (КР-спектрометр “Nicolet NXR 9650” в диапазоне 4000–200 см^{-1} и ИК-фурье-спектрометр “Agilent Technologies Cary 660 FTIR” в области 4000–400 см^{-1}).

Термостабильность полученных материалов исследовали термогравиметрически: кривая ДСК получена в интервале температур 25–900 °С со скоростью нагрева 10 К мин^{-1} в воздушной атмосфере (“Netzsch STA 449 C”).

Текстурные характеристики адсорбентов оценивали по методу БЭТ после вакуумирования в течение 2 ч при 200 °С в автоматическом режиме по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота с помощью объемного варианта сорбционного метода (автоматический газо-адсорбционный анализатор “TriStar II”).

Количество привитого соединения и толщину слоя, а также поверхностную концентрацию привитых групп рассчитывали по данным об изменении площади удельной поверхности адсорбентов и о содержании углерода в образцах до и после образования поверхностно-привитого слоя [1].

Газохроматографические параметры удерживания исследуемых адсорбатов определяли на газовом хроматографе “Chrom 5” с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянных насадочных колонок (1,2 м × 3 мм). Хроматографические проводили в изотермическом режиме при температурах от 140 до 200 °С с объемной скоростью газа-носителя (гелий) 30 мл/мин, использовали ввод малых проб сорбатов (0,05 мкл) в виде паровоздушных смесей, мертвое время удерживания определяли по метану.

Из экспериментальных данных рассчитывали удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента $V_{g,1}$, которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) [7]. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0}$ рассчитывали из линейной зависимости [11]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0}}{R} + 1,$$

где $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\bar{U}$ – дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0} = \bar{S}_1^{\text{S}^0} - \bar{S}_{g,C}^{\text{S}^0}$ – изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии.

Погрешность экспериментального определения величин $V_{g,1}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) не превышала 3,5%, $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (кДж/моль) и $\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{S}^0}$ (Дж/(моль К)) – 2,5 и 5,0% соответственно. Оценку вклада хелатов ацетоуксусного эфира в адсорбцию исследуемых тестовых соединений (δ , %) осуществляли согласно [8] на основе удельных объемов удерживания на колонках с модифицированным и исходным силихромом:

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \times 100\%.$$

Для специфически сорбирующихся веществ рассчитывали вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})}$ в общую энергию адсорбции по разности $\bar{q}_{\text{dif},1}$ сорбата и неспецифически сорбирующего нормального алкана с тем же значением поляризуемости α [11]:

$$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})} = \bar{q}_{\text{dif},1(\text{сорбата})} - \bar{q}_{\text{dif},1(n\text{-алкана})}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для подтверждения закрепления ацетоуксусного эфира на поверхности силихрома С-120 изучали ИК-спектры вычитания, в которых проявляются полосы колебаний основных функциональных групп модифицирующей добавки, совпадающие с колебаниями натрацетоуксусного эфира (рис. 1).

Валентные асимметричные колебания метильных групп в полученном ИК-спектре характеризуются полосой в области 2983–2987 см^{-1} , валентные симметричные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ – 1711 см^{-1} . Енольные формы β -дикарбонильных соединений, стабилизированных водородной связью (сопряженная система связей $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O})$), проявляются в виде полос 1581, 1583, 1586 см^{-1} . Система валентных $\nu(\text{C}=\text{O})$ и деформационных $\delta(\text{C}-\text{H})$ колебаний представлена полосами в области 1490 см^{-1} и 1501, 1508, 1515 см^{-1} . Сумма $\nu(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ описывается поглощением при 1396 и 1415 см^{-1} для этилацетоацетатов, полосы при 1290 и 1260 см^{-1} принадлежат валентным асимметричным колебаниям связей $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ сложноэфирных групп ацетоуксусного эфира. Колебания связи $\text{Si}-\text{C}$ проявляются в ИК-спектре в области 950 см^{-1} [12–14].

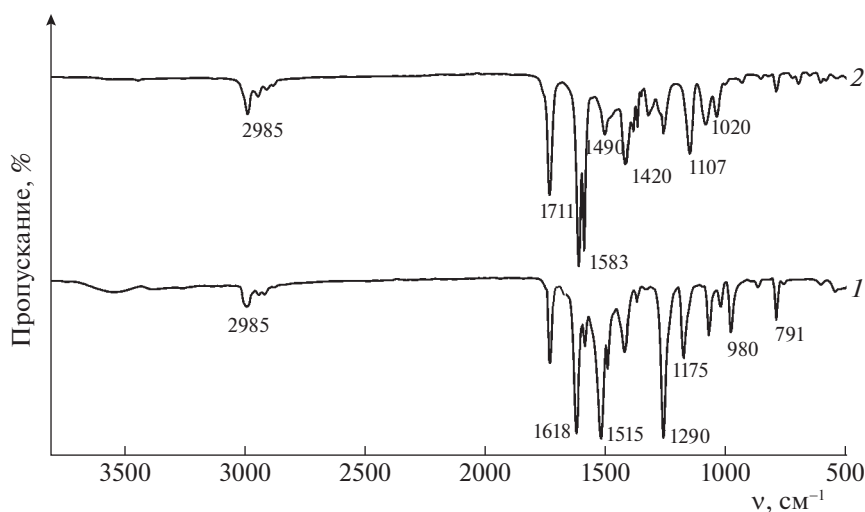


Рис. 1. ИК-спектры н-бутилоуксусного эфира (1) и результат вычитания Si–L – Si–Cl на силихроме C-120 (2).

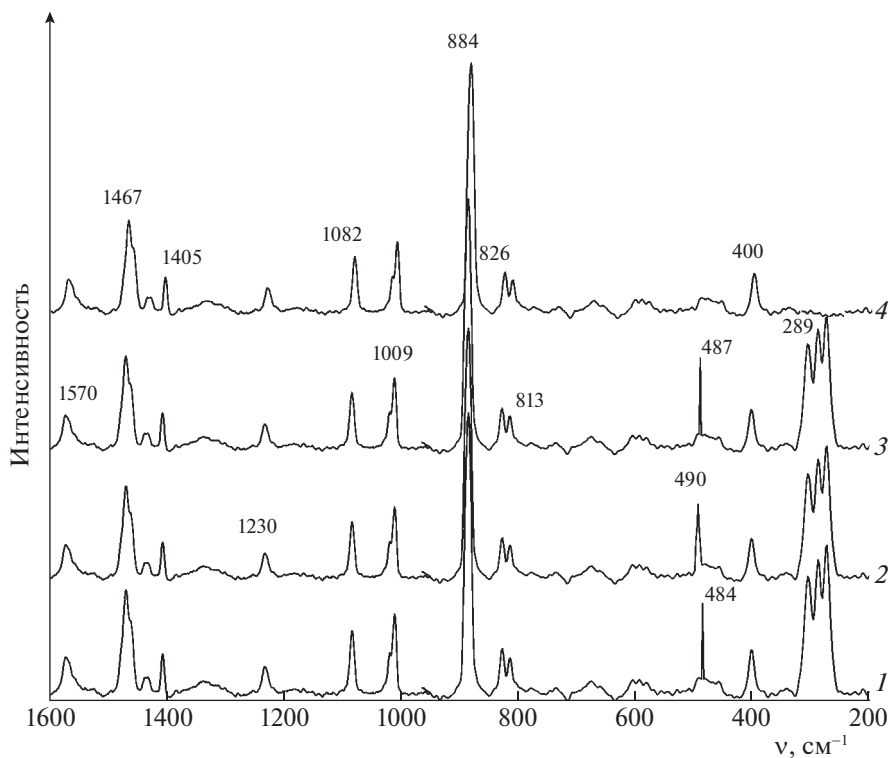


Рис. 2. КР-спектры силихрома C-120, модифицированного этилацетоацетатами никеля (1), кобальта (2), меди (3) и н-бутилоуксусным эфиром (4).

В КР-спектрах исследуемых модифицирующих добавок (рис. 2), привитых к поверхности кремнезема, полоса 1405 см^{-1} принадлежит $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$, колебание в области 1467 см^{-1} – $\delta(\text{CH}_3)$.

Поглощение в области 1082 и 1009 см^{-1} соответствует $\nu(\text{C}-\text{C})$ и $\rho(\text{CH}_3)$. Полосы 884 , 826 и

813 см^{-1} относятся к $\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$ и $\rho(\text{H}_2\text{O})$ соответственно. Трехгорбый пик в области 285 – 289 см^{-1} характеризует колебания хелатного кольца, образованного этилацетоацетатами никеля, кобальта и меди. Образование связи металл–кислород в КР-спектре подтверждается поглощением в области 484 – 490 см^{-1} [15].

Таблица 1. Текстуальные характеристики исследуемых адсорбентов

Адсорбент	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ ($\Delta = \pm 10\%$)	$V, \text{см}^3/\text{г}$	$d, \text{нм}$	$C_{БЭТ}$	K_T
Силохром С-120	112	1.08	38	119	22
Силохром С-120 + этилацетоацетат никеля	98	0.95	32	117	20
Силохром С-120 + этилацетоацетат кобальта	98	0.94	32	117	20
Силохром С-120 + этилацетоацетат меди	96	0.92	32	115	18

Обозначения: Δ — относительная погрешность, V — суммарный объем пор, d — средний размер пор.

На адсорбционные процессы с участием хроматографических материалов с привитыми группами этилацетоацетатов металлов оказывают влияние текстурные характеристики кремнезема. Нанесение комплексных соединений на поверхность исходного силохрома С-120 путем химического модифицирования способствует изменению геометрии поверхности по данным результатов исследования площади удельной поверхности и пористости материалов (табл. 1).

При модифицировании С-120 этилацетоацетатами металлов происходит уменьшение площади удельной поверхности от 112 до 96 м²/г, суммарный объем и средний размер пор практически не изменяются. Достаточно высокие численные значения констант Генри адсорбции (K_T) и константы БЭТ ($C_{БЭТ}$), характеризующих силу взаимодействия адсорбат–адсорбент, показывают, что метод БЭТ хорошо описывает адсорбцию N₂ на хелатсодержащих материалах.

По данным термогравиметрического анализа синтезированных адсорбентов, температуры начала процессов деструкции, протекающих с изменением массы этилацетоацетатов, превышают 190°C, что позволяет применять их для газохроматографического разделения различных классов органических соединений.

Согласно элементному анализу, расчетное количество привитого слоя ацетоуксусного эфира составляет 0.43 ммоль/г, поверхностная плотность этилацетоацетатов — 2.91 групп/нм² (5.12 мкмоль/м²), толщина привитого слоя хелатов — 1.101 нм.

В газовой хроматографии при малых объемах проб, достаточно высоких температурах колонки изотерма адсорбции описывается законом Генри с константой адсорбционного равновесия $K_{1,C}$ [16, 17]. В качестве тестовых адсорбатов при изучении термодинамики адсорбции органических соединений на полученных хелатсодержащих сорбентах были исследованы вещества, склонные к проявлению межмолекулярных взаимодействий различных типов: алканы, хлоралканы — дисперсионные, нитропропан и бутанон-2 — протоно-акцепторные и ориентационные, спирты —

ориентационные и образование водородных связей, ароматические углеводороды и алкены — π – π -взаимодействие [18].

Согласно данным по константам Генри адсорбции (табл. 2), в результате химического модифицирования поверхности SiO₂ группами ацетоуксусного эфира значения $K_{1,C}$ *n*-алканов (C₆–C₉) и хлоралканов существенно изменяются по сравнению с полученными для исходного адсорбента, при этом наблюдается увеличение $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$ в 2.16 раза для этилацетоацетатов никеля и в 2.95 раза — для комплексов меди, что может указывать как на увеличение неспецифической активности сорбционных центров, так и на увеличение их концентрации. Адсорбция аренов различного строения обусловлена, помимо дисперсионных взаимодействий с поверхностью силохрома С-120, взаимодействиями π -электронов ароматического кольца с гидроксильными группами кремнезема, при этом ароматические углеводороды адсорбируются на SiO₂ значительно сильнее, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле (табл. 2). Образование поверхностно-привитого слоя ацетоуксусного эфира при частичном экранировании гидроксильного покрова исходного С-120 не приводит к снижению удерживания аренов, что свидетельствует о специфическом π – π -взаимодействии с этилацетоацетатами металлов. При увеличении числа атомов углерода в ряду исследуемых алкилбензолов наблюдается рост констант Генри для всех модифицированных материалов, значения $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$ изменяются в диапазоне 1.13–2.73. Для молекул спиртов, адсорбция которых на химически модифицированных силохромах осуществляется за счет образования водородных связей и ориентационных взаимодействий, значения $K_{1,C}$ увеличиваются в ряду: этилацетоацетат никеля < этилацетоацетат кобальта < этилацетоацетат меди.

Для нитропропана и бутанона-2 установлены наиболее сильные межмолекулярные ориентационные и протоно-акцепторные взаимодействия с поверхностью модифицированных материалов

Таблица 2. Константы Генри адсорбции ($K_{1,C}$) тестовых соединений и значения $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$ на исходном силихроме С-120 (I) и модифицированном этилацетоацетатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) при 150°C

Соединение	$K_{1,C}, \text{см}^3/\text{м}^2$				$K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$		
	I	II	III	IV	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	0.04	0.08	0.10	0.11	2.16	2.55	2.95
<i>n</i> -Гептан	0.09	0.15	0.16	0.24	1.61	1.79	2.66
<i>n</i> -Октан	0.17	0.26	0.30	0.39	1.47	1.71	2.24
<i>n</i> -Нонан	0.30	0.42	0.49	0.57	1.41	1.63	1.90
CCl_4	0.05	0.08	0.11	0.12	1.64	2.20	2.36
Хлороформ	0.04	0.07	0.08	0.09	1.85	1.98	2.20
1,2-Дихлорэтан	0.08	0.15	0.16	0.21	1.91	2.01	2.58
Нитропропан	0.26	0.87	0.91	0.99	3.39	3.53	3.83
Бензол	0.12	0.14	0.19	0.20	1.13	1.56	1.69
Толуол	0.23	0.29	0.32	0.34	1.26	1.37	1.47
<i>o</i> -Ксилол	0.33	0.61	0.68	0.90	1.85	2.05	2.73
<i>n</i> -Ксилол	0.43	0.57	0.59	0.68	1.32	1.36	1.58
Мезитилен	0.59	0.83	1.07	1.48	1.40	1.81	2.51
Псевдокумол	0.67	0.95	1.29	1.62	1.41	1.93	2.42
Этанол	0.40	0.45	0.57	0.74	1.11	1.43	1.84
Пропанол	0.58	0.78	1.02	1.08	1.36	1.78	1.89
Бутанон-2	0.49	0.95	1.30	1.85	1.94	2.66	3.80
Гептен-1	0.15	0.16	0.22	0.30	1.07	1.48	2.00

($K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)} = 3.39\text{--}3.83$ и $1.94\text{--}3.80$ соответственно). Для хлорсодержащих адсорбатов и алкенов также наблюдается увеличение констант Генри адсорбции при переходе от никельацетоуксусного эфира к медному.

На примере адсорбции бутанона-2 (рис. 3) показаны адсорбционные центры с локализованными на поверхности положительными зарядами и электроноакцепторными группами, относящиеся по классификации А.В. Киселева ко II типу адсорбентов.

Зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на исходном кремнеземе и модифицированном привитыми группами ацетоуксусного эфира для бензола и этанола представлены на рис. 4. Для всех исследуемых материалов наблюдается линейная зависимость между $\ln K_{1,C}$ тестовых соединений и $10^3/T$, а также снижение значений $K_{1,C}$ с ростом температуры.

В случае адсорбции бензола (рис. 4а) и этанола (рис. 4б) при образовании поверхностно-привитого слоя происходит изменение угла наклона прямых зависимостей $\ln K_{1,C}$ от $10^3/T$, что связано с изменением силы и концентрации активных

центров поверхности, способных к проявлению ориентационных, π – π -взаимодействий и к образованию Н-связей в системе адсорбат–адсорбент [19].

При этом SiO_2 со слоем этилацетоацетата меди отличаются самыми высокими значениями $K_{1,C}$.

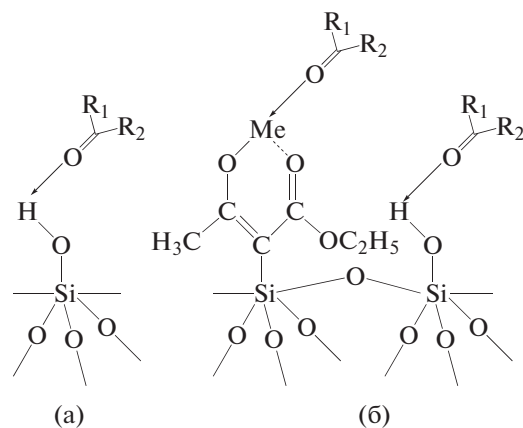


Рис. 3. Возможная схема адсорбции кетонов на поверхности исходного SiO_2 (а) и модифицированного ацетоуксусным эфиром, насыщенным ионами переходных металлов (б).

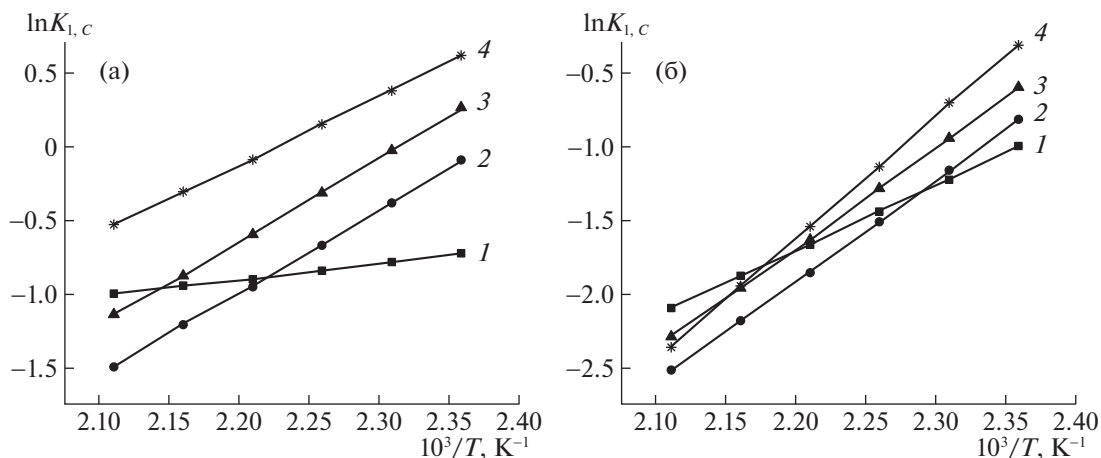


Рис. 4. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и этанола (б) от обратной температуры на исходном силохроме С-120 (1) и модифицированном этилацетоацетатами никеля (2), кобальта (3) и меди (4).

Аналогичные зависимости наблюдаются для нитропропана. При переходе от исходного силохрома С-120 к химически модифицированным материалам в случае адсорбции углеводородов предельного и непредельного ряда, хлоралканов изменений угла наклона прямых $\ln K_{l,c} - 10^3/T$ не наблюдается.

Значения термодинамических характеристик адсорбции исследуемых органических соединений приведены в табл. 3. Рассчитанные на основе хроматографических данных дифференциальные молярные теплоты адсорбции указывают на рост адсорбционного потенциала поверхности хелатсодержащих материалов, что отражается в возрастании величины $\bar{q}_{\text{dif},l}$ адсорбатов на 14–60 кДж/моль. Для предельных и хлорсодержащих углеводородов увеличение $\bar{q}_{\text{dif},l}$ наблюдается вследствие роста дисперсионных взаимодействий в ряду: этилацетоацетат никеля < кобальта < меди; теплоты адсорбции возрастают от 2 кДж/моль для исходного силохрома и до 44 кДж/моль в случае модифицированного ацетоуксусным эфиром. Для адсорбатов, способных к π -комплексобразованию с привитым слоем хелатов, изменения $\bar{q}_{\text{dif},l}$ составляют ~10–15 кДж/моль. В случае образования водородных связей теплота адсорбции возрастает до 66 кДж/моль, при ориентационных взаимодействиях – до 46 кДж/моль. Следует отметить, что максимальное значение $\bar{q}_{\text{dif},l}$ характерно для хроматографических материалов с привитым медьацетоуксусным эфиром.

Различие в значениях $-\Delta S_{l,c}^0$ органических веществ при переходе от исходного кремнезема к ряду модифицированных свидетельствует об изменении подвижности молекул адсорбатов в адсорбированном состоянии. Увеличение абсолют-

ных величин энтропии адсорбции на хелатсодержащих силохромах позволяет сделать вывод о снижении подвижности адсорбатов на поверхности SiO_2 . Наиболее выраженный эффект наблюдается для алканов и хлоралканов, бутанона-2 и нитропропана. При этом варьирование иона металла в составе этилацетоацетатов приводит к росту значений $\bar{q}_{\text{dif},l}$ и $|\Delta S_{l,c}^0|$ в ряду: $\text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Cu(II)}$. Такая закономерность, по-видимому, связана со свойствами ионов металлов и их электронным строением при формировании координационно-ненасыщенных хелатов преимущественно состава металл : лиганд = 1 : 1 для ионов никеля и кобальта. Комплексы медьацетоуксусного эфира с 17-электронной оболочкой и конфигурацией иона d^9 с плоско-квадратной и тетрагонально-искаженной октаэдрической координацией в основном состоянии претерпевают изменения вследствие вырожденности, с образованием привитых хелатов металлов состава металл : лиганд = 1 : 1 [20], что подтверждается кислотно-основными свойствами поверхности исследуемых адсорбентов и данными газовой хроматографии [21].

Для оценки вклада специфических межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбции рассчитывали значения $\Delta \bar{q}_{\text{dif},l(\text{сneu})}$, сопоставляя полученные экспериментальные данные с теплотой адсорбции гипотетического n -алкана с тем же значением поляризуемости, что и у молекул исследуемого адсорбата (табл. 4).

Вклад π – π -взаимодействий в общую энергию адсорбции на поверхности силохрома С-120 составляет 16%, при модифицировании достигает 23%. Величина $\Delta \bar{q}_{\text{dif},l(\text{сneu})}$ для нитропропана и бутанона-2 достигает 55 и 65% соответственно, что свидетельствует о проявлении сильных донорно-

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции на исходном силохроме С-120 (I) и химически модифицированном этилацетоацетатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV)

Соединение	$\bar{q}_{\text{dif},I}$				$-\Delta S_{I,C}^{S^0}$			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	11.5	14.3	26.7	35.9	59.3	69.3	90.9	112.4
<i>n</i> -Гептан	18.7	20.4	32.9	40.7	70.5	76.0	101.1	121.8
<i>n</i> -Октан	25.8	31.7	35.1	41.9	74.9	97.8	101.8	117.6
<i>n</i> -Нонан	30.3	33.6	35.6	45.3	89.9	97.9	98.8	122.8
CCl ₄	11.1	17.5	27.0	30.9	44.8	68.5	92.9	99.3
Хлороформ	6.9	14.6	34.9	39.7	33.9	75.3	112.7	123.2
1,2-Дихлорэтан	1.9	14.8	27.7	43.9	21.7	64.2	89.0	125.3
Нитропропан	18.4	22.7	37.5	45.8	48.9	65.5	90.5	117.9
Бензол	26.8	30.6	33.3	40.6	88.1	94.5	103.8	118.2
Толуол	20.4	30.3	34.2	40.1	66.1	90.1	98.5	113.2
<i>o</i> -Ксилол	27.9	34.1	41.1	44.4	83.6	95.2	106.0	119.2
<i>n</i> -Ксилол	26.9	34.2	40.6	42.2	76.5	94.7	111.1	112.5
Мезитилен	36.9	39.7	42.7	43.4	92.2	106.6	110.4	112.6
Псевдокумол	37.8	38.8	43.1	43.4	100.8	96.1	107.9	110.6
Этанол	36.9	39.2	53.1	58.2	102.8	108.8	140.4	150.5
Пропанол	48.0	49.8	61.1	65.9	123.7	125.7	152.4	154.4
Бутанон-2	9.4	18.9	38.6	46.1	36.5	53.3	110.1	115.0
Гептен-1	23.7	29.9	38.1	41.1	77.8	94.5	111.2	121.3

Таблица 4. Значения энергии специфического взаимодействия $\Delta\bar{q}_{\text{dif},I(\text{специ})}$ для исходного силохрома С-120 (I) и модифицированного этилацетоацетатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) и их вклад (%) в общую энергию адсорбции

Адсорбат	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},I(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},I(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},I(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},I(\text{специ})}$	%
	I		II		III		IV	
Бензол	4.3	16.0	7.6	22.6	9.4	22.9	10.7	22.1
Этанол	10.9	59.2	17.4	45.2	18.3	37.9	21.3	38.5
Бутанон-2	2.7	28.7	11.7	32.3	17.5	37.5	30.9	65.0
Нитропропан	29.3	79.4	31.5	72.6	34.0	58.7	34.1	53.4

акцепторных взаимодействий адсорбат–адсорбент, а для спиртов – 45% при образовании водородных связей.

Линейная зависимость дифференциальных молярных теплот адсорбции *n*-алканов от поляризуемости их молекул и соответствующие величины для остальных адсорбатов представлены на рис. 5.

Согласно графическим данным, *n*-алканы адсорбируются на хелатсодержащей поверхности неспецифично в отличие от ароматических и кис-

лородсодержащих соединений, что также подтверждается значениями $\Delta\bar{q}_{\text{dif},I(\text{специ})}$ (табл. 4).

Для полного сравнительного анализа свойств исходных и модифицированных хроматографических материалов на рис. 6 приведены зависимости между теплотой и энтропией адсорбции для применяемых в изучении адсорбционных свойств поверхности адсорбатов, позволяющие оценить, какой термодинамический фактор является определяющим. Согласно компенсационным зависимостям, определяющую роль при адсорбции органических соединений на химически

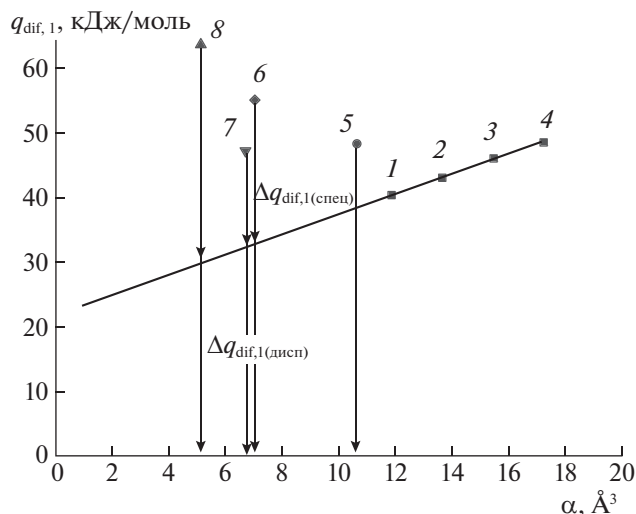


Рис. 5. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для силихрома С-120 с привитым слоем медь-ацетоуксусного эфира; 1 – *n*-гексан, 2 – *n*-гептан, 3 – *n*-октан, 4 – *n*-нонан, 5 – бензол, 6 – нитропропан, 7 – бутанон-2, 8 – этанол.

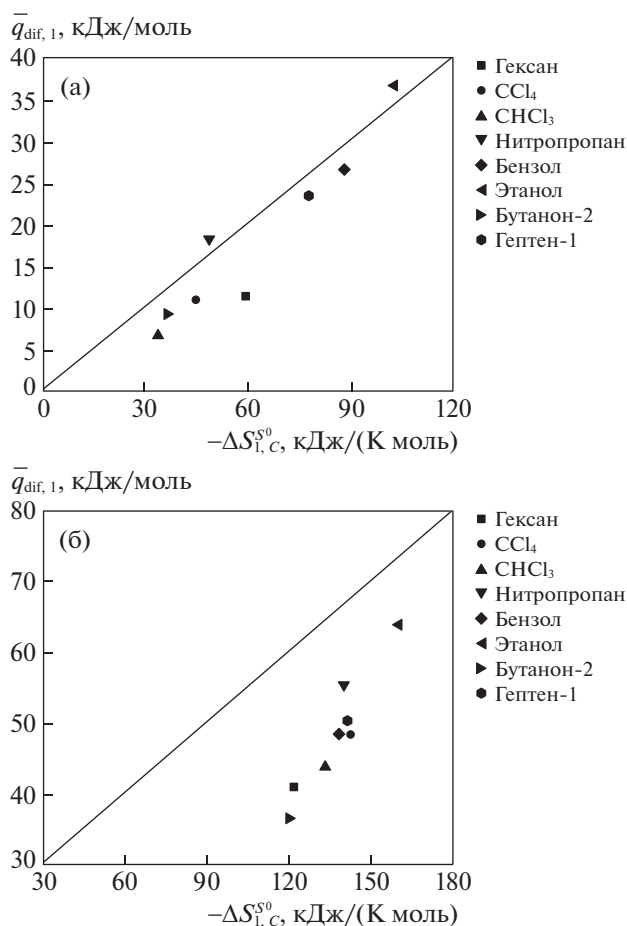


Рис. 6. Компенсационные зависимости между теплотой и изменением энтропии адсорбции для тестовых адсорбатов: а – исходный кремнезем, б – кремнезем, модифицированный медь-ацетоуксусным эфиром.

модифицированном кремнеземе играет энтропийный фактор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для хроматографических материалов на основе силихрома С-120 с привитыми группами ацетоуксусного эфира, насыщенного ионами переходных металлов, исследованы текстурные характеристики поверхности, термостойкость, рассчитана концентрация поверхностно-привитых групп. Установлено, что на адсорбционные свойства поверхности хелатсодержащих сорбентов оказывает влияние состав этилацетоацетатов металлов. При изменении иона металла в ряду $\text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Cu(II)}$ наблюдается рост констант Генри, теплоты и энтропии адсорбции по отношению ко всем исследуемым адсорбатам. Образование поверхностно-привитого слоя этилацетоацетатов металлов в результате химического модифицирования силихрома С-120 приводит к росту вклада специфических межмолекулярных взаимодействий в термодинамические характеристики адсорбции, при этом наибольшие значения $\Delta \bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})}$ характерны для органических веществ, способных к образованию Н-связей и донорно-акцепторному взаимодействию.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. Bielecki P., Wasiak W. // Chemical Papers. 2011. V. 65. № 2. Р. 104.
3. Wawrzyniak R., Wasiak W. // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 377. Р. 61.
4. Marcinko S., Helmy R., Fadeev A.Y. // Langmuir. 2003. V. 19. № 7. Р. 2752.
5. Rykowska I., Wasiak W. // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 451. № 2. Р. 271.
6. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 122 с.
7. Рощина Т.М., Шония Н.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1529.
8. Онучак Л.А., Бурматнова Т.С., Спиряева Е.А. и др. // Там же. 2012. Т. 86. № 8. С. 1424.
9. Ferreira G.R., Marcial B.L., Garcia H.C. // Supramol. Chem. 2015. V. 27. Р. 13.
10. Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 529.
11. Лопаткин А.А. // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.

12. *Минакова Т.С.* Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2007. 284 с.
13. *Паукишис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
14. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
15. *Tsaryuka V., Zolina J.* // Spectrochimica Acta Part A. 2005. V. 61. P. 185.
16. *Gavrilenko M.A., Slizhov Yu.G., Faustova Zh.V.* // Advanced Materials Research. 2014. V. 1040. P. 448.
17. *Ristova M.* // J. Mol. Struct. 2009. P. 93.
18. *Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 713.
19. *Яшин Я.И., Яшин Е.А., Яшин А.Я.* Газовая хроматография. М.: ТрансЛит., 2009. 528 с.
20. *Гринвуд Н.* Химия элементов: в 2 т. М.: Бином, 2011. Т. 2. 670 с.
21. *Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г.* // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 634.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.824-31:544.723.2

АДСОРБЦИЯ Cr(VI) НАНОРАЗМЕРНЫМ РУТИЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Н. В. Печищева^{a,*}, Д. П. Ординарцев^a, А. А. Валеева^{b,c}, П. В. Зайцева^a,
А. Д. Коробицына^a, А. А. Сушникова^{a,c}, А. В. Ким^a, К. Ю. Шуняев^a, А. А. Ремпель^{a,c}

^aИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

^cУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: pechischeva@gmail.com

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 04.08.2022 г.

Представлены результаты исследования свойств наноразмерных сорбентов, приготовленных методом высокоэнергетического размола из микрокристаллического порошка диоксида титана модификации рутил. Установлено, что размол до достижения среднего размера кристаллитов ~30 нм и освещение ультрафиолетом значительно улучшили сорбционные свойства рутила по отношению к хрому по сравнению с исходным материалом и способность Cr(VI) восстанавливаться до Cr(III) в его присутствии. Максимальное удаление Cr(VI) из водных растворов с концентрацией 50 мг/л достигалось при УФ-освещении в среде ацетатного буфера при pH 4–5 и содержании размолотого рутила 16.7 г/л. Предложен механизм адсорбции.

Ключевые слова: рутил, хром(VI), ультрафиолет, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453723020206, **EDN:** EJXZIO

Шестивалентный хром является канцерогеном, его источником служат, например, сточные воды, образующиеся в результате промышленной деятельности, в том числе отходы металлургических предприятий. В настоящее время простой в реализации и не требующий дорогих реагентов сорбционный метод распространен для удаления Cr(VI) из водных сред. Перспективным сорбентом служит диоксид титана, известный своей доступностью, экологической безопасностью и химической стойкостью. На сорбционные свойства диоксида титана существенное влияние оказывают способ синтеза, величина удельной площади поверхности, определяемая размером частиц, а также его кристаллическая модификация [1, 2]. Высокоэнергетический размол — относительно простой одностадийный метод модификации и получения наноразмерного диоксида титана [3–6]. Ранее нами показана эффективность высокоэнергетического размола диоксида титана для улучшения сорбции ионов Cr(VI), а также установлено, что Cr(III) в слабокислой среде (pH 4–6) гораздо эффективнее сорбируется на размолотом TiO₂, чем Cr(VI) [6].

Диоксид титана, кроме своих сорбционных свойств, хорошо известен как фотокатализатор, используемый, в частности, для восстановления

Cr(VI) и превращения его в менее токсичный Cr(III) под действием ультрафиолетового освещения [7–9]. Данная работа посвящена определению влияния освещения на сорбционные характеристики наноразмерного диоксида титана модификации рутил, полученного с помощью высокоэнергетического размола, по отношению к ионам Cr(VI). Одна из задач работы — поиск условий, оптимальных для максимальной адсорбции хрома сразу в обеих формах из растворов. Важность полного удаления хрома обусловлена тем, что соединения Cr(III), полученные фотовосстановлением и попавшие в окружающую среду, под действием некоторых факторов (нагрев, присутствие Fe(III) и Mn(IV) и органических комплексообразователей) могут обратно окисляться до Cr(VI) [10, 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец (R0 — рутил, ООО “Компонент-реактив”, квалификация “ч.д.а.”, не менее 99.3% TiO₂) подвергали размолу в планетарной шаровой мельнице РМ 200 фирмы Retsch (Германия). Материал гарнитуры — ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃. Массовое соотношение измельчающих шаров и порошка TiO₂ — 10 : 1. Раз-

мол проводили в изопропиловом спирте, скорость вращения опорного диска 500 об/мин при продолжительности размола 4 и 8 ч с реверсом каждые 15 мин и паузой 5 с между сменой направления. Образцы рутила после размола в течение разного времени обозначены нами как R4 и R8.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку дифрактограмм проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия) (CuK_α -излучение, 30 кВ, 40 мА, детектор VANTEC-1, β -фильтр). Данные записывали в интервале углов $5\text{--}102^\circ$ с шагом 0.021° по 2θ и длительной экспозицией в каждой точке. Фазовый анализ проводили с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Количественную оценку выполняли методом Ритвельда с использованием программы TOPAS.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на электронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия) с анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали излучение AlK_α (1486.6 эВ). Относительные концентрации элементов определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС спектров с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие с помощью пакета программ CasaXPS. Для учета эффекта зарядки образцов использовали положение пика $\text{Ti}2p_{3/2}$ с энергией связи 459.0 эВ.

Удельную площадь поверхности образцов измеряли методом БЭТ на анализаторе Nova 1200e фирмы Quantachrome Instruments (США) с предварительной дегазацией при 150°C в течение 60 мин.

Для исследования адсорбции использовали растворы хрома с начальной концентрацией 50 мг/л, pH среды поддерживали ацетатным буферным раствором, если не указано иное. Основной раствор Cr(VI) 500 мг/л готовили растворением 0.3525 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 250 мл деионизованной воды и разбавляли ацетатным буфером с pH от 4.0 до 6.3. Основной раствор Cr(III) 500 мг/л готовили растворением 0.5 г металлического хрома в 30 мл соляной кислоты (1: 1) с последующим разбавлением водой до 500 мл.

Сорбцию без освещения проводили в ротационном смесителе на 0.25 мг сорбента из 15 мл раствора в течение 3 ч. Сорбцию под воздействием УФ-излучения проводили при перемешивании таких же количеств сорбента и раствора в ультра-

фиолетовом облучателе МУФ-3 фирмы ООО “ЮМХ” (Россия, Томск), оснащенном ртутной лампой мощностью 11 Вт (диапазон излучения 200–300 нм) и при облучении светодиодом 380 нм мощностью 100 Вт, 32–34 В, 3500 мА фирмы OT-Diode® (Китай), с расстояния 5 см, также в течение 3 ч.

Сорбенты от растворов отделяли на центрифуге ОПН-8 фирмы ОАО “ТНК “ДАСТАН” (Киргизская Республика) на скорости 8000 об/мин в течение 15 мин. Концентрацию хрома после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре SpectroBlue фирмы SPECTRO Analytical Instruments (Германия) с использованием спектральной линии хрома 267.716 нм.

Степень адсорбции хрома (R , %) вычисляли по формуле:

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

где C_0 – начальная концентрация хрома, мг/л; C_e – конечная концентрация хрома, определенная методом ИСП-АЭС, мг/л.

Сорбционную емкость – количество адсорбированного хрома на 1 г сорбента (q_e , мг/г), рассчитывали по формуле:

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

где V – объем раствора, из которого проводилась сорбция, л; m – масса сорбента, мг.

Содержание шестивалентного хрома в растворах после сорбции определяли после проведения реакции с 1,5-дифенилкарбазидом [12], фиксируя оптическую плотность комплексного соединения на спектрофотометре Leki SS2109 UV фирмы “MEDIORA OY” (Финляндия) при 540 нм. Степень его удаления ($R_{\text{Cr(VI)}}$, %) рассчитывали по формуле (1), используя конечную концентрацию, определенную спектрофотометрически.

Степень сорбции хрома в зависимости от времени сорбции и массы образцов R8 определяли, используя 15 мл раствора Cr(VI) с концентрацией 50 мг/л в среде ацетатного буфера с pH 5, при освещении ртутной лампой.

Образец с адсорбированным хромом R8–Cr получали следующим образом: 0.5 г образца R8 освещали ртутной лампой в 30 мл раствора бихромата калия с концентрацией 50 мг/л при pH 5 в течение 3 ч при перемешивании. После окончания сорбции сорбент от раствора отделяли вакуумным фильтрованием через нитроцеллюлозную мембрану с порами 0.22 мкм фирмы GVC Filter Technology, и высушивали в течение 1 ч при 105°C для удаления влаги.

Таблица 1. Результаты определения фазового состава, удельной поверхности и характеристик адсорбции для исследуемых образцов. Исходная концентрация хрома 50 мг/л, τ : ж (масс.) = 1 : 60, pH 5

Фаза	Содержание, %	d , нм	S , м ² /г	I				II				III	
				Cr(VI)		Cr(III)		Cr(VI)		Cr(III)		Cr(VI)	
				q_e , мг/г	R , %	q_e , мг/г	R , %	q_e , мг/г	R , %	q_e , мг/г	R , %	q_e , мг/г	R , %
R0													
Рутил Анализ	95.6 4.4	117.8	8	0.02	0.8	0.15	4.9	0.52	17.4	0.16	5.4	0.10	3.4
R4													
Рутил Анализ	99.5 0.5	33.5	21	0.3	9.1	1.10	36.5	2.01	66.9	1.37	45.6	0.84	28
R8													
Рутил Анализ	97.5 2.5	30.6	30	0.5	17.9	0.67	22.3	2.78	92.7	1.17	39.1	2.13	71

Обозначения: d – средний размер ОКР, характеристики сорбции без освещения (I), II и III – освещение ртутной лампой (200–300 нм) и светодиодом (380 нм) соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты определения удельной площади поверхности исследуемых образцов диоксида титана методом БЭТ (S , м²/г), их фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Можно видеть, что после размола образца R0 его удельная поверхность увеличилась в ~4 раза, несколько увеличилась доля фазы рутила.

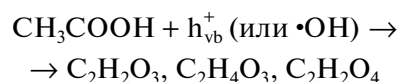
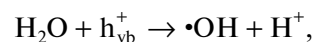
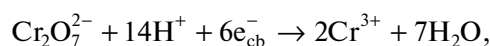
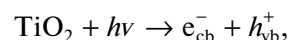
Провели сорбцию хрома из растворов Cr(VI) с разными значениями pH на образцах R0–R8 без освещения и под действием освещения. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Из данных рис. 1а следует, что максимальная адсорбция хрома из раствора Cr(VI) наблюдается практически во всех случаях при pH 5. В отсутствие освещения исходный образец R0 мало сорбирует хром из раствора, но после высокоэнергетического размола степень сорбции возрастает. Вероятно, эффективность сорбции хрома связана с удельной площадью поверхности сорбентов и коррелирует со средним размером ОКР. Освещение жестким ультрафиолетом значительно увеличивает степень сорбции хрома. Наибольшую сорбционную активность проявляет образец R8 – его сорбционная емкость при pH 5 возрастает в 5.2 раза при освещении. При освещении светодиодом с длиной волны излучения 380 нм увеличение степени сорбции хрома также наблюдается, но в меньшей степени.

На образцах R0–R4 также провели сорбцию хрома из растворов Cr(III) (табл. 1, рис. 1б). Можно видеть, что сорбция почти всегда максимальна при pH 6.3, без освещения она превышает сорбцию из растворов Cr(VI), но освещение ртутной лампой не дает значительного эффекта: увеличе-

ние степени сорбции при pH 5 для R8 происходит всего в 1.8 раза. Различия до и после освещения при сорбции Cr(III) могут быть связаны с изменением состава координационной сферы иона хрома и различным поведением комплексных форм Cr(III) при повышении pH (примеры можно найти в [13, 14]).

Сопоставление зависимостей степени сорбции хрома от pH из растворов Cr(VI) и из растворов Cr(III) приводит к выводу, что освещение суспензий, содержащих Cr(VI) и наноразмерный рутил, вызывает восстановление Cr(VI) до Cr(III), который и сорбируется в итоге на поверхности TiO₂. Восстановителем, вероятно, служат в данном случае компоненты ацетатного буфера (уксусная кислота, по литературным данным, может служить донором электронов в фотокаталитических процессах [15]). Например, могут иметь место реакции:



и т.д. [16].

То, что присутствие буферного раствора увеличивает степень сорбции хрома при pH > 5, можно видеть из рис. 2 на примере R8.

На рис. 2 также изображены зависимости степени удаления хрома именно в форме Cr(VI), концентрация которого после сорбции определена по стандартному фотометрическому тесту с

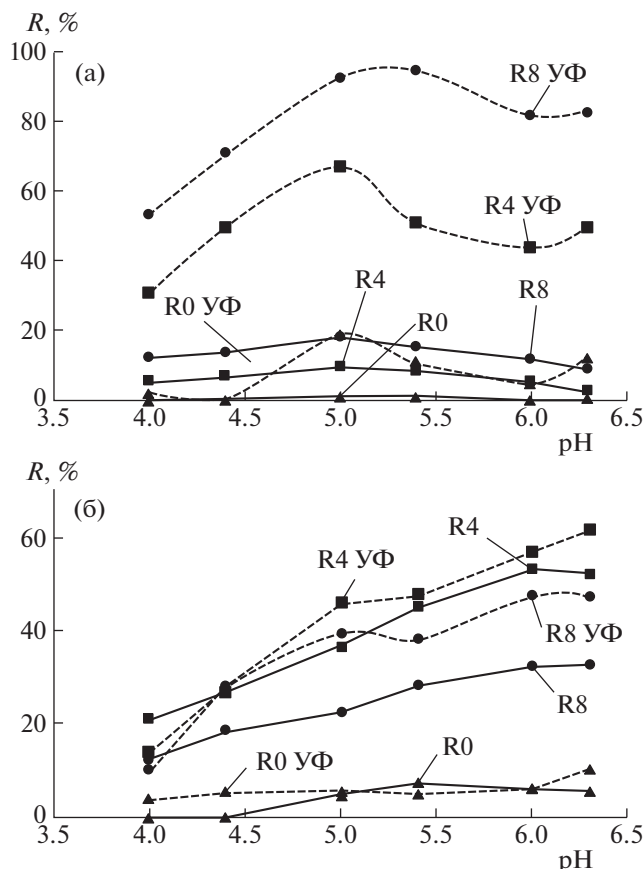


Рис. 1. Сорбция хрома из раствора 50 мг/л в зависимости от pH: (а) Cr(VI) , (б) Cr(III) — без освещения и при освещении ртутной лампой.

1,5-дифенилкарбазидом, от pH раствора. Удаление Cr(VI) может происходить вследствие как сорбции, так и превращения в Cr(III) . Можно видеть, что в отсутствие буфера зависимости сорбции хрома общего и зависимости степени удаления Cr(VI) практически совпадают по форме, от 3 до 7% хрома в растворе присутствует в виде Cr(III) , остальное — в виде Cr(VI) . В присутствии ацетатного буфера картина принципиально меняется — при pH от 4 до 5 происходит полное превращение Cr(VI) в Cr(III) , часть из него сорбируется. При $\text{pH} > 5$ в растворе остается только Cr(VI) . Вероятно, в диапазоне pH от 4 до 5 происходит образование комплексных соединений ионов Cr(III) , появляющихся в результате фотокаталитической реакции с ацетат-ионами и/или продуктами их окисления (анионы глиоксиловой, гликолевой, щавелевой кислоты [16] и т.п.). При увеличении pH в координационной сфере иона металла начинают преобладать гидроксид-ионы и в результате, вероятно, происходит иммобилизация трехвалентного хрома на поверхности рутила в виде осадка Cr(OH)_3 .

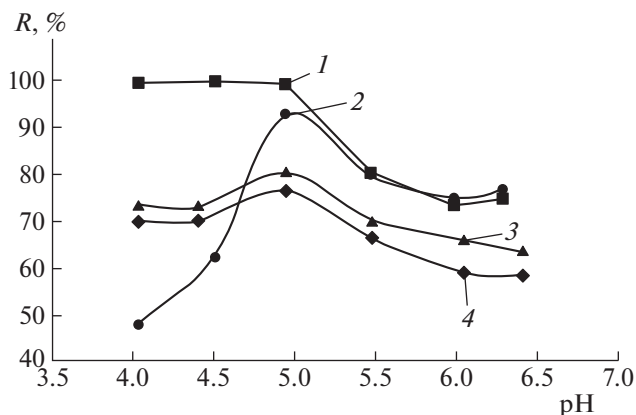


Рис. 2. Сорбция общего хрома из раствора Cr(VI) (50 мг/л) на образце R8 под действием УФ в сопоставлении со степенью удаления Cr(VI) : 1 — $R_{\text{Cr(VI)}}$, ацетатный буфер, 2 — R , ацетатный буфер, 3 — $R_{\text{Cr(VI)}}$, без буфера, 4 — R , без буфера.

Был получен спектр РФЭС образца наноразмерного рутила после проведения на нем сорбции R8-Cr (рис. 3). Спектр высокого разрешения $\text{Cr}2p$, состоит из спин-орбитальных дублетов $2p_{3/2}-2p_{1/2}$ с соотношением интенсивностей пиков 2 : 1, разделенных энергией 10.2 эВ. Согласно величине энергии связи $\text{Cr}2p_{3/2}$, равной 577.4 эВ, весь хром на поверхности диоксида титана находится в состоянии Cr(III) , причем более вероятно, что в виде гидроксида хрома Cr(OH)_3 (577.0–577.3 эВ), чем оксида Cr_2O_3 (576.5–576.8 эВ) [17]. Таким образом, данные РФЭС подтверждают, хром сорбируется в форме Cr(III) .

Для образца R8 было проведено исследование зависимости сорбции раствора Cr(VI) с концентрацией от времени освещения жестким УФ и соотношения сорбент: раствор при pH 5 и объеме, равном 15 мл. Результаты сведены в табл. 2, из которых следует, что для удаления более чем 99% хрома из раствора Cr(VI) необходимо соотношение сорбент : раствор = 1 : 30 и облучение в течение 3 ч.

Попытка построить изотерму адсорбции хрома на R8 в найденных оптимальных условиях показала, что только в довольно узком концентрационном интервале, при начальных концентрациях Cr(VI) от 5 до 50 мг/л, наблюдается линейная зависимость сорбционной емкости от концентрации хрома после проведения сорбции: $q_e = 1.263C_e + 1.676$. При больших концентрациях (до 300 мг/л) вероятно, вследствие многоплановости одновременно протекающих при освещении процессов, значения емкости колеблются без какой-либо закономерности в диапазоне от 7 до 18.5 мг хрома на 1 г R8.

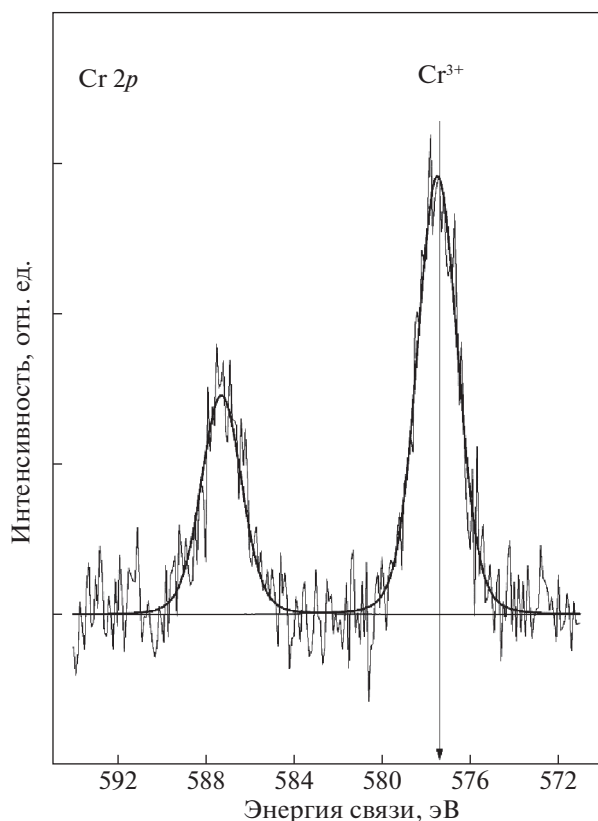


Рис. 3. Спектр Cr2p образца R8-Cr (нормирован на интегральную интенсивность спектра Ti2p).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Освещение жестким ультрафиолетом значительно увеличивает способность рутила, подвергнутого высокоэнергетическому размолю, удалять Cr(VI) из растворов. Вероятный механизм – фотокаталитическое превращение Cr(VI) в Cr(III) с дальнейшей иммобилизацией Cr(OH)₃ на поверхности сорбента. Присутствие ацетатного буферного раствора оказывает положительное влияние на сорбцию хрома общего и возможность устранения шестивалентного хрома.

Таблица 2. Степень сорбции хрома (*R*) из раствора 50 мг/л Cr(VI) на R8 при разном времени УФ-освещения и соотношении сорбент : раствор (β)

Время, ч	β	<i>R</i> , %
0.5	1 : 60	53.9
1	1 : 60	68.8
2	1 : 60	79.2
3	1 : 300	29.6
3	1 : 100	90.2
3	1 : 60	94.9
3	1 : 30	99.5

Возможно достичь более чем 99% адсорбции хрома (общего) из растворов Cr(VI) с концентрацией 50 мг/л при использовании рутила, подвергнутого высокоэнергетическому размолю до получения среднего размера ОКР ~ 30 нм, в среде ацетатного буфера с pH 5, освещении ультрафиолетом с длиной волны в диапазоне 200–300 нм, соотношении сорбент : раствор = 1 : 30, времени облучения 3 ч. При этом возможно удаление более чем 99.7% шестивалентного хрома из этих растворов, если использовать ацетатный буфер с pH 4–5 и соотношение сорбент : раствор = 1 : 60.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20039) с использованием оборудования НЦИК ИК СО РАН и ЦКП Урал-М. Коллектив авторов выражает благодарность А.В. Вараксину за помощь в определении удельной поверхности и С.А. Петровой за проведение определения фазового состава сорбентов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jegadeesan G., Al-Abed S.R., Sundaram V. et al. // Water Res. 2010. V. 44. P. 965.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.047>
2. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. et al. // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. P. 866.
<https://doi.org/10.1134/S1063774510050287>
3. Vidhya B., Ford A. // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2013. V. 5. P. 980.
<https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1663>
4. Uzunova-Bujnova M., Dimitrov D., Radev D. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 110. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.005>
5. Мельчакова О.В., Печищева Н.В., Коробицына А.Д. // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 32.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2019.01.05>
6. Ординарцев Д.П., Печищева Н.В., Валева А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11 – в печати.
7. Cheng Q., Wang C., Doudrick K. et al. // Appl. Catal. B. 2015. V. 176. P. 740.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.047>
8. Ma C.M., Shen Y.S., Lin P.H. // Int. J. Photoenergy. 2012. 381971.
<https://doi.org/10.1155/2012/381971>
9. Ku Y., Jung I.-L. // Wat. Res. 2001. V. 35. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00098-1)

10. *Zhang H., Bartlett R.J.* // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 588.
<https://doi.org/10.1021/es980608w>
11. *Fendorf S.E.* // Geoderma. 1995. V. 67. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00062-f](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00062-f)
12. *Wang Y., Peng C., Padilla-Ortega E. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. 104031.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104031>
13. *Zurek J.M., Paterson M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 5375.
<https://doi.org/10.1021/jp302300q>
14. *Kirk A.D.* // Comments Inorg. Chem. 1993. V. 14. P. 89.
<https://doi.org/10.1080/02603599308048658>
15. *Morales-Pérez A.-A., García-Pérez R., Tabla-Vázquez C.-G. et al.* // Topics in Catalysis. 2020. V. 64. P. 17.
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01346-4>
16. *Tan Y., Lim Y.B., Altieri K.E. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 801.
<https://doi.org/10.5194/acp-12-801-2012>
17. *Moffat T.P., Latanision R.M., Ruf R.R.* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 1723.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00015-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00015-7)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 620.197.3

СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Д16 ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И ЕГО ЗАЩИТА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

© 2023 г. А. М. Семилетов^{a,*}, А. А. Куделина^{a,b}, Ю.И. Кузнецов^a

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

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия

*e-mail: semal1990@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Рассматривается возможность получения супергидрофобных (СГФ) защитных пленок на поверхности алюминиевого сплава Д16. Показано, что лазерная обработка сплава и его последующая модификация в растворах карбоновых и фосфоновых кислот приводит к супергидрофобизации поверхности. Защитную способность СГФ-покрытий оценивали поляризационными измерениями и коррозионными испытаниями в камере соляного тумана и в условиях городской атмосферы. Электрохимические испытания образцов сплава Д16 в растворе хлорида натрия показали, что СГФ-пленки эффективно предотвращают его локальную депассивацию. Установлено, что СГФ-пленки, сформированные из растворов октадецилфосфоновой и стеариновой кислот, эффективно предотвращают коррозию сплава в атмосферных условиях.

Ключевые слова: алюминий и его сплавы, атмосферная коррозия, супергидрофобизация, карбоновые и фосфоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044453723020243, **EDN:** ELQAWA

Алюминий и его сплавы активно применяются в качестве конструкционных материалов в судостроении, авиа- и аэрокосмической отрасли благодаря хорошим механическим свойствам, электро- и теплопроводности, а также невысокому удельному весу.

На воздухе алюминий и его сплавы покрыты тонким слоем естественного оксида, который препятствует возникновению коррозии на поверхности. Однако во влажной атмосфере при наличии солевых загрязнений, например агрессивных анионов Cl^- , естественно сформированный оксидный слой разрушается, что существенно сокращает срок службы металлоизделий и конструкций, а также вызывает отказы оборудования. Таким образом, в настоящее время существует большая потребность в создании эффективных ингибиторов коррозии и защитных покрытий на алюминии и его сплавах для расширения областей их применения и увеличения срока службы металлических изделий [1, 2].

В последние годы предложен ряд методов и технологий получения супергидрофобных (СГФ) антикоррозионных покрытий на алюминии и его сплавах [3–5]. СГФ-покрытия могут быть получены, учитывая одновременное действие двух факто-

ров: создания определенного типа иерархической микронаноструктуры на поверхности металла и последующая ее модификация соединениями с низкой поверхностной энергией [6]. Механизм защитного действия получаемых СГФ-покрытий, основан на подавлении активационных процессов коррозии за счет наличия слоя воздуха, захваченного внутрь канавок текстурированной поверхности, который отделяет поверхность сплава от воздействия агрессивных ионов, растворенных в воде.

Известны различные методы изменения морфологии поверхности: золь-гель-технологии [7, 8], темплатный синтез [9], гидротермальная обработка [10], лазерное текстурирование [11, 12], травление [13, 14] и анодирование [15]. В работах [16, 17] изучено влияние различных методов (механические, термические и химические) изменения текстуры поверхности на размер и состав получаемых микро-наноструктур с последующей СГФ. Несколько из этих методов относительно просты и экономичны, но для некоторых из них характерны ограничения, связанные с низкой масштабируемостью получаемых микроструктур, длительной и сложной технологией подготовки и высокой стоимостью реактивов.

На практике эффективным методом изменения шероховатости металлической поверхности является лазерная абляция. Размер получаемых таким способом микроструктур может варьироваться регулировкой параметров лазерной обработки: мощность лазера, частота излучения, длительность импульса и скорость обработки. В [11] показано, что после лазерной обработки на поверхности алюминиевого сплава АМгЗ формируются упорядоченные структуры оксида алюминия; дальнейшая модификация в растворе фторалкоксисилана приводит к формированию СГФ-покрытия с высоким значением краевого угла (Θ_c) 173.4° и малым углом скатывания 2.1°. Авторы [18] получили СГФ-покрытие триэтоксигидрогенированного перфтороктилсилана на сплаве Al–Mg–Si варьируя параметры наносекундной лазерной обработки при изменении микроструктурной шероховатости поверхности.

Несмотря на то, что фторсодержащие соединения оказываются весьма эффективными для снижения поверхностной энергии в достижении СГФ-состояния, они могут наносить вред окружающей среде и здоровью человека из-за токсичности [19]. Альтернативой использованию фторсодержащих соединений при получении СГФ-покрытий являются нетоксичные высшие карбоновые [20–22] и фосфоновые кислоты [23–25]. Эффективность фосфоновых кислот может быть обусловлена взаимодействием с окисленной поверхностью металлов путем образования устойчивой Me–O–P-связи. По мнению Ю. Телегди с соавт. [26], другим фактором, влияющим на высокую противокоррозионную стойкость слоев фосфоновых кислот – их способность образовывать плотноупакованные молекулярные структуры. В то же время, доступность и невысокая стоимость карбоновых кислот делает их конкурентоспособными в возможности создания защитных СГФ-покрытий.

Антикоррозионные свойства покрытий на основе органических кислот зависят не только от реакционной способности функциональной (фосфоновой, карбоксильной) группы взаимодействовать с поверхностью металла, но также и от размера в молекуле гидрофобной части. Короткая углеродная цепь обеспечивает менее эффективное ингибирование, чем более длинная. Согласно [27], если функциональная группа находится не только в α , но и ω -положении, защитная способность соединения может увеличиться. Однако в [28] обратили внимание на другую особенность адсорбции α , ω -дикарбоксилатов, которая, по-видимому, реализовалась на поверхности пассивного железа. Поскольку адсорбция может происходить через две разделенные между собой карбоксильные группы, то адсорбированный анион дикарбоксилата принимает “форму петли”. Это препятствует плотной упаковке защит-

ной пленки и, чтобы улучшить ее рекомендовали использовать, например себацинат натрия совместно с монокарбоксилатом, т.е. капринатом.

Полярные головные группы взаимодействуют с металлической подложкой путем хемосорбции или физической адсорбции. Другим фактором, определяющим формирование самоорганизующихся молекулярных слоев, является наличие водородных связей и Ван-дер-ваальсовых взаимодействий в монослое между гидрофобными частями молекул, главным образом, между длинными углеродными цепями [29]. Для формирования плотно упакованного монослоя необходимо минимум 11–12 атомов углерода в основной цепи молекулы, а любое нарушение в алкильной цепи, особенно вблизи головной группы, препятствует образованию упорядоченной наноструктуры [26].

Следует отметить, что рассмотренные выше работы по возможности придания поверхности алюминиевых сплавов СГФ-свойств показали, что разработка стабильных СГФ-покрытий может стать многообещающей технологией защиты от коррозии, и быть одной из альтернатив пассивации растворами высокотоксичных соединений шестивалентного хрома.

В настоящей статье приведены результаты исследования по формированию на алюминиевом сплаве Д16 СГФ-слоев, сформированных из этанольных растворов карбоновых и фосфоновых кислот, для его защиты от коррозии в условиях камеры солевого тумана (КСТ) и промышленной городской атмосферы, а также приведено сравнение эффективности получаемых покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на алюминиевом сплаве Д16, состава (мас. %): Cu – 3.8–4.9, Fe – до 0.5, Si – до 0.5, Mn – 0.3–0.9, Cr – до 0.1, Ti – до 0.15, Mg – 1.2–1.8, Zn – до 2.5, Al – основа. Образцы сплава Д16, представляющие собой прямоугольные пластины размерами 30 × 40 × 2 мм, зачищали наждачной бумагой различной зернистости (до 1500), далее их обезжиривали ацетоном, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Для получения равномерно-неоднородной шероховатой поверхности образцы сплава Д16 подвергали обработке оптоволоконным лазерным маркировщиком с воздушным охлаждением ХМ-30 (Россия). При следующих параметрах лазерной обработки (ЛО): λ – длина волны 1.064 мкм, ν – частота излучения (20 кГц), d – диаметр луча лазера (0.01 мм), l – расстояние между линейными траекториями (0.01 мм), v – скорость перемещения лазерного луча (1000 мм/с) и W – мощность лазера (12 Вт). Далее, для удаления металлической пыли, образующейся в процессе ЛО,

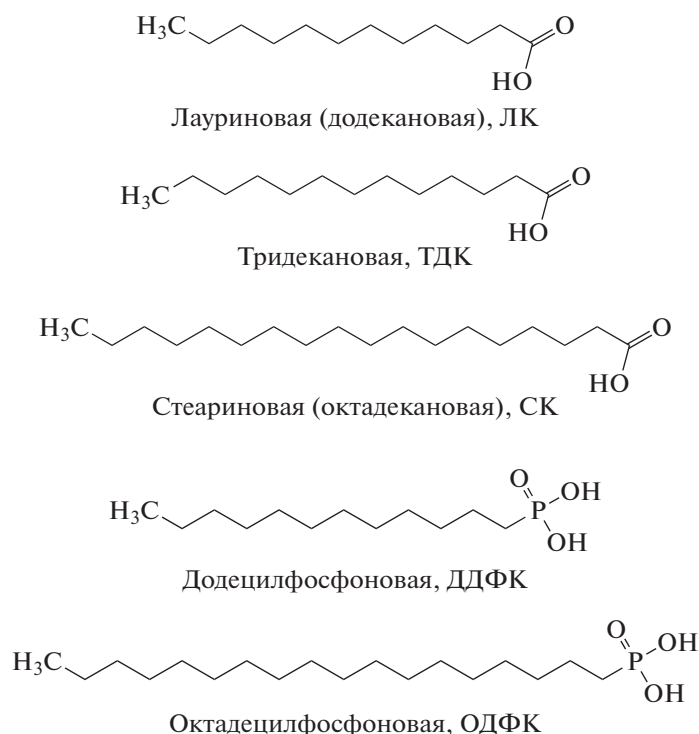


Рис. 1. Структурные формулы и названия исследованных органических кислот.

образцы промывали этанолом и сушили на воздухе при $t = 65^\circ\text{C}$.

Микрофотографии поверхности сплава Д16 после механической полировки и ЛО были получены с помощью оптического микроскопа Биомед-3 (Россия) снабженного фотокамерой при $\times 100$ увеличении.

Для оценки параметров неровности поверхности использовали профилометр модели 130 (АО “Завод ПРОТОН”, Россия) и рассчитывали показатель — шероховатость поверхности по системе средних линий. Для каждого образца проводили не менее пяти измерений профиля поверхности (длина трассы измерения 12.5 мм). Класс шероховатости определяли согласно ГОСТ 2789-73 и рассчитывали средние значения параметров: высота неровности профиля R_z , мкм, максимальная высота неровности профиля R_{max} , мкм.

В качестве гидрофобных (ГФ) агентов использовали этанольные растворы карбоновых: лауриновой (ЛК; 98%), тридекановой (ТДК; 97.7%) и стеариновой (СК; Sigma Aldrich, 98.5%) кислот $C = 10$ ммоль/л, и фосфоновых с $C = 1$ ммоль/л: додецилфосфоновая (ДДФК; AlfaAesar, 95%) и октадецилфосфоновая (ОДФК; Sigma Aldrich, 97%), кислот (рис. 1). ГФ-обработку алюминиевых образцов проводили при комнатной температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, далее образцы 1 ч сушили воздухом при 65°C и промывали дистиллированной во-

дой для удаления физически адсорбированных слоев.

Для измерения значений краевого угла (Θ_c) статическим методом образцы помещали в лабораторную установку с встроенной фотокамерой Levenhuk M 1000 Plus (Китай) и наносили на исследуемую поверхность каплю дистиллированной воды (объемом 3–5 мкл). Определение Θ_c проводили из фотоизображений капли с помощью графического редактора “Corel R.A.V.E. 2.0”. Для получения достоверной характеристики смачивания, начальные Θ_c измеряли через 5–10 с после посадки капли на пяти различных участках поверхности каждого образца. Среднее значение угла определялось для 10 последовательных изображений капли.

Исследования толщин сформированных СГФ-пленок проводили на ручном эллипсометре фирмы Гартнер с модуляцией светового пучка и усовершенствованной регистрацией светового излучения. Источником излучения служил твердотельный лазер с диодной накачкой, модель LSM-S-111-10-NNP25 с длиной волны $\lambda = 540$ нм. Угол падения 68.5° . Точность в определении углов поляризатора и анализатора составляла $\pm 0.05^\circ$. Экспериментально определялись углы — сдвиг фаз Δ и угол восстановленной поляризации Ψ . Определение углов Δ и Ψ проводили по нулевой схеме: поочередно вращая поляризатор и анализатор, добивались минимума интенсивности

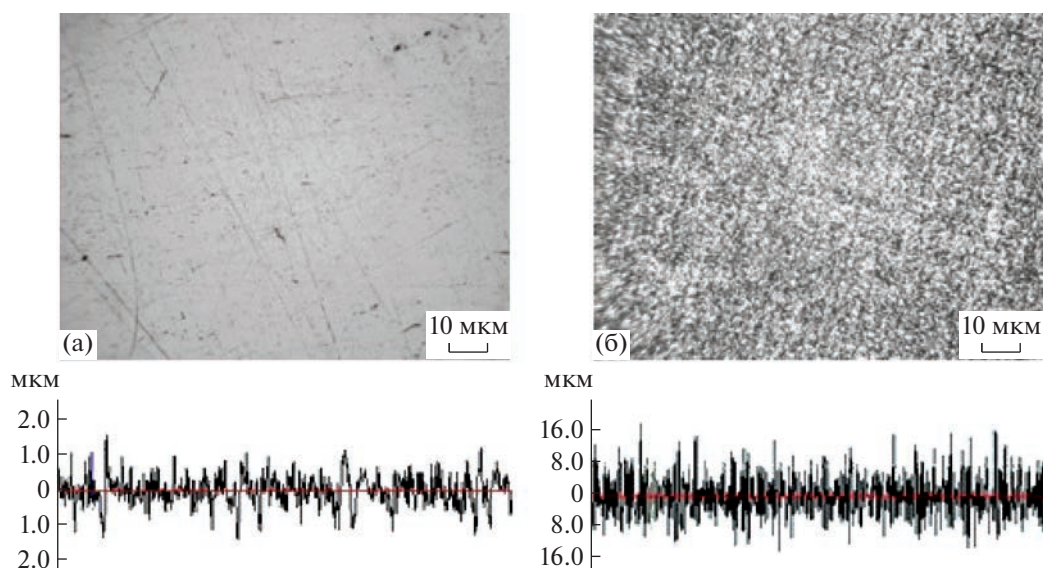


Рис. 2. Микрофотографии и профилограммы поверхности сплава Д16 после механической полировки (а) и ЛО (б).

на регистрирующем приборе. Величины Δ и Ψ вычисляли из угловых значений поляризатора и анализатора при минимуме интенсивности (в положении гашения).

Для описания экспериментальных данных пользовались изменениями углов: $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ и $\delta\Psi = \Psi - \Psi_0$, где Δ_0 и Ψ_0 относятся к исходной поверхности Al-пластины, Δ и Ψ — величины углов после обработки гидрофобизирующими реагентами. Эти углы зависят от показателей преломления пластины (N_{Al}) и пленки ($N_{\text{пл}}$) на ее поверхности, а также толщины пленки, и связаны основным уравнением эллипсометрии. Решая основное уравнение эллипсометрии по стандартной программе Мак Кракина [30], определяли толщину покрытия d .

Поляризационные измерения образцов проводили в прижимной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro (Россия). Фоновым раствором при электрохимических испытаниях служил 0.05 М NaCl с pH 6.5. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно насыщенного хлорид серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод — платина. Во избежание нарушения сформированной на поверхности СГФ-пленки, выдержку электрода в фоновом растворе до установления $E_{\text{кор}}$ не проводили, а сразу осуществляли анодную развертку потенциала. Защитные свойства СГФ-слоев оценивали по увеличению потенциала локальной депассивации $E_{\text{пт}}$ в сравнении с аналогичной величиной, измеренной в отсутствии СГФ-обработки электрода, $\Delta E_{\text{пт}} = E_{\text{пт}}^{\text{СГФ}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

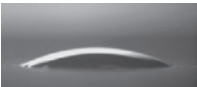
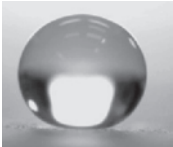
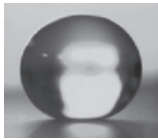
Защитная способность сформированных СГФ-покрытий определялась ускоренными испытаниями образцов в КСТ Weiss SC/KWT 450 (Германия). В качестве солевого раствора в КСТ использовали 5% NaCl (pH 6.9). Камера работала непрерывно в циклическом режиме (один цикл — 15 мин распыления солевого раствора, затем 45 мин камера отключена, далее повторение цикла). Испытания проводили при $t = 35^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 100%, осмотр образцов 3 раза в сутки для установления времени до появления первых признаков коррозии $\tau_{\text{кор}}$.

Натурные испытания образцов сплава Д16 с СГФ-покрытиями в атмосферных условиях проводили на московской коррозионной станции ИФХЭ РАН согласно ГОСТ 9.909-86. Образцы подвешивали на стенде в жалюзийном хранилище, осмотр проводили сначала один раз в месяц, а затем один раз в три месяца, при этом контролировали изменения в состоянии образцов (продолжительность испытаний — 1 год).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности сплава Д16, подвергнутого механической полировке и ЛО. На фотографии шлифованной поверхности сплава видны небольшие дефекты и следы от механической зачистки (а), высота неровности профиля полированных образцов $R_z = 0.78$ мкм, при максимальной высоте 1.05 мкм. После ЛО на поверхности сплава формируется шероховатая равномерно-неоднородная структура (б), согласно результатам профилометрических измерений высота неровностей по-

Таблица 1. Значения краевых углов (Θ_c) и изображения капель воды на гладкой и ЛО-поверхности образцов сплава Д16, модифицированных в этанольных растворах органических кислот

Θ_c , град	
Гладкая поверхность	Текстурированная поверхность
Без обработки	
	0
36	
ЛК	
	
107	155
ТДК	
	
107	157
СК	
	
109	159
ДДФК	
	
106	158
ОДФК	
	
114	159

сле лазерного текстурирования R_z не превышает 8–12 мкм, а $R_{\max} = 16.4$ мкм.

Поверхность сплава Д16 после механической полировки оказывается гидрофильной и характеризуется малым значением краевого угла $\Theta_c = 36^\circ$ (табл. 1). Адсорбционная способность органических соединений, зависит от гидрофобности молекулы, количественно характеризуемая логарифмом коэффициента распределения вещества в системе несмешивающихся жидкостей октанол-вода — $\lg P$. Величина $\lg P$ может быть получена как экспериментально, так и расчетным методом, с использованием f -констант гидрофобности заместителей [31]. Величины $\lg P$, рассчитанные при помощи программы ACDLABS 12.0, для исследованных органических кислот приведены в табл. 2, таким образом, наиболее гидрофобной является СК $\lg P = 8.22$.

Нетрудно заметить, что гидрофобность молекул карбоновых кислот увеличивается в ряду ЛК < ТДК < СК, что обусловлено ростом длины алкила при переходе от ЛК к СК, аналогично это справедливо и для фосфоновых кислот, гидрофобные свойства ОДФК $\lg P = 7.01$ оказываются выше ДДФК $\lg P = 3.83$.

Модификация гладкой поверхности сплава Д16 этанольными растворами карбоновых кислот приводит к гидрофобизации поверхности (табл. 1), однако, величины Θ_c невысоки и не превышают 110° , даже для наиболее гидрофобной — СК, $\Theta_c = 109^\circ$. Гидрофобная обработка в растворе ОДФК оказывается эффективнее, $\Theta_c = 114^\circ$.

Эллипсометрическим методом определены толщины покрытий, сформированные на гладкой поверхности сплава из растворов СК и ОДФК (табл. 3). Величина слоя СК составляет $\approx 10.0 \pm 2.0$ нм, однако после ультразвуковой (УЗ) отмывки, толщина пленки снижается до $\approx 3.0 \pm 0.5$ нм, что обусловлено частичным удалением физически адсорбированных молекул. Существенно, что воздействие УЗ на образцы с покрытием ОДФК практически не влияет на толщину слоев, что является косвенным доказательством о значительной необратимости ее адсорбции на поверхности сплава.

После ЛО поверхность алюминиевого сплава становится супергидрофильной (табл. 1). Обработка текстурированной поверхности сплава Д16 в растворах органических кислот приводит к его СГФ. Среди исследованных карбоновых кислот наибольшее значение $\Theta_c = 159^\circ$ наблюдается для СК, ЛК и ТДК немного уступают ей, а $\Theta_c = 155^\circ$ и 157° , соответственно. Полученные значения краевых углов согласуются с рассчитанным рядом величин $\lg P$, свидетельствующим о большей гидрофобности СК. Модификация образцов в растворах фосфоновых кислот даже при их меньшей

Таблица 2. Значения $\lg P$ рассчитанные при помощи программы ACDLABS 12.0 для исследованных органических кислот

Название кислоты	ЛК	ТДК	СК	ДДФК	ОДФК
$\lg P$	5.03	5.56	8.22	3.83	7.01

Таблица 3. Толщины пленок, сформированные на поверхности сплава Д16

Название кислоты	d , нм	
	Толщина покрытия, нм	Толщина покрытия после УЗ-отмывки, нм
СК	10.0 ± 2.0	3.0 ± 0.5
ОДФК	4.0 ± 1.5	3.5 ± 1.0

концентрации $C = 1$ mM не уступает наиболее гидрофобной СК, а $\Theta_c = 158\text{--}159^\circ$.

Для быстрой оценки защитной способности и устойчивости, формируемых СГФ-слоев, могут быть полезны результаты поляризационных измерений. На рис. 3 показаны анодные поляризационные кривые сплава Д16 в 0.05 М растворе NaCl. Начальный потенциал гладкой поверхности электрода сплава Д16 при погружении его в 0.05 М NaCl $E_n = -0.41$ В, при наложении анодной поляризации происходит постепенное увеличение тока $i_a = 6\text{--}8$ мкА/см², и далее, при $E_{пт} = -0.32$ В наблюдается быстрый рост i_a свидетельствующий об образовании питтинга на поверхности электрода.

ЛО сплава Д16 не приводит к смещению значения E_n , а $E_{пт}$ немного увеличивается, $\Delta E_{пт} = 40$ мВ. Последующая СГФ-обработка сплава в этанольных растворах карбоновых кислот, снижает i_a в пассивной области $i_a \leq 2$ мкА/см². После модификации сплава в растворах ЛК и ТДК $\Delta E_{пт} = 170$ и 190 мВ соответственно, а обработка в растворе СК оказывается эффективнее $\Delta E_{пт} = 220$ мВ. Согласно результатам поляризационных измерений, модификация ЛО поверхности сплава в растворе ОДФК обеспечивает лучшую защиту сплава от воздействия хлоридов – величина $\Delta E_{пт} = 270$ В, для ДДФК ниже $\Delta E_{пт} = 180$ мВ. Таким образом, электрохимические измерения в хлоридном растворе свидетельствуют о лучшей защитной способности СГФ-покрытий, сформированных из растворов фосоновых кислот, чем карбоновых при одинаковых длинах гидрофобного хвоста. Возможно, это объясняется более сильным взаимодействием фосоновой группы с поверхностью, по сравнению с карбоксильной, за счет большей полярности, что может иметь определяющее значение на устойчивость СГФ-слоев в условиях воздействия хлоридов.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний образцов алюминиевого сплава в жестких условиях КСТ показывают его невысокую коррозионную устойчивость $\tau_{кор} = 2.5$ ч (рис. 4). Лазерное текстурирование и последующая модификация поверхности в растворах органических кислот значительно повышает его стойкость. Так, для образцов, модифицированных СК, время до появления первых коррозионных поражений составляет 16 сут для ЛК и ТДК $\tau_{кор}$ несколько меньше – 10 и 11 сут соответственно. ДДФК повышает

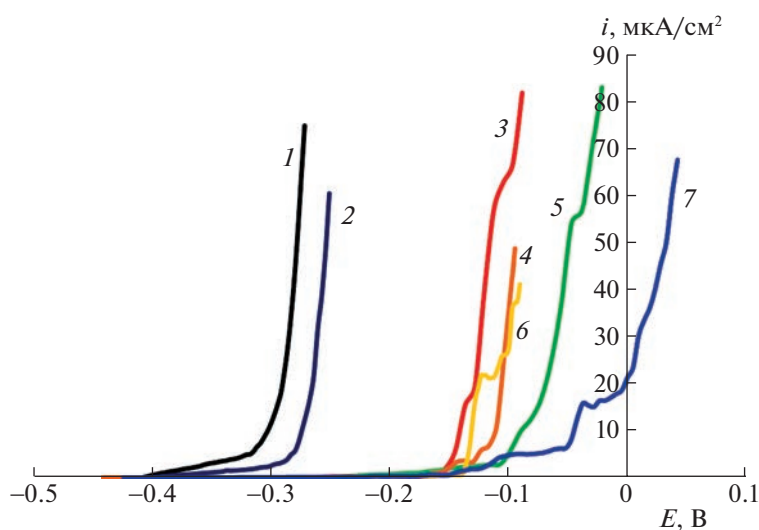


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые сплава Д16 в 0.05 М NaCl, без (1) и предварительно подвергнутого ЛО (2) и затем модифицированного в этанольных растворах органических кислот: 3 – ЛК, 4 – ТДК, 5 – СК, 6 – ДДФК, 7 – ОДФК.

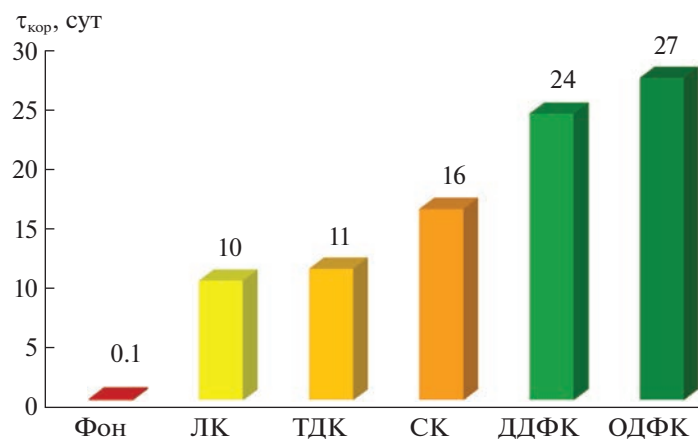


Рис. 4. Время до появления первых коррозионных поражений $\tau_{\text{кор}}$ на образцах сплава Д16 с СГФ-покрытиями в камере солевого тумана.

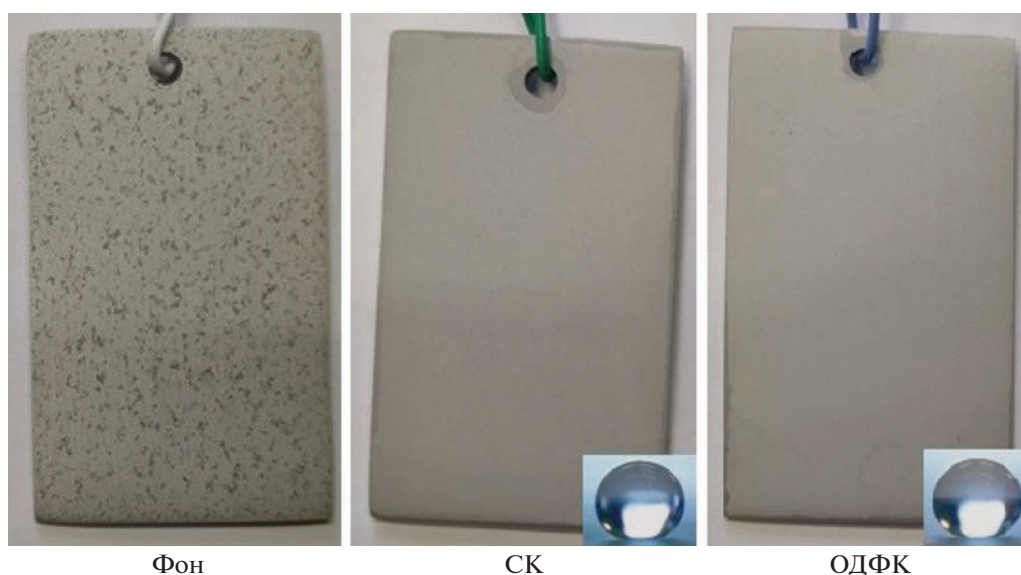


Рис. 5. Фотографии образцов сплава Д16 после 1 года натуральных испытаний на Московской коррозионной станции.

$\tau_{\text{кор}}$ до 24 сут, пленки ОДФК характеризуются наибольшей устойчивостью $\tau_{\text{кор}} = 27$ сут, таким образом, получаемые из растворов фосфоновых кислот СГФ-покрытия по защитным свойствам оказываются в 1.7–2.7 раза эффективнее, сформированных из растворов карбоновых. Интересно то, что ДДФК, уступая существенно в гидрофобности СК, формирует более устойчивые тонкие покрытия на сплаве, чем лучший карбоксилатный гидрофобизатор.

На рис. 5 представлены фотографии образцов сплава Д16 через 1 год натуральных испытаний на Московской коррозионной станции. На поверхности образцов без СГФ-покрытия первые очаги коррозии обнаруживаются через 1 мес испытаний, во времени площадь и размер поражений увеличивается. На поверхности образцов с СГФ-

покрытиями (СК и ОДФК) за год экспозиции в жалюзийной будке видимые коррозионные поражения не обнаружены, что свидетельствует о высокой защитной способности СГФ-слоев в условиях промышленной городской атмосферы. Измерения величин краевых углов свидетельствуют о сохранении СГФ-свойств покрытий во времени, даже через год испытаний для СК $\Theta_c = 154^\circ$, а для ОДФК $\Theta_c = 158^\circ$ соответственно.

ВЫВОДЫ

1. СГФ-покрытия на поверхности алюминиевого сплава Д16 получены с использованием его лазерной обработки и последующей ее модификацией в этанольных растворах высших органических (карбоновых и фосфоновых) кислот. Со-

гласно профилометрическим измерениям, высота неровностей после текстурирования поверхности сплава составляет 8–12 мкм.

2. Фосфоновые кислоты, особенно октадецилфосфоновая (ОЭДФК), эффективнее карбоновых, в том числе лучшую из них стеариновую кислоту (СК) в достижении СГФ-покрытий. Результаты эллипсометрических измерений доказали значительную необратимость адсорбции ОДФК на поверхности сплава.

3. Электрохимические испытания образцов сплава Д16 в хлоридном растворе показали, что СГФ-слои органических кислот эффективно препятствуют его локальной депассивации, причем лучшие результаты показывают ОЭДФК.

4. Результаты испытаний образцов с СГФ-покрытиями в камере солевого тумана подтверждают преимущество фосфовых кислот, в первую очередь ОЭДФК, перед карбоновыми в антикоррозионной защите сплава Д16. Натурные испытания образцов со слоями СК и ОДФК демонстрируют сохранение СГФ-свойств покрытий в течение 1 года в условиях городской атмосферы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2016. 555 с.
2. Xhanari K.I., Finsgar M. // Arab. J. Chem. 2019. V. 12. № 8. P. 4646.
3. Zhang D., Wang L., Qian H. et al. // J. Coat. Technol. Res. 2016. V. 13. P. 11.
4. Ellinas K., Dimitrakellis P., Sarkiris P. et al. // Processes. 2021. V. 9. P. 666.
5. Liu X., Wang P., Zhang D. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 25438.
6. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 7. P. 583.
7. Wankhede R.G., Morey S., Khanna A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 1051.
8. El Fouhaili B., Ibrahim A., Dietlin C. et al. // Prog. Org. Coat. 2019. V. 137. P. 105293.
9. Sun J., Li Y., Liu G. et al. // Langmuir. 2020. V. 36. P. 9952.
10. Wang F., Guo Z. // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 382.
11. Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R. et al. // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 10113.
12. Trdan U., Sano T., Klobcar D. et al. // Corr. Sci. 2018. V. 143. P. 46.
13. Li X., Zhang Q., Guo Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 342. P. 76.
14. Li X., Zhang L., Shi T. et al. // Mat. Corr. 2019. V. 70. P. 558.
15. Zheng S.L., Li C., Fu Q.T. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 276. P. 341.
16. Zheng S., Li C., Fu Q. et al. // Mater. Des. 2016. V. 93. P. 261.
17. Xiang T., Han Y., Guo Z. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 5598.
18. Lei Z.L., Tian Z., Chen X. et al. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 361. P. 249.
19. Bharti V.K., Giri A., Kumar K. et al. // An Environ Sci Toxicol. 2017. V. 2. № 1. P. 21.
20. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. // Mat. Corr. 2020. V. 71. № 1. P. 77.
21. He T., Wang Y., Zhang Y. et al. // Corr. Sci. 2009. V. 51. P. 1757.
22. Zang D., Zhu R., Zhang W. et al. // Ibid. 2014. V. 83. P. 86.
23. Attavar S., Diwekar M., Linford M.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. № 23. P. 7146.
24. Zhao R., Rupper P., Gaan S. // Coatings 2017. V. 7. P. 133.
25. Luschtinetz R., Oliveira A., Duarte H.A. // J. In. Gen. Chem. 2010. V. 636. P. 1506.
26. Telegdi J. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2016. V. 5. № 2. P. 183.
27. Felhosi I., Kalman E. // Corros. Sci. 2005. V. 47. № 3. P. 695.
28. Aramaki K., Shimura T. // Ibid. 2004. V. 46. P. 313.
29. Costa J.M., Mercer A.D. Progress in the understanding and prevention of corrosion. London: Institute of Materials, 1993. 844 p.
30. McCrackin F.L. Fortran program for analysis of ellipsometer measurements // NBS Technical Note 479. National Bureau of Standards. 1969. P. 79.
31. Hanch C., Leo A. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. New York: Wiley-Interscience, 1979. 339 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО УДЕРЖИВАНИЯ
ХИРАЛЬНЫХ ОКСАЗОЛОПИРРОЛОХИНОЛОНОВ НА НЕПОДВИЖНОЙ
ФАЗЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ РИСТОЦЕТИНОМ А
ИЗ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. М. В. Степанова^а, Л. Д. Аснин^{а,*}, А. А. Ботева^а

^аПермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990 Пермь, Россия

*e-mail: asninld@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 04.07.2022 г.

Изучены механизмы удерживания и разделения энантиомеров ряда хиральных оксазолопирролохинолонов на неподвижной фазе с привитым макроциклическим антибиотиком ристоцетином А в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии с подвижными фазами состава вода–метанол. Установлено, что фактор удерживания монотонно уменьшается с ростом концентрации CH_3OH в подвижной фазе вплоть до 90 об. %, после чего наблюдается его незначительное увеличение по мере приближения состава подвижной фазы к чистому метанолу. Изучена термодинамика адсорбции оксазолопирролохинолонов на разных участках данной зависимости. Предложена математическая модель, хорошо описывающая экспериментальные данные, учитывающая сольватацию аналита в подвижной фазе и конкурентную адсорбцию (с компонентами подвижной фазы) на хиральном селекторе. Проведено сравнение представленных результатов с ранее полученными для подвижных фаз вода–ацетонитрил. Обсуждены причины наблюдаемых различий.

Ключевые слова: хиральная хроматография, 4-хинолоны, энантиомеры, механизм удерживания, ристоцетин

DOI: 10.31857/S0044453723020280, **EDN:** ELTCCV

Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) с привитыми гликопептидными макроциклическими антибиотиками используются в практике аналитических и препаративных разделений оптических изомеров уже больше двух десятилетий [1, 2]. Хотя создатели этой группы адсорбентов продемонстрировали их применимость для широкого круга соединений [3, 4], систематические исследования механизмов удерживания и влияния на удерживание состава подвижных фаз (ПФ) выполнены только для небольшого числа классов хиральных веществ: аминокислот [5–7], дипептидов [8], арилпропановых [9] и гидроксикарбоновых [10] кислот. Недавно мы рассмотрели закономерности разделения энантиомеров некоторых оксазолопирролохинолонов (ОПХ) на ХНФ с привитым антибиотиком ристоцетином А (Nautilus-R) из ПФ состава вода–ацетонитрил [11]. Поскольку известно, что природа органического компонента водно-органических растворителей может влиять на хроматографическое поведение аналитов на антибиотиковых ХНФ [3, 4], представляло интерес расширить эти исследования на ПФ с метанолом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Математическим выражением модели хроматографического удерживания служит зависимость фактора удерживания (k) бесконечно разбавленной пробы от состава ПФ. Требование бесконечного разбавления анализируемого вещества связано с необходимостью выполнения измерений в линейной области изотермы адсорбции. В противном случае k будет функцией концентрации аналита. Классические модели удерживания для обращенно-фазовой [12] или нормально-фазовой [13] жидкостной хроматографии описывают монотонные зависимости k от концентрации одного из компонентов бинарной ПФ. В случае элюирования ОПХ на исследуемой колонке наблюдаются U-образные зависимости [11], требующие более сложных уравнений.

Сочевинский [14], а позже Тсуи с соавт. [15] предложили механизм удерживания, в котором наряду с адсорбционными взаимодействиями учитывали влияние взаимодействий одного из компонентов ПФ (активного) с аналитом. Итоговое уравнение допускало немонотонное поведе-

ние фактора удерживания как функции концентрации активного компонента. Мы расширили модель Тсуи и др. на случай участия обоих компонентов бинарной ПФ (в данной работе воды и метанола) в сольватации и в конкурентной адсорбции соответственно:

$$A + uW + vM = A - W_u - M_v, \quad (1)$$

$$A + W_x - M_y - S = A - S + xW + yM. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) A – аналит, S – хиральный селектор неподвижной фазы, u и v – число молекул воды (W) и метанола (M), участвующих в сольватации аналита в ПФ, а x и y – число молекул воды и метанола, вытесняемых аналитом с адсорбционного центра. Путем несложных математических преобразований, аналогичных описанным в работе [15], из системы уравнений (1) и (2), дополненных определением k как отношения количества аналита в неподвижной и подвижной фазах, можно получить следующее выражение:

$$k = \frac{q_s \phi K_A}{C_W^x C_M^y (1 + K_S C_W^u C_M^v)}, \quad (3)$$

где C_W и C_M – молярная концентрация воды и метанола в ПФ, K_S и K_A – константы равновесия сольватации и конкурентной адсорбции соответственно, ϕ – отношение объемов неподвижной и подвижной фаз в колонке и q_s – концентрация хиральных селекторов на поверхности неподвижной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли на жидкостном хроматографе LC-20 ADXR (Shimadzu, Япония), оснащенном прецизионным насосом, диодно-матричным детектором, автодозатором и термостатом колонок. Измерения проводили на колонке Nautilus-R (4.6×250 мм) с привитым ристоцетином А производства ЗАО “БиоХимМак СТ” (Москва); размер частиц насадки составлял 6 мкм. Подвижными фазами служили смеси деионизованной воды с метанолом (“х.ч.”). Концентрацию метанола варьировали в диапазоне от 20 до 100% (здесь и далее указаны объемные проценты). Расход ПФ составлял 1 мл/мин. Хроматограммы записывали на длине волны 254 нм. Объем пробы был 2 мкл. Фактор удерживания аналитов определяли с большинством составов ПФ при температуре 25°C. При содержании метанола 50, 90 и 100% измерения выполняли при 20, 25, 30 и 40°C для вычисления термодинамических характеристик адсорбции. Исследуемые соединения получали в виде рацематов известным методом [16] и очищали двойной перекристаллизацией. Для измерений использовали их растворы в метаноле, концентрация которых не превышала 1 мг/мл и подбиралась таким образом, чтобы ее

двукратное увеличение не изменяло заметно времени удерживания пиков. Соблюдение этого условия обеспечивает нахождение концентрации адсорбата в линейной области изотермы адсорбции. Каждое измерение повторяли 3 раза. Мертвый объем колонки (V_0) определяли по 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолу (ТтББ), элюируя его чистым метанолом (“х.ч.”). В указанных условиях ТтББ не удерживается на ХНФ с привитыми антибиотиками и, обладая размерами сопоставимыми с таковыми для ОПХ, позволяет адекватно оценить доступное для исследуемых соединений пространство насадки [17]. В расчеты вносили поправку на внеколоночный объем, который определяли в системе без колонки. Стандартные энтальпию (ΔH^0) и энтропию (ΔS^0) адсорбции из раствора вычисляли по уравнению Вант-Гоффа:

$$\ln k = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \phi, \quad (4)$$

где T – абсолютная температура колонки, R – универсальная газовая постоянная. Фазовое отношение (ϕ) рассчитывали через геометрический (V_{col}) и мертвый объемы колонки как $\phi = (V_{col} - V_0)/V_0$. Линейная зависимость в координатах $\ln k - 1/T$ с коэффициентом корреляции не менее 0.99 наблюдалась для всех исследованных систем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общие закономерности удерживания и энантио-разделения. В данной работе рассмотрены семь ОПХ с различными боковыми группами и заместителями у хирального центра. Хроматографические характеристики удерживания и разделения исследуемых веществ как функции концентрации метанола в ПФ представлены в табл. 1. В целом удерживание из водно-метанольных растворов характеризуется более высокими значениями k по сравнению с водно-ацетонитрильными средами. Для всех соединений наблюдается монотонно-убывающая зависимость k от содержания метанола с относительно небольшим увеличением удерживания в элюентах, содержащих менее 10% воды. Наибольшее удерживание в сопоставимых условиях показывают соединения **I** и **II** с *пара*- и *мета*-бромфенильными заместителями соответственно. В то же время соединение **III** с объемным *м*-трифторметилфенильным радикалом характеризуется наименьшим удерживанием. Подобное влияние заместителей на удерживание ОПХ наблюдали и для систем H_2O-CH_3CN [11]. Вероятно, размер бромфенильного заместителя оптимален для образования прочных адсорбционных комплексов обоих энантиомеров **I** и **II** с хиральным селектором. При этом соедине-

Таблица 1. Факторы удерживания и коэффициенты разделения энантиомеров оксазолопирролохинолонов для различных составов подвижной фазы на колонке Nautilus-R

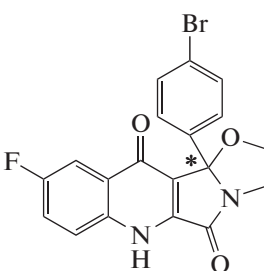
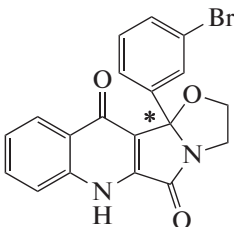
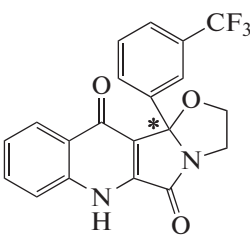
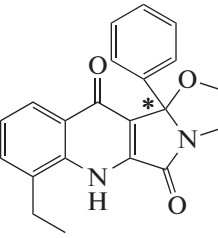
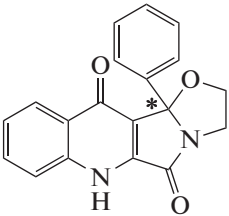
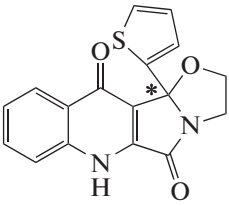
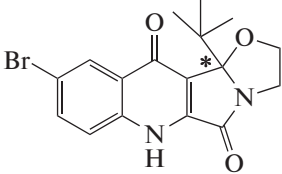
Соединение (lg K_{ow})	Структурная формула	CH ₃ OH, %	k_1	k_2	α
I (2.32)		30	26.66	37.62	1.41
		40	11.28	17.24	1.53
		50	4.93	8.29	1.69
		60	2.42	4.29	1.77
		70	1.38	2.53	1.84
		75	1.14	2.13	1.87
		80	0.99	1.92	1.94
		90	0.79	1.63	2.06
		100	0.96	2.25	2.35
II (2.17)		35	9.95	9.95	1.00
		40	6.28	6.28	1.00
		50	2.71	2.71	1.00
		60	1.37	1.37	1.00
		70	0.80	0.88	1.10
		80	0.58	0.69	1.20
		90	0.52	0.69	1.32
		98	0.56	0.85	1.51
		100	0.58	0.91	1.56
III (2.26)		30	7.26	7.26	1.00
		40	3.14	3.14	1.00
		50	1.36	1.46	1.07
		60	0.70	0.79	1.13
		70	0.42	0.50	1.19
		75	0.35	0.43	1.22
		80	0.31	0.39	1.27
		90	0.29	0.41	1.41
		100	0.30	0.52	1.72
IV (2.24)		30	8.87	10.75	1.21
		40	3.82	4.65	1.22
		50	1.73	2.06	1.19
		60	0.92	1.05	1.14
		70	0.62	0.62	1.00
		75	0.51	0.51	1.00
		80	0.45	0.45	1.00
		90	0.41	0.41	1.00
		95	0.42	0.42	1.00
		98	0.42	0.49	1.17
		100	0.43	0.53	1.22

Таблица 1. Окончание

Соединение (lg K_{ow})	Структурная формула	CH ₃ OH, %	k_1	k_2	α
V (1.34)		30	8.86	8.86	1.00
		40	4.36	4.36	1.00
		50	2.20	2.20	1.00
		60	1.24	1.24	1.00
		70	0.79	0.86	1.10
		75	0.66	0.76	1.15
		80	0.60	0.72	1.20
		90	0.56	0.75	1.33
		100	0.66	1.03	1.56
VI (1.32)		30	10.11	11.74	1.16
		40	4.94	5.94	1.20
		50	2.48	3.10	1.25
		60	1.40	1.81	1.30
		70	0.92	1.22	1.34
		75	0.78	1.07	1.37
		80	0.71	1.00	1.40
		90	0.68	1.03	1.52
		100	0.83	1.41	1.70
VII (2.20)		30	8.76	28.46	3.25
		40	3.78	12.07	3.19
		50	1.72	5.24	3.05
		60	0.89	2.44	2.76
		70	0.54	1.34	2.50
		75	0.44	1.06	2.40
		80	0.39	0.90	2.32
		90	0.32	0.75	2.34
		100	0.33	0.90	2.73

Примечание. K_{ow} — коэффициент распределения октанол/вода. Данные заимствованы из работы [11]. Звездочкой отмечен хиральный центр.

ния с заместителями меньшего размера удерживаются слабее.

Природа органического компонента ПФ оказывала заметное влияние на энантиоселективность. Так, в водно-метанольных растворах коэффициент разделения ($\alpha = k_2/k_1$, индексы 1 и 2 означают первый и второй элюируемый энантиомер соответственно) достигал значения 2.35 для энантиомеров соединения **I**, которые не разделялись ни при каких условиях в ПФ H₂O—CH₃CN. Рацематы соединений с фенильным (**IV** и **V**) и м-бромфенильным (**II**) заместителями при элюиро-

вании метанолом показали наихудшее разделение из всех исследованных ОПХ. Наоборот, при элюировании ацетонитрилом эти аналиты характеризовались более высокими значениями α . Замена фенильного радикала тиенильным приводит к улучшению энантиоразделения, что противоположно результатам, полученным с ацетонитрилом. Наилучшее энантиоразделение с метанольными ПФ демонстрировал ОПХ **VII** с коротким, но разветвленным *трет*-бутильным заместителем у хирального центра. Энантиоселективность ХНФ по отношению к этому соеди-

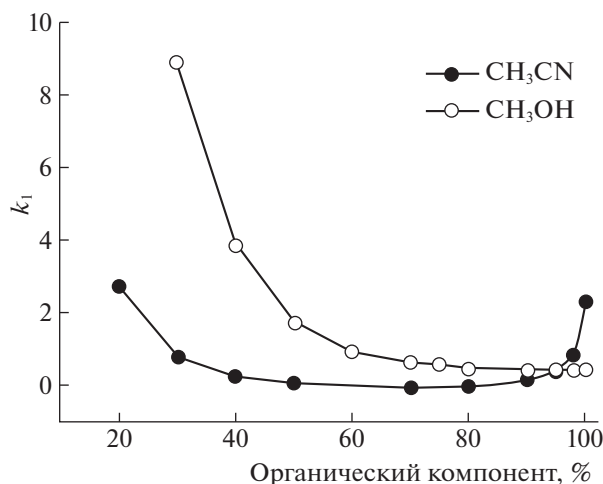


Рис. 1. Влияние природы и концентрации органического компонента ПФ на удерживание первого элюируемого энантиомера соединения **IV** на колонке Nautilus-R. $T = 25^\circ\text{C}$.

нению оказалась выше, чем по отношению к ОПХ с крупными арильными радикалами. По-видимому, размер заместителя у **VII** способствует более оптимальному размещению его сильнее удерживаемого энантиомера внутри хиральной полости селектора.

При использовании CH_3OH в качестве органического компонента ПФ энантиоселективность в целом была выше и наблюдалась в большем диапазоне концентраций органического компонента по сравнению с ацетонитрильными

ПФ. Такое же поведение наблюдалось в работе Екборг-Отт и др. [18], в которой разделение энантиомеров дипептидов на ристоцетиновой ХНФ было лучше из водно-метанольных смесей. Это может быть связано с особенностями взаимодействия ПФ с хиральным селектором или особенностями сольватации растворителем адсорбционного комплекса. Это не может объясняться сольватацией анализита в ПФ, поскольку последний — ахиральный процесс, и он не влияет на величину α .

Влияние состава подвижной фазы на удерживание. Зависимость k от концентрации ацетонитрила в ПФ имела U-образную форму [11]. Замена ацетонитрила на метанол привела к изменению зависимости — исчезновению ярко выраженной возрастающей ветви при высоком содержании органического компонента ($\phi > 90\%$) (рис. 1). Увеличение концентрации метанола свыше 90% приводило лишь к небольшому подъему ветви зависимости k от ϕ . Похожее поведение демонстрировали энантиомеры липофильного Leu-Leu при элюировании водно-метанольными смесями на колонке Chirobiotic R [8].

Убывающая ветвь зависимости k от ϕ объясняется увеличением элюирующей силы ПФ, обусловленным улучшением ее сольватирующей способности по отношению к гидрофобным ОПХ. Как видно из рис. 1, ПФ с апротонным ацетонитрилом обеспечивают лучшую сольватацию молекул ОПХ, чем водно-метанольные смеси при сопоставимых составах ПФ, до $\phi < 80\%$. Дальнейшее увеличение доли органического компонента

Таблица 2. Подгоночные параметры расширенной модели Тсуи и др.

Вещество	$q_s \phi K_A \times 10^{-8}$	$K_S \times 10^{-3}$	x	y	v	R^2
I ₁	2.66	3.32	0.17	1.68	1.93	0.9905
I ₂	2.30	3.32	0.20	1.39	1.93	0.9899
II ₁	0.58	0.42	0.29	1.62	2.25	0.9998
II ₂	0.82	0.42	0.41	1.59	2.25	0.9984
III ₁	2.70	5.91	0.34	1.55	2.11	0.9896
III ₂	4.23	5.91	0.50	1.49	2.11	0.9926
IV ₁	1.44	7.85	0.24	1.48	1.85	0.9980
IV ₂	4.10	7.85	0.30	1.77	1.85	0.9903
V ₁	1.08	8.69	0.26	1.33	1.75	0.9905
V ₂	3.00	8.69	0.39	1.63	1.75	0.9965
VI ₁	1.51	8.34	0.31	1.47	1.64	0.9914
VI ₂	2.10	8.34	0.40	1.39	1.64	0.9909
VII ₁	8.20	3.93	0.20	1.51	1.94	0.9933
VII ₂	3.60	3.93	0.14	1.76	1.94	0.9856

Примечание. Нижний индекс указывает на порядок выхода энантиомера соответствующего вещества; размерность q_s — моль/л_(ТВ); размерность постоянной K_A — (моль^($x+y-1$)(л_(ТВ)/л^($x+y$))); размерность постоянной K_S — ((л/моль)^($v+u$)).

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции оксазолопирролохинолонов на ХНФ Nautilus-R (Дж/моль) для различных составов ПФ

Вещество	ΔH_1^0	$T\Delta S_1^0$	ΔG_1^0	ΔH_2^0	$T\Delta S_2^0$	ΔG_2^0	$\Delta\Delta H^0$	$T\Delta\Delta S$	$\Delta\Delta G^0$
ПФ: 50% CH ₃ OH									
I	–34 100	–29 780	–4330	–41 800	–36 240	–5560	–7700	–6470	–1230
II	–30 260	–27 070	–3190	–30 260	–27 070	–3190	0	0	0
III	–26 650	–25 080	–1570	–30 180	–28 530	–1660	–3530	–3450	–90
IV	–26 600	–24 790	–1810	–27 850	–25 630	–2220	–1250	–840	–410
V	–28 100	–25 680	–2420	–28 100	–25 680	–2420	0	0	0
VI	–27 800	–25 060	–2740	–32 710	–29 460	–3250	–4910	–4400	–510
VII	–24 290	–22 480	–1810	–39 490	–35 100	–4390	–15200	–12620	–2580
ПФ: 90% CH ₃ OH									
I	–36 520	–36 780	260	–41 210	–39 540	–1660	–4690	–2760	–1930
II	–19 440	–20 270	830	–25 630	–25 830	200	–6190	–5560	–630
III	–23 690	–26 150	2450	–31 360	–32 970	1610	–7660	–6820	–840
IV	–22 090	–23 770	1680	–22 090	–23 770	1680	0	0	0
V	–18 480	–19 220	740	–25 760	–25 850	90	–7290	–6640	–650
VI	–20 900	–21 210	310	–28 490	–27 810	–680	–7590	–6600	–990
VII	–25 400	–27 780	2380	–31 540	–31 700	170	–6140	–3930	–2210
ПФ: 100% CH ₃ OH									
I	–37 810	–37 680	–130	–45 010	–42 810	–2200	–7200	–5140	–2060
II	–19 100	–19 720	620	–28 150	–27 740	–410	–9050	–8020	–1030
III	–22 400	–24 370	1960	–30 020	–30 750	730	–7620	–6380	–1240
IV	–17 000	–18 360	1360	–26 510	–27 480	960	–9510	–9120	–390
V	–16 750	–16 940	200	–26 410	–25 610	–800	–9660	–8670	–1000
VI	–21 040	–20 690	–350	–30 610	–29 050	–1550	–9570	–8370	–1200
VII	–24 860	–27 110	2260	–32 170	–31 890	–290	–7320	–4770	–2540

Примечание. $\Delta\Delta X^0 = \Delta X_2^0 - \Delta X_1^0$, где $X = H, S, G$; индексы 1 и 2 относятся к первому и второму элюируемым энантиомерам соответственно; $T = 301.6$ К (среднегармоническая температура исследованного температурного интервала).

не приводит к существенному увеличению сольватирующей способности смеси, и другой фактор начинает играть важную роль – десорбирующая активность воды. Молекулы воды, адсорбируясь на полярных участках неподвижной фазы, экранируют их от взаимодействия с аналитом. Поскольку антибиотиковые ХНФ преимущественно адсорбируют воду из бинарных водно-органических смесей [19], небольшого содержания воды в элюенте (~20%) достаточно для насыщения активных центров неподвижной фазы. По мере роста ф содержание воды уменьшается, как и ее экранирующее действие, что приводит к росту фактора удерживания. Очевидно, этот эффект будет менее выражен для метанола, потому что как протонное соединение он сам может экранировать брэнстедовские активные центры.

Расширенная модель Тсуи и др., основанная на сочетании процессов вытеснительной адсорбции и сольватации в жидкой фазе, хотя и является

упрощенным отражением реального процесса удерживания, хорошо описывает результаты эксперимента (табл. 2). Типичный пример аппроксимации экспериментальных данных модельной кривой показан на рис. 2. Регрессионные вычисления выполнялись для зависимостей $k(C_M)$ для обоих энантиомеров одновременно, поскольку параметры модели, относящиеся к процессу в ПФ (K_S, u и v), для энантиомеров одинаковы. Это позволило увеличить число степеней свободы и тем самым устойчивость решения. Произведение $q_s \Phi K_A$ в рамках регрессионной процедуры выступает как один подгоночный параметр. В предварительных расчетах было установлено, что параметр u , относящийся к воде, не превышал значения 0.16 для всех исследованных ОПХ и почти не влиял на точность подгонки. Поэтому его в дальнейших вычислениях приняли равным нулю для сокращения числа подгоночных параметров. С физической точки зрения, это указывает на то,

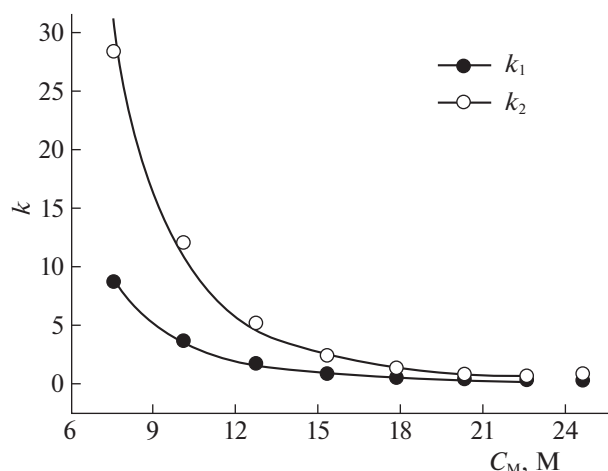


Рис. 2. Зависимости фактора удерживания энантиомеров соединения VII на колонке Nautilus-R от концентрации метанола в ПФ, $T = 25^\circ\text{C}$. Точки — экспериментальные данные, линии — результат аппроксимации уравнением (3). Поскольку форма уравнения не позволяет выполнять расчеты с чистым метанолом, когда $C_W = 0$ моль/л, аппроксимация выполнена до предпоследней экспериментальной точки.

что вода плохо сольватирует молекулы ОПХ, о чем свидетельствует плохая растворимость в воде исследованных соединений.

Значения подгоночных параметров выражения (3) приведены в табл. 2. Кажущееся число молекул метанола, вступающих в сильное сольватационное взаимодействие с аналитом в ПФ, близко к 2 для всех соединений, кроме V (1.7) и VI (1.6), которые характеризуются относительно низкой липофильностью (см. значения $\lg K_{ow}$ в табл. 1). Согласно модели, молекулы ОПХ вытесняют с поверхности от одной до двух молекул метанола и значительно менее одной молекулы воды. Очевидно, это условные цифры, которые, по-видимому, указывают на то, что при адсорбции ОПХ молекулы воды не удаляются, а остаются связанными с хиральным селектором. Сравнение значений подгоночных параметров для энантиомеров ожидаемо показывает, что энантиоселективность обеспечивается не столько различием в значениях стехиометрических коэффициентов уравнения (3), сколько различием в значениях констант адсорбционного равновесия.

Термодинамика адсорбции характеризуется экзотермическим тепловым эффектом для всех исследованных соединений во всех рассмотренных составах ПФ. Удерживание первого элюируемого энантиомера — энтальпийно контролируемый процесс ($|\Delta H^0| > |T\Delta S^0|$) в ПФ с высоким содержанием воды (50% CH_3OH) и становится энтропийно контролируемым в ПФ, обогащенных метанолом (табл. 3). Это обстоятельство приводит к положительным значениям ΔG^0 (за исключением

ОПХ I и VI в чистом метаноле) и соответственно слабому удерживанию, $k < 1$ (см. табл. 1). Прочнее удерживаемый энантиомер характеризуется сильно преобладающим энтальпийным вкладом в 50% CH_3OH и сохранением энтальпийного контроля для соединений I, II, V–VII в чистом метаноле (табл. 3). Разделение энантиомеров (если наблюдается) во всех случаях характеризуется энтальпийным контролем (табл. 3), т.е. происходит благодаря различию в энергиях связи между энантиомерами и хиральным селектором. Энтропийные эффекты действуют в противоположном направлении, нивелируя до некоторой степени различия в сродстве между энантиомерами и селектором.

Изменение термодинамических характеристик адсорбции энантиомеров с увеличением доли CH_3OH в ПФ происходит симбатно или квазисимбатно (тренды зависимостей сохраняются, но не точно повторяют друг друга) для соединений I–III, V и VI и антибатно для соединений IV и VII. Оба последних ОПХ содержат алкильные заместители, но в разных положениях: у IV — этильный радикал удален от хирального центра, а у VII — *трет*-бутильный радикал находится у хирального центра. Возможно, наличие неполярных заместителей влияет на особенности взаимодействия аналитов с растворителем в составе адсорбционного комплекса (особенности сольватации энантиомеров в ПФ не должны приводить к антибатному поведению, так как этот процесс является ахиральным, и соответствующие термодинамические вклады одинаковы для обоих оптических изомеров).

Тепловые эффекты адсорбции ОПХ из водно-метанольных растворов заметно (на 10–20 кДж/моль) выше таковых для водно-ацетонитрильных смесей [11] при сопоставимом составе жидкой фазы. Логично предположить, что это вызвано более высокой энтальпией сольватации ОПХ в смесях H_2O – CH_3CN по сравнению со смесями H_2O – CH_3OH , благодаря лучшему взаимодействию менее полярного ацетонитрила с гидрофобными молекулами ОПХ. Поскольку десольватация аналита предшествует его взаимодействию с адсорбентом, то тепловой эффект сольватации вычитается из общего теплового эффекта адсорбции.

Таким образом, механизм удерживания ОПХ на ХНФ Nautilus-R из водно-метанольных смесей вполне объясняется сочетанием процессов сольватации аналита в ПФ и конкурентной адсорбцией на поверхности неподвижной фазы, причем сольватирующая способность элюента определяется содержанием метанола. Десорбирующая активность воды, играющая важную роль в элюировании ОПХ из водно-ацетонитрильных смесей в области высоких содержаний органического компонента (более 80%) [11], в данном случае не

оказывает существенного влияния, поскольку метанол, в отличие от ацетонитрила, сам эффективно экранирует бренстедовские активные центры поверхности. Этим объясняется различие в форме кривых $k(\varphi)$ ОПХ для ПФ с метанолом и ацетонитрилом. Природа органического компонента ПФ также влияет на энантиоселективность Nautilus-R по отношению к изученным ОПХ. Другой важный фактор энантиораспознавания — природа заместителя у хирального центра: арильные заместители, в общем, обуславливают меньшие значения α , чем разветвленный *трет*-бутильный радикал.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90133). Авторы выражают благодарность И.В. Фефиловой за синтез соединения IV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаповалова Е.Н., Федорова И.А., Ананьева И.А., Шнигун О.А. // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. С. 843.
<https://doi.org/10.1134/S1061934818110114>
2. Cardoso P.A., Cesar I.C. // Chromatographia. 2018. V. 81. P. 841.
<https://doi.org/10.1007/s10337-018-3526-0>
3. Armstrong D.W., Tang Y., Zhou Y. et al. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 1473.
<https://doi.org/10.1021/ac00081a019>
4. Armstrong D.W., Liu Y., Ekborgott K.H. // Chirality. 1995. V. 7. P. 474.
<https://doi.org/10.1002/chir.530070614>
5. Jandera P., Škavrada M., Klemmová K. et al. // J. Chromatogr. A. 2001. V. 917. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00701-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00701-4)
6. Кузнецов М.А., Нестеренко П.Н., Васяров Г.Г., Староверов С.М. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 1. С. 64.
<https://doi.org/10.1007/s10809-008-1011-x>
7. Orosz T., Grecso N., Lajkó G. et al. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2017. V. 145. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.06.010>
8. Asnin L.D., Kopchenova M.V., Vozisov S.E. et al. // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1626. Art. 461371.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461371>
9. Решетова Е.Н., Аснин Л.Д. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1552.
<https://doi.org/10.1134/S0036024411080280>
10. Gogolishvili O.S., Reshetova E.N. // Chromatographia. 2021. V. 84. P. 53.
<https://doi.org/10.1007/s10337-020-03978-w>
11. Степанова М.В., Аснин Л.Д., Ботева А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 131.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421010271>
12. Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R. // J. Chromatogr. 1979. V. 165. P. 3.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)85726-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85726-X)
13. Snyder L.R., Poppe H. // Chromatogr. 1980. V. 184. P. 363.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)93872-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)93872-X)
14. Soczewinski E. // Anal. Chem. 1969. V. 41. P. 179;
<https://doi.org/10.1021/ac60270a035>
15. Tsui H.W., Kuo C.H., Huang Y.C. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1595. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.049>
16. Ботева А.А., Красных О.П., Солодников С.Ю. Пат. РФ № 2381229 // Б.И. 2010. № 4.
17. Asnin L.D., Stepanova M.V. // J. Sep. Sci. 2018. V. 41. P. 1219.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201701264>
18. Ekborg-Ott K.H., Liu Y., Armstrong D.W. // Chirality. 1998. V. 10. P. 434.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-636X\(1998\)10:5<434::AID-CHIR10>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-636X(1998)10:5<434::AID-CHIR10>3.0.CO;2-0)
19. Климова Я.А., Аснин Л.Д. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 1739.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421110091>

АКАДЕМИКУ АСЛАНУ ЮСУПОВИЧУ ЦИВАДЗЕ – 80 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0044453723020322, EDN: CPGSLN



20 января 2023 года отмечает свой 80-летний юбилей академик, профессор, доктор химических наук, заместитель Президента Российской академии наук, член Президиума РАН, Руководитель Секции наук о материалах Отделения химии и наук о материалах РАН, Председатель научного совета РАН по физической химии, заместитель председателя Научного совета РАН по материалам и наноматериалам, член Бюро научного совета РАН по глобальным экологическим проблемам, член бюро Научно-издательского совета РАН, Президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН Аслан Юсупович Цивадзе.

Вся научная, научно-просветительская и педагогическая деятельность Аслана Юсуповича связана с химией. Окончив факультет химической технологии Тбилисского политехнического института в 1967 г., он поступает в аспирантуру Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. В 1970 г. А.Ю. Цивадзе успешно защищает кандидатскую диссертацию, а в 1979 г. докторскую диссертацию на тему “Спектрохимия амидокомплексов металлов” по специальности неорганическая химия. Через три года (в 1982 г.) в ИОНХ РАН создается лаборатория коорди-

национной химии щелочных и редких металлов, руководителем которой становится А.Ю. Цивадзе. С 2002 года А.Ю. Цивадзе возглавляет Институт физической химии РАН, который после объединения в 2006 году с институтом электрохимии РАН становится Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. В 1997 году А.Ю. Цивадзе выбирают членом-корреспондентом, а в 2003 году действительным членом Российской академии наук.

В России и за рубежом академик Цивадзе является признанным специалистом в области координационной и супрамолекулярной химии, он автор более 800 научных трудов, в том числе 12-и книг, более 80-и патентов, 19-и обзоров. Научная школа академика А.Ю. Цивадзе внесла значительный вклад в развитие таких важных направлений современной химии, как синтетическая и физическая химия макроциклических соединений (в т.ч. краун-эфиров и порфиринов), разработка физико-химических основ создания ион-, газоселективных сенсоров, электрохромных материалов, материалов для нелинейной оптики, фотовольтаики и фоторефракции.

Под руководством А.Ю. Цивадзе разработан метод спектрально-конформационного анализа краун-соединений, установлены закономерности конформационных изменений этих веществ при комплексообразовании, что позволило разработать базовые принципы молекулярного стереодизайна краун-соединений, предложить принципиально новый подход к модификации свойств макрогетероциклических соединений и проводить целенаправленный поиск высокоселективных экстракционных систем для разделения изотопов. В результате созданы физико-химические основы экологически безопасных, энергосберегающих технологических процессов разделения близких по свойствам веществ с помощью краун-соединений.

Важным этапом исследований академика А.Ю. Цивадзе стало развитие нового направления координационной и супрамолекулярной химии макроциклических соединений — гетеротопные тетрапиррольные соединения — от синтеза к материалам. Разработанные подходы к высокоэффективному синтезу краунфталоцианинатов являются основой для развития теории и практики направленного получения краун-замещенных фталоцианинатов заданного строения с заданным набором свойств. Выявленные закономерности образования супрамолекулярных ансамблей на основе краунфталоцианинатов позволяют управлять процессом супрамолекулярной сборки композитов различной архитектуры с целью создания на их основе материалов

для полупроводниковой техники, сенсорных, электрохромных устройств, ион-селективных электродов, нелинейной оптики. Благодаря проведенным исследованиям стала возможна разработка технологий получения материалов для оптических компьютеров, для телекоммуникационных технологий и медицинской диагностики.

Под руководством А.Ю. Цивадзе предложен новый принцип создания стабильных и эффективных наноэлектромеханических систем («наномускул») на основе новых бискраунфталозианинатов лантанидов с высоким быстродействием, разработаны оригинальные синтетические подходы, позволяющие получать «библиотеки» новых полифункциональных гомо- и гетеролептических комплексов редкоземельных элементов с макроциклическими тетрапиррольными соединениями и создавать на их основе молекулярные устройства — наносенсоры и элементы нанoeлектроники.

Спектр научных интересов А.Ю. Цивадзе весьма широк, в настоящее время под его руководством ведутся работы по таким перспективным направлениям, как электронно-лучевая конверсия попутных нефтяных газов, биомассы и отходов, создание топливных элементов и литиевых аккумуляторов нового поколения, разработка принципиально новых моделей органических светодиодов и преобразователей солнечной энергии, фоторефрактивных материалов, молекулярных переключателей и сенсоров, элементов памяти молекулярных компьютеров, сорбционных материалов и др.

Научные разработки А.Ю. Цивадзе по достоинству оценены на самом высоком уровне. За свою научную и общественную деятельность он удостоен ряда государственных премий и наград, среди которых премия Совета Министров СССР первой степени (Новые вещества и материалы для электроники, 1975 г.), Государственная премия Российской Федерации (Краун-соединения в химии и технологии, 2000 г.), премия правительства Российской Федерации в области науки и техники (Тетрапиррольные соединения для технических целей, 2002 г.). Премия Правительства РФ в области образования (учебник для ВУЗОВ «Неорганическая химия. Химия элементов», 2010 г.), премия имени Л.А.Чугаева РАН за работы в области комплексных соединений (Координационные соединения металлов с краун-замещенными фталозианиновыми лигандами, 2009 г.). Он также удостоен Государственной премии Грузии (1998 г.) и награжден орденом Дружбы (2000 г.), орденом Почета (2008 г.), орденом Александра Невского (2018 г.), Золотой медалью Итальянского химического общества (2009 г.), золотой медалью РАН и РХО имени Д.И. Менделеева (2018 г.).

Многие десятилетия академик А.Ю. Цивадзе ведет активную педагогическую деятельность: он является заведующим кафедрой неорганической химии Российского технологического университета, профессором МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, почетным профессором Тайваньского технологического университета; им подготовлено 42 кандидата и 4 доктора химических наук.

Значимы заслуги А.Ю. Цивадзе и в организационно-научной деятельности: он является председателем научного совета ОХНМ РАН «Физическая химия», главным редактором журналов: «Электрохимия», «Физикохимия поверхности и защита материалов», «Журнала физической химии», членом редколлегии журналов «Координационная химия» и «Химическая технология». Аслан Юсупович руководит многими крупными научными и технологическими проектами, возглавляет ученый и диссертационный советы ИФХЭ РАН.

В 2012 г. А.Ю. Цивадзе избран Президентом Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, членом Президиума которого был многие годы. Почти 50 лет (с 1975 г.) Аслан Юсупович принимает самое активное участие в подготовке, организации и проведении Менделеевских съездов по общей и прикладной химии, сначала в качестве главного ученого секретаря, а в 2007, 2011, 2016 и 2019 году в качестве заместителя председателя организационного комитета и председателя программного комитета. Под его руководством организовываются и проводятся конференции и школы молодых ученых в области физической и координационной химии.

А.Ю. Цивадзе активно участвует в международном сотрудничестве, он руководит исследованиями ИФХЭ РАН в рамках Европейской исследовательской ассоциации «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» («SupraChem» - 2005–2012 гг.), международными проектами ARCUS (Action en Region de Cooperation Universitaire et Scientifique) Франция (Бургундия) — Россия (2007–2011 гг.), и Франция (Эльзас) — Россия — Украина (2007–2011 гг.). Он является соруководителем Российско-Французской лаборатории LAMREM, «Лаборатория макроциклических систем и материалов на их основе» (2010–2018 гг.) и SENA «Перспективы разделения элементов» (2010–2018 гг.). В 2016 году указом Премьер-министра Французской Республики за заслуги в области образования и науки академику Цивадзе Аслану Юсуповичу было присвоено почетное звание офицера французского национального Ордена Академических пальм (officier dans l'Ordre national des Palmes Academiques).

Глубокоуважаемый Аслан Юсупович!

Редакционная коллегия и редакция «Журнала физической химии» поздравляют Вас с замечательным юбилеем!

От всей души желаем Вам крепкого здоровья и долгой активной творческой деятельности, новых научных свершений, интересных проектов, талантливых и преданных учеников! Пусть удача и успех всегда сопутствуют Вам и помогают решать самые сложные проблемы, возникающие на жизненном пути! Мы верим, что Ваши знания и опыт, Ваша неистощимая энергия были, есть и будут залогом успешного развития всех Ваших инициатив и начинаний.

*Редакционная коллегия
и редакция «Журнала физической химии»*