

Том 97, Номер 6

ISSN 0044-4537

Июнь 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 6, 2023

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Простая высокоточная алгебраическая модель фазовых переходов на квадратных, гексагональных и треугольных плоских гранях

Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин

763

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О термодинамической устойчивости многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ

А. М. Тойка, Г. Х. Мисиков, М. А. Тойка

773

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние температуры на объемные свойства L-лизина в водном и водном буферном растворах

Е. Ю. Тюнина, Г. Н. Тарасова

778

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетические параметры последовательных топохимических реакций с параллельным образованием газообразных продуктов

А. Я. Борщевский

786

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимия растворения тетра-4-(4'-карбоксифенилокси)- и тетра-4-(4'-карбоксифенилтио) фталоцианинов меди в водных растворах кон при 298.15 К

О. Н. Крутова, В. Е. Майзлиш, В. В. Черников, Т. В. Тихомирова, П. Д. Крутов

794

Образование гидрата ксенона из парогазовой среды

С. И. Ниненко, Е. В. Жовнерчук

800

Структура ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида и нитрата кадмия по данным рентгеноструктурного анализа

П. Р. Смирнов, О. В. Гречин

805

Исследование свойств бинарных и трехкомпонентных смесей, содержащих морфолин

В. И. Жучков, В. М. Раева, А. А. Ульянова

812

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование влияния метода синтеза терморасширенного графита на его макропористую структуру при помощи нейронных сетей

А. В. Кравцов, О. Н. Шорникова, В. В. Авдеев

821

Исследование пористой структуры терморасширенного графита, полученного из нитрата высокоориентированного пиролизического графита

А. В. Кравцов, О. Н. Шорникова, А. И. Булыгина, А. Б. Солопов, А. Л. Кустов, В. В. Авдеев

827

Моделирование диизопропилового эфира методом молекулярной динамики в различных межатомах потенциалах

О. В. Кашурин, Н. Д. Кондратюк, А. В. Ланкин, Г. Э. Норман

836

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Эволюция примесных центров и электронных спектров Al-фталоцианина
в силикатном нанореакторе

С. М. Арабей, И. В. Станишевский, Т. А. Павич, С. В. Слонская 843

Механизм термолита перилентетракарбоксилатов магния

*С. А. Найферт, Д. А. Жеребцов, Д. А. Учайев, Р. С. Морозов,
К. Р. Смолякова, Е. М. Орлова, А. А. Панькова, А. Л. Шарова* 850

Молекулярный механизм разложения H_2O_2 в реакции с кластером $Au_{25}(SCH_3)_{12}$

Н. Г. Никитенко, А. Ф. Шестаков 860

Сравнительные исследования наночастиц селена, стабилизированных
полиэлектролитами разного знака

*С. В. Валуева, М. Э. Вылегжанина, М. А. Безрукова, К. А. Митусова,
Л. Н. Боровикова, А. А. Кутин, И. И. Гаврилова, Ю. И. Золотова,
О. В. Назарова, Е. Ф. Панарин* 871

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Распределение зарядов по поверхности заряженных частиц сложных форм
при электрораспылении

Ю. В. Самухина, А. К. Бурак 882

Применение метода инверсии фаз для формирования пористых сфер
на основе полисульфона

К. В. Отвагина, А. А. Маслов, Т. А. Шестоперова, С. А. Рябов, О. В. Казарина 889

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Синтез в смесях Nb + 2Si, полученных в различных режимах
дискретной механоактивации

О. В. Лапшин, О. А. Шкода, К. А. Болгару, А. А. Регер 893

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Физико-химические и токсикологические исследования полиморфных
модификаций родентицидной субстанции "хлорофацинон"

*А. Н. Кочетов, Л. А. Носикова, Э. А. Кудряшова, В. В. Чернышев,
В. А. Тафеенко, А. Ю. Цивадзе* 904

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536.77

ПРОСТАЯ ВЫСОКОТОЧНАЯ АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ НА КВАДРАТНЫХ, ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ И ТРЕУГОЛЬНЫХ
ПЛОСКИХ ГРЯНЯХ© 2023 г. Е. В. Вотяков^{a,*}, Ю. К. Товбин^b^aThe Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, Nicosia 2121, Cyprus^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 30.09.2022 г.

После доработки 30.09.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Предложена простая высокоточная алгебраическая модель для описания фазовых переходов на плоских гранях квадратной, гексагональной и треугольной структур. Модель выведена из кластерного вариационного метода в рамках модели Изинга и выражена в аналитической форме за счет выбора базисного кластера замкнутой формы минимального размера для каждой из структур граней с числом ближайших соседей $z = 3$ (треугольная), 4 (квадратная), 6 (гексагональная). Установлено, что новая модель обеспечивает в 3 раза более точные по сравнению с предыдущими аналитическими выражениями уравнения для молекулярных распределений частиц в модели Изинга; аналитические уравнения модели позволяют проводить прямые расчеты молекулярных распределений (ранее для получения результатов такой же точности использовались только итерационные численные методы). Продемонстрировано влияние уточнений учета эффектов корреляции в новой модели по сравнению с традиционными приближениями среднего поля и квазихимическом (КХП) при расчете изотерм, парных и кластерных функций распределений. Получены аналитические выражения для критической температуры фазового перехода типа расслаивания.

Ключевые слова: эффекты корреляции, модель Изинга, кластерный вариационный метод, критическая температура, фазовые переходы, молекулярные распределения

DOI: 10.31857/S0044453723060298, **EDN:** KDDUZX

1. ВВЕДЕНИЕ

В плотных газах и жидкости важную роль играют кооперативные эффекты, обусловленные межмолекулярным взаимодействием, которые во многом определяют их физико-химическое поведение [1–4]. Одна из важнейших характеристик конденсированных систем – фазовые диаграммы. Притяжение молекул приводит к формированию конденсированных фаз, что усложняет описание в них физико-химических процессов по сравнению с разреженными газами. Важной характеристикой таких систем служат области существования разных фазовых состояний системы, микроскопические связи между которыми описываются теорией фазовых переходов [5–9].

Простейшая модель для описания фазовых переходов с учетом влияния неидеальности реакционных систем на скорости процессов химических превращений и транспорта молекул – так называемая модель Изинга [10–15], в которой описывается дискретное распределение частиц бинарной системы на решеточной структуре. Полная

энергия данной модели H записывается в виде взаимодействия спина, обладающего магнитным моментом μ , с внешним полем h и спин-спинового

взаимодействия J : $H = -\mu h \sum_f \sigma_f - J \sum_{fg} \sigma_f \sigma_g$, где σ_f – переменная, описывающая состояние спина вдоль или против внешнего поля h , индекс f нумерует узлы решетки, J – параметр спин-спинового взаимодействия. В данной модели учитывается влияние спин-спинового взаимодействия J между всеми ближайшими соседями f и g , которые формируют кооперативное поведение всей системы в целом. При $J > 0$ спины имеют тенденцию расположиться параллельно, а при $J < 0$ – антипараллельно.

Модель Изинга полностью аналитически разрешима в одномерном случае, частично в нулевом внешнем магнитном поле в двумерном случае, а в трехмерном случае нет аналитических решений [10–14]. На протяжении многих лет главной целью при использовании модели Изинга был поиск приближенных решений и их адап-

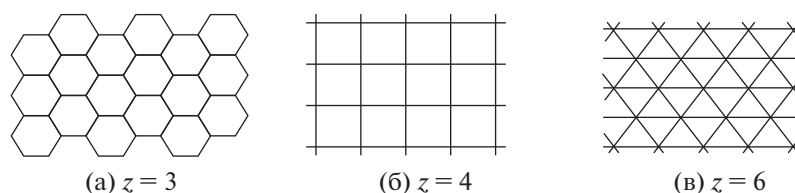


Рис. 1. Плоские решетки граней с разным числом ближайших соседей.

тация к различным задачам физической химии. Это низко- и высокотемпературное разложение в ряды [11–14], матричный метод [10, 13, 14], метод Монте-Карло [16, 17], а также алгебраические приближенные методы. Наиболее известны среди них — одночастичное приближение среднего поля (ПСП) и более точное парное квазихимическое приближение (КХП).

Задача описания конденсированных систем качественно отличается от описания невзаимодействующих молекул за счет взаимного влияния соседей друг на друга, или за счет учета эффектов пространственной корреляции взаимодействующих частиц. Это резко усложняет описание кооперативного поведения всей системы из-за эффектов корреляции в пространственном распределении молекул. Эффекты корреляции приводят к отличному распределению взаимодействующих молекул по сравнению с идеальными системами. Чем точнее учет эффектов корреляции, тем точнее расчет термодинамических функций.

Для последовательного учета эффектов корреляции был предложен кластерный вариационный метод (КВМ) [18–20] как дальнейшее развитие КХП. Данный метод позволяет работать с кластерами разного размера [21–25]. Решетка аппроксимируется базисным кластером, с увеличением размера которого можно получить точное решение задачи. Увеличение размера кластеров улучшает учет эффектов корреляции, но одновременно резко возрастает сложность и время расчета. С целью унификации расчетов в работе [15] были построены универсальные выражения для микроскопического распределения частиц в кластерах любого размера путем разложения кластерных вероятностей через корреляционные факторы, определенные на кластерах меньшей размерности внутри базисного кластера.

В данной работе на базе уравнений [15] построены алгебраические уравнения, допускающие аналитические решения, когда в качестве базисного выбран наименьший возможный замкнутый кластер для систем $d = 2$ с числом ближайших соседей $z = 3, 4, 6$. Эти решения значительно точнее, чем приближения ПСП и КХП, и выражаются простыми параметрическими формулами. Суть такого улучшения описания связа-

на с выбором в качестве базисного простейшего замкнутого кластера (элементарной ячейки), отражающего симметрию решетки. После проведения стандартного вывода уравнения КВМ для результирующей сложной системы можно выписать ее формальное решение путем факторизации базисного кластера через новые эффективные парные переменные. Решение равновесной КВМ-системы путем факторизации базисных кластеров и последующее определение парных переменных представляет собой техническую новизну этого сообщения. Напомним, что хорошо известные ПСП и КХП формально могут рассматриваться как первые члены ряда кластеров в КВМ, если в ПСП в качестве базисного кластера выбран отдельный узел решетки, а в КХП — пара узлов. Другими словами, когда указывают, что КВМ относится к классу моделей среднего поля, то в общем случае поле создается кластерами, а не отдельными узлами как в классической интерпретации модели среднего поля.

Новое аналитическое приближение используется для расчета критической температуры $T_{\text{крит}}$ расслаивания и для демонстрации роли корреляций при сравнении с ПСП и КХП при расчетах изотерм, парных и кластерных функций распределений (ФР) на плоских треугольной ($z = 3$), квадратной ($z = 4$) и гексагональной ($z = 6$) решетках.

2. КВМ ДЛЯ ПЛОСКИХ РЕШЕТОК

Простейшие замкнутые кластеры на разных гранях плоских поверхностей: шестиугольник для $z = 3$, квадрат для $z = 4$ и треугольник для $z = 6$ (см. рис. 1).

Если принять простейший замкнутый кластер как базисный и допустить что базисные кластеры распределены случайно с учетом взаимных перекрытий, то в рамках КВМ полное число состояний Ω на перечисленных решетках можно выразить как

$$\Omega(z) = \frac{\{\text{pair}\}^{z/n}}{\{\text{cluster}\}^{z/n_{\text{cluster}}} \{\text{single}\}}, \quad (1)$$

где введены следующие обозначения: выражение $\{\text{single}\}$ означает произведение всех вероятностей конфигураций на отдельном узле, входящем в ба-

зисный кластер, {pair} – на каждой паре узлов базисного кластера, {cluster} – произведение вероятностей всего кластера (кластер = гексагональный, квадратный и треугольный). Величина n_{cluster} указывает на число пар узлов, окаймляющих базисный кластер: $n_{\text{cluster}} = 3$ (triangle), 4 (square), 6 (hexagon). Для унификации записи используется $n = 2$. Формула (1) объединяет ранее использовавшиеся при проведении анализа численными алгоритмами формы записи в работах [18, 26, 27] для числа состояний системы Ω в КВМ. Ранее точного алгебраического решения для замкнутых базисных кластеров не было.

Структура выражения (1) указывает на возможность общего для трех решеточных структур подхода по расчету многочастичных конфигураций кластеров, основанного на использовании величины n_{cluster} . Прямое построение выражений для квадратной решетки, приведенное в Приложении, показывает возможность выделения парных корреляторов x_{ij} (где нижние индексы i, j указывают на номера соседних узлов кластера) в качестве естественных новых переменных для преобразования выражений для кластерных корреляторов в следующем виде (аналогичные преобразования имеют место для других двух решеток):

$$\begin{aligned}\theta_{ijklmn} &= Z x_{ij} x_{jk} x_{kl} x_{lm} x_{mn} x_{ni} \quad (z = 3), \\ \theta_{ijkl} &= Z x_{ij} x_{jk} x_{kl} x_{li} \quad (z = 4), \\ \theta_{ijk} &= Z x_{ij} x_{jk} x_{ki} \quad (z = 6).\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь введены эффективные парные переменные x_{ij} , через которые можно записать вклады всех ребер рассматриваемых базисных кластеров, Z – константа. Для однородной решетки все пары узлов решетки эквивалентны между собой, поэтому в данной записи также можно считать, что нижние индексы относятся к сортам частиц, находящихся в этих узлах.

Данное выделение парных корреляторов отражает основу факторизации выражения корреляторов более высокой размерности, которая позволяет получить аналитические решения. Математическая запись выражений для корреляторов высокой размерности связана со следующей заменой переменных x_{ij} через парные и унарные корреляторы:

$$\begin{aligned}x_{ij}^2 &= \hat{\theta}_{ij} / (\hat{\theta}_i \hat{\theta}_j)^{1/2}, \quad \hat{\theta}_{ij} = \theta_{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}), \\ \hat{\theta}_i &= \theta_i \exp[-\beta(h - z \epsilon_{ii}/2)],\end{aligned}\quad (3)$$

где h – внешнее поле, $\beta = (kT)^{-1}$, θ_{ij} – парная вероятность нахождения частиц i и j на соседних узлах ребра, ϵ_{ij} – энергетический параметр взаимодействия частиц ij на соседних узлах [15, 18, 26, 27].

Парные вероятности записываются по определению через кластерные вероятности с помощью нормировочных связей:

$$\begin{aligned}\theta_{ij} &= \sum_{k,l,m,n} \theta_{ijklmn} = Z \sum_{k,l,m,n} x_{ij} x_{jk} x_{kl} x_{lm} x_{mn} x_{ni} \quad (z = 3), \\ \theta_{ij} &= \sum_{k,l} \theta_{ijkl} = Z \sum_{k,l} x_{ij} x_{jk} x_{kl} x_{li} \quad (z = 4), \\ \theta_{ij} &= \sum_k \theta_{ijk} = Z \sum_k x_{ij} x_{jk} x_{ki} \quad (z = 6).\end{aligned}\quad (4)$$

В результате получается алгебраическая система уравнений на парные вероятности. Дальнейший ход решения зависит от структуры решетки, определяющей степень входящих в нее переменных.

2.1. Квадратная решетка

Уравнения (4) приводит к следующим связям:

$$\begin{aligned}\theta_{AA} &= Z[x_{AA}^4 + 2(x_{AA}x_{AB})^2 + x_{AA}x_{BB}x_{AB}^2], \\ \theta_{BB} &= Z[x_{BB}^4 + 2(x_{BB}x_{AB})^2 + x_{AA}x_{BB}x_{AB}^2], \\ \theta_{AB} &= Z[x_{AB}^4 + (x_{AA}x_{AB})^2 + \\ &+ (x_{BB}x_{AB})^2 + x_{AA}x_{BB}x_{AB}^2].\end{aligned}\quad (5)$$

Дальнейшие преобразования в (5) идут в три этапа: 1) выразим слева функции θ_{ij} для парной вероятности через функции x_{ij} по формуле (3), 2) справа вынесем за скобки функции x_{AB} , и 3) введем новые переменные $u = x_{AA}/x_{BB}$ и $v = x_{AA}x_{BB}/(x_{AB})^2$, а также параметр $\gamma = (\hat{\theta}_A/\hat{\theta}_B)^{1/2}$. После алгебраических упрощений система уравнений (5) перепишется в виде двух уравнений на две переменные u и v :

$$\begin{aligned}\exp(-\beta \epsilon_{AB})[1 + vu + v/u + v] &= \\ = \exp(-\beta \epsilon_{AA})[uv + 2 + 1/u]/\gamma, \\ \exp(-\beta \epsilon_{AB})[1 + vu + v/u + v] &= \\ = \exp(-\beta \epsilon_{BB})\gamma[v/u + 2 + u].\end{aligned}\quad (6)$$

Данная система из двух уравнений относительно двух переменных u, v с параметрами γ и ϵ_{ij} имеет одинаковые левые части, и формально представляет собой одну связь между переменными u и v , если бы эти переменные не были неявно параметрически связаны с величиной γ . Для учета этой параметрической связи будем решать систему (6) следующим образом. Заметим, что каждое уравнение линейно по v , значит, каждое уравнение легко решить относительно v и получить $v = f_1(u, \gamma)$ и $v = f_2(u, \gamma)$ (индексы 1, 2 указывают на номер уравнения системы (6)). Далее приравняв $f_1(u, \gamma) = f_2(u, \gamma)$, получаем единственное уравнение относительно u с параметром γ , которое легко решается. Обратная подстановка найденного u в

$f_1(u, \gamma)$ или $f_2(u, \gamma)$ дает окончательное решение для v через величины $\rho = \gamma + \gamma^{-1}$ и $a = \exp[-2\beta J]$, где J — энергетический параметр взаимодействия соседних спинов в модели Изинга: $J = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = -\epsilon_{AB}$.

В данном случае из уравнений (6) следует аналитическое решение относительно переменных u и v :

$$u = \frac{1 - a/\gamma}{1 - a\gamma}, \quad v = \frac{3 + a^2 - 2a\rho}{a^2 - (a\rho - 1)^2}. \quad (7)$$

На конечном этапе преобразований выразим полученные переменные через исходные парные вероятности $(av)(\gamma u) = \theta_{AA}/\theta_{AB}$, $av/(\gamma u) = \theta_{BB}/\theta_{AB}$. Тогда используя нормировочные связи на парные вероятности $\theta_{AA} + 2\theta_{AB} + \theta_{BB} = 1$, получим конечные выражения:

$$\begin{aligned} \theta_{AA} &= (av)(\gamma u)/W, & \theta_{BB} &= (av)/(\gamma u)/W, \\ \theta_{AB} &= 1/W, & W &= 2 + (av)(\gamma u) + (av)/(\gamma u). \end{aligned} \quad (8)$$

Унарные вероятности находятся из условий нормировок:

$$\begin{aligned} \theta_A &= \theta_{AA} + \theta_{AB} = [(av)(\gamma u) + 1]/W, \\ \theta_B &= \theta_{BB} + \theta_{AB} = [(av)/(\gamma u) + 1]/W. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, имея решение, построенное выше, можно параметрически записать любую термодинамическую функцию как зависящую от γ при фиксированном значении величины a . Тогда изотерма дается как пара значений, которые должны быть подсчитаны при одинаковых значениях (γ, a) (унарные и парные вероятности уже определены).

Средняя намагниченность и внешнее поле системы выражаются как $m = \theta_A - \theta_B$ и $\exp(2\beta h) = \theta_A/(\theta_B \gamma^z)$. Поэтому изотерма рассчитывается следующим образом: при фиксированной температуре β известно $a = \exp[-2\beta J]$, далее задается диапазон для γ от a до $1/a$, и для каждого γ из этого диапазона сначала рассчитываются величины u и v по уравнениям (7), а затем (m, h) через величины u и v . В итоге получается полная кривая намагниченности $-1 \leq m \leq 1$. Аналогичным образом могут быть рассчитаны через параметрические производные любые термодинамические функции.

2.2. Треугольная решетка

В этом случае уравнения (4) приводят к следующим связям:

$$\begin{aligned} \theta_{AA} &= Z [x_{AA}^3 + x_{AA}x_{AB}^2], \\ \theta_{BB} &= Z [x_{BB}^3 + x_{BB}x_{AB}^2], \\ \theta_{AB} &= Z [x_{AA}x_{AB}^2 + x_{BB}x_{AB}^2]. \end{aligned} \quad (10)$$

Далее выполняем те же самые преобразования с такими же двумя переменными u, v и параметром γ . После аналогичных алгебраических преобразований получаем аналог системы уравнений (6) в виде:

$$\begin{aligned} \exp(-2\beta\epsilon_{AB})[vu + 2v + v/u] &= \\ = \exp(-2\beta\epsilon_{AA})[uv + 2 + 1/(uv)]/\gamma^2, \\ \exp(-2\beta\epsilon_{AB})[vu + 2v + v/u] &= \\ = \exp(-\beta\epsilon_{BB})\gamma^2[v/u + 2 + u/v], \end{aligned} \quad (11)$$

как и выше, левые части уравнения совпадают и следует рассматривать параметрические решения, которые для модели Изинга имеют вид:

$$u = \frac{1 - a/\gamma}{1 - a\gamma}, \quad v = 1/(a\rho - 1) \quad (12)$$

при тех же самых величинах a и ρ , определенных выше для $z = 4$. Отметим, что функции u для обеих решеток выражаются через параметры модели одинаковым образом, тогда как функции v различаются. Дальнейшие преобразования и анализ решений для решеток $z = 4$ и 6 совпадают.

2.3. Гексагональная решетка

В данной геометрии решетки с $z = 3$ выполнение аналогичных процедур для базисного гексагонального кластера связано с выполнением суммирования по четырем индексам (2). Этот случай самый сложный — он приводит к полиномиальным уравнениям шестой степени.

После сокращения на x_{ij}^2 степень уравнений сокращается до четвертой, и после замены переменных x_{ij} на новые переменные u, v мы приходим к следующей системе уравнений на новые переменные:

$$\begin{aligned} \exp(-\beta\epsilon_{AB})s_{AB} &= \exp(-\beta\epsilon_{AA})s_{AA}/\gamma, \\ \exp(-\beta\epsilon_{AB})s_{AB} &= \exp(-\beta\epsilon_{BB})\gamma s_{BB}, \end{aligned} \quad (13)$$

где введены сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} s_{AA} &= v^2u^2 + v(4u + 3 + 1/u^2 + 2/u) + 3 + 2/u, \\ s_{BB} &= v^2/u^2 + v(4u/u + 3 + u^2 + 2u) + 3 + 2u, \\ s_{AB} &= v^2(u^2 + 1/u^2 + u + 1/u + 1) + \\ &+ 3v(u + 1/u) + 4v + 1. \end{aligned} \quad (14)$$

К сожалению, далее явно разрешить выписанную выше систему для $z = 3$ относительно переменных u и v как в случае $z = 4, 6$ невозможно. Теперь для решения и анализа используется другой метод (этот метод также можно применить для $z = 4, 6$, но в итоге, получаются заметно более громоздкие формулы, чем полученные выше в разделах 2.1 и 2.2).

Отметим, выражение для s_{AA} переходит в выражения для s_{BB} при замене u на $1/u$. Поэтому выражения $(s_{AA} + s_{BB})$ и $(s_{AA} - s_{BB})$ должны зависеть от $(u + 1/u)$ и $(u - 1/u)$. Действительно, введем новую переменную r ($r = (u + 1/u)/2$, так что $u = r \pm \sqrt{r^2 - 1}$) и запишем функции $f(r, v)$, $g(r, v)$ и $h(r, v)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} f(r, v) &= (s_{AA} + s_{BB})/2 = \\ &= -(-3 + v)(1 + v) + 2r^2v(1 + v) + r(2 + 6v), \\ g(r, v) &= (s_{AA} - s_{BB})/2 = \\ &= \pm 2\sqrt{-1 + r^2}(-1 + v)(1 + rv), \\ h(r, v) &= s_{AB} = 1 + v(4 - v + 2r(3 + v + 2rv)). \end{aligned} \quad (15)$$

Это позволяет выразить $s_{AA} = f(r, v) + g(r, v)$ и $s_{BB} = f(r, v) - g(r, v)$, что приводит к измененному аналогу для параметров:

$$\begin{aligned} \gamma^2 &= s_{AA}/s_{BB} = \\ &= [f(r, v) + g(r, v)]/[f(r, v) - g(r, v)], \quad (16) \\ a^2 &= s_{AA}s_{BB}/s_{AB}^2 = [f(r, v)^2 - g^2(r, v)]/h(r, v)^2. \end{aligned}$$

Первое уравнение (16) при известных r, v используется для расчета γ , а второе уравнение содержит в себе неявную зависимость $r(v)$ при фиксированном a . В явном виде второе уравнение можно выразить после ряда алгебраических манипуляций в виде следующей дробно-рациональной функции четвертой степени:

$$\left[2\left\{\frac{rv+1}{v-1}\right\} + \frac{1}{2}\right]^2 - \frac{5}{4} - \left[\frac{v-1}{a^2v}\right] = 0. \quad (17)$$

Решая это уравнение относительно r получаем (выписан только физический корень)

$$r = \frac{1}{4v} \left[2(v-1)\sqrt{\frac{5}{4} + \sqrt{\frac{v-1}{a^2v-1}}} - (v+3) \right]. \quad (18)$$

Для решетки $z = 3$ независимой параметрической переменной является v , через которую в явном виде можно выразить r , далее найти u и γ , а для расчета изотермы потом можно действовать так же, как в пунктах 2.1 и 2.2 для $z = 4$ и $z = 6$. Заметим, что до сих пор для КВМ решения $z = 3$ решетки использовались только численные алгоритмы [26, 27].

3. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Критическими параметрами являются намагниченность m_c и обратная температура β_c в критической точке. Они определяются выражениями:

$$\frac{dh}{dm|_{\beta_c, m_c}} = 0, \quad \frac{d^2h}{dm^2|_{\beta_c, m_c}} = 0. \quad (19)$$

Здесь и ниже, в формулах слева использовано следующее обозначение для взятия производной по некоторой величине (в формуле (18) это m) при условии ее фиксации в конкретном значении m_c , означающее сначала выполнение операции дифференцирования по данной величине, а затем подстановка в полученную производную конкретного значения m_c . Справа в таких формулах выписывается результат такой подстановки.

В силу симметрии в критической точке $m_c = 0$, (а также $\gamma_c = 1, u_c = 1$), и остается только первое уравнение. Все функции зависят параметрически от переменной γ , поэтому имеем $\frac{dh}{dm|_{\beta_c, m_c}} = \frac{dh/d\gamma}{dm/d\gamma|_{\beta_c, m_c}}$, или первое условие означает $dh/d\gamma|_{\beta_c, m_c} = 0$.

Используя определения данные выше для намагниченности и внешнего поля и их связь с концентрациями частиц А и В в виде $\theta_A = (1 + m)/2$ и $\theta_B = (1 - m)/2$, перепишем определение для внешнего поля как $\exp(2\beta h) = \theta_A/(\theta_B \gamma^z)$ в виде $\beta h = \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{z} \ln \gamma + \ln \frac{1+m}{1-m} \right]$, и рассчитаем нужную производную

$$\frac{dh}{d\gamma|_{\beta_c, m_c}} = \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{z\gamma_c} + \frac{1+m_c}{1-m_c} \frac{d}{d\gamma} \left(\frac{1+m}{1-m} \right) \right]_{\beta_c, m_c}, \quad (20)$$

и тогда из равенства $dh/d\gamma|_{\beta_c, m_c} = 0$ найдем конечное условие для критической температуры воспользовавшись условиями $m_c = 0, \gamma_c = 1$, выражаемое как

$$\frac{dh}{dm|_{\beta_c, m_c}} = \frac{z}{2}. \quad (21)$$

Уравнение (21) удобно потому, что $m = \theta_A - \theta_B = \theta_{AA} - \theta_{BB}$, а в нашем решении θ_{AA}, θ_{BB} зависят от u, v , которые в свою очередь зависят от γ , поэтому можно провести прямые вычисления. В частности,

$$\begin{aligned} \frac{dm}{d\gamma|_{\gamma_c}} &= \left\{ \left(\frac{\partial m}{\partial \gamma} \right)_{u,v} + \left(\frac{\partial m}{\partial u} \right)_{\gamma,v} \left(\frac{du}{d\gamma} \right) + \left(\frac{\partial m}{\partial v} \right)_{\gamma,v} \left(\frac{dv}{d\gamma} \right) \right\}_{u=1, \gamma=1} = \left\{ \frac{av}{1+av} \left[1 + \frac{du}{d\gamma} \right] \right\}_{u=1, \gamma=1}. \end{aligned} \quad (22)$$

В выражении (22) учтено, что $\frac{dm}{d\gamma|_{u=1, v}} = \left(\frac{\partial m}{\partial u} \right)_{|v, \gamma=1}$ и

$$\frac{dm}{dv|_{u, \gamma=1}} = 0.$$

3.1. Критические параметры для $z = 4$

Для вычисления β_c в новом приближении используем уравнение (7). После дифференцирова-

Таблица 1. Значения критической температуры T_{crit} в различных приближениях

Структура	$z = 3$	$z = 4$	$z = 6$
ПСП	0.133333	0.250000	0.166667
КХП	0.549306	0.346574	0.202733
КВМ	0.621426 [*]	0.412258 [18, *]	0.255411 [18, *]
Точное значение	0.658479 [29]	0.440687 [29]	0.27645 [29]

* Данная работа.

ния и многочисленных упрощений вследствие $\gamma_c = 1$, имеем, согласно выражениям (20) и (21), кубическое уравнение:

$$\frac{(3a-1)(a^2-5a+2)}{(a-1)(a^2-6a+1)} = 0. \quad (23)$$

Из этого уравнения получаем три корня $a_c = \left\{ \frac{1}{2}(5 + \sqrt{17}), \frac{1}{2}(5 - \sqrt{17}), \frac{1}{3} \right\}$, где первый корень $a_{c,1}$ соответствует началу антиферромагнитного перехода (упорядочивания), второй корень $a_{c,2}$ — искомый корень для перехода расслаивания (он совпадает с решением Кикучи [18]), третий корень $a_{c,3}$ (отсутствует у Кикучи и во всех последующих работах) есть критическая температура для исчезновения нетривиального решения и начала вырожденной фазы (подробнее, о сути третьего корня, см. [28]).

3.2. Критические параметры для $z = 6$

После аналогичных преобразований на основе выражения (12) получим три корня на критические параметры для $z = 6$:

$$a_c = \left\{ \frac{3}{5}, \frac{1}{2} \right\}, \quad \beta_c = -\frac{1}{2} \ln \frac{3}{5} = 0.255413. \quad (24)$$

Критическое значение совпадает с полученным Кикучи [18] (Кикучи привел числовое значение без вывода явного выражения на a_c или β_c).

3.3. Критические параметры для $z = 3$

Для $z = 3$ независимым параметром является v , а не γ , и поэтому расчет более сложный, чем для $z = 4$ и 6. Сначала необходимо определить v и $du/d\gamma$ в точке $\gamma = \gamma_c = 1$ для всех значений a . С этой целью используются функции s_{AA} , s_{BB} , s_{AB} и их производные в точке $\gamma = 1$, $u = 1$ из раздела 2.3. Из уравнения $a(s_{AA}/s_{AB})|_{u=1} = 1$ находим

$$v|_{\gamma=1} = \left\{ \frac{5-5a+2\sqrt{D}}{5a-1}, \frac{5-5a-2\sqrt{D}}{5a-1} \right\}, \quad (25)$$

$$D = 5a^2 - 6a + 5.$$

Физическим является первый корень. Чтобы найти производную $du/d\gamma$, необходимо составить систему уравнений: $s_{AA} = a\gamma s_{AB}$ и $s_{BB} = a\gamma^{-1}s_{AB}$ и продифференцировать ее, что дает линейную систему уравнений на $\partial s_{ij}/\partial u$ и $\partial s_{ij}/\partial v$. В точке $\gamma = 1$, $u = 1$ получим следующее решение:

$$\frac{du}{d\gamma}|_{\gamma=1} = \frac{5av^2 + 10av + a}{2(v^2 - 1)}, \quad \frac{\partial v}{\partial \gamma}|_{\gamma=1} = 0. \quad (26)$$

Далее, используя выражения (22), имеем

$$\frac{av}{(1+av)} [1 + du/d\gamma] = \frac{z}{2}. \quad (27)$$

В результате с учетом (26) приходим к уравнению

$$\frac{av(5av^2 + 2v^2 + 10av + a - 2)}{2(1+av)(v^2 - 1)} = \frac{z}{2}, \quad (28)$$

которое надо подставить в найденное выше выражение для переменной v (25).

После подстановки получается сложное полиномиальное уравнение с квадратными радикалами, которое имеет следующее решение для критической температуры:

$$a_c = E + \frac{14}{5} - \frac{1}{2} \sqrt{-\frac{8D}{15} + \frac{12792}{125E} + \frac{3224}{75} + \frac{256}{15D}},$$

$$D = (-143 + 27\sqrt{73})^{1/3},$$

$$E = \frac{1}{5} \sqrt{\frac{10D}{3} + \frac{403}{3} - \frac{320}{3D}},$$

$$\beta_c = -\frac{1}{2} \ln a_c = 0.621426.$$

Критические значения температуры представлены в табл. 1. Для наглядности в ней также приведены критические значения температуры в ПСП и КХП, и точные значения для трех рассматриваемых поверхностных структур. Все величины β_c отнесены на одну связь решетки с числом z соседей.

Критические значения в КХП отличаются от точного значения на 16.6% ($z = 3$), 21% ($z = 4$), 26% ($z = 6$), тогда как в КВМ критические значения отличаются от точного значения на 5.6% ($z = 3$), 6.4% ($z = 3$), 7% ($z = 6$), что не менее чем в 3 раза лучше соответствует точному решению. (ПСП дает значительно меньшую точность.)

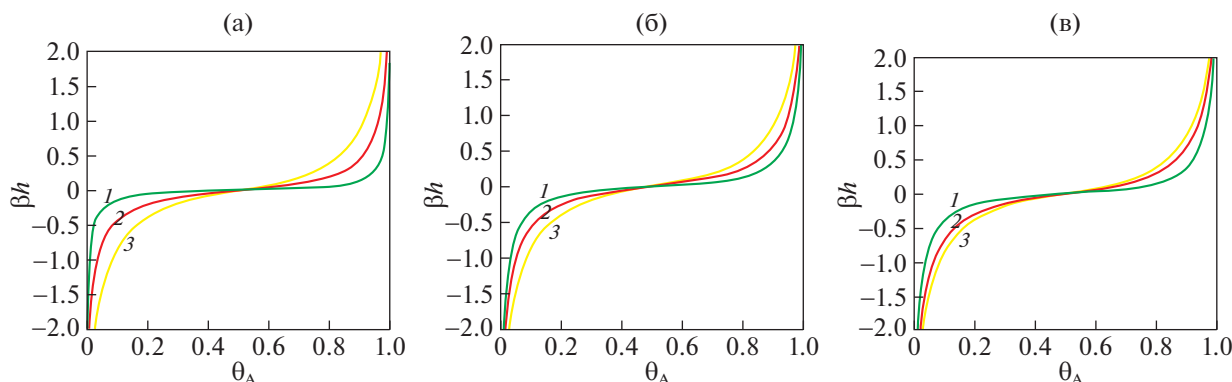


Рис. 2. Изотермы в трех приближениях: КВМ (1), КХП (2) и ПСП (3) для различных структур при $\tau = 1.2$ и $z = 3$ (а), 4 (б), 6 (в).

4. ЭФФЕКТЫ КОРРЕЛЯЦИИ

Для расчета термодинамических функций используются результаты молекулярных распределений, характеризуемые при фиксированных значениях температуры и внешнего поля величинами унарной, парной и кластерными ФР.

Для демонстрации роли эффектов корреляции при расчете указанных функций были проведены сравнения рассматриваемых методов расчета: КВМ (1), КХП (2) и ПСП (3), приведенные на рис. 2 для фиксированной температуры $\tau = T/T_{\text{crit}} = 1.2$, величины T_{crit} для каждого из приближений указаны в табл. 1. Данная температура относится к сверхкритической области термодинамических параметров, отвечающей однородному распределению молекул по пространству. В то же время эти параметры достаточно близко расположены по отношению к критической точке, и в них заметна роль межчастичных взаимодействий по отношению к характеристикам для идеального газа, которому соответствует ПСП.

Увеличение роли корреляции между взаимодействующими частицами увеличивает их взаимное притяжение. Это уменьшает угол наклона изотермы вблизи критической плотности $\theta = 1/2$. Увеличение числа соседей ($z = 6$) делает этот наклон более заметным по сравнению с кривыми для гексагональной решетки ($z = 3$). Кривые для $z = 4$ занимают промежуточное положение.

На рис. 3 показаны функции корреляции для парных функций распределений, определяемых как $\xi = \theta_{AA}/\theta_A\theta_A$. Для ПСП функция $\xi = 1$ для любых плотностей. Для фиксированной структуры кривая 1 в КВМ проходит выше, чем кривая 2 в КХП, так как более точно учитываются эффекты корреляции. Для структур с $z = 3$ и 4 кривые 1 и 2 монотонно убывают с ростом плотности. Для структуры $z = 6$ функция корреляции проходит через максимум при малых плотностях. Этот максимум отражает, что в правильном треугольном

кластере неявно учитывается присутствие третьей частицы, находящейся на том же расстоянии, что и первые две. (Указанный эффект может быть проверен на кластере большего размера, что планируется сделать в дальнейшем.)

В целом, влияние функции корреляции больше на кластерах меньшего размера — оно составляет ~ 8 для $z = 3$, ~ 4 для $z = 4$, и ~ 2 для $z = 6$.

Кластерные корреляционные функции на рис. 4 определены как отношение между нормированными парными функциями корреляции вдоль периметра минимального размера базисного кластера. Для $z = 3$ и 6 число функций корреляций составляет соответственно 6 и 3, т.е. с ростом числа соседей минимальный размер базисного кластера уменьшается, что уменьшает кластерную корреляционную функцию. На полях видны очень сильные изменения в эффектах корреляции для разных решеток — скачок на порядок от $z = 6$ до $z = 4$ и еще больше для $z = 3$ (на четыре порядка). На всех кривых рис. 4 ПСП дает тождественную единицу, с уменьшением z резко возрастает отличие между КХП и КВМ. Отметим также важное различие между эффектами корреляции, приходящимися на пару, для изолированной пары и для пары в замкнутой конфигурации периметра кластера. Максимальные отличия реализуются для $z = 3$: это значение ~ 11 для кластерной вероятности и 8 для изолированной пары, т.е. эффекты не прямых корреляций в многочастичных кластерах увеличиваются с ростом их размера по сравнению с изолированными вкладами от прямых корреляций.

Приведенные примеры показывают, насколько сильно меняются характеристики системы, описываемые унарной, парной и кластерными ФР, за счет увеличения точности учета эффектов корреляции. Это проявляется как при расчете термодинамических характеристик (выше за счет отличий между КХП и КВМ получено улучшение точности оценки критической температуры рас-

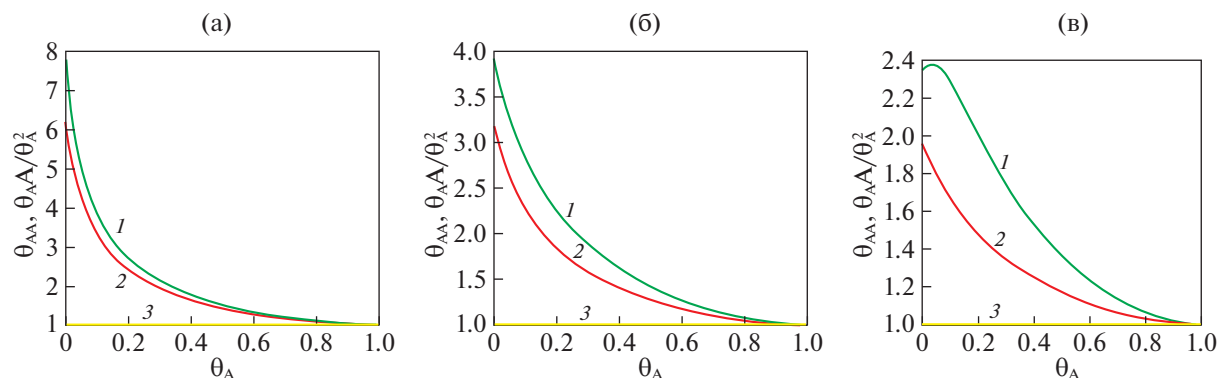


Рис. 3. Нормированные парные вероятности, рассчитанные в трех приближениях КВМ (1), КХП (2) и ПСП (3) для различных структур при $\tau = 1.2$ и $z = 3$ (а), 4 (б), 6 (в).

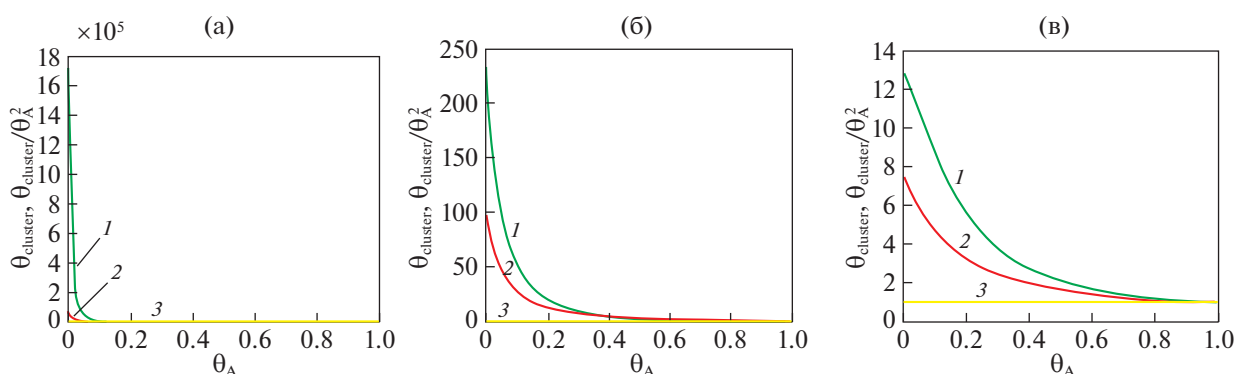


Рис. 4. Нормированные кластерные вероятности рассчитанные в трех приближениях: КВМ (1), КХП (2) и ПСП (3) для различных структур при $\tau = 1.2$ и $z = 3$ (а), 4 (б), 6 (в).

слаивания в ~ 3 раза), так и при расчете кинетических процессов, в которых кластерные функции распределения играют существенную роль [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении фазовых переходов традиционно много внимания уделяется вопросам точности расчета эффектов корреляции. Практически все расчеты проводятся приближенными методами, и их сравнительные оценки зависят от двух факторов: размерности кластеров, внутри которых учитываются корреляции, и способа расчета равновесных вероятностей разных кластеров. Как правило, расчет связан с итерационным решением систем уравнений, для которых важна процедура отладки и выхода на нужные физические корни. Ситуация резко упрощается, если есть возможность простого алгебраического расчета молекулярных распределений с сохранением не прямых корреляций. Традиционно алгебраические решения были получены только для простейших ПСП и КХП. В данной работе описан путь получения аналитических решений с сохра-

нением не прямых корреляций для минимальных базисных кластеров в КВМ на плоских гранях квадратной, гексагональной и треугольной структур. В частности, полученные аналитические выражения для критической температуры фазового перехода типа расслаивания сокращают отклонение от точных решений в 3 раза по сравнению с КХП при учете только прямых корреляций.

Повышение точности расчета позволяет обеспечить контроль за численными итерационными процедурами решений систем нелинейных уравнений при описании фазовых переходов, а также позволяет анализировать эффекты корреляции при расчете термодинамических функций и скоростей реакций как в однофазных системах (как это продемонстрировано в разделе 4), так и в многофазных системах, так как полученные решения обеспечивают расчет кривых расслаивания парожидкостных систем (см. также [28]).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим квадратный замкнутый кластер на решетке $d = 2$, $z = 4$. Всего он имеет $2^4 = 16$

разных конфигураций, отличающихся заселенностями узлов: частиц А (спин вверх, $\sigma = 1$) или В (спин вниз, $\sigma = -1$). Для наглядности обозначений конфигураций будем использовать следующую запись: $\begin{bmatrix} i & j \\ k & l \end{bmatrix}$. Тогда вероятность нахождения частиц $ijkl$ в узлах квадрата будем обозначать как θ_{kl}^{ij} . Для вероятностей тройных конфигураций имеют место нормировочные связи: $\theta_{ko}^{ij} = \sum_l \theta_{kl}^{ij}$, $\theta_{ol}^{ij} = \sum_k \theta_{kl}^{ij}$ и т.д., при перестановке (смене) номера узла, по которому проводится усреднение по состояниям занятости, о — символ усредненных состояний занятости. Аналогично для парных вероятностей имеются нормировочные связи: $\theta_{ko}^{io} = \sum_{j,l} \theta_{kl}^{ij}$, $\theta_{oo}^{ij} = \sum_{k,l} \theta_{kl}^{ij}$ и т.д.

Выражение для энтропии в КВМ [18, 28] запишется для рассматриваемого кластера как

$$S = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \theta_{kl}^{ij} \ln \theta_{kl}^{ij} - \sum_i \sum_k \theta_{ko}^{io} \ln \theta_{ko}^{io} - \sum_i \sum_k \theta_{oo}^{ik} \ln \theta_{oo}^{ik} + \sum_i \theta_o^i \ln \theta_o^i, \quad (\text{П.1})$$

где первое слагаемое относится к конфигурациям квадратов, второе и третье — к конфигурациям пар, и последнее слагаемое — к конфигурациям одного угла.

Равновесное распределение получается при минимизации энтропии при постоянных значениях энергии ($E = z \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \theta_{ij}$) и числа частиц ($N = z \sum_i \theta_i$). Минимизация проводится по корреляционным факторам ξ_{kl}^{ij} , которые связаны с вероятностями следующим образом:

$$\theta_{kl}^{ij} = \frac{1}{16} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \left\{ \prod_{i=1}^4 \sigma_i \hat{\sigma}_i \right\} \xi_{kl}^{ij}, \quad (\text{П.2})$$

$$\xi_{kl}^{ij} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \left\{ \prod_{i=1}^4 \sigma_i \hat{\sigma}_i \right\} \theta_{kl}^{ij},$$

В первом уравнении суммирование взято по $\hat{\sigma}$, описывающим все возможные корреляционные факторы (КФ), и во втором уравнении суммирование взято по обычным переменным состояниям; $\hat{\sigma}_i = 1$, если взятое место принадлежит рассматриваемому подкластеру, иначе $\hat{\sigma}_i = \sigma_i$.

Минимизация энтропии должна быть выполнена по корреляционным факторам, описывающим полный квадрат ξ_{11}^{11} , треугольные конфигурации ξ_{11}^{01} и диагональные парные конфигурации ξ_{10}^{01} (здесь для конкретности единицы представляют собой частицы А). Для однородной решетки дан-

ные производные приводят к трем типам уравнений на корреляторы четвертого порядка

$$\frac{\theta_{VV}^{VV} (\theta_{VV}^{AA})^4 (\theta_{AV}^{VA})^2 \theta_{AA}^{AA}}{(\theta_{VV}^{AV})^4 (\theta_{AV}^{AA})^4} = 1,$$

$$\frac{(\theta_{AV}^{AV})^2 (\theta_{VV}^{VA})^4 (\theta_{AA}^{AA})^2}{(\theta_{VV}^{VV})^2 (\theta_{AV}^{AA})^4 (\theta_{VA}^{VA})} = 1, \quad (\text{П.3})$$

$$\frac{(\theta_{VV}^{VV})^2 (\theta_{AV}^{VA})^4 (\theta_{AA}^{AA})^2}{(\theta_{AV}^{AV})^8} = 1,$$

и к двум дополнительным уравнениям на парные θ_{ij} и унарные $\theta[i]$ функции распределений

$$\left\{ \frac{(\theta_{VV}^{VV})^2 (\theta_{AA}^{AA})^2}{(\theta_{AV}^{VA})^4} \right\}^{1/16} \left\{ \frac{(\theta_{VV}) \theta_{AA} (\theta_{AV}^{VA})^2 \theta_{AA}^{AA}}{\theta_{VA}^2} \right\}^{-1/4} =$$

$$= \left\{ \frac{(\theta_{VV}^{VV})^{1/2} (\theta_{AA}^{AA})^{1/2}}{\theta_{AV}^{VA}} \right\}^{1/4} \left\{ \frac{(\theta_{VV}) \theta_{AA}}{\theta_{VA}^2} \right\}^{-1/4} =$$

$$= \exp \left\{ \beta \frac{1}{4} [\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{VV} - 2\varepsilon_{AV}] \right\},$$

$$\left\{ \frac{(\theta_{VA}^{AA})^2 (\theta_{AA}^{AA})^2}{\theta_{VV}^{VV} (\theta_{AV}^{VA})^2} \right\}^{1/4} \left\{ \frac{\theta_{AA} \theta_{VA}}{\theta_{VV} \theta_{V}^2} \right\}^{-1/2} \left\{ \frac{\theta_{AA}}{\theta_{V}} \right\}^{1/2} = \quad (\text{П.4})$$

$$= \left\{ \frac{x_{AA}}{x_{VV}} \right\}^2 \left\{ \frac{\theta_{VV}}{\theta_{AA}} \right\}^2 \left\{ \frac{\theta_{AA}}{\theta_{V}} \right\}^{1/2} = \frac{V_V^2}{V_A^2} \exp \{ \beta [\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{VV}] \} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\theta_{AA}}{\theta_{V}} \right\}^{1/2} = \exp \{ \beta [\mu_A - \mu_V / 2] \},$$

где V_i — дополнительные новые переменные, определяемые, как $\theta_{ij} = V_i V_j x_{ij}^2 \exp[-\beta \varepsilon_{ij}]$.

Эти пять уравнений могут быть одновременно обращены в тождества, если использовать следующее представление:

$$\theta_{kl}^{ij} = \frac{1}{Z} x_{ij} x_{kl} x_{ik} x_{jl}, \quad x_{ij} = x_{ji}, i, j, k, l = A, V, \quad (\text{П.5})$$

где $Z = f(\beta, \mu_A - \mu_V)$ есть функция от β и разности $(\mu_A - \mu_V)$, имеющая смысл канонической статсуммы. Переменные x_{ij} представляют собой выражения эффективных парных переменных, используемых при факторизации, указанной в тексте статьи, которая появляется для любой структуры решетки в силу выбора минимального замкнутого базисного кластера. Для других двух решеток будут свои уравнения типа (П.3) и (П.4), построен-

ные по таким принципам, для которых также можно ввести эффективные парные переменные x_{ij} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
2. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
3. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
5. Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
7. Хачарутян А.Г. Теория фазовых превращений и структуры твердых растворов. М.: Наука, 1974. 265 с.
8. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
10. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
11. Domb C. // Proc. Roy. Soc. 1949. V. A196. P. 36.
12. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
13. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
14. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
15. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
16. Nicolson D., Parsonage N.G. Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Acad. Press, 1982.
17. Методы Монте-Карло в статистической физике / под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. 400 с.
18. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
19. Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
20. Kikuchi R., Brush S.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 195.
21. Barker J.A. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1953. V. 216. P. 45.
22. Hijmans J., de Bour J. // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
23. Sanchez J.M., de Fontaine D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. 2926.
24. Sanchez F., Ducastelle F., Gratias D. // Physica A. 1984. V. 128. P. 334.
25. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J. L. Moran-Lopez and J. M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
26. Rosengren A., Lapinskas S. // Phys. Rev. 1993. V. 47. P. 2643.
27. Vinograd V.L., Putnis A. // Physics and Chemistry of Minerals. 1998. V. 26. P. 135.
28. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 5. С. 693.
29. Baxter R. Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. N.Y.: Acad. Press, 1982.
30. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. А. М. Тойкка^{a,*}, Г. Х. Мисиков^a, М. А. Тойкка^a^aСанкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.toikka@spbu.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.

После доработки 29.10.2022 г.

Принята к публикации 07.11.2022 г.

Приведен вывод и анализ условий термодинамической устойчивости многокомпонентных систем с химическими реакциями на основе преобразований и различного представления матрицы устойчивости. Обсуждаются границы устойчивости и условия спинодали в системах с химическим взаимодействием веществ.

Ключевые слова: термодинамическая устойчивость, химические реакции, трансформированные переменные состава

DOI: 10.31857/S0044453723060262, EDN: KCXWOM

Анализу термодинамической устойчивости систем с химическим взаимодействием посвящен ряд работ, преимущественно теоретического характера, например, [1–7]. Условия химического равновесия или постоянства химического сродства являются частными вариантами дополнительных ограничений на интенсивные параметры, накладываемых на систему. В то же время, исследование устойчивости в указанных системах, безусловно, представляет самостоятельный интерес в контексте развития термодинамической теории химически реагирующих сред. В настоящем сообщении рассматриваются некоторые аспекты описания систем с химическим взаимодействием, связанные с альтернативными подходами к анализу термодинамической устойчивости.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Сначала будем основываться на подходе, предложенном ранее Жаровым в работе [8] для описания поведения систем с одной химической реакцией. В данной работе были впервые введены трансформированные переменные состава, сейчас широко применяемые в исследованиях систем с химическими реакциями. Фундаментальное уравнение для внутренней энергии U с учетом условия химического равновесия и одной химической реакции в этом случае имеет вид:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i dr_i, \quad (1)$$

где T – температура, S – энтропия, P – давление,

V – объем, $r_i = m_i - v'_i m_n$, $v'_i = \frac{v_i}{v_n}$, $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_{S,V,r_{k \neq i}}$,

v_i и v_n – стехиометрические коэффициенты веществ i и n , m_i и m_n – количества веществ i и n . Отметим, что как и в статье [8], мы будем использовать не молярные, а массовые величины m_i (в кг). При этом химический потенциал определяется формулой

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_{S,V,r_{k \neq i}},$$

а в уравнении химической реакции

$$\sum_{i=1}^n v_i R_i = 0 \quad (2)$$

(где R_i – символы веществ i) и условиях химического равновесия,

$$\sum_{i=1}^n v_i \mu_i = 0 \quad (3)$$

коэффициент v_i равен “обычному” (при записи в молях веществ) стехиометрическому коэффициенту, умноженному на молекулярную массу вещества i . Соответственно, условие сохранения массы позволяет несколько упростить дальнейшие преобразования. Отметим, что в частном случае реакций, протекающих с сохранением

числа молей, все выводы также будут справедливы и для соотношений в мольных величинах. Переход к трансформированным переменным состава, α_i , может быть представлен в виде [8]:

$$\alpha_i = \frac{r_i}{\sum_{i=1}^{n-1} r_i} = x_i - v_i' x_n, \quad (4)$$

где x_i и x_n — вновь массовые (не мольные) доли веществ. Для суммы α_i , в соответствии с (4), выполняется известное условие [8]:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i = 1. \quad (5)$$

УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ СОХРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Для исследования устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния при сохранении химического равновесия (условие (3)) будем предполагать справедливость интегральных соотношений для внутренней энергии, то есть применимость теоремы Эйлера для однородных функций первой степени. Так как

$$\sum_{i=1}^{n-1} r_i = m, \quad (6)$$

то

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i r_i. \quad (7)$$

Соответственно, условие устойчивости фазы относительно непрерывных изменений состояния может быть записано в виде

$$U' - T''S' + P''V' - \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i'' r_i' > 0, \quad (8)$$

где индексами ' и '' обозначены “исходная фаза” и соседняя, бесконечно близкая по свойствам фаза (по Гиббсу — примыкающее состояние [9, 10]). После преобразований (8), аналогичных анализу устойчивости при отсутствии химических реакций, получим:

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_{i=1}^{n-1} \Delta \mu_i \Delta r_i > 0, \quad (9)$$

где символ Δ указывает на разность соответствующих переменных в двух состояниях, например, $\Delta T = T'' - T'$, $\Delta V = V'' - V'$ и так далее. Важно, что в общем случае это точные бесконечно малые разности, то есть при разложении, например, в ряд Тейлора, учитываются бесконечно малые высших порядков (второго, третьего, четвертого

и так далее). Соотношение (9) является необходимым и достаточным условием устойчивости химически равновесной системы относительно возмущений, не связанных с нарушением химического равновесия. Очевидно, что оно отличается от классического условия устойчивости последней суммой, включающей не n , а $n - 1$ пару переменных, что связано с условием сохранения химического равновесия. Из (9) для второй вариации внутренней энергии $\delta^2 U$, т.е. при возможности пренебречь бесконечно малыми высших порядков, следует достаточное условие устойчивости, $\delta^2 U > 0$. Это условие, как и в случае систем без реакций, может быть представлено как положительно определенная квадратичная форма приращений экстенсивных параметров. Отметим, что здесь мы используем символ δ , что указывает не на конкретное изменение, а на любые виртуальные вариации величины U , которым должна удовлетворять устойчивая система.

Из уравнений (1) и (7) также следует, после известных преобразований контактной геометрии (преобразования Лежандра) [11], соотношение, являющееся модификацией уравнения Гиббса—Дюгема:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^{n-1} r_i d\mu_i = 0. \quad (10)$$

Для простоты и наглядности дальнейших выводов рассмотрим систему из трех веществ при условии постоянства энтропии и объема ($S = \text{const}$, $V = \text{const}$). В этом случае

$$\begin{aligned} \delta^2 U = & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right) (\delta r_1)^2 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \right) \delta r_1 \delta r_2 + \\ & + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right) (\delta r_2)^2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} \right) \delta r_2 \delta r_1 > 0. \end{aligned}$$

Соответственно, по теореме Сильвестра, для этой квадратичной формы

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} > 0, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} > 0. \quad (11)$$

В случае тройной системы без реакций детерминант в условиях устойчивости (при $S = \text{const}$, $V = \text{const}$) может быть преобразован следующим образом:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} & \frac{\partial \mu_1}{\partial m_3} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} & \frac{\partial \mu_2}{\partial m_3} \\ \frac{\partial \mu_3}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_3}{\partial m_2} & \frac{\partial \mu_3}{\partial m_3} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{m_2, m_3} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{\mu_1, m_3} \times \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial m_3} \right)_{\mu_1, \mu_2} > 0. \quad (12)$$

Представление формы условий устойчивости через произведение производных (правая часть равенства (12)) сравнительно редко применяется при термодинамическом анализе, в сравнении с традиционной матричной формой. Такое условие было приведено Гиббсом в своей знаменитой работе [12], однако, без конкретного аналитического представления (см. [9], стр. 114). Анализ преобразований, приводящих к подобному представлению определителя для общего случая многокомпонентной системы, посвящен ряд работ [13], в том числе, с использованием аппарата контактной геометрии [14–16]. Следуя [13], переход от матричной формы в (11) может быть иллюстрирован следующими простыми преобразованиями. Найдем производную $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1}$, исходя из системы уравнений

$$\begin{cases} d\mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} dr_2, \\ d\mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} dr_2, \end{cases} \quad (dr_2)_{\mu_1} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & 0 \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & (d\mu_2)_{\mu_1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix}} = \frac{\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} (d\mu_2)_{\mu_1}}{D}, \quad (13)$$

где символом D обозначен знаменатель в уравнении (13). Отсюда непосредственно следует

$$\left(\frac{d\mu_2}{dr_2} \right)_{\mu_1} = \frac{D}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2}}.$$

То есть

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2} \frac{D}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2}},$$

откуда

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1} > 0. \quad (14)$$

Эта формула легко обобщается на случай многокомпонентных систем с реакцией (2), аналогично работе [13]. В краткой форме этот результат может быть представлен в виде

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \dots & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_{n-1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial r_1} & \dots & \frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial r_{n-1}} \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial r_i} \right)_{\mu_{j=1, \dots, i-1}, r_{k=i+1, \dots, n-1}} > 0 \quad (15)$$

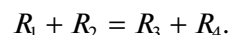
При переходе к концентрационным переменным уравнение (1) с учетом условий (5) и (6), а также уравнения (10), преобразуется к виду

$$\begin{aligned} du &= Tds - Pd\upsilon + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{du}{d\alpha_i} d\alpha_i = \\ &= Tds - Pd\upsilon + \sum_{i=1}^{n-2} (\mu_i - \mu_{n-1}) d\alpha_i, \end{aligned}$$

где строчные буквы u , s и υ — символы параметров, отнесенных к единице массы (“удельные” величины). Соответственно, квадратичная форма $\delta^2 u > 0$ включает меньшее число слагаемых. Для наглядности рассмотрим систему из четырех веществ и вновь закрепим s и υ . В этом случае условие устойчивости принимает вид

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial u_1}{\partial \alpha_2} \\ \frac{\partial u_2}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial u_2}{\partial \alpha_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u_1}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial \alpha_2} \right)_{\alpha_1} > 0.$$

Как уже было отмечено выше, при сохранении числа молей в ходе химической реакции приведенные выше соотношения, записанные для масс веществ (в кг), будут справедливы и в мольных единицах. Например, для системы из четырех веществ с реакцией со стехиометрией, аналогичной процессам этерификации и гидролиза сложного эфира [17, 18]:



трансформированные концентрационные переменные, α_i , могут быть отнесены к мольным величинам

$$\begin{cases} \alpha_1 = x_1 + x_4, \\ \alpha_2 = x_2 + x_4, \\ \alpha_3 = x_3 - x_4, \end{cases}$$

где x_i — мольные доли.

ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ

На границе устойчивости (14), а также (15), обращается в нуль. Равенство нулю детерминанта устойчивости в случае систем без реакций подробно рассматривается в литературе [10, 19–21]. Известно, что при достижении границы устойчивости именно детерминант обращается в нуль, а не его диагональные элементы, миноры $\frac{\partial \mu_1}{\partial t_1}$ и $\frac{\partial \mu_2}{\partial t_2}$

в (14). Этот математический вывод, естественно, может быть распространен на рассматриваемый случай системы с химической реакцией (при сохранении химического равновесия). В связи с формой (14) и (15) возникает вопрос об условиях границы устойчивости, определяемой правой частью равенства. Покажем, что при достижении указанной границы первой обращается в нуль

вторая из производных, $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2}\right)_{\mu_1}$ в (14). Действительно, первая из производных, $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1}\right)_{r_2}$, представляет собой диагональный минор определителя в (14). Соответственно, уравнением границы устойчивости (спинодали) является равенство

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2}\right)_{\mu_1} = 0. \quad (16)$$

Приведенный результат обобщается на случай произвольного числа веществ и независимых параметров, как следствие (15). При этом следует иметь в виду, что должны быть рассмотрены производные интенсивных величин, так как в основу выводов положено фундаментальное уравнение для внутренней энергии. Кроме того, как указано в [10], экстенсивные параметры могут меняться и при постоянстве интенсивных величин (например, изменение общей массы). В общем случае граница устойчивости может быть представлена через производные любой интенсивной величины по экстенсивной. Например, одно из условий

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1}\right)_{T,V,\mu_2,\mu_3,\dots,\mu_{n-1}} = 0 \quad (17)$$

одновременно означает, что на границе устойчивости выполняется известное условие (для систем без реакций [10]):

$$dT = dP = d\mu_1 = d\mu_2 = \dots = 0,$$

то есть и в данном случае (при сохранении химического равновесия) на границе устойчивости, при пренебрежении бесконечно малыми вышших порядков, устанавливается безразличное (нейтральное) равновесие [10]. Отметим, что в равенстве (16) и других аналогичных условиях (17) закрепляются все независимые интенсивные пара-

метры, кроме одного, в данном случае, V , а не P . Это связано с известными термодинамическими ограничениями, вытекающими из уравнения Гиббса–Дюгема (10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты следует отнести к альтернативным формулировкам условий термодинамической устойчивости систем с химическим взаимодействием компонентов (при сохранении химического равновесия). Иными словами, рассмотрена устойчивость химически равновесных систем относительно нехимических возмущений [22]. Особенностью рассмотренных форм условий устойчивости является их анализ не только на основе матрицы устойчивости, но и как результат преобразования детерминанта устойчивости в произведение частных производных интенсивных параметров. Эта модификация условий устойчивости дает возможность представить в новой форме и границы устойчивости, фактически, уравнение спинодали в химически равновесных системах. Результаты могут иметь определенную значимость для развития теории устойчивости, включая исследования критических состояний многокомпонентных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта № 21-13-00038).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gitterman M., Steinberg V. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 847. <https://doi.org/10.1063/1.433076>
2. Gitterman M., Steinberg V. // Ibid. 1978. V. 69. P. 2763. <https://doi.org/10.1063/1.436873>
3. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic theory of Structure, Stability and Fluctuations. London: Wiley, 1971. 306 p.
4. Gitterman M. J. Statist. Phys. 1990. V. 58. P. 707. <https://doi.org/10.1007/BF01112772>
5. Ung S., Doherty M. Chem. Eng. Sci. 1995. V. 50. P. 3201. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00159-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00159-3)
6. Fishtik I. J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 3851. <https://doi.org/10.1021/jp045863j>
7. Toikka A. M. Stability of Chemical and Phase Equilibrium: Alternative forms of Equations for Thermodynamic Analysis. In Mathematical Chemistry; Hong W. I., Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: Singapore. 2010. P. 509.
8. Жаров В. Т. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 9. С. 1967.
9. Gibbs J. W. The Collected Works. V. 1. Thermodynamics. London: Longmans and Green. 1931. 461 p.

10. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1–2. Л.: ЛГУ, 1967. 447 с.
11. *Arnold V.I.* Contact geometry: The geometrical method of Gibbs's thermodynamics. Proceedings of the Gibbs Symposium, Yale University, 1989 / G.D. Mostow, D.G. Caldi, Eds. Providence, RI, USA: American Mathematical Society – American Institute of Physics, 1990. P. 163.
12. *Gibbs J.W.* // Trans. Connect. Acad. 1875. V. 3. P. 108.
13. *Тоикка А.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2557.
14. *Gromov D., Toikka A.* // J. Math. Chem. 2020. V. 58. P. 1219.
<https://doi.org/10.1007/s10910-020-01126-1>
15. *Gromov D., Toikka A.* // Entropy. 2020. V. 22. P. 1113.
<https://doi.org/10.3390/e22101113>
16. *Gromov D., Toikka A.* // Ibid. 2021. V. 23. P. 1548.
<https://doi.org/10.3390/e23111548>
17. *Жаров В.Т., Первухин О.К.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 1970.
18. *Toikka A.M., Jenkins J.D.* Chem. Eng. J. 2002. V. 89. № 1–3. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00310-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00310-2)
19. *Münster A.* // Chemical Thermodynamics. Hoboken, NJ, USA: JohnWiley & Sons, 1970. 387 p.
20. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. Harlow, UK: Longmans, Green and Co., 1954. 533 p.
21. *Tisza L.* Generalized Thermodynamics. Cambridge, MA, USA: MIT Press, 1966. 384 p.
22. *Жаров В.Т.* Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 2 / Под ред. А.В. Сторонкина. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. С. 35–52.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.35

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА L-ЛИЗИНА
В ВОДНОМ И ВОДНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Е. Ю. Тюнина^{а,*}, Г. Н. Тарасова^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, 153045 Россия

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

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 28.11.2022 г.

Методом денсиметрии изучено поведение L-лизина (Lys) в воде и водном буферном растворе при изменении температуры от 288.15 К до 313.15 К с интервалом 5 К. На основе экспериментальных значений плотности растворов аминокислоты определены кажущиеся молярные объемы и парциальные молярные объемы Lys при бесконечном разбавлении в воде и буферном растворе при каждой температуре. Выявлены влияние температуры, среды и концентрации аминокислоты на объемные характеристики. Определены парциальные молярные расширяемости и их производные по температуре, значения которых свидетельствуют о структурно-разрушающем поведении Lys в исследуемых растворах. Выявлено, что структурно-разрушающие эффекты Lys усиливаются в водном буферном растворе. Показано, что парциальные молярные объемы переноса аминокислоты из воды в буферный раствор имеют положительные значения в изученном интервале температур. Полученные результаты обсуждены на основе различных типов молекулярных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем с использованием модели Гэрни.

Ключевые слова: плотность, кажущийся молярный объем, парциальный молярный объем, расширяемость, L-лизин, водный раствор, фосфатный буфер

DOI: 10.31857/S0044453723060274, EDN: KСYPPN

Актуальность исследования аминокислот обусловлена тем, что они являются жизненно важными молекулами: входят в состав белков как структурные мономеры, участвуют в биохимических процессах в организме (обмене веществ, синтезировании белка, передаче межклеточных импульсов, регуляции экспрессии генов и др.) [1, 2]. Особое значение приобретает развитие физико-химических основ для определения конформационной стабильности и функциональной активности белковых образований, активизирующихся при изменении состояния среды (под действием температуры, pH, ионной силы). Взаимодействие белковых молекул с молекулами растворителя является важным фактором, влияющим на их состояние в растворе [3, 4], что способствовало увеличению числа работ по изучению сольватационных эффектов при моделировании молекулярных свойств и реакций в растворе, включая биологические среды [5–8]. Несмотря на имеющиеся литературные данные [9–12], в настоящее время ощущается недостаток исследований по влиянию температуры и кислотности среды как на ионное состояние молекул биологически активных соединений, так и на их термодинамические свойства, что существенно сужает возмож-

ности теоретической базы для изучения характера и движущих сил межмолекулярных взаимодействий в реальных физиологических условиях.

Лизин (2S-2,6-диаминогексановая кислота, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_\alpha\text{H}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, Lys) является незаменимой основной аминокислотой, молекула которой содержит концевые α -амино и α -карбоксильную группы, а также дополнительную сильноосновную боковую NH_2 -группу, которые являются потенциальными сайтами для взаимодействия с молекулами растворителя и других веществ. Лизин участвует во многих биологических и химических процессах, включая расщепления протеаз, хелатирование тяжелых металлов, сохранение эндоплазматического ретикула; играет важную роль в выработке различных ферментов и гормонов, а также при формировании костей и мышц [13–15]. Кроме того, лизин является структурным блоком полилизинового пептида, обладающего широким антимикробным действием в отношении дрожжевых грибов, грамположительных и грамотрицательных бактерий [16]. Полилизин может применяться в качестве безопасного консерванта для пищевых продуктов и входить в состав антимикробной упаковки [17].

Таблица 1. Плотность водных растворов L-лизина (ρ , г см⁻³) при разных концентрациях и температурах

m , моль кг ⁻¹	288.15 К	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0.00000	0.999099	0.998203	0.997043	0.995645	0.994029	0.992212
0.00364	0.999241	0.998344	0.997182	0.995784	0.994167	0.992349
0.00713	0.999376	0.998477	0.997315	0.995916	0.994298	0.992481
0.01230	0.999573	0.998674	0.997510	0.996111	0.994493	0.992672
0.01783	0.999781	0.998882	0.997718	0.996316	0.994697	0.992875
0.02163	0.999922	0.999021	0.997858	0.996458	0.994835	0.993012
0.03182	1.000293	0.999391	0.998226	0.996823	0.995202	0.993376

Как известно [18], объемные свойства растворов наиболее чувствительны к взаимодействиям растворенного вещества с растворителем, а также к изменению гидратации под действием температуры и среды. В литературе имеется всего несколько работ по экспериментальному исследованию плотности водных растворов L-лизина [19–21] и практически отсутствуют данные по влиянию температуры на объемные свойства Lys в буферных растворах. Задачей настоящего исследования является использование методов денсиметрии для определения влияния температуры и среды на объемные свойства и межмолекулярные взаимодействия L-лизина в воде (pH 5.4) и водном буферном растворе (pH 7.4) в изученном интервале температур и концентраций. Обсуждение рассчитанных кажущихся молярных объемов и предельных парциальных молярных объемов проведено на основе рассмотрения взаимодействий (растворенное вещество – растворитель) в рамках подхода Гэрни [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-лизин (Sigma-Aldrich, Switzerland, CAS 56-87-1). Содержание основного вещества составляло >98%. Аминокислоту сушили в вакуумном шкафу при 343 К в течение 24 ч и выдерживали в эксикаторе (над P₂O₅) не менее 48 ч непосредственно перед использованием. Методом К. Фишера (Volumetric KF Titrator V30, Mettler Toledo) было определено содержание воды в аминокислоте, которое составляло менее 0.8 мас. %.

Для приготовления водных растворов использовали бидистиллированную воду (с pH 5.4). Измерения плотности проводили в чистой воде и фосфатном буферном растворе. Водный буферный раствор, содержащий 0.0416 моль кг⁻¹ NaH₂PO₄ и 0.2049 моль кг⁻¹ Na₂HPO₄, обеспечивал постоянство кислотности среды (pH 7.4) в условиях эксперимента. Значения pH растворов фиксировали цифровым pH-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точ-

ностью взвешивания 1×10^{-5} г). Концентрацию (моляльность – m) аминокислоты варьировали от ~ (0.0030 до 0.0318) моль кг⁻¹. Погрешность приготовления растворов указанной концентрации не превышала $\pm 2 \times 10^{-4}$ моль кг⁻¹.

Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном денсиметре DMA-5000M (Anton Paar, Австрия) при температурах (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) К. Прибор имеет встроенный термостат, включающий два платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье, что обеспечивало термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью 5×10^{-3} К. Перед каждой серией измерений проводили калибровку ячейки сухим воздухом и дважды дистиллированной дегазированной водой при атмосферном давлении. Денсиметр обладает точностью измерения $\pm 1.0 \times 10^{-3}$ кг м⁻³ и воспроизводимостью $\pm 3.0 \times 10^{-3}$ кг м⁻³. Подробное описание процедуры измерения дано ранее [23]. Совокупная стандартная погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала $\pm 1.24 \times 10^{-2}$ кг м⁻³. Экспериментальные данные по плотности (ρ) исследуемых растворов приведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, значения ρ уменьшаются с температурой и возрастают с концентрацией аминокислоты. Необходимо отметить, что сравнение экспериментальных значений плотности растворов L-лизина в воде и буфере с литературными данными затруднительно. Имеющиеся измерения плотности водных растворов L-лизина были выполнены для другой области концентраций аминокислоты [24] или для моногидрохлорида [25, 26] и моногидрата [27] L-лизина, а в случае буферных растворов Lys они были получены при одной температуре 298.15 К [28].

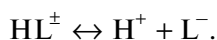
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах лизин может существовать в двух катионных ([H₃L]²⁺, [H₂L]⁺), цвиттерионной ([HL][±]) или анионной ([L]⁻) формах. Диссо-

Таблица 2. Плотность водных буферных растворов L-лизина (ρ , г см⁻³) при разных концентрациях и температурах

m , моль кг ⁻¹	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.00000	1.030005	1.028839	1.027473	1.025604	1.023353	1.021925
0.00263	1.030097	1.028926	1.027556	1.025684	1.023431	1.022002
0.00808	1.030260	1.029074	1.027693	1.025816	1.023557	1.022125
0.01236	1.030361	1.029161	1.027767	1.025887	1.023621	1.022186
0.01610	1.030422	1.029220	1.027823	1.025940	1.023678	1.022231
0.02120	1.030494	1.029277	1.027877	1.025975	1.023707	1.022259
0.03120	1.030590	1.029354	1.027918	1.025999	1.023716	1.022267

циацию лизина в водных растворах можно представить схемой:



Соотношение форм определяется кислотно-основными характеристиками ($\text{p}K_{a(\alpha\text{-COOH})}$, $\text{p}K_{a(\alpha\text{-NH}_2)}$, $\text{p}K_{\text{side}(\epsilon\text{-NH}_2)}$) соединения и значением pH раствора. В литературе имеются данные по константам ионизации лизина [29], с учетом которых проведен расчет равновесного состава растворов аминокислоты при различных значениях pH с помощью программы “RRSU”, в основу которой заложен модифицированный метод Бринкли [30–33]. На рис. 1 представлена полученная диаграмма долевого распределения ионных форм аминокислоты при изменении pH среды. Лизин относится к основным аминокислотам, молекулы которых содержат в боковой цепи группы, проявляющие основные свойства; изоэлектрическая точка Lys соответствует щелочной среде ($\text{pI} = 9.82$ [29]). Хорошо видно (рис. 1), что в кислой среде при $\text{pH} < 3$ Lys существует в виде дикатиона ($[\text{H}_3\text{L}]^{2+}$) и является трехосновой кислотой; в широкой области pH (от 4 до 9) преобладает форма монокатиона ($[\text{H}_2\text{L}]^+$); а цвиттерионная ($[\text{HL}]^\pm$) и анионная ($[\text{L}]^-$) формы Lys начинают доминировать при $\text{pH} > 11$. В изученной области концентраций аминокислоты экспериментальное значение pH ее водного раствора составило 9.7 ± 0.1 , при котором Lys существует в виде смеси монокатиона (66%) и цвиттериона (34%). В условиях фосфатной буферной среды (pH 7.4) Lys находится преимущественно в монокатионной форме ($[\text{H}_2\text{L}]^+$), при этом вероятность наличия цвиттерионных частиц ($[\text{HL}]^\pm$) составляет менее 4%.

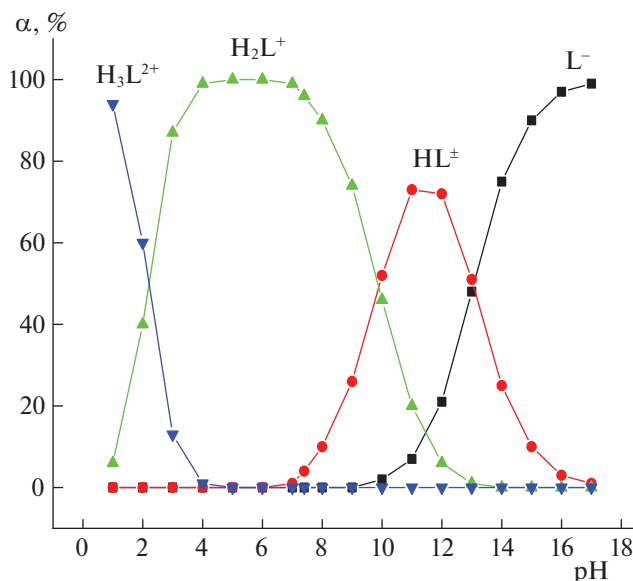
Кажущийся молярный объем Lys (${}^\circ V$) вычислен по уравнению на основе экспериментальных данных по плотности:

$${}^\circ V = 1000(\rho_0 - \rho)/\rho\rho_0 m + M/\rho, \quad (1)$$

где ρ_0 и ρ — плотности растворителя и раствора, m — моляльная концентрация аминокислоты, M — молекулярная масса. Средняя погрешность значений ${}^\circ V$ с учетом погрешности измерения плотности составила $\approx 0.7 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$. На рис. 2 представлены графики концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов аминокислоты в воде и буферном растворе при разных температурах. Показано, что зависимости ${}^\circ V = f(m)$ для Lys в воде описываются линейной функцией, а в буферном растворе хорошо аппроксимируются полиномом второй степени:

$${}^\circ V = {}^\circ V^\circ + a_1 m + a_2 m^2, \quad (2)$$

где ${}^\circ V^\circ$ — предельное значение кажущегося молярного объема Lys, равное парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, a_1 , a_2 — постоянные коэффициенты. Значения ${}^\circ V$ увеличиваются с ростом концентрации аминокислоты и температуры.

**Рис. 1.** Долевое распределение ионных форм L-лизина в зависимости от pH раствора.

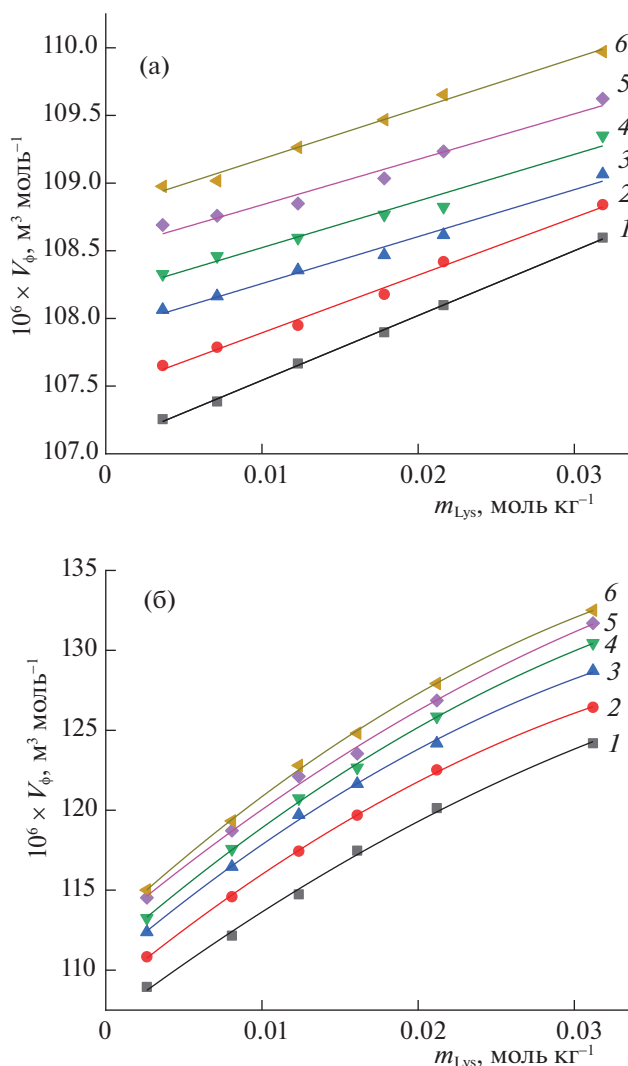


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов L-лизина (ΦV) в воде (а) и водном буферном растворе (б) при температурах: 1 – 288.15, 2 – 293.15, 3 – 298.15, 4 – 303.15, 5 – 308.15, 6 – 313.15 К.

В табл. 3 представлены парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении ΦV° , полученные из уравнения (2), положительные значения которых указывают на присутствие взаимодействий между аминокислотой и растворителем. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения о парциальных молярных объемах Lys в фосфатном буферном растворе при разных температурах (кроме 298.15 К). В случае водных растворов полученные нами значения ΦV° согласуются в пределах экспериментальной погрешности с имеющимися данными для Lys при 298.15 К (108.71 ± 0.16) $\times 10^{-6}$ м³моль⁻¹ [21] и 108.50×10^{-6} м³моль⁻¹ [19]), но отличаются от значений ΦV° для моногидрата лизина (118.15 ± 0.06) $\times 10^{-6}$ м³моль⁻¹ [20].

Парциальные молярные объемы ΦV° чувствительны к сольватации растворенного вещества Lys, молекулы которого содержат как зарядные и полярные гидрофильные группы, так и гидрофобные фрагменты. В водных растворах происходит гидратация ионизированных α -карбоксильной и α -амино-групп молекулы Lys, протонирование боковой ϵ -амино-группы и гидратация неполярных ($-\text{CH}_2-$) фрагментов. Значение pH водного раствора аминокислоты в изученной области концентраций равнялось 9.7 ± 0.1 , при этом образуется смесь двух ионных форм Lys – монокатиона ($[\text{H}_2\text{L}]^{++}$) и цвиттериона ($[\text{HL}]^\pm$) в соотношении $\sim 2 : 1$. В случае растворов Lys в фосфатном буфере гидратированные ионы электролита (Na^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) взаимодействуют с гидратированными тремя зарядными центрами ($\alpha\text{-NH}_3^+$, $\alpha\text{-COO}^-$, $\epsilon\text{-NH}_3^+$) монокатионов Lys, которые доминируют в условиях pH 7.4. Также диполи молекул воды попадают под воздействие электростатических сил вблизи катионов, анионов и монокатионов. В результате происходит усиление взаимодействий, обусловленных, прежде всего, электростатическими силами и образованием водородных связей между аминокислотой и компонентами растворителя.

Температурные зависимости кажущихся молярных объемов $\Phi V = f(T)$ для Lys в воде и буферном растворе приведены на рис. 3. Наблюдается монотонная последовательность в расположении изоконцентрационных кривых $\Phi V(T)$ с ростом концентрации аминокислоты, что указывает на отсутствие процессов образования комплексов между Lys и компонентами буферного растворителя. Отметим, что изоконцентраты аминокислоты как в воде, так и буферном растворе описываются полиномом второй степени: $\Phi V = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$, где b_0 , b_1 , b_2 – константы.

Парциальные молярные объемы переноса при бесконечном разбавлении ($\Delta_{tr}V_\phi^\circ$) аминокислоты из воды в буферный раствор вычислены по соотношению (3) и приведены в табл. 3:

$$\Delta_{tr}V_\phi^\circ = \Phi V^\circ(\text{Lys-буфер}) - \Phi V^\circ(\text{Lys-вода}). \quad (3)$$

Применение модели Гэрни о перекрывании ко-сфер [22] позволяет рассмотреть $\Delta_{tr}V_\phi^\circ$ с точки зрения взаимодействий растворенных веществ. Согласно этой модели, когда частицы растворенного вещества сближаются настолько, что их ко-сферы перекрываются, то часть молекул воды из ко-сфер вытесняется, что сопровождается изменением термодинамических параметров (таких как объем, теплоемкость, энтальпия, энтропия и т.д.). В исследуемых буферных растворах перекрыванию гидратных ко-сфер молекул растворенных веществ способствуют взаимодействия:

Таблица 3. Предельные кажущиеся молярные объемы (${}^{\Phi}V^{\circ}$) L-лизина (Lys) при бесконечном разбавлении, парциальные молярные расширяемости (E_{ϕ}°) и значения парциальных молярных объемов переноса ($\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ}$) Lys из воды в буферный раствор при разных температурах

T, K	Lys – вода		Lys – буфер		$\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$
	${}^{\Phi}V^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$E_{\phi}^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$	${}^{\Phi}V^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$E_{\phi}^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
288.15	107.06	0.0912	107.43	0.3327	0.36
293.15	107.54	0.0801	108.79	0.2860	1.24
298.15	107.98	0.0688	110.31	0.2393	2.33
303.15	108.17	0.0576	111.22	0.1926	3.04
308.15	108.50	0.0464	112.35	0.1459	3.85
313.15	108.76	0.0352	112.71	0.0992	3.95

^a $E_{\phi}^{\circ} = (\partial {}^{\Phi}V^{\circ} / \partial T)_p$ вычислено по уравнению (5).

(i) между зарядными ($\alpha\text{-NH}_3^+$, $\alpha\text{-COO}^-$, $\epsilon\text{-NH}_3^+$) группами лизина и ионами (Na^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) электролита, (ii) между гидрофобными группами молекул аминокислоты и ионами электролита. Взаимодействия первого типа приводят к увеличению объема $\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ} > 0$, тогда как во втором случае наблюдается понижение значений $\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ} < 0$ [22, 34–37]. Полученные нами положительные значения $\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ}$ отражают, прежде всего, эффекты электростатического взаимодействия ионов электролита буфера с зарядными центрами аминокислоты и образования водородных связей, которые приводят к понижению электрострикции молекул воды, вытесненных из гидратных сфер, и увеличению парциального молярного объема переноса. Сравнение значений $\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ}$, приведенных в табл. 3, с данными, полученными для другой основной аминокислоты L-гистидина [38], показывает, что значения $\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ}(\text{Lys}) > \Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ}(\text{His})$ и возрастают, соответственно, от $(2.32 \text{ до } 3.95) \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ и от $(1.2 \text{ до } 2.79) \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ с ростом температуры в интервале (298.15–313.15) К. По-видимому, это является следствием влияния на объемные свойства более высокой основности боковой цепи Lys по сравнению с боковой цепью His: $pK_{\text{side}}(\text{Lys}) > pK_{\text{side}}(\text{His})$ [29]; Lys выступает в роли трехзарядных ($++-$) частиц, а His сохраняет цвиттерионную ($+ -$) форму преобладающей в буферном растворе (рН 7.4). Кроме того, это согласуется с гидрофобностью аминокислот: более гидрофильная аминокислота имеет большее значение объема переноса [39]. Степень гидрофобности аминокислоты увеличивается при переходе от Lys к His [40]. Таким образом, уменьшение величины $\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ}$ в случае His свидетельствует о нарастании ион-гидрофобных взаимодействий, вносящих отрицательный вклад в значения $\Delta_{tr}V_{\phi}^{\circ}$. По-

лученные результаты указывают на больший вклад ионной боковой цепи Lys в совокупный эффект взаимодействия компонентов буфера с трехзарядной формой Lys по сравнению с цвиттерионом His.

Как видно из табл. 3, значения ${}^{\Phi}V^{\circ}$ увеличиваются с ростом температуры, что согласуется с данными для других аминокислот в водных растворах [20, 41–43]. Изменение парциального молярного объема ${}^{\Phi}V^{\circ}$ с температурой может быть вызвано разными причинами, такими как тепловое расширение, ослабление сетки Н-связей, высвобождение молекул воды из сольватных слоев и т.д. Учитывая наличие сольватных (гидратных) сфер вокруг монокатионов и цвиттерионов аминокислоты в растворе, увеличение значений ${}^{\Phi}V^{\circ}$ с повышением температуры обусловлено, прежде всего, высвобождением части электрострикционной сжатой воды из рыхлых гидратных сфер растворенного вещества в объем раствора [34]. При более высоких температурах этот процесс происходит легче, что приводит к расширению раствора, о чем свидетельствуют более высокие значения ${}^{\Phi}V^{\circ}$ при более высоких температурах. Следует отметить, что в интервале температур от 288.15 до 313.15 К изменение объема $\Delta {}^{\Phi}V^{\circ}$ составило $1.7 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ и $5.28 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ для Lys в воде и буфере соответственно. Можно полагать, что влияние температуры на ${}^{\Phi}V^{\circ}$ более выражено для буферных растворов Lys.

Изменения предельного кажущегося молярного объема ${}^{\Phi}V^{\circ}$ с температурой в воде и буфере, представленные в графической форме на рис. 4, описываются полиномом второй степени:

$${}^{\Phi}V^{\circ} = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (4)$$

где α , β и γ – константы, T – температура. Значения коэффициентов уравнения (4) приведены в табл. 4. Парциальная молярная расширяемость

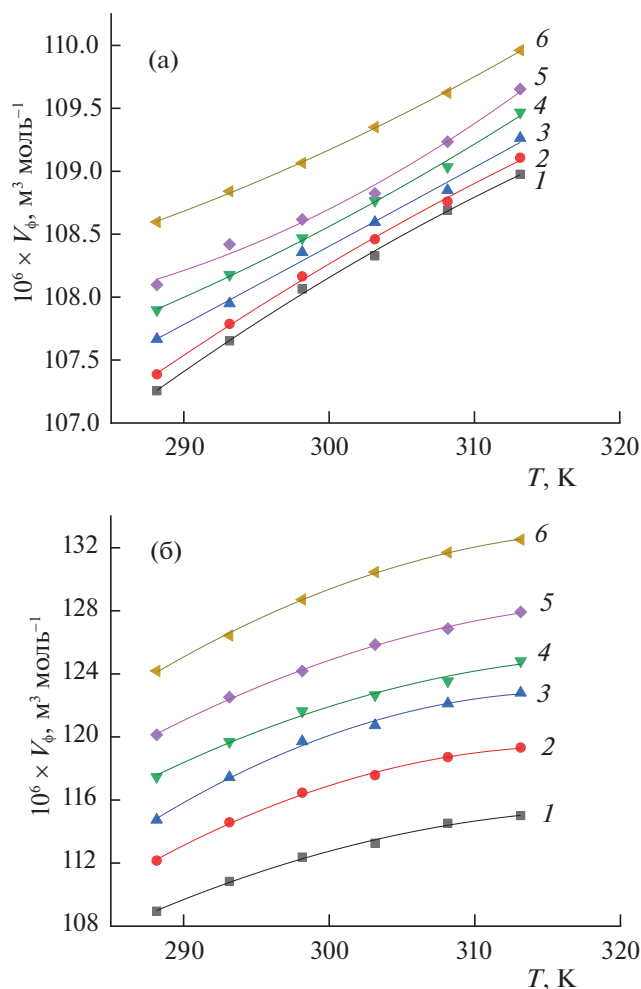


Рис. 3. Температурные зависимости кажущихся молярных объемов $^\phi V$ L-лизина при разных концентрациях: (а) в воде (1 – 0.0036, 2 – 0.0071, 3 – 0.0123, 4 – 0.0178, 5 – 0.0216, 6 – 0.0318 м) и (б) в водном буферном растворе (1 – 0.0026, 2 – 0.0081, 3 – 0.0124, 4 – 0.0161, 5 – 0.0212, 6 – 0.0312 м).

(E_ϕ°) при бесконечном разбавлении в исследуемых растворах вычислена по соотношению, полученному путем дифференцирования уравнения (4) по температуре:

$$E_\phi^\circ = (\partial^\phi V^\circ / \partial T)_p = \beta + 2\gamma T. \quad (5)$$

Величины E_ϕ° , представленные в табл. 4 для исследуемых растворов Lys, положительны и понижа-

Таблица 4. Коэффициенты α , β , γ уравнения (4) для L-лизина в воде и водном буферном растворе

Система	α , $\text{см}^3 \text{моль}^{-1}$	β , $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	γ , $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}^{-2}$
Lys–вода	–12.581	0.7367	–0.00112
Lys–буфер	–376.443	3.0241	–0.00467

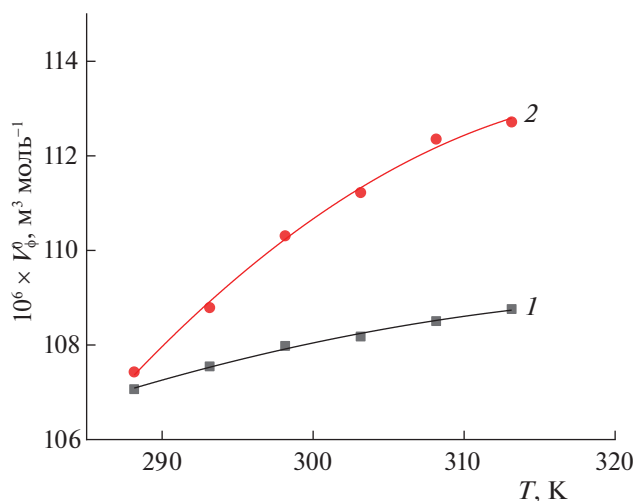


Рис. 4. Температурные зависимости парциальных молярных объемов $^\phi V^\circ$ L-лизина в воде (1) и буферном растворе (2).

ются с ростом температуры, при этом их значения больше для растворов аминокислоты в буфере, чем в воде. Согласно подходу Хеплера [44], знак производной парциальной молярной расширяемости по температуре $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p = (\partial^2 \phi V^\circ / \partial T^2)_p$ может служить критерием для характеристики структурно-образующей или структурно-разрушающей способности растворенных веществ в растворе. Полученные отрицательные значения $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$ для Lys как в воде ($-0.00224 \text{ см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}^{-2}$), так и в буферном растворе ($-0.00934 \text{ см}^3 \text{моль}^{-1} \text{K}^{-2}$) свидетельствуют о склонности этой аминокислоты к нарушению структуры растворителя, причем более выраженное воздействие Lys оказывает на структуру буферного раствора.

Таким образом, методом денсиметрии получены экспериментальные значения плотности растворов L-лизина в воде и фосфатном буферном растворе (pH 7.4) в интервале концентраций (~ 0.003 – $0.031 \text{ моль кг}^{-1}$) и температур (288.15–313.15) К. Определены кажущиеся и парциальные молярные объемы ($^\phi V$, $^\phi V^\circ$) L-лизина, а также предельные кажущиеся молярные объемы переноса ($\Delta_{tr} V_\phi^\circ$) Lys из воды в буферный раствор. Положительные значения $^\phi V$ и $^\phi V^\circ$ предполагают присутствие взаимодействий растворенного вещества с растворителем и характеризуют поведение Lys в растворах как гидрофильного растворенного вещества. Установлено увеличение значений $^\phi V$, $^\phi V^\circ$ и $\Delta_{tr} V_\phi^\circ$ Lys в воде и буферном растворе с повышением температуры, что обусловлено, прежде всего, высвобождением части электрострикционно сжатой воды из гидратных сфер монокатионной и цвиттерионной форм аминокислоты и ионов электролита в объем рас-

твора. Показано, что влияние температуры на значения ΦV° более выражено для буферных растворов Lys, чем для воды. Монотонная последовательность в расположении изоконцентрационных кривых $\Phi V(T)$ с ростом концентрации аминокислоты указывает на отсутствие процессов образования комплексов между Lys и компонентами буферного растворителя.

Наблюдаемые положительные значения объема $\Delta_{tr}V_\phi^\circ$ переноса Lys из воды в буфер при всех изученных температурах являются результатом, прежде всего, эффектов гидратации и взаимодействия между гидратированными ионными формами Lys и ионами электролитов буферного раствора через электростатические силы и образование водородных связей. Иными словами, ион-гидрофильные и гидрофильно-гидрофильные взаимодействия доминируют над гидрофобно-гидрофобными и ион-гидрофобными взаимодействиями в исследуемых растворах L-лизина.

Определены парциальные молярные расширения (E_ϕ°) и их производные по температуре $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$ при бесконечном разбавлении в водном и буферном растворах L-лизина. Показано, что полученные положительные значения E_ϕ° понижаются с ростом температуры. L-лизин не способствует укреплению структуры раствора, что отражается в отрицательных значениях параметра $(\partial E_\phi^\circ / \partial T)_p$. Выявлено, что по сравнению с водным раствором, структурно-разрушающие эффекты Lys усиливаются в водном буферном растворе.

Измерения плотности выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований" ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы биохимии. В 3-х томах / Под ред. Ю.А. Овчинникова. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 115.
2. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биоорганическая химия. М.: "ГЭОТАР-Медиа", 2011. 416 с.
3. Scheraga H.A. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 8. P. 1495.
4. Makhatadze G.I., Privalov P.L. // Biophys. Chem. 1994. V. 51. P. 291.
5. Kaliman I., Nemukhin A., Varfolomeev S. // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 184.
6. Fedotova M.V., Kruchinin S.E. // J. Mol. Liq. 2012. V. 169. P. 1.
7. Rai A.K., Fei W., Lu Zh. et al. // Theor. Chem, Acc. 2009. V. 124. P. 37.
8. Urry D.W., Urry K.D., Szaflarski W. et al. // Curr. Pharm. Des. 2009. V. 15. P. 2833.
9. Ashton L.A., Bullock J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1982. V. 1. № 78. P. 1177.
10. Tyunina E.Yu., Badelin V.G. // J. Solution Chem. 2016. V. 45. P. 475.
11. Asgharzadeh S., Shareghi B., Farhadian S. // Inter. J. Biolog. Macromol. 2019. V. 131. P. 548.
12. Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Kravchenko A.N. // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 115. P. 148.
13. Kumar A., Chane P.S. // Sens. Actuators B: Chem. 2019. V. 281. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.023>
14. Tao M., Zhu M., Wu Ch., Hi Zh. // Asian J. Pharm. Sci. 2015. V. 10. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.08.012>
15. Bregier-Jarzebowska R., Hoffmann S.K., Lomozik L. et al. // Polyhedron. 2019. V. 173. P. 114137. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114137>
16. Karimi M., Yazdi F.T., Mortazavi S.A. et al. // Polymer Testing. 2020. V. 83. P. 106338.
17. Lin L., Gu Y., Li C. et al. // Food Control. 2018. V. 91. P. 76.
18. Han F., Chalikian T.V. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 7219. <https://doi.org/10.1021/ja030068p>
19. Zhao H. // Biophys. Chem. 2006. V. 122. P. 157.
20. Banipal T.S., Singh K. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 1635. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9212-8>
21. Jolicœur C., Riedl B., Desrochers D. et al. // J. Solution Chem. 1986. V. 15. P. 109.
22. Gurney R.W. Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill, 1953.
23. Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 131. P. 40.
24. Mannar N., Bavoh C.B., Baharudin A.H. et al. // Fluid Phase Equilibria. 2017. V. 454. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.09.012>
25. Yasuda Y., Tochio N., Sakurai M. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. P. 205. <https://doi.org/10.1021/je9701792>
26. Siddique J.A., Naqvi S. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 2930. <https://doi.org/10.1021/je100190e>
27. Banipal T.S., Singh K., Banipal P.K. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 1635. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9212-8>
28. Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N., Stavnova A.A. // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V. 161. P. 106552
29. Chemistry and biochemistry of the amino acids. / Ed. By G.C. Barret. London-N.Y.: Chapman and Hall, 1985
30. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
31. Круглов В.О., Бугаевский А.А. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 36.
32. Brinkley S.R., Jr. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 107.
33. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.

34. *Franks F.* Water: A comprehensive treatise. V. 3. New York: Plenum Press, 1973.
35. *Kumar H., Kaur K.* // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 5. P. 86.
36. *Iqbal M., Chaudhary M.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 2010. V. 42. P. 951.
37. *Romero C.M., Estes M.A., Trujillo G.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 11. P. 4012.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00236>
38. *Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Курицына А.А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 557.
39. *Singh S.K., Kishore N.* // J. Solution Chem. 2003. V. 32. P. 117.
40. *Kyte J., Doolittle R.* // J. Mol. Biol. 1982. V. 157. P. 105.
41. *Rodríguez D.M., Romero C.M.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 233. P. 487.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.118>
42. *Kumar H., Behal I.* // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 102. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.06.026>
43. *John R., Tangde V.M., Khaty N.T. et al.* // J. Ind. Chem. Soc. 2022. V. 99. P. 100370.
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100370>
44. *Hepler L.G.* // Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 4613.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.461;544.431.22

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ ОБРАЗОВАНИЕМ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

© 2023 г. А. Я. Борщевский^{а,*}

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

*e-mail: andrey.borshevsky@gmail.com

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

На примере твердофазных реакций фуллеренов с фтористыми соединениями металлов с переменной валентностью выполнен расчет важнейших параметров разработанной ранее автором кинетической модели. Модель объясняет селективность данных реакций, позволивших получить некоторые фторпроизводные фуллерена C_{60} в индивидуальном виде, и открывает пути управления ими. Для некоторых из реакций проведено сравнение с данными по энергии активации элементарных стадий, полученными ранее при обработке масс-спектральных экспериментов. Проведенные оценки будут способствовать тонкому регулированию условий аналогичного синтеза других производных фуллеренов с функциональными группами небольшого размера. Они также могут оказаться полезными при использовании любых последовательных реакций с большой длиной цепи, в которых образуются газообразные или растворенные продукты широкого состава.

Ключевые слова: топохимические реакции, фуллерены, фторпроизводные

DOI: 10.31857/S0044453723060031, **EDN:** JHKESO

Некоторое время назад были открыты *гетерогенные твердофазные реакции* (ГТР) фуллерена C_{60} с высшими фторидами металлов, способными при нагревании отдавать фтор. Это позволило впервые *селективно* получить соединение $C_{60}F_{36}$ в реакции с MnF_3 [1]. До этого реакции твердого C_{60} с газообразным фтором или в растворах приводили к образованию смесей, содержащих широкий набор *фторфуллеренов* (ФФ) состава $C_{60}F_{2n}$ [2–6].

В дальнейшем в качестве *твердых фторирующих агентов* (ТФА) были опробованы другие фтористые соединения. Полный перечень изученных нами ГТР приведен в таблице 1.

Важнейшей чертой ГТР является переход образующихся ФФ в газовую фазу. С одной стороны это дает возможность накапливать продукты на холодных частях реактора, с другой — использовать кнудсеновскую масс-спектрометрию (КМС) *электронного удара* (ЭУ) в качестве удобного инструмента для наблюдения за протеканием реакций.

Для теоретического изучения ГТР нами была разработана кинетическая модель, которая более чем удовлетворительно согласуется с опытом, хорошо объясняет явление селективности и облада-

ет значительной предсказательной силой. Кроме того, модель полностью объяснила переход от одного основного продукта к другому по мере развития реакции, что внешне выглядело как фазовый переход, сопровождающийся резкой переменной состава газовой фазы. Подробное описание масс-спектрометрических экспериментов и самой модели можно найти в наших предыдущих публикациях [7–9].

В настоящей работе модель дополнена численными оценками входящих в нее кинетических параметров. Для удобства читателей в сжатой форме приведены сведения о методике экспериментов, основных свойствах ГТР и существе предложенной модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах ГТР проводились в нагреваемой эффузионной ячейке (ЭЯ) Кнудсена, помещенной в магнитный масс-спектрометр. Молекулярный пучок, истекающий из эффузионного отверстия, подвергался ионизации электронами с энергией 70–75 эВ. Качественный и количественный состав газовой фазы определялся по ионным токам $I(C_{60}F_{2n}^+)$. Регистрировали полный

Таблица 1. Общие сведения об условиях проведения РТФ [7–9]

Объект фторирования/ТФА	m , мг	$m_{C_{60}}$, мг	Мольный состав, $n(\text{ТФА})/n(\text{C}_{60})$		d , мм	τ , ч	ΔT , К	Потеря массы образца, мг		S , м ²	$S/S_{\text{эф}}$
			стехиометр.*	факт.				расчет*	факт.		
$C_{60}(\text{ГЦК})/\text{BaPbF}_6$	431.40	35.08	18	17.74	0.30	31.80	456–696	67.4	70.0	3.5×10^{-2}	4.96×10^5
$C_{60}(\text{ГЦК})/\text{MgPbF}_6$	257.23	49.40	18	8.767	0.35	19.75	515–816	46.9	32.6	4.9×10^{-2}	5.25×10^5
$C_{60}(\text{ГЦК})/\text{Na}_3\text{PbF}_7$	394.24	50.24	18	12.05	0.50	20.90	443–751	65.6	14.1	5.0×10^{-2}	2.56×10^5
$C_{60}(\text{ГЦК})/\text{K}_3\text{PbF}_7$	702.29	18.85	18	57.12	0.38	27.25	345–775	36.8	49.1	1.9×10^{-2}	1.67×10^5
$C_{60}(\text{ГЦК})/\text{MnF}_3$	213.10	46.98	36	22.74	0.36	26.92	354–786	57.9	57.0	4.7×10^{-2}	4.61×10^5
$C_{60}(\text{ГПУ})/\text{MnF}_3$	184.35	37.32	36	25.33	0.37	24.92	524–761	51.2	47.8	0.2238	2.07×10^6
$C_{60}(\text{ГЦК})/\text{CoF}_3$	160.90	35.99	36	21.55	0.44	22.08	346–749	42.0	32.3	3.6×10^{-2}	3.37×10^5

Обозначения: m – навеска смеси, $m_{C_{60}}$ – масса C_{60} в образце, d – диаметр эффузионного отверстия, τ – продолжительность реакции, ΔT – температурный интервал, S – суммарная площадь поверхности зерен порошкообразного C_{60} , оцененная исходя из удельной поверхности образцов $1 \text{ м}^2/\text{г}$ для $C_{60}(\text{ГЦК})$ и $6 \text{ м}^2/\text{г}$ для $C_{60}(\text{ГПУ})$, ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка), ГПУ – гексагональная плотноупакованная (структура), * – в расчете на образование только основного продукта $C_{60}F_{36}$ с учетом отщепления от ТФА двух, либо одного атома фтора на одну формульную единицу.

набор продуктов с привязкой ко времени. Главная цель опытов – проследить за изменением состава продуктов в зависимости от степени протекания реакций и температуры.

Скорости образования W_i продуктов (число молекул, истекающих через эффузионное отверстие в единицу времени через единицу площади) определенного химического состава описывались на языке парциальных давлений $P_i = P(C_{60}F_i)$ над реакционной смесью с помощью известной в методе Кнудсена [10] формулы

$$W_i = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \frac{S_{\text{эф}}}{S},$$

где P_i – парциальные давления (Па), m_i – массы молекул (кг), T – температура (К), k_B – константа Больцмана, $S_{\text{эф}}$ и S – площади эффузионного отверстия и поверхности, на которой происходит химическая реакция. Связь парциальных давлений с ионными токами описывается в КМС [10] соотношением

$$P_i = \frac{\kappa}{\sigma_i} I_i T,$$

где I_i – ионные токи (В), σ_i – сечения ионизации молекул (см^2), κ – коэффициент чувствительности прибора ($\text{атм см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ К}^{-1}$), T – температура (К). Все реакции проводились до завершения.

Модель

ГТР можно разбить на несколько стадий:

1. Образование подвижных атомов фтора в кристаллической решетке ТФА, которые рассматриваются как ее дефекты.

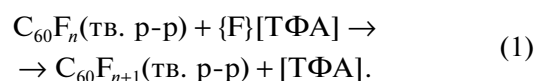
2. Миграция атомов F в объеме и по поверхности кристаллов ТФА в область соприкосновения твердых участников реакции.

3. Переход атомов F с поверхности ТФА к молекулам ФФ с образованием химических связей C–F.

4. Сублимация ФФ из смеси, которая формируется в реакционном слое между поверхностями контактирующих реагентов.

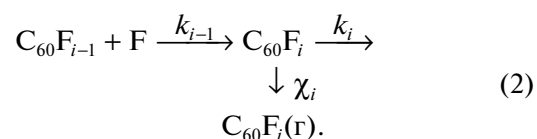
Доказано, что продукты $C_{60}F_{2n}$ не обмениваются фтором в зоне реакции.

Элементарный акт, отвечающий стадии 3, можно изобразить схемой



Фигурные скобки обозначают хемосорбированное состояние фтора на поверхности ТФА. На рис. 1 схематически изображены области контактов между зернами твердых реагентов.

Предметом кинетического рассмотрения являются стадии 3 и 4 реакций последовательного присоединения атомов фтора, начиная с C_{60} и заканчивая соединением $C_{60}F_{48}$. Каждое звено цепи имеет следующий вид:



В схеме (2) k_i – константы скорости реакций (1) второго порядка ($\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$), χ_i – коэффициент пропорциональности между концентрацией i -го продукта на поверхности твердой фазы и скоро-

стью его сублимации с единицы поверхности (с^{-1}): $v_i = \chi_i C_i$.

Последовательные реакции (2), протекающие в изотермических условиях, описываются следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_0}{dt} &= \theta(a - C_0) - k_0 C_0 C_F - \chi_0 C_0 \quad (i = 0), \\ \frac{dC_i}{dt} &= k_{i-1} C_{i-1} C_F - k_i C_i C_F - \chi_i C_i \quad (i = 1-47), \quad (3) \\ \frac{dC_F}{dt} &= \lambda(b - C_F) - \sum_{i=0}^{46} k_i C_i C_F. \end{aligned}$$

В этих уравнениях C_i — поверхностная молекулярная плотность (м^{-2}) $C_{60}F_i$ в зоне реакции, включая фуллерен (C_0), C_F — текущая поверхностная концентрация фтора в той же зоне, a и b — двумерные концентрации (м^{-2}), пересчитанные из концентраций фуллерена и атомарного фтора (м^{-3}) в объеме ТФА, θ и λ — коэффициенты, имеющие смысл константы скорости реакции 1-го порядка (с^{-1}).

Полное решение системы (3) не имеет практического смысла из-за обилия неизвестных параметров. В соответствии с наблюдаемым режимом протекания реакций интерес представляет стационарное решение для относительных концентраций ФФ, которое не содержит коэффициентов диффузии. Получающаяся в этом случае система алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} k_{i-1} C_{i-1} C_F - (k_i C_F + \chi_i) C_i &= 0 \quad (i = 1-47), \\ k_{46} C_{46} C_F - \chi_{48} C_{48} &= 0 \quad (i = 48), \end{aligned} \quad (4)$$

содержит число неизвестных, на единицу большее числа уравнений. Решения системы (4), в которую в качестве параметра входит C_F , имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{C_{i-1}}{C_i} &= \frac{k_i}{k_{i-1}} + \frac{\chi_i}{k_{i-1} C_F(t)} = \frac{k_i}{k_{i-1}} \left(1 + \frac{\chi_i}{k_i C_F} \right) = \\ &= u_i (1 + \xi_i). \end{aligned} \quad (5)$$

Введены обозначения $u_i = k_i/k_{i-1}$, $\xi_i = \chi_i/k_i C_F$. Полагаем, что $k_{48} = 0$ в соответствии с тем, что фторирование $C_{60}F_{48}$ уже не идет. Концентрация C_F рассматривается как медленно меняющийся во времени параметр.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физический смысл χ_i . Измеряемыми величинами являются отношение парциальных давлений P_{i-1}/P_i газообразных продуктов реакции. Для сопоставления опытов с теорией необходима модификация (5). В условиях открытой поверхности $v_i = \chi_i C_i$ есть скорость испарения с единицы пло-

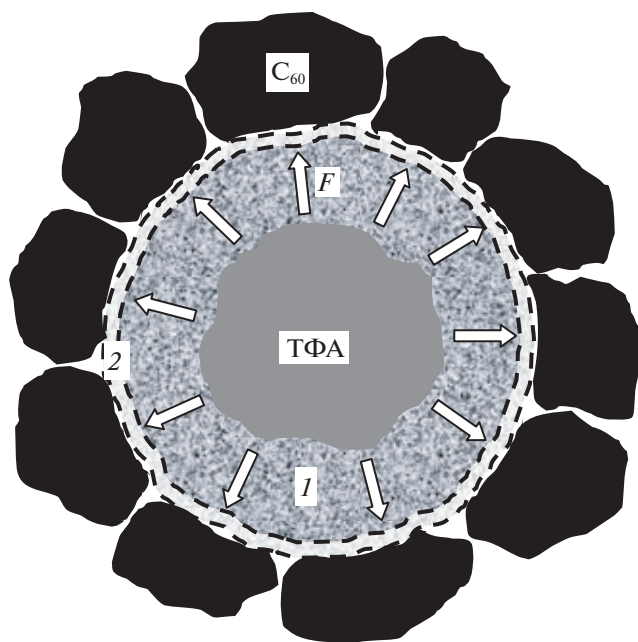


Рис. 1. Схематическое изображение контакта между ТФА и C_{60} ; 1 — продукты разложения ТФА, 2 — реакционная зона.

щади в пустоту, которая вычисляется через парциальные давления $a_i P_i^0$:

$$v_i = \chi_i C_i = \frac{a_i P_i^0 (1 - r_i)}{\sqrt{2\pi m_i k T}}, \quad (6)$$

где P_i^0 — давления насыщенного пара чистых компонентов, a_i — активности компонентов, m_i — массы молекул, r_i — коэффициенты отражения молекул от поверхности. Если полагать, что смесь ФФ в зоне реакции, подчиняется закону Рауля, то активность a_i выражается через концентрации C_i как

$$a_i = \frac{C_i}{\Sigma_0} = \frac{C_i}{\sum_{j=0}^{24} C_j}, \quad (7)$$

где Σ_0 — суммарная поверхностная концентрация ФФ в смеси. Подставляя (7) в (6), получаем

$$\chi_i = \frac{P_i^0 (1 - r_i)}{\Sigma_0 \sqrt{2\pi m_i k T}}. \quad (8)$$

Для вычисления парциальных давлений в ЭЯ запишем условие стационарности потока молекул $C_{60}F_i$ (см. рис. 2):

$$v_{\text{исп}} = v_{\text{эф}} + v_{\text{возвр}} = v_{\text{эф}} + (v_{\text{пад}} - v_{\text{отр}}).$$

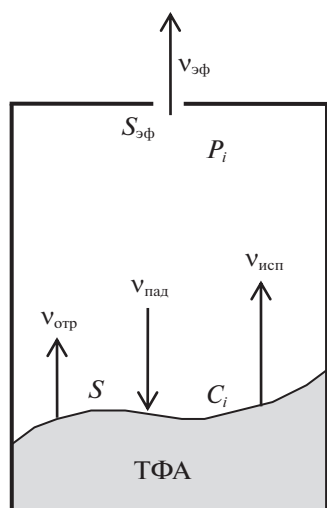


Рис. 2. Потоки газообразных продуктов ГТР в эффузионной ячейке.

Здесь v — абсолютные потоки через соответствующие поверхности. В развернутом виде уравнение (8) выглядит так:

$$\chi_i C_i S = \frac{P_i S_{\text{эф}}}{\sqrt{2\pi m_i k T}} + \frac{P_i S(1 - r_i)}{\sqrt{2\pi m_i k T}},$$

где $S_{\text{эф}}$ и S — площади эффузионного отверстия и реакционной поверхности. Подставив сюда χ_i из (8) и сократив на общие множители, получим

$$P_i = \frac{S(1 - r_i)}{S_{\text{эф}} + S(1 - r_i)} \frac{C_i P_i^0}{\Sigma_0}.$$

Для последовательных отношений парциальных давлений с учетом (7) приходим к следующему окончательному выражению:

$$\frac{P_{i-1}}{P_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0} \frac{C_{i-1}}{C_i} = \frac{P_{i-1}^0}{P_i^0} \frac{k_i}{k_{i-1}} \left(1 + \frac{\chi_i}{k_i C_F}\right) = q_i u_i (1 + \xi_i). \quad (9)$$

Как видно, отношения парциальных давлений продуктов в ячейке отличаются от отношений их концентраций в зоне реакции множителями $q_i = P_{i-1}^0/P_i^0$. Для практического использования (9) необходимы численные значения этих множителей. В работах [10, 11] обобщены данные по термодинамике сублимации для четырех соединений C_{60} и $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$. По температурным зависимостям давления пара рассчитаны энтальпии и энтропии сублимации. Взяв эти данные в качестве опорных точек, для остальных ФФ величины $\Delta_s H^\circ$ и $\Delta_s S^\circ$ можно найти линейной интерполяцией (рис. 3). Имеются три области (I, II, III), в которых q_I , q_{II} и q_{III} имеют при заданной температуре одно и то же значение. Давления насыщенного пара ФФ рассчитываются по формуле

$$P_i^0 = P_{\text{станд}} \exp(\Delta_s S^\circ/R) \exp(-\Delta_s H^\circ/RT),$$

где $P_{\text{станд}} = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$.

В кинетических уравнениях (3) при отгонке продуктов в открытый вакуум под величинами χ_i надо понимать константы скорости испарения ФФ из реакционной смеси. При проведении реакций в ЭЯ следует учесть возврат молекул из газовой фазы в конденсированную, взяв разность между константами испарения и конденсации: $\chi_i = \chi_i^{\text{исп}} - \chi_i^{\text{конд}}$. Вычисляя поток молекул из газо-

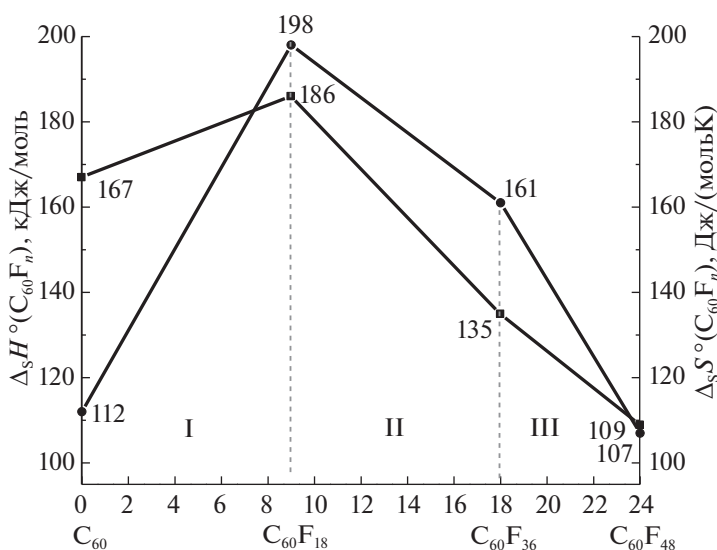


Рис. 3. Термодинамические характеристики сублимации ФФ.

вой фазы, и учитывая отражение от поверхности, легко получить взамен (8) выражение

$$\chi_i = \frac{S_{\text{эф}}}{S_{\text{эф}} + (1 - r_i)S} \frac{P_i^0(1 - r_i)}{\Sigma_0 \sqrt{2\pi m_i k_B T}}. \quad (10)$$

В дальнейшем под χ_i будем подразумевать именно последнюю величину, регулирующую отгонку продуктов через эффузионное отверстие.

В (10) входят несколько величин, численные значения которых заранее не известны, но которые поддаются удовлетворительной оценке. Такими являются S и Σ_0 . Что касается коэффициентов отражения r_i , то для них обоснованная оценка не представляется возможной. Однако исследования сублимации $\Phi\Phi$, выполненные в работах [11, 12], не дают свидетельств о том, что коэффициенты испарения $(1 - r_i)$ отличаются от единицы. В связи с этим полагаем $r_i = 0$ для молекул с любым числом атомов фтора. Заметим, что в большинстве случаев нас интересует *относительное* изменение параметров χ_i в реакциях (2). В этом случае перечисленные выше величины либо вовсе выпадают из конечных формул, либо оказывают пренебрежимо малое влияние на результат.

При использовании относительных скоростей реакций условие идеальности смеси $\Phi\Phi$ можно заменить менее жестким — равенством коэффициентов активности γ_i ближайших по составу продуктов:

$$\frac{P_{i-1}}{P_i} = \frac{P_{i-1}^0 a_{i-1}}{P_i^0 a_i} = \frac{P_{i-1}^0 \gamma_{i-1} C_{i-1}}{P_i^0 \gamma_i C_i} \cong \frac{P_{i-1}^0 C_{i-1}}{P_i^0 C_i}. \quad (11)$$

Такое предположение представляется обоснованным ввиду схожести $\Phi\Phi$.

Концентрация активного фтора. Подвижные атомы фтора в ТФА рассматриваются как результат образования дефектов кристаллической решетки. Если энергия образования такого дефекта равна ϵ , то *равновесная* поверхностная концентрация

$$b = \left(\frac{N_0}{1 + \exp(\epsilon/(RT))} \right)^{2/3}, \quad (12)$$

где N_0 — начальная молекулярная плотность кристалла ТФА. Величину b следует рассматривать как концентрацию фтора на поверхности зерен еще не разложившегося ТФА, которая резко уменьшается лишь в самом конце реакции. Связь фактической концентрации фтора C_F в реакционной зоне с этой величиной определяется кинетическими уравнениями (3).

Для воспроизведения опытных данных в рамках модели *не требуются* численные значения ни C_F , ни других величин, входящих в параметры ξ_i . Тем не менее, представляет интерес рассмотреть,

в какой степени разумные *оценки* этих составляющих соотносятся с экспериментальными результатами. Ниже это сделано для реакции C_{60}/MnF_3 при $T = 626$ К на стадии образования $C_{60}F_{36}$, поскольку это соединение наиболее изучено термодинамически.

Энергия активации. Последовательное присоединения фтора к углеродному каркасу фуллере-на представляет собой однопараметрическое семейство схожих реакций. Роль параметра играет число атомов фтора в молекуле $\Phi\Phi$. Это дает основание применить подход Белла—Эванса—Поляни (БЭП), хорошо известный в органической химии [13].

С принципами БЭП тесно связано представление о реакции как о независимых процессах разрыва и образования химических связей. При таком рассмотрении энергия активации оценивается как ордината точки пересечения потенциальных кривых Эванса—Поляни. Если энергии разрыва и образования связей близки, то кривые пересекаются примерно в середине, а энергия активации близка к *половине* энергии связи.

Группы реакций, подчиняющиеся принципам БЭП, характеризуются почти линейной зависимостью между энергией активации и энтальпией:

$$E_{ai} = A + B\Delta H_i. \quad (13)$$

Энтальпия должна сравнительно слабо изменяться внутри группы. Фактор B имеет тенденцию уменьшаться с ростом абсолютной величины ΔH . При сравнении двух групп реакций с существенно различными энтальпиями наиболее сильная зависимость (13) имеет место в той группе, где энтальпии близки к смене знака, поскольку даже небольшой сдвиг в ΔH_i обеспечит значительное изменение энергии активации.

На рис. 4 показаны кривые Эванса—Поляни для двух пар элементарных реакций (1). Молекулы $\Phi\Phi$ вступают в реакции с двумя условными ТФА $M^I F_n$ и $M^{II} F_k$ с заметно различной фторирующей способностью (ФС). Графики иллюстрируют, как согласно БЭП разность в энергиях активации в двух семействах реакций сильно различается при одинаковой разности энтальпий реакций внутри каждого семейства.

Различие в ФС приводит к тому, что если для реакций в группе I ΔH_i^I малы, то в группе II реакции имеют существенно экзотермический характер. Соответственно, в случае слабого реагента $M^I F_n$ кривые $a_1(I)$ и $a_2(I)$ *образования связей* в молекулах $\Phi\Phi$ пересекают кривую $b(I)$ *отрыва фтора* в области, где кривая имеет большую крутизну, чем для сильного реагента $M^{II} F_k$. В результате скачок энергии активации δE_a^I существенно боль-

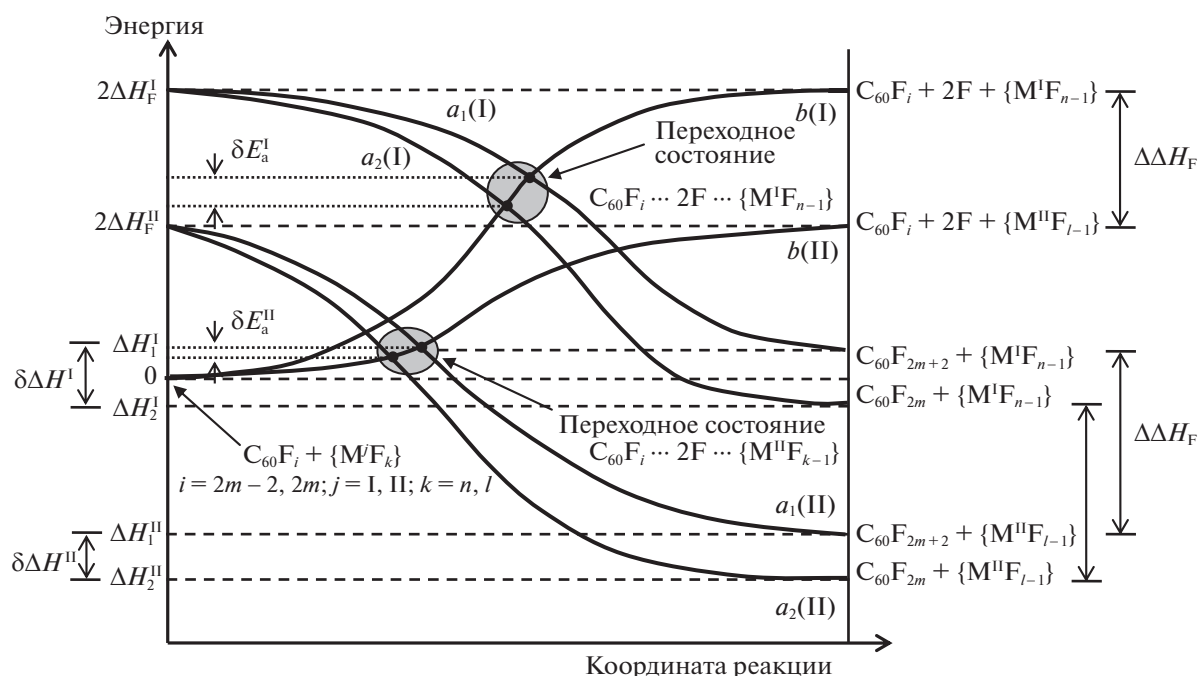
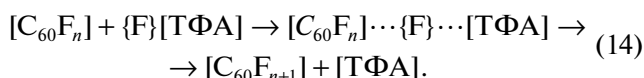


Рис. 4. Кривые Эванса–Поляни для ГТР C_{60} с бинарными фторидами.

ше δE_a^{II} , при том что скачок энтальпии $\delta\Delta H_i$ одинаков в обоих случаях.

Применительно к ГТР энергия разрыва есть энергия десорбции атома фтора с поверхности ТФА, а образования — термодимическая энергия присоединения F к молекуле ФФ. По данным калориметрии сгорания [14, 15] средняя энергия отрыва первых 12 атомов F от молекулы $C_{60}F_{48}$ составляет $265 \text{ кДж моль}^{-1}$. Что касается энергии десорбции, то единственной доступной величиной является энергия разрыва связи MnF_2-F в молекуле MnF_3 , которая составляет $286 \text{ кДж моль}^{-1}$ [16]. Таким образом, оценка дает для энергии активации E_{36} значение $130-140 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Предэкспоненциальные множители. Оценку этих величин проведем в рамках теории активированного комплекса (ТАК), для чего запишем реакцию (1) в соответствии со схемой $A + B \rightarrow AB^\# \rightarrow C + D$ в более подробном виде:



Согласно ТАК множители A_i в формуле

$$k_i = A_i \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (15)$$

вычисляются как

$$A_i = \kappa \frac{Q_{AB}^\#}{Q_A Q_B} = \frac{\prod_{j=1}^{174} q_{C_j}^{v\#}(C_{60}F_n) \prod_{j=1}^{3n} q_{F_j}^{v\#}(C_{60}F_n) Q_x^{v\#} Q_y^{v\#} Q_z^{v\#} Q_\alpha^{v\#} Q_\beta^{v\#} Q_\gamma^{v\#} q_{\{F\}}^{\#2} Q_{\{F\}}^\# ([TFA])}{\prod_{j=1}^{174} q_{C_j}^v(C_{60}F_n) \prod_{j=1}^{3n} q_{F_j}^v(C_{60}F_n) Q_x^v Q_y^v Q_z^v Q_\alpha^v Q_\beta^v Q_\gamma^v Q_{\{F\}}^3 Q_{\{F\}} ([TFA])}. \quad (16)$$

В (16) символами q_C и q_F обозначены вклады в статистические суммы колебательных степеней свободы, относящихся к колебаниям углеродного каркаса и “фторной оболочки” молекулы ФФ. В связи с существенным различием частот для связей $C=C$ и $C-F$ такое разделение представляется обоснованным. Величины $Q_{x,y,z}$ — колебательные суммы, относящиеся к колебаниям молекулы как

целого в кристаллической решетке, $Q_{\alpha,\beta,\gamma}$ — аналогичные суммы, соответствующие крутильным колебаниям молекулы в твердой фазе, $q_{\{F\}}$ — вклад от колебательных степеней свободы атома фтора, участвующего в реакции, κ — трансмиссионный коэффициент. Величина $q_{\{F\}}$ входит в степени 2 в соответствии с тем, что АК имеет на одну колебательную степень свободы меньше обычной моле-

кулы. Наличие вращательной суммы Q^r отражает учет “почти свободного” вращения молекул **ФФ** — факт, экспериментально доказанный для кристаллов C_{60} и $C_{60}F_{48}$ [17]. Поскольку в зоне реакции кристаллическая решетка фуллерена разрушается в результате химических процессов, мы предполагаем свободное вращение молекул с любым числом атомов фтора. Для АК вращательный множитель отсутствует, поскольку фрагменты, входящие в АК не участвуют во вращательном движении.

Для грубых оценок, имея в виду, что АК на схеме (14), части которого соединяются лишь посредством мостикового атома фтора {F}, представляет собой довольно рыхлое образование, вполне обоснованно допустить, что внутри более жестких фрагментов комплекса частоты колебаний несущественно отличаются от таковых для индивидуальных фрагментов. В таком случае многие множители в (16) взаимно сокращаются, и выражение приобретает гораздо более простой вид (полагая $\kappa = 1$)

$$A_i \approx \frac{Q^{v^3}}{q_{\{F\}}^v Q^r}, \quad (17)$$

где уже не делается различий между величинами с разными индексами, относящимися к степеням свободы одного и того же вида движения.

Нетрудно убедиться, что при температурах 500–700 К, характерных для РТФ, колебательные суммы заметно отличаются от 1 (по меньшей мере, на порядок) лишь при частотах 30–50 см^{-1} . Менее существенные отличия не играют роли для грубых оценок. Характеристические частоты связей C–F лежат гораздо выше этих значений. Что касается частот крутильных колебаний молекул, то они могут быть гораздо ниже. Однако если в качестве оценки воспользоваться дебаевской температурой кристаллов C_{60} 185 К [16], то окажется, что верхняя граница частот близка к 100 см^{-1} . Частоты, о которых идет речь применительно к АК, несомненно, должны принадлежать этой высокочастотной части диапазона. По суммарной оценке вклад всех колебательных множителей в (17) вряд ли превышает 2 порядка.

Вращательная сумма по состояниям в (17) имеет существенно большее значение. Оценка величин Q^r носит гораздо более определенный характер. Запишем выражение для этой величины:

$$\begin{aligned} Q_i^r &= \frac{8\pi^2}{\sigma_i h^3} (2\pi kT)^{3/2} (I_x I_y I_z)_i^{1/2} \cong \\ &\cong \frac{8\pi^2}{\sigma_i h^3} (2\pi kT)^{3/2} I_i^{3/2}, \end{aligned} \quad (18)$$

где σ_i — числа симметрии молекул, I_i — моменты инерции. За отсутствием структурных данных для

всего ряда молекул $C_{60}F_{2i}$ мы положили в (18) моменты инерции относительно разных осей молекулы одинаковыми, что вносит пренебрежимо малую погрешность в оценки. Таким образом, произведение моментов инерции зависит лишь от числа атомов фтора в молекуле. Взяв для всех **ФФ** расстояния r_C от геометрического центра молекулы до атомов углерода равными 3.57 Å, а межъядерные расстояния $r_{C-F} = 1.39$ Å [17] получим, что вращательная сумма $C_{60}F_{36}$ может иметь значение порядка 10^8 . Соответственно $A_i \sim 10^{-8} - 10^{-6}$. Подстановка сделанных оценок в (15) дает для константы скорости $k_{36} = 10^{-13} - 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$.

Параметр χ_{36} . Основную неопределенность в оценку параметров ξ согласно (7) и (8) вносит поверхностная концентрация Σ_0 реагентов в зоне реакции. В качестве отправной точки возьмем поверхностную молекулярную плотность кристаллов C_{60} , равную $1.3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Поскольку непосредственно в реакции участвуют молекулы, связанные с дефектами решетки, приемлемой оценкой может быть $10^{16} - 10^{17} \text{ м}^{-2}$. Подставив необходимые величины из табл. 1 в (10), получим $\chi_{36} \sim 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Концентрация фтора. Воспользуемся формулой (12), положив в ней для MnF_3 молекулярную плотность кристалла $N_0 = 2 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$, известную из справочных данных, и энергию активации образования дефектов $\epsilon = 80 \text{ кДж моль}^{-1}$. Падение концентрации в зоне реакции по сравнению с равновесным значением учтем в виде делителя 10. Получающаяся в результате оценка $C_F \sim 10^{13} \text{ м}^{-2}$ представляется достаточно разумной.

Комбинируя полученные оценки, приходим к значению $\xi_{36} \sim 10$, которое надо сопоставить со значением 441, полученным различной статистической обработкой опытных данных для $T = 626 \text{ К}$. Такое расхождение является вполне приемлемым для грубых оценок и вполне могло бы быть гораздо большим. Существенным выводом из проделанных расчетов является правильность заложенного в оценки предположения о вращении молекул **ФФ**, вступающих в реакцию с фтором. В самом деле, если искусственно заморозить вращательные степени свободы, то это приведет к росту предэкспоненциального множителя сразу на 6–8 порядков. В этом случае для более-менее приемлемого соответствия константы скорости реакции эксперименту необходимо повысить энергию активации E_{36} примерно на 100 кДж моль^{-1} . Это вступит в противоречие с наблюдаемой в опытах температурной зависимостью параметров ξ . Приведенные ранее оценки [9] свидетельствуют в пользу того, что данная энергия активации не превышает энтальпии сублимации соединения $C_{60}F_{36}$, составляющую 135 кДж моль^{-1} .

Таким образом, можно констатировать, что разумные оценки абсолютных кинетических величин укладываются в рамки предложенной модели РТФ фуллерепа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все эксперименты, касающиеся стационарной кинетики РТФ, были спланированы и осуществлены после разработки кинетической модели. Как выяснилось, модель лучше описывает данные реакции, чем интуитивно казалось. Полученная система кинетических параметров позволяет удовлетворительно воспроизвести любой экспериментальный масс-спектр, отражающий относительную скорость образования ФФ на любой стадии реакций, а также моделировать результаты реакций при различных условиях их проведения. Особо необходимо подчеркнуть, что при этом как в первом, так и во втором случае для каждой реакции может использоваться один и тот же набор разностей энергий активации присоединения F к молекулам. В силу малости этих разностей для ФФ, отличных от C60F18 и C60F36, стадии образования всех таких соединений оказываются одинаково быстрыми. Отсюда ясно, что подбор ТФА для селективного синтеза промежуточных соединений C60Fn ($n = 20-34$) должен быть очень тонким.

Принципы разработанной кинетической модели можно без каких-либо изменений перенести на ГТР C₇₀ и высших фуллеренов. То же самое относится к эндоэдральным производным фуллеренов.

Успешный синтез фторпроизводных фуллерепа с помощью ГТР в значительной степени связан с большой подвижностью атомов фтора в твердых фторидах металлов с переменной валентностью. Для других аддендов это свойство пока не обнаружено. Однако для реакций в растворах аналогия с ГТР будет иметь место, если удастся замедлить реакцию присоединения на

определенной стадии и одновременно резко увеличить скорость вывода нужного продукта через осаждение, комплексобразование или кристаллизацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boltalina O.V., Borshchevsky A.Ya., Sidorov L.N. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996. P. 529.
2. Selig H., Lifshitz C., Peres T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 5475.
3. Okino F., Touhara H., Ski K. et al. // Fullerene Sci. and Technol. 1993. V. 1. P. 425.
4. Tuinman A.A., Mukherjee P., Adcock J.L. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7584.
5. Selig H., Kniaz K., Vaughan G.B.M. et al. // Macromol. Symp. 1994. V. 82. P. 89.
6. Hamwi A., Fabre C., Chaurand P. et al. // Fullerene Sci. and Technol. 1993. V. 1. P. 499.
7. Борщевский А.Я., Алешина В.Э., Сидоров Л.Н. и др. // Вестн. Московского университета. 2003. Т. 44. № 6. С. 363.
8. Сидоров Л.Н., Гольшевский И.В., Борщевский А.Я. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1.
9. Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н., Чилингаров Н.С. и др. // Изв. РАН. 2005. Т. 54. № 1. С. 1.
10. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования // М., Изд-во МГУ, 1985.
11. Марков В.Ю., Болталипа О.В., Сидоров Л.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 5.
12. Boltalina O.V., Markov V.Yu., Borshchevskii A.Ya. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3828.
13. Dewar M.J.S., Dougherty R.C. The PMO Theory of Organic Chemistry. N. Y.: Plenum, 1975. P. 5.
14. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Chem. Thermod. 1999. V. 31. P. 1321.
15. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 23. P. 5403.
16. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
17. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. // San Diego. California. USA. 1996.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРА-4-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛОКСИ)-
И ТЕТРА-4-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛТИО) ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН ПРИ 298.15 К

© 2023 г. О. Н. Крутова^{а,*}, В. Е. Майзлиш^а, В. В. Черников^а, Т. В. Тихомирова^а, П. Д. Крутов^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Получены комплексы состава: $\text{SiPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ и $\text{SiPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$, нерастворимые в воде. Значения стандартных энтальпий образования данных соединений рассчитаны аддитивно-групповым методом, основанным на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов. Тепловые эффекты растворения кристаллических фталоцианинов в водных растворах различной концентрации КОН при температуре 298.15 К определяли прямым калориметрическим методом. Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации $\text{SiPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$, $\text{SiPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT. Рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации $\text{SiPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ и $\text{SiPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ в водном растворе.

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

DOI: 10.31857/S0044453723060134, EDN: KCKJBJ

Фталоцианины (Pc) — класс соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки [1, 2]. Сочетание ценных фотофизических характеристик и высокой (термо)химической устойчивости обуславливает возможность получения на основе фталоцианинов различных оптоэлектронных устройств: зарядовой памяти и активного слоя CD/DVD-дисков, газовых сенсоров, светоизлучающих устройств, оптических ограничителей и фоторефрактивных материалов, сенсibilizаторов в препаратах для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Они широко используются в качестве красителей, катализаторов для очистки углеводородов от сернистых соединений [3–8]. Важное место в ряду производных фталоцианинов занимают фенил-окси- и фенилтиозамещенные Pc, обладающие растворимостью в органических растворителях, что расширяет возможные области практического применения. Такие комплексы значительно уступали по термической устойчивости незамещенным Pc [8].

В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны комплексы: $\text{CuPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ (1) и $\text{CuPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ (2) (рис. 1).

Целью данной работы было определение стандартных энтальпий образования комплексов состава $\text{CuPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ и $\text{CuPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ и продуктов их диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения препаратов в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исследуемых тетракарбоновых кислот фталоцианина меди проводили по несколько измененной методике, представленной в работах [9, 10] (схема 1).

Тщательно растертую смесь 0.25 ммоль замещенного фталонитрила [66 мг 4-(4'-карбоксифенил-окси)- или 70 мг 4-(4'-карбоксифенилтио)фталонитрила], 14 мг (0.07 ммоль) моногидрата ацетата меди и 15 мг (0.25 ммоль) мочевины помещали в кварцевую пробирку, нагревали до температуры 453.15–463.15 К и выдерживали при этой температуре до затвердения массы. Плав тщательно растирали, промывали 10%-ным водным раствором соляной кислоты, водой до нейтральной среды и отсутствия в промывных водах ионов хлора, сушили. Синтезированные комплексы очищали переосаждением из концентри-

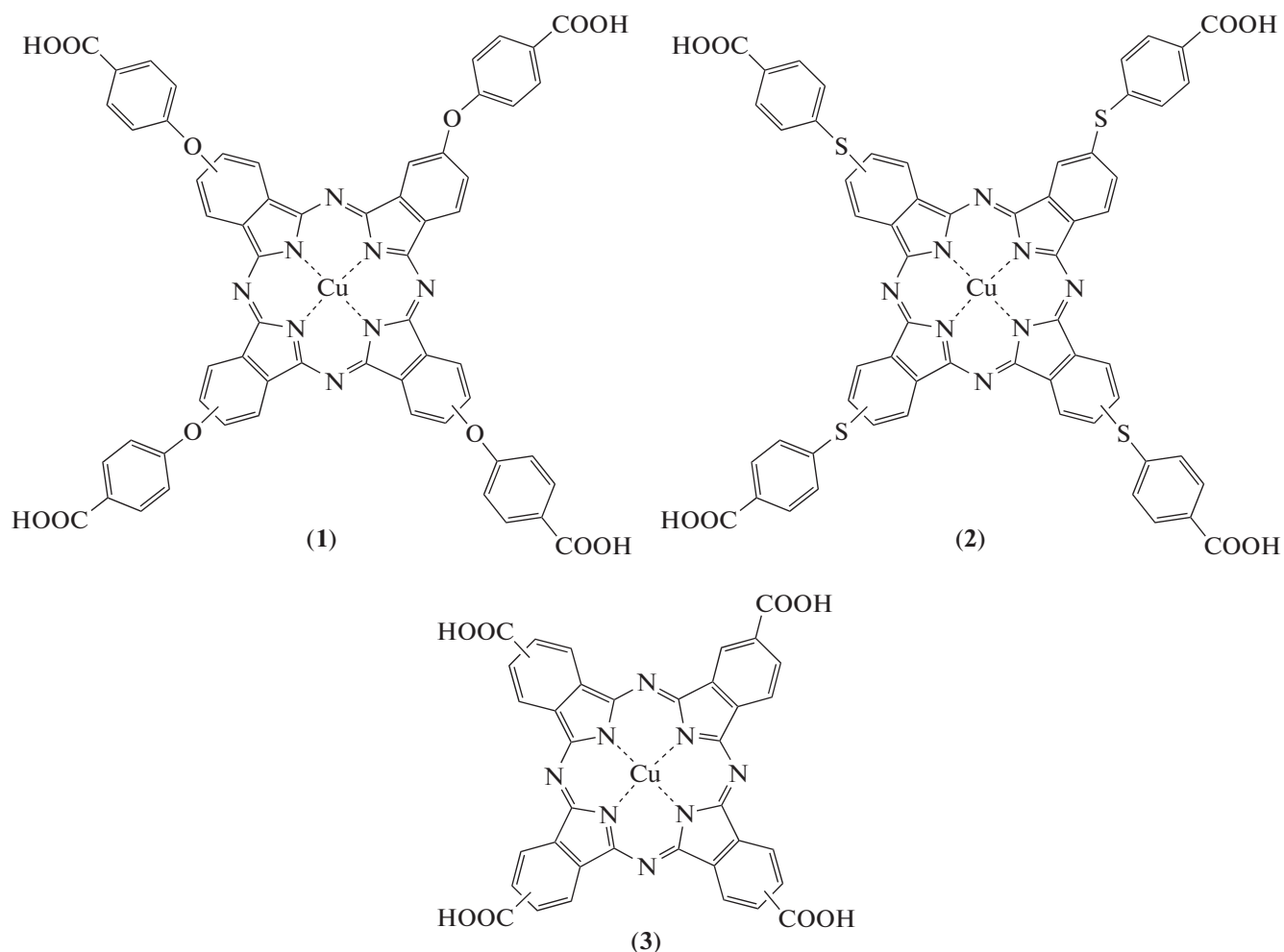


Рис. 1. Структурные формулы соединений: $\text{CuPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ (1); $\text{CuPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ (2), $\text{CuPc}(\text{-COOH})_4$ (3).

рованной серной кислоты с последующей экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета. Полученные соединения сушили под вакуумом при температуре 373.15–383.15 К.

Выход продуктов, результаты элементного анализа, данные масс-спектрометрии (MALDI-NOF-MS), колебательной и электронной спектроскопии представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа, данные масс-спектрометрии (MALDI-NOF-MS), колебательной и электронной спектроскопии

Параметр	Комплекс 1 $\text{CuPc}(4\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$			Комплекс 2 $\text{CuPc}(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$		
Выход, мг (%)	32(45)			56(75)		
Элементный анализ, %	C	H	N	C	H	N
	64.3/63.9	2.9/3.1	10.0/9.4	60.8/60.2	2.7/3.0	9.5/9.0
MALDI-NOF-MS, m/z	1120.45			1184.75		
ИК-спектр, ν , см^{-1}	1751 (-COOH); 1170 (Ar-O-Ar)			1772 (-COOH); 1137 (Ar-S-Ar)		
ЭСП (ДМФА), λ_{max} , нм	621; 667			635; 685		

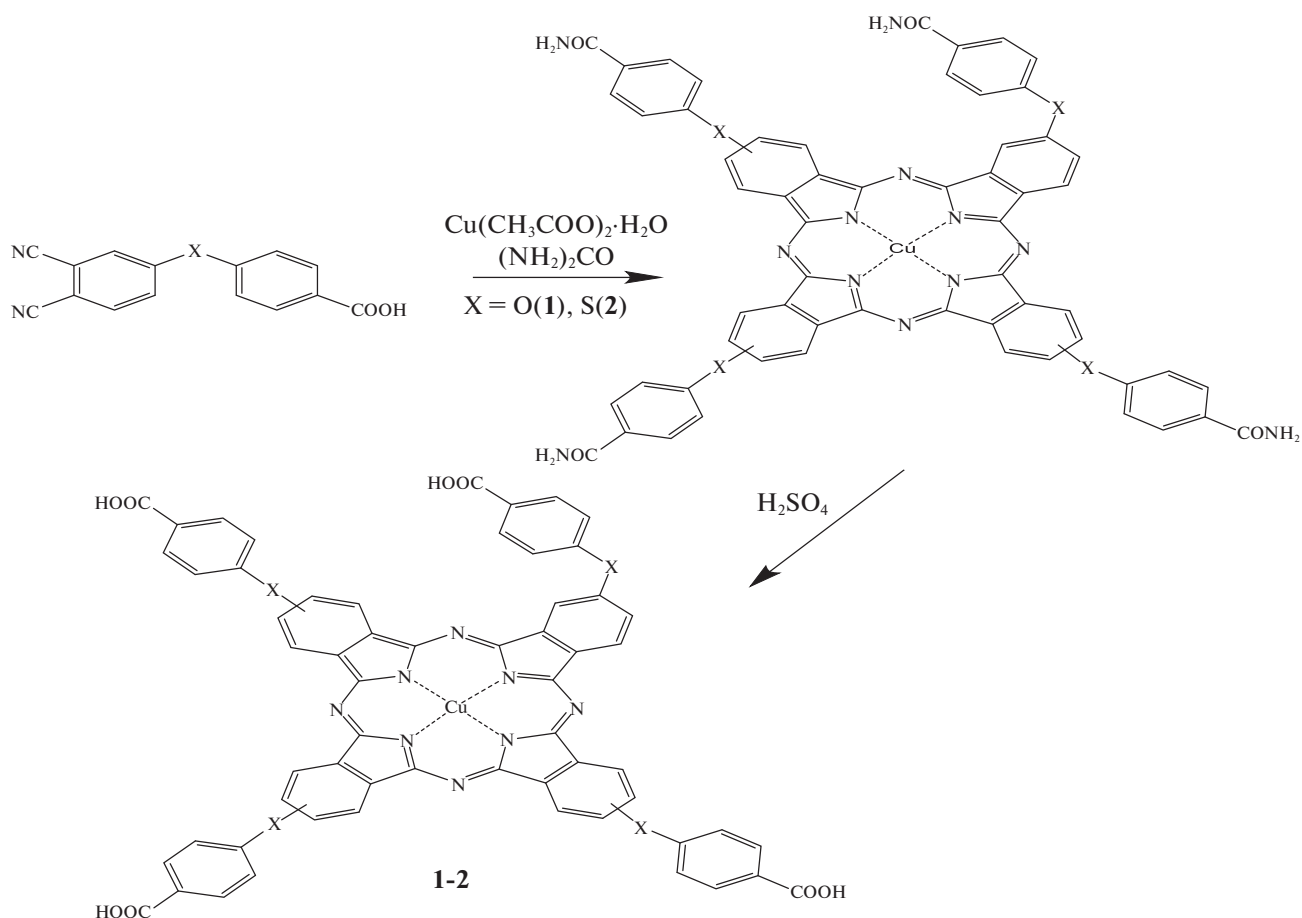


Схема 1. Полученные тетра-4-карбоксиметаллофталоцианины.

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 $T = (293.15\text{--}308.15) \pm 0.01$ К и $P = 100.5 \pm 0.7$ кПа и автоматической регистрацией температуры [11]. 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 $(0.5\text{--}2) \times 10^{-2}$ 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 $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль отличалось от нормативного $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.22 \pm 0.04$ кДж/моль на 0.3% [12]. Доверительный интервал среднего значения ΔH рассчитывали с вероятностью 0.95.

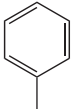
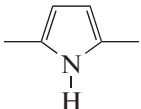
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения стандартных энтальпий образования $\text{CuPc}(4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$, и $\text{CuPc}(4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_4$ рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов [13–15]. Расчет энтальпии сгорания и образования испытуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{\text{c(f)}}H_{(\text{кр})}^{\circ} = \sum_i^n A_i \Delta_{\text{c(f)}}H_i^{\circ}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{c(f)}}H_{(\text{кр})}$ – энергетический вклад в энтальпию сгорания определенной атомной группы, A_i –

Таблица 2. Численные значения энергетических вкладов в значения энтальпии образования в соответствии с классификацией Бенсона [13–15]

Группа	Количество групп (<i>n</i>)	$-\Delta_f H_{(ТВ)I}^\circ$, кДж/моль
	4	-41.13 ± 33.70
(C)–COOH	4	453.30 ± 2.30
(C) ₂ O	4	92.47^{**}
(C) ₂ S	4	48.2^{**}
 (Пиррол)	4	$-329.95 \pm 41.14^{***}$
(C) ₂ (O)–CH	4	-0.10 ± 4.60
(C) ₃ –CH	12	-19.90 ± 29.30
(C) ₃ –N	4	-102.00 ± 64.30
(C) ₄ –Cu*	1	-3048.2 ± 43.4

* 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.

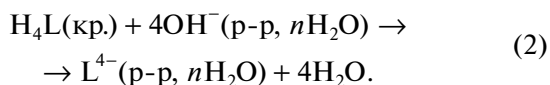
** Величина погрешности авторами не указана.

*** Величина вклада и погрешность рассчитана исходя из погрешности экспериментальных величин энтальпий образования 2,4-диметил-3-этил-5-карбэтоксипиррола [(Me)₂EtCEOP] и 5,5-дикарбэтокси-4,4-диметил-3,3-диэтилдипирролилметана-2,2-[(CEO)₂(Me)₂(Et)₂DPM].

число таких атомных групп в молекуле, *n* – число типов атомных групп в молекуле.

В табл. 2 представлены исходные данные для расчета $\Delta_f H_{(\text{кр})}^\circ = 2996.6 \pm 1.9$ кДж/моль (соединение 1) и $\Delta_f H_{(\text{кр})}^\circ = 2819.2 \pm 1.9$ кДж/моль (соединение 2) исследуемых соединений.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить следующей схемой:



Графическая экстраполяция энтальпий 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 [16]:

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

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 $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с.}, 298.15 \text{ K}) = -230.04 \pm 0.08$ кДж/моль и воды в водном растворе $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль, рекомендованные справочником [17], 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 HL^{3-} , H_2L^{2-} , H_3L^- , H_4L в водном растворе рассчитывали по уравнениям:

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_4\text{L}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (8)$$

Значения $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_4\text{L}, 298.15 \text{ K})$; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_3\text{L}^-, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^{2-}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^{3-}, 298.15 \text{ K})$, были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [18, 19]. 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 из-

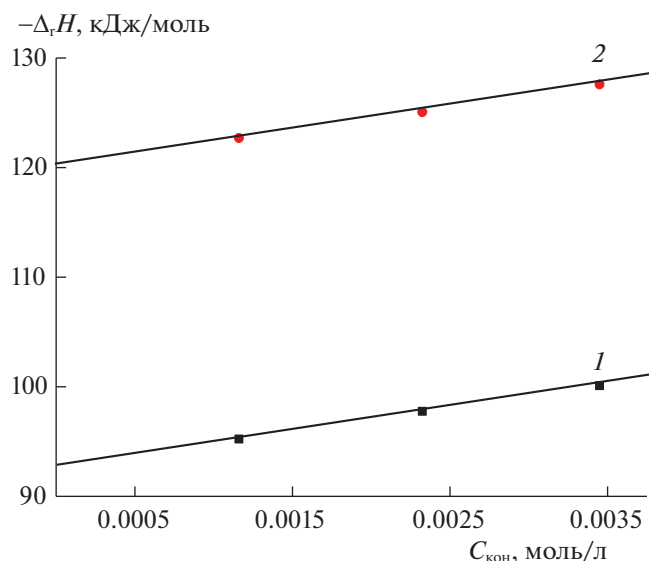


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения $\text{H}_4\text{L}_{(\text{к})}$ в растворе КОН при бесконечном разведении соединений 1 и 2.

менения энтальпии, $\Delta H'_{\text{эксп}}$ и известные молярные тепловые эффекты $\Delta_r H$. Для изучаемых реакций в расчет вводят оценочные значения $\lg K$, приближенные значения $\Delta_r H$ вводить не требуется. Рас-

чет $\Delta_r H$ изучаемых реакций проводится путем минимизации функции вида:

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

где $\Delta H'_{\text{эксп}}$ — 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.

В работе [20] представлены данные по энтальпиям растворения кристаллического тетра-4-карбоксиметаллофталацианина меди $\text{CuPc}(4\text{-COOH})_4$ (соединение 3) в водных растворах КОН. Комплексы 1–3 растворяются в водных растворах щелочи с большим экзоэффектом, который минимален у соединения 3 и составляет -78.5 кДж/моль. У комплексов 2 и 1, т.е. содержащих фрагменты тиофенола и фенола, он равен уже -120.5 кДж/моль и -92.3 кДж/моль соответственно.

Можно предположить, что все четыре $-\text{COOH}$ -группировки этих соединений эквивалентны по способности отщеплять H^+ в растворе. Вероятно, в процессе титрования водных растворов соединений 1–3 первоначально будет происходить изменение pH за счет ионизации четырех карбоксильных групп, которые вероятно могут в

Таблица 3. Энтальпии растворения соединений 1 и 2 в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15$ К

$m \times 10^{-3}, \text{г (1)}$	$C_{\text{KOH}} \times 10^4, \text{моль/л}$	$-\Delta_{\text{sol}} H, \text{кДж/моль}$	$m \times 10^{-3}, \text{г (2)}$	$-\Delta_{\text{sol}} H, \text{кДж/моль}$
0.0010	1.162	95.22 ± 0.27	0.0010	122.73 ± 0.26
0.0011		95.16 ± 0.28	0.0011	122.81 ± 0.28
0.0010		95.38 ± 0.28	0.0012	122.69 ± 0.28
0.0020	2.325	97.65 ± 0.26	0.0020	125.16 ± 0.25
0.0021		97.72 ± 0.27	0.0020	125.02 ± 0.27
0.0020		97.84 ± 0.25	0.0020	125.10 ± 0.25
0.0030	3.448	100.08 ± 0.28	0.0031	127.58 ± 0.26
0.0030		100.16 ± 0.28	0.0030	127.61 ± 0.28
0.0031		100.05 ± 0.26	0.0031	127.59 ± 0.27

Таблица 4. Константы ступенчатой диссоциации и энтальпии диссоциации соединений 1 и 2 при температуре 298.15 К (кДж/моль), рассчитанные по программе “HEAT”

Процесс	$\Delta_r H_{\text{dis}} (1)$	pK_i	$\Delta_r H_{\text{dis}} (2)$	pK_i
$\text{H}_4\text{L} \rightarrow \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$	32.3 ± 1.5	4.89 ± 0.35	41.1 ± 1.8	5.25 ± 0.35
$\text{H}_3\text{L}^- \rightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	85.5 ± 1.7	6.31 ± 0.35	96.5 ± 1.7	7.11 ± 0.35
$\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	109.4 ± 1.9	8.42 ± 0.35	129.3 ± 1.6	9.22 ± 0.35
$\text{HL}^{3-} \rightarrow \text{L}^{4-} + \text{H}^+$	170.3 ± 1.6	11.32 ± 0.35	218.5 ± 1.9	12.55 ± 0.35

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования соединений **1** и **2** и продуктов его диссоциации в водном растворе (кДж/моль)

Форма соединения	Состояние	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}), (1)$	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}), (2)$
H_4L	кр.	2996.6 ± 1.9	2819.2 ± 1.9
	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2729.1 ± 1.9	2436.5 ± 1.9
H_3L^-	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2761.4 ± 1.9	2477.6 ± 1.9
H_2L^{2-}	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2846.9 ± 1.9	2574.7 ± 1.9
HL^{3-}	р-р, H_2O , ст. с., гип. недис.	2956.3 ± 1.9	2703.4 ± 1.9
L^{4-}	р-р, H_2O , ст. с.	3126.6 ± 1.9	2921.9 ± 1.9

заметной степени протонировать или образовывать водородную связь с атомами азота в Рс, однако, вышеуказанные взаимодействия должны быть слабыми.

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 пополнят 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, 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. Wöhrle D., Schnurpfel G., Makarov S.G. et al. // Макрогетероциклы. 2012. № 5 (3). С. 191. <https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w>
2. Зуев К.В., Перевалов В.П., Винокуров Е.Г. и др. // Там же. 2016. Т. 9. № 3. С. 250. <https://doi.org/10.6060/mhc160212z>
3. Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С., Губарев Ю.А., Майзлиш В.Е. // Биоорганическая химия. 2016. Т. 42. № 1. С. 36.
4. Xie D., Pan W., Jiang Y.D., Li Y.R. // Materials Letters. 2003. V. 57. P. 2395. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01242-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01242-9)
5. Lam M.K., Kwok K.L., Tse S.C. et al. // Optical Materials. 2006. V. 28. P. 709.
6. Koifman O.I. et al. // Macroheterocycles. 2020. V. 13 (4). P. 311. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
7. Березин Д.Б., Макаров В.В., Знойко С.А. и др. // Менделеевские сообщения. 2020. Т. 30. P. 621. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.023>
8. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. // Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. Монография / Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
9. Журавлева Ю.М., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 2 (40). С. 5.
10. Kudrik E.V., Smirnova A.I., Maizlish V.E. et al. // Rus. Chem. Bulletin, International Edition. 2006. V. 55. № 6. P. 1028. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0372-2>
11. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. T. 130. P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973017-6134-6>
12. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. 2001. T. 73. P. 1625. <https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
13. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург: ВВМ, 2002. С. 346.
14. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. P. 1899.
15. Cohen N., Benson S.W. // Chemical Reviews. 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
16. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Наука, 1982. С. 262.
17. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
18. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
19. Tyunina E.Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I. // Thermochemical Acta. 2020. T. 690 P. 178704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>
20. Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Лыткин А.И. и др. // Журн. физ. химии. 2023. В печати.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.2

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТА КСЕНОНА ИЗ ПАРОГАЗОВОЙ СРЕДЫ

© 2023 г. С. И. Ниненко^{a,*}, Е. В. Жовнерчук^{b,c}

^aФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Вережагина РАН, 108840, Москва, Россия

^bФГБНУ Научно-исследовательский институт медицины труда им. Н.Ф. Измерова, 105275, Москва, Россия

^cАкадемия постдипломного образования ФГБУ ФНКЦ ФМБА России, 125371, Москва, Россия

*e-mail: ninenko@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

С использованием специальных двухкамерных установок изучено образование гидратов ксенона из парогазовой среды в зависимости от объема камеры. Исследовано влияние различных параметров на рост гидратов и величину насыщаемости. Определены условия роста гидрата с показателями насыщения, близкими к идеальным. На основе экспериментальных данных сделана оценка размеров зародыша кристаллогидрата (минимальный размер составляет 10–15 мкм). Установлено, что для появления такого зародыша из парогазовой среды необходимое количество пара при температуре 5°C находится в сфере диаметром 1 см. Определены условия роста гидрата с насыщаемостью, близкой к теоретической из парогазовой среды. Показано, что скорость гидратообразования в парогазовой среде на несколько порядков превышает скорость образования гидрата из жидкой воды; повышение начальной температуры парогазовой среды увеличивает как скорость гидратообразования, так и долю такого гидрата.

Ключевые слова: гидрат ксенона, гидратообразование, клатрат ксенона

DOI: 10.31857/S0044453723060225, **EDN:** KCSEFA

Физико-химические свойства газовых гидратов подробно описаны в работах [1–3]. Значительное число работ посвящено вопросам образования и диссоциации газогидратов [4–6] на границе жидкой воды и газа. В реальной жизни мы гораздо чаще сталкиваемся с образованием гидратов в парогазовой среде, например, при добыче и транспортировке природного газа по трубопроводам. Механизм образования газогидрата при взаимодействии гидратообразующего газа с парами воды изучен недостаточно. Возможность хранения и транспортировки больших объемов природного газа в гидратном состоянии открыло новое применение газовых гидратов [7, 8]. Для этой цели необходимо использовать метод получения гидратов со стабильно высоким уровнем насыщения.

Химическая формула газового гидрата — $M \cdot nH_2O$, молекула газа M удерживается внутри совокупности n молекул воды. Значение n меняется в зависимости от состава газа и условий образования гидратов. Так, для газов с “простыми” молекулами (CH_4 , Ar , He и др.) $n = 5.75$. С учетом того, что 1 моль воды занимает 18 мл, а 1 моль газа He 22.28 л при нормальных условиях, идеальный гидрат состоит из 1 единицы объема воды и 215 единиц объема газа. В реальной ситуации не

все полости кристаллической структуры льда заполняются газом, т.е. насыщаемость ниже идеального значения, а значение n выше. Как принято считать, в гидрате содержится на 1 единицу объема воды 160–180 единиц объема газа [1–3]. Работ, описывающих связь величины насыщения и способа получения гидратов, а также возможные условия образования идеальных гидратов, явно недостаточно.

Обращая внимание на практическое использование гидрата ксенона, важно отметить, что сам по себе ксенон широко используется в лечении различных заболеваний и применяется как наркотическое средство [9, 10]. В работах [11, 12] было предложено использовать гидрат ксенона в медицинских целях, что накладывает дополнительные требования к способу образования газогидрата, полностью исключающему попадание в его состав каких-либо сторонних веществ.

Цель данной работы — исследование влияния различных параметров на рост гидратов и величину насыщаемости, определение условий роста гидрата с показателями насыщения, близкими к идеальным.

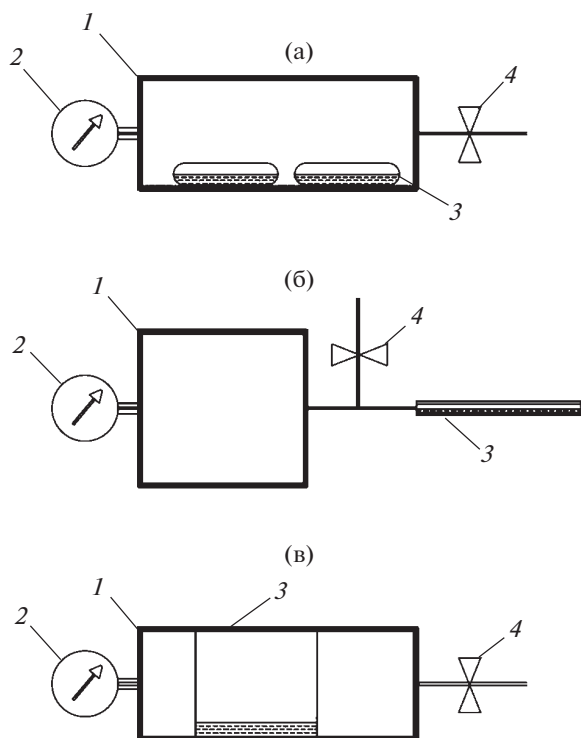


Рис. 1. Схема двухкамерной установки: 1 — общая камера с газом Xe; 2 — манометр; 3 — парогазовая камера, частично заполненная водой; 4 — вентиль для откачки воздуха и подачи газа Xe; а — ампула, б — кварцевая трубка, в — область, выделенная перегородками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса гидратообразования из парогазовой фазы использовались специальные двухкамерные установки. С учетом требований работ [11, 12] все детали установки выполнялись из материалов, допустимых для использования в пищевой и медицинской промышленности: кварцевое стекло, полипропилен и латунь. Газообразный Xe был во всех камерах, а вода помещалась только в одну камеру. Барьер между этими камерами имел отверстие диаметром 1 мм и обеспечивал свободный газообмен, но был непреодолимым препятствием для воды в жидком и твердом состояниях. Мы предположили, что эти отверстия будут существенным препятствием для водяного пара, что было потом подтверждено экспериментально. Общий объем рабочей камеры варьировался от 160 до 350 мл, а объем парогазовой камеры с водой, паром и газом Xe от 2 до 230 мл. В работе использовались три варианта установки.

1) Ампулы с дистиллированной водой для инъекций объемом 2 мл помещались в прозрачную камеру объемом 160 или 230 мл (рис. 1а). В ампуле делали прокол, через который предварительно

откачивали 1 мл воды. Таких ампул в камере могло быть от 1 до 10 шт. в различных экспериментах. Объем каждой отдельной парогазовой камеры составлял 2 мл.

2) Кварцевая трубка внутренним диаметром от 6 до 15 мм и длиной от 10 до 30 см, соединенная капилляром с газовым резервуаром объемом 300 мл (рис. 1б). В различных экспериментах объем используемой воды был от 1 до 5 мл, а объем парогазовой камеры составлял от 3 до 50 мл.

3) Прозрачная камера объемом 160 или 230 мл с внутренними перегородками, позволяющими разделить объем парогазовой камеры от 50 до 100 мл (рис. 1в). Также проводились эксперименты по гидратообразованию без использования перегородки, то есть, весь объем колбы был доступен для паров воды. В этих экспериментах использовалось 5–20 мл воды.

Все установки были оборудованы манометром, что позволяло по изменению давления оценивать насыщенность S в процессе образования гидрата:

$$S = dP(V_o - V_v)/V_v,$$

где S — насыщенность, определяемая как количество объемов газа Xe, взятых при нормальных условиях, в одной единице объема воды; dP — изменение давления газа в сосуде, атм; V_o — общий объем установки; V_v — начальный объем воды. Этот способ дает только интегральную оценку насыщенности. А как показали результаты эксперимента, насыщенность гидрата может отличаться в разных местах камеры, даже в одном эксперименте. На точность этой оценки влияют также и потери газа от возможной негерметичности камеры. Мы оценили точность этого способа в 10%.

По завершении эксперимента производилось контрольное определение насыщения методом взвешивания. Для контрольного образца определялись M_k (масса охлажденного гидрата) и M_v (масса растаявшей воды). Разность масс определялась как масса улетучившегося газа Xe:

$$S = ((M_k - M_v)/p_{Xe})/(M_v/p_v),$$

где p_{Xe} и p_v — плотность газа Xe и воды при нормальных условиях соответственно. Этот способ определения величины насыщения позволяет производить независимые замеры в разных местах образования гидрата, его точность составляет 2–3%.

При проведении экспериментов, после загрузки необходимого количества воды и герметизации камеры, производилась ее дегазация путем откачки воздуха вакуумным насосом до “закипания” воды. Далее установка наполнялась газом Xe



Рис. 2. Примеры образования гидрата ксенона без контакта с жидкой водой; а — видны кристаллы гидрата, выросшие на верхней поверхности камеры; б — видны нитевидные висцерные кристаллы, выросшие в объеме камеры.

особой чистоты до давления в 8–10 атм. Снаряженная установка помещалась в термостат при температуре 4–8°C. По завершении эксперимента установка охлаждалась до –10°C, выпускался остаток газа Хе в специальную емкость, и камера вскрывалась. Контрольный образец гидрата использовался для определения итогового насыщения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первые эксперименты были произведены в прозрачных камерах объемами 160 и 230 мл. В камеру помещали 5–10 мл воды, наполняли газом Хе под давлением от 6 до 15 атм. При образовании гидрата явно наблюдались две области его образования: на дне камеры (из воды в жидкой форме) и в верхней части и в самом объеме камеры (из парогазовой среды без контакта с жидкой водой) (рис. 2). Процесс роста гидрата останавливается при снижении давления до 2.5–3 атм, что близко к точке равновесия при температуре 5°C.

Рост гидрата из жидкой воды на дне камеры полностью соответствует описанному ранее: образование гидратной пленки на границе жидкой фазы воды и утолщение ее [1]. Падение давления в колбе продолжается длительное время, и может быть представлено в линейном виде на графике зависимости P от $\lg t$. Такая зависимость объясняется механизмом диффузии атомов Хе через слой гидрата в более глубокие слои. Эксперимент по росту гидратов останавливался, когда в течение 1–2 суток не было замечено изменения давления в камере, что обычно происходило через 2–3 недели от его начала.

Дальнейшая часть работы посвящена именно изучению процесса образования гидрата из парогазовой среды без контакта с жидкой водой. Для исследования этого процесса использовались двухкамерные варианты установки с различным объемом воды. Ниже под термином образование гидрата подразумевается исключительно его образование из парогазовой среды без контакта с жидкой водой, если не оговорено иное. Как показали эксперименты, образование гидрата вне парогазовой камеры было крайне незначительным. Небольшое количество гидрата наблюдалось только вблизи отверстий.

В камерах с объемом парогазовой среды 1 мл (ампулы объемом 2 мл, содержащие 1 мл воды) за разумное время в 2 недели не было замечено образования гидрата, независимо от общего объема рабочей камеры. В этих ампулах крайне медленно образовывался и обычный гидрат. Спустя две недели выдержки насыщение Хе обычного гидрата было всего лишь 70.

Также нами не было замечено образования гидрата вне прямого контакта с жидкой водой в трубках с внутренним диаметром 0.6–0.8 см, независимо от объема парогазовой камеры.

При увеличении объема парогазовой камеры начинается образование гидрата. Можно утверждать, что скорость его роста и его итоговая доля увеличиваются с ростом объема парогазовой камеры, однако однозначной взаимосвязи нам установить не удалось. Так, в трубках с внутренним диаметром 0.8 см даже при длине в 30 см (объем парогазовой камеры 15 мл) образования гидрата не наблюдалось, но в трубке с внутренним диаметром 1.4 см и длиной 10 см (объем па-

рогазовой камеры те же 15 мл) происходит образование гидрата. Более того, в трубке с внутренним диаметром 1.1 см и длиной 10 см (объем парогазовой камеры 9.5 мл) образование гидрата уже наблюдается, хотя доля его незначительна. Процесс роста гидрата явно зависит от множества других факторов. Например, было замечено влияние начальной температуры парогазовой среды на скорость роста гидрата, причем процесс его роста идет в термостате при постоянной температуре корпуса камеры.

С увеличением объема парогазовой камеры до 230 мл доля такого гидрата увеличивается до 70–80% при начальном количестве воды в 5 мл и 40–50% при объеме воды 20 мл. Камеры более 230 мл не использовались.

При контрольных измерениях насыщения было замечено, что этот показатель выше для гидрата из парогазовой среды. Условия роста гидрата из парогазовой среды ближе к “идеальным” и позволяют получать газогидрат высокой насыщенности (180–200). Насыщение гидрата из жидкой воды ниже. Но с увеличением времени выдержки показатель увеличивается и стремится к максимальному значению. В наших экспериментах максимальное значение для такого гидрата было на уровне 180.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В замкнутом объеме и при наличии жидкой воды ее часть всегда будет находиться в виде пара, причем его максимальное количество зависит только от температуры среды и не зависит от давления газа. Предварительная откачка воздуха и “закипание” воды свидетельствуют о наличии в камере насыщенного пара. При температуре 5°C и давлениях среды более 3 атм образование микрокристалла гидрата энергетически выгодно, так как при этом в твердую фазу переходит не только пар, но и газ Xe. Это приводит к снижению давления газа в камере, т.е. к уменьшению потенциальной энергии газовой среды, определяемой как $E = PV$.

Процесс роста гидрата из парогазовой среды продолжается несколько суток. Его рост прекращается, когда становится невозможным испарение воды, а именно, после образования на поверхности воды гидратной пленки достаточной толщины. В наших условиях это занимало 3–5 дней.

Однако, кристаллическая структура такого гидрата искажена присутствием атома ксенона в центре ячейки. Слишком маленький микрокристалл будет неустойчивым, его будут разрушать внутренние напряжения. Из данных настоящей работы следует, что образование гидрата, начинается при линейных размерах парогазовой камеры не менее 1 см, в каждом из трех измерений.

Можно предположить, что в образовании зародыша гидрата принимает участие большая часть молекул воды в сфере радиусом 1 см. Зная плотность насыщенного пара при температуре 5°C (6.8 г/м^3), получим оценку размера зародыша гидрата в $4 \times 10^{-6} \text{ см}^3$. Линейный размер такого зародыша составляет 15 мкм. А если считать, что не все молекулы воды участвуют в образовании кристаллогидрата, то оценку размера зародыша можно понизить до 10 мкм, что согласуется с данными [7].

В нашем эксперименте рост гидрата из парогазовой среды особо активно шел в начале процесса. При помещении парогазовой камеры с начальной температурой 18–20°C в термостат остывание газа начинается у поверхности колбы. Пар конденсируется в виде росы на внутренней стороне поверхности камеры, а в условиях повышенного давления газа эти капли превращаются в гидрат. Повышение начальной температуры парогазовой камеры до 25°C существенно увеличивает скорость роста гидрата. Это объясняется увеличением абсолютного содержания пара в среде. Повышенная концентрация пара требует сферы меньшего размера, что позволяет образовываться большему количеству зародышей гидрата в единице объема.

Аномально низкое значение насыщения газом гидрата в экспериментах с использованием ампул малого объема может объясняться тем, что в этих условиях было наименьшее отношение поверхности контакта с газом к объему воды. Диффузионные процессы шли медленно. Не вся вода превратилась в гидрат, а оставалась в жидкой форме. По условиям нашего эксперимента образцы охлаждались, а свободная вода превращалась в лед. Измерение насыщения у образца, состоящего из смеси гидрата и льда, и дает такие низкие значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомин В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1999. 129 с.
3. Истомин В.А. Физико-химические исследования газовых гидратов: проблемы и перспективы. М.: ИРЦ ГАЗПРОМ, 2000. 71 с.
4. Manakov A.Y., Rodionova T.V., Penkov N.V. et al. // Russ. Chem. Rev. — 2017. V. 86. № 9. P. 845. — EDN YWBOAP. <https://doi.org/10.1070/RCR4720>

5. Божко Ю.Ю., Субботин О.С., Гец К.В. и др. // Журн. структур химии. 2017. Т. 58. № 5. С. 891. — EDN ZDIQHP.
<https://doi.org/10.15372/JSC20170501>
6. Kobelev A., Yashin V., Penkov N. et al. // Crystals. 2019. V. 9. № 4. P. 215. — EDN JWMCVG.
<https://doi.org/10.3390/cryst9040215>
7. Гудмундссон Й.С. / Способ транспортирования или хранения гидратов газов // Патент № 2200727 С2 РФ — EDN CVLPFZ.
8. Стопорев А.С., Семенов А.П. / Способ получения клатратных гидратов для хранения и транспортировки газов // Патент № 2704971 С1 РФ — EDN JQDXTV.
9. Law L.S.C., Lo E.A.G., Chan C.C.C. et al. // Canad. J. Anaesthesia. 2018. V. 65. № 9. P. 1041. — EDN YBVQDR.
<https://doi.org/10.1007/s12630-018-1163-6>
10. Ярыгин Н.В., Шомина Е.А. // Практическая медицина. 2022. Т. 20. № 4. С. 171. — EDN EVVOBE.
11. Жовнерчук Е.В., Ниненко С.И. / Способ введения ксенона в организм человека при проведении ксеноно-терапии // Патент № 2706424 С1 РФ — EDN JIZOAA.
12. Жовнерчук Е.В., Ниненко С.И. / Способ получения фармацевтической субстанции гидрат ксенона ($\text{Xe} + 6\text{H}_2\text{O}$) // Заявка на патент РФ № 2022105182 от 28.02.2022.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.353.21

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ХЛОРИДА И НИТРАТА КАДМИЯ ПО ДАННЫМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

© 2023 г. П. Р. Смирнов^{a,*}, О. В. Гречин^b

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

*e-mail: prs@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.10.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 23.11.2022 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определены количественные характеристики ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида и нитрата кадмия в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях. Установлено, что в изученных системах координационное число катиона увеличивается с разбавлением от четырех до шести. Структуру растворов во всем исследованном интервале концентраций определяют ионные ассоциаты контактного типа. В растворах нитрата кадмия нитрат-ион монодентатно координирован к катиону.

Ключевые слова: растворы электролитов, рентгенодифракционный анализ, структура, координационное число

DOI: 10.31857/S0044453723060250, EDN: KCWLPM

Среди тяжелых металлов кадмий является наиболее токсичным элементом для окружающей среды. Хотя его вредоносные эффекты достаточно хорошо известны, специфические механизмы, лежащие в их основе, еще не изучены. Вследствие своей способности заменять цинк и кальций в ферментах, протеинах и нуклеиновых кислотах кадмий вызывает большое разнообразие клеточных и биохимических процессов. Структурная информация о гидратных комплексах иона кадмия является ключом к пониманию механизма перенесения иона в водной среде и его взаимодействий с протеинами и биологическими молекулами. В особенности очень важно понять природу иона кадмия имитировать свойства других ионов в воде путем приспособления геометрии его гидратной сферы к их геометрии, так как именно это и обуславливает токсичность данного элемента. Этим вызван большой интерес к структуре ближнего окружения иона кадмия в водных растворах.

Структура водных растворов солей кадмия исследовалась длительное время различными методами, такими как РСА [1, 2], ИК-, КР- и EXAFS-спектроскопии [3–5]. В большинстве исследований, проведенных ранее, было установлено, что ион Cd^{2+} координирует в водных растворах шесть

молекул воды в первой координационной сфере, располагающихся вокруг него октаэдрически на расстоянии 0.225–0.230 нм. Количественные параметры второй координационной сферы не были описаны однозначно. Отмечена ярко выраженная тенденция к формированию ионных пар и комплексообразованию. Несколько последующих работ также подтвердили образование ионом кадмия первой координационной сферы из шести молекул воды. Так результаты КР-спектроскопии 2.51 М водного раствора перхлората кадмия позволили предположить, что ион Cd^{2+} формирует устойчивую первую координационную сферу из шести молекул воды и вторую сферу из двенадцати молекул растворителя при полном отсутствии образования ионных пар с перхлорат-ионом независимо от концентрации. Также отмечено, что вследствие поляризационного эффекта иона Cd^{2+} ближайшие к нему молекулы воды образуют сильные водородные связи с молекулами воды второй координационной сферы [6]. Моделирование посредством комбинирования методов квантовой и молекулярной механики совместно с методом молекулярной динамики для системы 1 ион Cd^{2+} : 499 молекул воды выявило, что в первой координационной сфере обсуждаемого катиона находятся шесть молекул растворителя.

теля на расстоянии 0.23 нм, а во второй — примерно 12 молекул воды на расстоянии 0.480 нм [7]. Методом МД (молекулярной динамики) в сочетании с квантовой и молекулярной механикой для системы 1 ион Cd^{2+} : 1409 молекул воды для обсуждаемого иона были установлены следующие параметры: $\text{КЧ} = 6$, $r = 0.208$ нм, $\text{КЧ}_{\text{II}} = 20$, $r_{\text{II}} = 0.424$ нм [8] (КЧ — координационное число). Следует отметить, что расстояния до координационных сфер по результатам этой работы оказываются меньшими в сравнении с другими исследованиями, а количество молекул воды во второй координационной сфере слишком высоко.

Анализ более современных публикаций показывает, что первая координационная сфера иона кадмия весьма подвижна и может включать как шесть, так и семь молекул воды. Это было установлено методом МД для системы 1 ион Cd^{2+} : 819 молекул H_2O [9] и методами EXAFS спектроскопии для 0.2 М водного раствора нитрата кадмия и РСА для 1.5 М водного раствора перхлората кадмия [10]. Расстояние $\text{Cd}^{2+}\text{—OH}_2$ определено равным 0.230 нм. Отмечается, что ионы Y^{3+} , Lu^{3+} и Ca^{2+} , имеющие тот же ионный радиус, что и ион Cd^{2+} , координируют по восемь молекул воды в водных растворах. На основании этого, высказывается предположение, что в координационной сфере иона кадмия(II) достаточно много свободного места для вхождения в нее седьмой молекулы воды. Подтверждение того, что координационная сфера иона Cd^{2+} весьма эластична, получено на основании МД-вычислений для системы 1 ион Cd^{2+} : 819 молекул воды и анализов XANES спектров 0.1 М раствора нитрата кадмия и в работе [11]. По мнению авторов, до 80% катионов в растворе имеют координационную сферу, состоящую из семи молекул воды, а остальные — из шести молекул. Моделированием на основе теории функционала плотности для кластеров $\text{Cd}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$ установлено, что катион координирует в первой сфере 6 молекул воды на среднем расстоянии $\text{Cd}^{2+}\text{—OH}_2$ 0.234 нм [12].

Из приведенного обзора следует, что нет однозначного суждения ни о КЧ иона Cd^{2+} , ни о параметрах его второй координационной сферы. Тип и количественные характеристики формируемых ионных ассоциатов также детально не описаны. Поэтому в данной работе ставилась задача определить количественные параметры ближнего окружения иона кадмия в растворах его хлоридов и нитратов в широком интервале концентраций. Эта работа является продолжением цикла исследований структуры водных растворов электролитов [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Насыщенные растворы хлорида и нитрата кадмия готовились из соответствующих солей квалификации “х.ч.” и бидистиллированной воды. Остальные растворы мольных соотношений соль : вода 1 : 12, 1 : 20, 1 : 40, 1 : 80 готовились последовательным разбавлением в соответствии с известными зависимостями их плотности от концентрации [15].

Рентгенодифракционный эксперимент проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance по схеме Брегга—Брентано. Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения (MoK_α , $\lambda = 0.071$ нм) после рассеяния на образцах и монохроматизации циркониевым β -фильтром регистрировалась позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1 (Bruker). Использовалась специально изготовленная глубокая кювета для жидких образцов с освинцованными боковыми краями с целью обеспечения полного поглощения первичного рентгеновского пучка. Кромки кюветы в совокупности с регулируемым, вертикально расположенным свинцовым экраном, установленным над кюветой, обеспечивали отсечение паразитного рассеяния воздухом и материалом кюветы при малых углах регистрации. Первичные данные — кривые интенсивности рассеяния (КИ) рентгеновского излучения после процедуры усреднения сглаживались в программе Origin 7.5 посредством процедуры FFT-фильтрации [16], исправлялись на фон и поглощение в образце. При расчете экспериментальных и модельных функций радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРП), выражаемых в виде $\text{RDF} = 4\pi r^2(\rho - \rho_0)$, использовался математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [17].

Структурные функции $i(s)$ определялись по выражению

$$i(s) = I^{\text{coh}}(s) - \sum_i x_i f_i^2(s), \quad (1)$$

где $I^{\text{coh}}(s)$ — интенсивность когерентного рассеяния, x_i — число атомов сорта i в стехиометрическом объеме V , $f_i(s)$ — рассеивающие факторы i -го атома.

ФРП рассчитывались путем фурье-преобразования по формуле

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r\pi^{-1} \int_0^{s_{\text{max}}} si(s)M(s) \sin rs ds, \quad (2)$$

где ρ_0 — средняя рассеивающая плотность раствора, рассчитываемая как $\rho_0 = [\sum x_i f_i(0)]^2 / V$, $M(s)$ — модификационная функция, определяемая как

$M(s) = \left[\sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s) \right] \exp(-100s^2)$, а $s_{\max}$ — максимальная величина волнового вектора, достигаемая в эксперименте.

На основании полученной экспериментальной и литературной информации были разработаны модели ближнего окружения ионов. Расположение атомно-молекулярных частиц задавалось координатами, определяемыми на основе межчастичных расстояний и геометрических представлений о возможной форме такого окружения. Собственная структура воды, неразрушенная ионами и проявляемая по мере разбавления растворов, задавалась в виде фрагментарных тетраэдрических комплексов.

Для расчета теоретических функций вводились количество молекулярных комплексов, их концентрации и радиусы, число и координаты частиц, составляющих молекулярный комплекс, а также их температурные коэффициенты. Радиусы молекулярных комплексов определялись на основе сложения ионных радиусов и эффективного радиуса молекулы воды. Расчет теоретических структурных функций для этих моделей проводился по формуле

$$i(s)_{\text{calc}} = \sum_{i \neq j} \sum_j x_i n_{ij} f_i(s) f_j(s) \sin(r_{ij}s) (r_{ij}s)^{-1} \times \\ \times \exp(-b_{ij}s^2) - \sum_i \sum_j x_i x_j f_i(s) f_j(s) 4\pi R_j^3 V^{-1} \times \quad (3) \\ \times \{ \sin(R_j s) - R_j s \cos(R_j s) \} (R_j s)^{-3} \exp(-B_j s^2).$$

Первая часть уравнения относится к взаимодействиям на коротких расстояниях r_{ij} , температурным фактором b_{ij} и количеством парных взаимодействий n_{ij} между атомами i и j . Вторая часть уравнения соответствует взаимодействию между сферическим объемом и непрерывной электронной плотностью, находящейся за этим объемом. R_j — радиус сферического объема вокруг j -го атома, а B_j — параметр, описывающий ослабление континуума электронной плотности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные кривые интенсивности рассеяния водных растворов хлорида кадмия представлены на рис. 1. На КИ растворов хлорида кадмия наблюдаются малоугловые пики, свидетельствующие о существовании среднеудаленной упорядоченности, а именно о наличии межйонных взаимодействий на расстояниях, превышающих размеры координационных сфер. Следовательно, для концентрированных растворов хлорида кадмия характерна такая упорядоченность, разрушающаяся при разбавлении, о

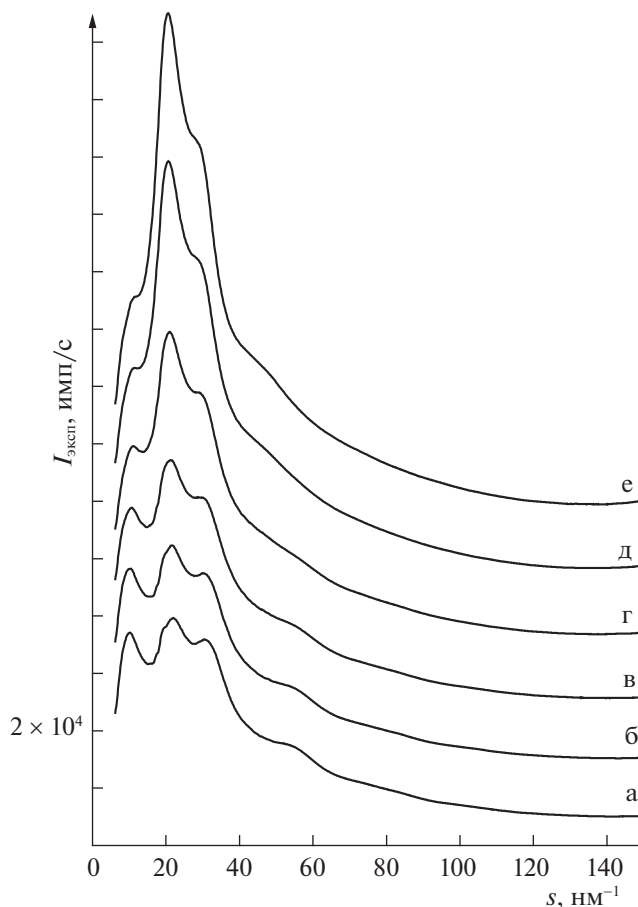


Рис. 1. Экспериментальные КИ рентгеновского рассеяния водными растворами хлорида кадмия мольных соотношений соль : вода: а — 1 : 8.43, б — 1 : 12, в — 1 : 20, г — 1 : 40, д — 1 : 80 и е — 1 : 120.

чем свидетельствует уменьшение интенсивности малоуглового пика. В результате КИ разбавленного раствора (1 : 120) имеет форму характерную для кривой интенсивности чистой воды.

Рассчитаны структурные функции и функции радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРР) для исследованных систем. Вид ФРР растворов хлорида кадмия представлен на рис. 2. Пики на кривых сложносоставные и включают в себя по несколько вкладов от различных рассеивающих групп. Первый пик на ФРР растворов мольного соотношения 1 : 8.43, 1 : 12 и 1 : 20 при 0.255 нм отражает вклады от рассеивающих групп катион — первая координационная сфера Cd^{2+} — OH_2 в общую картину рассеяния. Его смещение в сторону больших расстояний при разбавлении растворов является следствием увеличения вклада от рассеяния собственной структуры растворителя при ~ 0.290 нм. Наличие второго пика у концентрированных растворов при 0.385 нм не может быть объяснено вкладом от гидратации анионов Cl^- — OH_2 , реализующегося

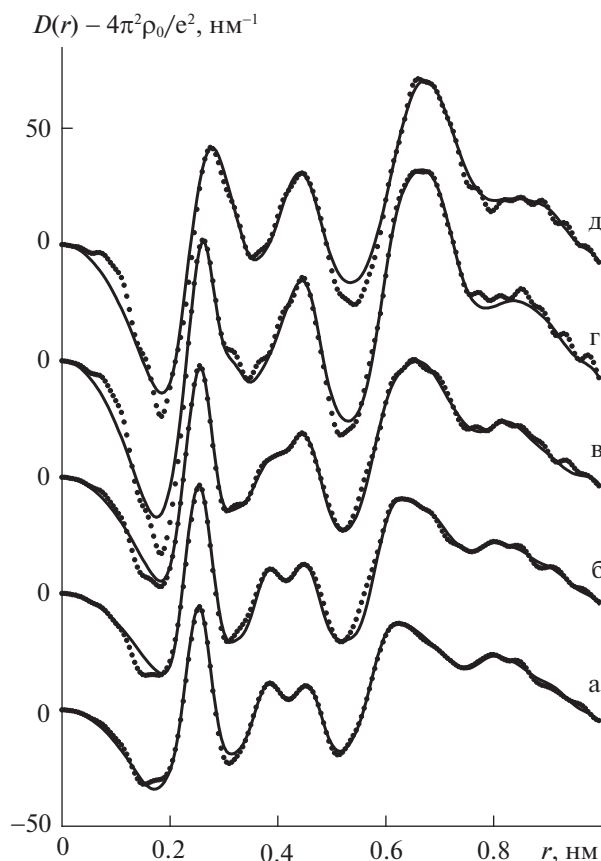


Рис. 2. Экспериментальные ФРП водных растворов хлорида кадмия мольных соотношений соль : вода: а — 1 : 8.43, б — 1 : 12, в — 1 : 20, г — 1 : 40 и д — 1 : 80 (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

обычно при 0.310 нм. Поэтому следует предположить, что он также, вероятно, отражает наличие в системах ионных пар, но с расстоянием $\text{Cd}^{2+}-\text{Cl}^-$, большим, чем в случае контактной ионной пары. Третий пик на ФРП всех растворов возникает вследствие рассеяния от собственной структуры растворителя при 0.450 нм. Формирование плеч с левой стороны этого пика у растворов мольного соотношения 1 : 40 и 1 : 80 является следствием образования второй координационной сферы катиона.

На основании проведенной интерпретации был осуществлен модельный анализ полученных экспериментальных результатов. Он был начат с насыщенного раствора. Модель, разработанная для системы мольного соотношения 1 : 8.43, включала катион Cd^{2+} , координирующий шесть молекул воды в первой координационной сфере, два иона хлора с гидратными сферами из четырех молекул растворителя, контактную ионную пару типа $\text{Cd}^{2+}-\text{Cl}^-$ и фрагмент собственной структуры растворителя. Расположение второго хлорид-

иона предполагалось на расстоянии 0.380 нм от катиона. Вторая сфера катиона не была включена в расчеты, так как в насыщенном растворе маловероятно ее формирование. Теоретические функции, рассчитанные для данной модели, не привели к удовлетворительному соответствию с экспериментом. Первый пик на расчетных функциях оказался значительно интенсивнее экспериментального. Корректировка количеств взаимодействий и расстояний в первоначальной модели привела в итоге к оптимальному варианту. Соответствие функций показано на рис. 2, а параметры оптимальной модели приведены в табл. 1. В этой модели катион координирует в первой оболочке лишь две молекулы воды на расстоянии 0.235 нм. Имеет место ионный ассоциат в котором один ион Cl^- входит в первую координационную оболочку катиона, а второй хлорид-ион несколько выдвинут из нее, занимая промежуточное положение между первой и потенциально возможной второй гидратными оболочками. Такое расположение аниона вызвано вероятно воздействием на него соседних близко расположенных катионов. Вторая координационная сфера катиона и гидратная сфера аниона отсутствуют. Наличие ионных ассоциатов в растворах хлорида кадмия хорошо согласуется с литературными данными, в частности, с работой, выполненной методами XANES и EXAFS спектроскопии [18].

Алгоритм модельного подхода к более разбавленным растворам был аналогичен использованному для насыщенного раствора. Модель, выявленная в результате расчетов в качестве оптимальной для системы мольного соотношения 1 : 12 схожа с таковой для насыщенного раствора. Основным отличием является то, что в координационную оболочку катиона входит уже три молекулы растворителя. Дальнейшее разбавление раствора приводит к началу формирования второй координационной сферы катиона и гидратной сферы анионов (раствор 1 : 20). Ион хлора, находящийся в ионном ассоциате на более дальнем расстоянии, выходит из него (раствор 1 : 40). Наиболее разбавленный раствор (1 : 80) характеризуется наличием контактной ИП с расстоянием $\text{Cd}^{2+}-\text{Cl}^-$ 0.275 нм. Катион координирует 5 молекул воды на расстоянии 0.235 нм. Общее КЧ катиона равно шести, что хорошо согласуется с литературными данными. Вторая координационная сфера катиона находится на расстоянии 0.420 нм, а гидратная сфера аниона на расстоянии 0.315 нм.

Следовательно можно сделать вывод, что в насыщенном растворе и растворах мольных соотношений 1 : 12 и 1 : 20 сформирован сложный ионный ассоциат, включающий по одному хлорид-иону в первой и второй координационных оболочках, с разбавлением ион хлора из второй сфе-

Таблица 1. Параметры оптимальных моделей водных растворов хлорида кадмия

Тип взаимо- действий	Молярное соотношение									
	1 : 8.43		1 : 12		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}
$\text{Cd}^{2+}-\text{O}$	0.235	2.2	0.235	2.9	0.235	3.9	0.235	5.1	0.235	5.0
$\text{Cd}^{2+}-\text{O}_{\text{II}}$	—	—	—	—	0.420	1.2	0.420	1.8	0.420	3.3
$\text{Cl}^{-}-\text{O}$	—	—	—	—	0.312	0.8	0.315	1.4	0.315	3.8
$\text{Cd}^{2+}-\text{Cl}^{-}$	0.257	1.1	0.260	1.17	0.260	1.1	0.260	1.0	0.275	1.0
$\text{Cd}^{2+}-\text{Cl}^{-}$	0.381	1.0	0.381	1.1	0.377	0.65	—	—	—	—

Обозначения: r_{ij} — межчастичное расстояние (нм), n_{ij} — количество парных взаимодействий, реализующихся на расстоянии r_{ij} .

ры покидает ближнее окружение катиона. Контактные ионные пары продолжают определять структуру растворов. Уменьшение концентрации раствора закономерно ведет к увеличению количества молекул воды во второй координационной сфере катиона и гидратной оболочке анионов.

Полученные экспериментальные кривые интенсивности рассеяния водных растворов нитрата кадмия представлены на рис. 3. На КИ концентрированных растворов нитрата кадмия наблюдаются весьма интенсивные малоугловые пики. Причины возникновения этих пиков были обсуждены выше.

Рассчитаны структурные функции и функции радиального распределения атомно-электронной плотности для исследованных систем, представленные на рис. 4. Первый пик на всех ФРП при 0.230 нм отражает вклады от рассеивающих групп катион — первая координационная сфера ($\text{Cd}^{2+}-\text{OH}_2$) в общую картину рассеяния. В него также вносят свой вклад расстояния между атомами кислорода в нитрат-ионе при 0.220 нм. Следующий плохо различимый пик при 0.280 нм показывает вклад от собственной структуры растворителя. Более-менее четко он проявляется только у разбавленных растворов. Слабоинтенсивный пик при 0.305 нм вероятно свидетельствует об образовании ионных пар, так как никакому другому типу взаимодействий в данной системе он не может быть приписан. Следующий интенсивный пик при 0.430 нм является отражением, как формирования катионом второй координационной сферы, так и следствием вклада от собственной структуры растворителя при ~0.450 нм. Последующий широкий и интенсивный пик обсуждался ранее для приведенных выше систем.

Основываясь на проведенной интерпретации экспериментальных пиков и имеющейся литературной информации был осуществлен модельный подход к анализу ФРП исследованных растворов. Соответствие рассчитанных и экспери-

ментальных функций показано на рис. 4, а параметры оптимальных моделей приведены в табл. 2. Анализ табл. 2 позволяет заключить следующее. Структуру насыщенного раствора определяет контактная ионная пара, в которой один

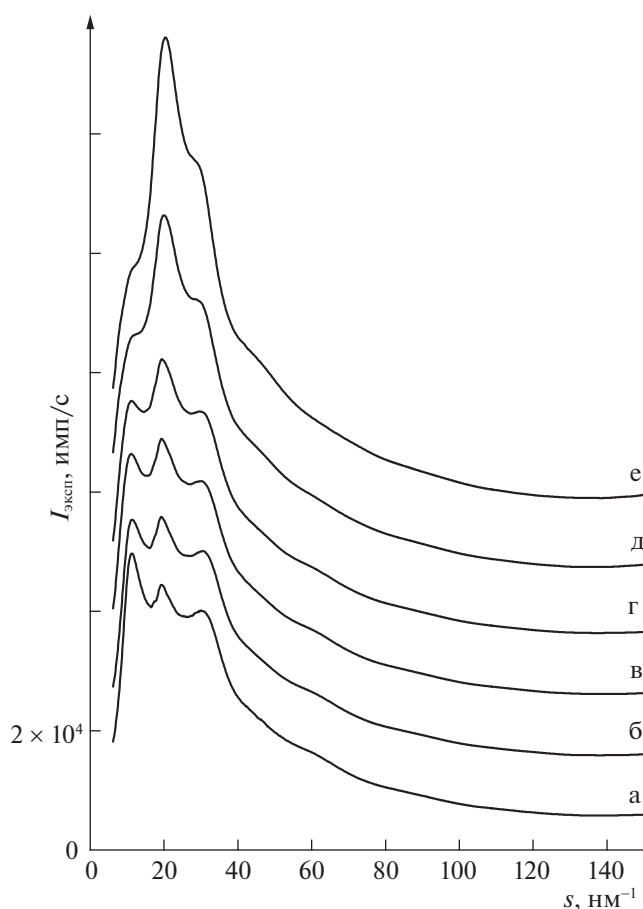


Рис. 3. Экспериментальные КИ рентгеновского рассеяния водными растворами нитрата кадмия молярных соотношений соль : вода: а — 1 : 9.14, б — 1 : 12, в — 1 : 15, г — 1 : 20, д — 1 : 40 и е — 1 : 80.

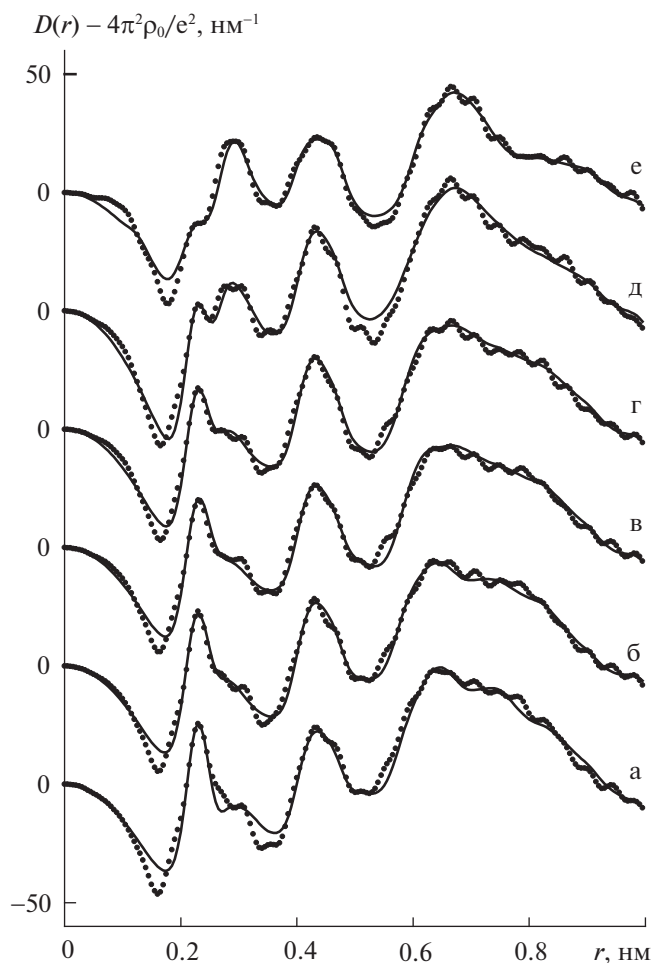


Рис. 4. Экспериментальные ФРП водных растворов нитрата кадмия мольных соотношений соль : вода: а – 1 : 9.14, б – 1 : 12, в – 1 : 15, г – 1 : 20, д – 1 : 40 и е – 1 : 80 (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

атом кислорода монодентатно расположенного нитрат-иона входит в первую координационную оболочку катиона на расстояние $\text{Cd}^{2+}-\text{O}_{\text{NO}_3^-}$

0.264 нм. Угол $\text{Cd}^{2+}-\text{O}_{\text{NO}_3^-}-\text{N}$ составляет 180° .

Ион Cd^{2+} координирует в среднем 3.5 молекулы воды на расстоянии 0.228 нм. На месте второй координационной оболочки катиона расположено примерно две молекулы воды, принадлежащие, вероятно координационной оболочке соседнего катиона. В столь концентрированной системе обобществление молекул растворителя катионами неизбежно. Нитрат-ион не формирует устойчивого гидратного окружения. Переход к системам мольного соотношения 1 : 12 и 1 : 20 ведет к незначительному увеличению количества молекул воды в первой и второй координационных оболочках катиона. Контактные ионные пары продолжают определять структуру систем. При дальнейшем разбавлении раствора до мольных соотношений 1 : 40 и 1 : 80 происходит дестройка первой координационной оболочки иона Cd^{2+} до шести атомов кислорода, пять из которых принадлежат молекулам воды и один – нитрат-иону. Увеличивается количество молекул во второй координационной оболочке катиона. Нитрат-ионы начинают формировать собственную гидратную сферу с расстоянием $\text{N}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ равным 0.355 нм. Небольшое количество молекул растворителя во второй координационной оболочке катиона и гидратной оболочке анионов является следствием формирования в растворе ионного ассоциата, препятствующего образованию полных гидратных сфер. С разбавлением незначительно уменьшается расстояние $\text{Cd}^{2+}-\text{O}$. Это вероятно вызвано уменьшением конкуренции катионов за включение молекул воды в свое ближнее окружение в связи с уменьшением концентрации.

На основании проведенных исследований можно заключить, что основное сходство структур растворов хлорида и нитрата кадмия заключается в изменении координационного числа катиона от четырех до шести с разбавлением и существовании в них ионных ассоциатов контактного типа.

Таблица 2. Параметры оптимальных моделей водных растворов нитрата кадмия

Тип взаимодействия	Мольное соотношение									
	1 : 9.14		1 : 12		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}	r_{ij}	n_{ij}
$\text{Cd}^{2+}-\text{O}$	0.228	3.5	0.227	3.7	0.227	4.2	0.222	4.7	0.221	5.0
$\text{Cd}^{2+}-\text{O}_{\text{II}}$	0.425	1.9	0.425	2.3	0.425	2.5	0.425	2.7	0.425	4.0
$\text{N}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$	—	—	—	—	—	—	0.355	1	0.355	1.5
$\text{Cd}^{2+}-\text{O}_{\text{NO}_3^-}$	0.264	1.0	0.264	1.0	0.264	1.0	0.264	1.0	0.265	1.0
$\text{Cd}^{2+}-\text{N}$	0.390	1.0	0.390	1.0	0.390	1.0	0.390	1.0	0.390	1.0

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caminiti R.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5682.
<https://doi.org/10.1063/1.443774>
2. *Caminiti R., Cucca P., Radnai T.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 11. P. 2382.
<https://doi.org/10.1021/j150655a040>
3. *Rudolph W., Irmer G.* // J. Sol. Chem. 1994. V. 23. № 6. P. 663.
4. *Rudolph W.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 4. P. 489.
<https://doi.org/10.1039/A705212J>
5. *Sadoc A., Lagarde P., Vlaic G.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. № 1. P. 23.
6. *Rudolph W.W., Pye C.C.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 18. P. 3564.
<https://doi.org/10.1021/jp973037n>
7. *Kritayakornupong C., Plankensteiner K., Rode B.M.* // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. № 48. P. 10330.
<https://doi.org/10.1021/jp0354548>
8. *de-Araujo A.S., Sonoda M.T., Piro O.E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 9. P. 2219.
<https://doi.org/10.1021/jp064835t>
9. *Chillemi G., Barone V., D'Angelo P. et al.* // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. № 18. P. 9186.
<https://doi.org/10.1021/jp0504625>
10. *D'Angelo P., Chillemi G., Barone V. et al.* // Ibid. 2005. V. 109. № 18. P. 9178.
<https://doi.org/10.1021/jp050460k>
11. *D'Angelo P., Migliorati V., Mancini G. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 46. P. 11833.
<https://doi.org/10.1021/jp806098r>
12. *Yuan X., Zhang C.* // Comput. Theor. Chem. 2020. V. 1171. P. 112666.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.112666>
13. *Смирнов П.П., Гречин О.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 474. Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 517.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417030268>
14. *Смирнов П.П., Гречин О.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1709. Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 11. P. 2213.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419110281>
15. *Novotny P., Söhnel O.* // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 1. P. 49.
16. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.
17. *Johansson G., Sandstrom M.* // Chem. Scripta. 1973. V. 4. № 5. P. 195.
18. *Bazarkina E.F., Pokrovski G.S., Zotov A.V. et al.* // Chem. Geology. 2010. V. 276. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.03.006>

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ МОРФОЛИН© 2023 г. В. И. Жучков^а, В. М. Раева^{а,*}, А. А. Ульянова^б^аМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия^бМосковский педагогический государственный университет, Москва, Россия

*e-mail: raeva1@gmail.com

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Экспериментально изучены плотности бинарных и трехкомпонентных смесей морфолина с диметилсульфоксидом и N-метил-2-пирролидоном при 293.15 К и атмосферном давлении; из экспериментальных данных рассчитаны отклонения плотности и избыточные молярные объемы смесей, концентрационные зависимости для бинарных систем описаны полиномом Редлиха–Кистера; построены диаграммы изолиний плотности системы морфолин–диметилсульфоксид – N-метил-2-пирролидон

Ключевые слова: плотность, избыточный молярный объем, морфолин, диметилсульфоксид, N-метил-2-пирролидон, диаграмма изолиний

DOI: 10.31857/S0044453723060341, EDN: KDJEZZ

Морфолин (МФ) используют как индивидуальное селективное вещество, а также в составе смешанных растворителей при экстрактивной ректификации и экстракции в технологиях разделения преимущественно углеводородных смесей [1–5]. Введение МФ в состав смешанных (бинарных, трехкомпонентных) растворителей может повышать их селективность, а также обеспечивать более благоприятный температурный режим экстрактивной ректификации [1, 3].

МФ представляет собой гетероциклическое соединение с разными функциональными группами, что определяет его химическую активность и разнообразие межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в бинарных и трехкомпонентных жидких смесях. Это делает возможным его использование в качестве селективного агента для разделения смесей органических продуктов. При обсуждении ММВ и строения жидких растворов анализируют избыточные термодинамические свойства растворов. Из данных состав–плотность (ρ) смесей рассчитывают избыточные молярные объемы (V^E):

$$V^E = \sum_{j=1}^{j=k} x_j M_j (\rho_j^{-1} - \rho_j^{-1}), \quad (1)$$

где x_j – содержание компонента j в смеси, M_j – молярная масса чистого вещества, г моль⁻¹, ρ_j –

плотность чистого жидкого вещества j , г см⁻³, ρ – плотность смеси, г см⁻³, k – число компонентов в смеси.

Данные состав–плотность бинарных и трехкомпонентных смесей имеют также самостоятельное значение для инженерных расчетов и физико-химического анализа. Массивы экспериментальных данных используют для оценки отклонений плотности ($\Delta\rho$) от аддитивных значений:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_{ad}, \quad (2)$$

где ρ – плотность смеси, ρ_{ad} – значения, рассчитанные по аддитивности:

$$\rho_{ad} = \sum_{j=1}^{j=k} \rho_j x_j, \quad (3)$$

где ρ_j – плотность чистого жидкого компонента j , x_j – содержание компонента j в смеси, k – число компонентов в смеси. Оценка величин $\Delta\rho$ для конкретных смесей позволяет обоснованно принимать решение об использовании допущения (2) в расчетах процессов разделения и инженерного оборудования.

Данные состав–свойство бинарных растворов, содержащих МФ, менее изучены по сравнению со смесями органических веществ с другими промышленными растворителями: диметилсуль-

Таблица 1. Характеристика реактивов

Реактив	Образец	CAS No.	Поставщик	Содержание вещества, мас. %
Морфолин (ч)	1	110-91-8	ЛенРеактив	≥0.99
Морфолин	2		Sigma Aldrich	≥0.995
Диметилсульфоксид		67-68-5	Sigma Aldrich	≥0.995
N-Метил-2-пирролидон	1	872-50-4	Компонент-Реактив	≥0.997
	2		Sigma Aldrich	≥0.995

Обозначения: 1 и 2 — образец 1 и 2 соответственно.

фоксидом (ДМСО), N-метил-2-пирролидоном (N-МП), диметилацетамидом и др. Для бинарных смесей, содержащих МФ, экспериментально определены диэлектрические [6], оптические, акустические и транспортные свойства [7–11].

Для полного концентрационного диапазона значения $V^E(x) > 0$ наблюдаются в растворах МФ с кумолом (298.15–308.15 К) [12], мезитиле-ном (298.15–313.15 К) [13] и диметилформамидом (298.15 К) [14]. Смешанные отклонения от идеального поведения $V^E(x)$ (>0 ; 0 ; <0) зафиксированы при 298.15 К в смесях МФ с ДМСО [14] и хлорбензолом [15]. Примерами систем с $V^E(x) < 0$ являются бинарные растворы МФ с ароматическими углеводородами — бензолом (298.15–313.15 К) [13, 14, 16], толуолом, μ -ксилолом (303.15–313.15 К) [13]; водой (298.15–333.15 К) [17, 18]; спиртами — изобутанолом и 2-метилгексанолом (293.15–313.15 К) [19, 20], 1-деканолом (293.15–333.15 К) [21], алканами C_1 – C_4 (298.15–308.15 К) [7, 14, 22]. На основании экспериментальных значений плотности бинарных смесей получены массивы данных $V^E(x)$ для смесей МФ с промышленными агентами: пропиленгликолем (293.15–313.15 К) [23], алкилцеллозольвами (303.15–313.15 К) [24], пиридином (303.15 К) [7], моноэтаноламином и этиленгликолем (313.15 К) [4]. Значения $V^E(x)$ в перечисленных примерах отрицательны.

Данные $V^E(x)$ необходимы для прогнозирования селективного действия смешанных агентов. Например, для повышения селективности МФ как экстрагента для разделения углеводородных смесей рекомендовано добавлять к нему полярные, сильно ассоциированные растворители [1, 25].

Трехкомпонентные смеси, содержащих МФ, изучены в меньшей степени. Опубликованы данные о плотностях и избыточных молярных объемах трехкомпонентных смесей МФ — циклогексанон — 1-гексанол при 308.15 и 318.15 К [9] и МФ — 1,4-диоксан — толуол (нитробензол) при 308.15 К [11]. Насколько нам известно, данные о свойствах трехкомпонентных смесей, со-

держащих МФ и другие промышленно значимые высоко кипящие растворители, отсутствуют.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению плотности бинарных и трехкомпонентных смесей, образованных МФ с ДМСО и N-МП при 293.15 К и атмосферном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика реактивов представлена в табл. 1. Для измерения плотности использовали реактивы разных производителей, без дополнительной очистки. Чистоту веществ определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа Кристалл-5000 (ХРОМАТЕК, Россия). Чистота реактивов, указанная производителями, подтверждена результатами ГЖХ. Условия ГЖХ: капиллярная колонка ZB-FFAP, длина — 50 м, внутренний диаметр — 0.32 мм, толщина пленки FT — 0.5 мкм; температура термостата колонки — 303–353 К. Температура детектора по теплопроводности 423 К, температура порта ввода 453 К. Газ-носитель — гелий, расход 21 мл/мин.

Плотность измеряли с помощью вибрационного плотномера ВИП-2МР (Термэкс, Россия) с автоматическим режимом управления. Плотномер был откалиброван по воздуху и дважды дистиллированной воде в соответствии с инструкцией производителя. Диапазон измеряемых значений плотности не превышает 2.0 г см^{-3} , предел допустимой абсолютной погрешности составляет $\pm 0.0001 \text{ г см}^{-3}$. Температура в измерительной ячейке устанавливается автоматически встроенным электронным термостатом с точностью поддержания температуры ± 0.01 град.

Определение коэффициентов преломления веществ (n_D) проводили с использованием рефрактометра ATAGO NAR-1T liquid (ATAGO Co., Ltd., Япония). Прибор позволяет проводить измерения в диапазоне значений $n_D = 1.3000$ – 1.7000 с точностью ± 0.0002 . Прибор имеет штуцеры для подключения циркуляционного термостата и измерений в диапазоне температур 278–323 К с погрешностью ± 0.02 град.

Таблица 2. Плотность чистых жидкостей (г см⁻³)

Вещество	293.15 К		313.15 К	
	ρ	ρ_{lit}	ρ	ρ_{lit}
МФ	0.9989 (1)	0.9954 [21]	0.9817 (1)	0.97982 [21]
	1.00032 (2)	1.0001 [4]		0.9878 [4]
		1.00059 [19]	–0.9818 (2)	0.98148 [19]
		1.0006 [20, 23]		0.9815 [20, 23]
				0.9818 [13]
				0.98112 [18]
N-МП	1.0346 (1)	1.0346 [26]	1.0149 (1)	1.0149 [26]
	1.0337 (2)		1.0146 (2)	
ДМСО	1.1003	1.1003 [26]	1.0803	1.0804 [26]

Обозначения: **1** и **2** — образец 1 и 2 соответственно.

Навески готовили с помощью аналитических весов OHAUS Adventurer AX324 (OHAUS, США), точность измерения ± 0.0001 г.

Измерения свойств чистых жидкостей проводили не менее четырех раз. Далее приводятся средние значения плотности и показателя преломления. Все измерения проводили при давлении 101.3 ± 0.05 кПа в маностатированном боксе.

Растворы для измерений плотности смесей готовили смешением рассчитанных объемов жидкостей. Точность приготовления смесей не превышала 0.01 мас. %. При приготовлении трехкомпонентных смесей МФ добавляли к бинарным смесям ДМСО — N-МП известного состава. Для каждой смеси плотность определяли не менее трех раз. Измерения $\rho(x)$ проводили для каждой бинарной системы и каждой текущей трехкомпонентной системы ($x_{\text{ДМСО}}/x_{\text{N-МП}}$) в одинаковых условиях. Далее во всех таблицах приведены средние значения.

Плотности чистых жидкостей: измеренные значения (ρ) и данные других авторов (ρ_{lit}), приведены в табл. 2. Плотность ДМСО измерена нами ранее [26].

При 293.15 К плотности образцов МФ и N-МП различаются менее чем на 0.14%. Относительные ошибки RD измеренных значений плотности

$$RD = 100 \frac{\rho - \rho_{lit}}{\rho}$$

не превышают 0.03% для ДМСО и 0.17–0.22% для N-МП. Для МФ максимальные значения RD составляют 0.35% (образец **1**) и 0.49% (образец **2**).

Измеренные значения показателей преломления (n_D) чистых МФ, N-МП и ДМСО находятся в диапазоне приведенных в литературе данных (n_{Dlit}) при 293.15 К (табл. 3).

Экспериментальные данные $\rho(x)$ для полного диапазона составов бинарных смесей приведены в табл. 4 и 5. Для приготовления трехкомпонентных смесей использовали образцы **1** МФ и N-МП. Массивы экспериментальных данных $\rho(x)$ представлены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости плотности бинарных смесей, содержащих МФ, от состава приведены на рис. 1, 2. Плотности смесей МФ–N-МП, приготовленных из образцов **1** и **2**, незначительно различаются в областях составов с высоким содержанием МФ и N-МП. Это может быть обусловлено разным содержанием примесей в образцах МФ.

Таблица 3. Показатель преломления чистых жидкостей

Вещество	293.15 К		313.15 К	
	n_D	n_{Dlit}	n_D	n_{Dlit}
МФ (1)	1.4548	1.45453 [21]	1.4472	1.44574 [21]
		1.4553 [27]		1.4464 [10]
		1.454 [28]		
N-МП (1)	1.4703	1.46952 [29]	1.4636	1.46095 [29]
		1.4688 [30, 32]		1.4657 [30]
		1.4691 [31]		1.4603 [31]
		1.4706 [31]		1.4621 [31, 32]
		1.4698 [32]		1.4614 [32]
ДМСО	1.4785	1.4795 [35]	1.471	1.4702 [33]
		1.4768 [36]		1.4742 [34]
				1.4717 [34]
				1.4694 [36]

Таблица 4. Экспериментальные значения плотности, отклонения плотности и избыточные молярные объемы смесей морфолин (x) – N-метил-2-пирролидон (1-x) при 293.15 К и атмосферном давлении

x, мол. доли	ρ , г см ⁻³	$\Delta\rho \times 10^4$, г см ⁻³	$V^E \times 10^2$, см ³ моль ⁻¹	x, мол. доли	ρ , г см ⁻³	$\Delta\rho \times 10^4$, г см ⁻³	$V^E \times 10^2$, см ³ моль ⁻¹
вещества – образцы 1				вещества – образцы 2			
0	1.0346	0	0	0	1.0337	0	0
0.1869	1.0280	1.1	3.6	0.0501	1.0321	0.4	0.6
0.2488	1.0258	1.3	4.4	0.2000	1.02715	1.3	3.5
0.3340	1.0228	1.8	5.0	0.3506	1.0222	2.4	4.8
0.4260	1.0196	2.5	5.1	0.4992	1.01735	3.6	4.4
0.5034	1.0169	3.2	4.7	0.6260	1.0132	4.4	3.4
0.6442	1.0120	4.4	3.0	0.6500	1.0124	4.5	3.0
0.7480	1.0083	4.8	1.5	0.7999	1.0074	4.4	1.1
0.8211	1.0057	4.5	0.5	0.9503	1.0022	2.6	-0.5
0.9240	1.0019	2.7	-0.25	1	1.00032	0	0
1	0.9989	0	0				

Таблица 5. Экспериментальные значения плотности, отклонения плотности и избыточные молярные объемы бинарных смесей, содержащих диметилсульфоксид при 293.15 К и атмосферном давлении

x, мол. доли	ρ , г см ⁻³	$\Delta\rho \times 10^3$, г см ⁻³	$V^E \times 10^2$, см ³ моль ⁻¹	x, мол. доли	ρ , г см ⁻³	$\Delta\rho \times 10^3$, г см ⁻³	$V^E \times 10^2$, см ³ моль ⁻¹
МФ (x) – ДМСО (1 – x)				ДМСО (x) – N-МП (1 – x) [26]			
0	1.1003	0	0	0	1.0346	0	0
0.1022	1.0887	-1.3	-5.5	0.0786	1.0380	-1.8	4.58
0.1869	1.0792	-2.2	-7.9	0.1045	1.0392	-2.3	5.65
0.2517	1.0720	-2.8	-9.4	0.1828	1.0431	-3.5	7.37
0.3340	1.0631	-3.4	-10.1	0.2564	1.0471	-4.3	7.45
0.3979	1.0564	-3.6	-10.9	0.3582	1.0529	-5.2	7.62
0.5341	1.0426	-3.5	-12.4	0.4567	1.0589	-5.7	7.33
0.6502	1.0316	-2.8	-14.1	0.5595	1.0656	-5.8	6.59
0.6952	1.0273	-2.5	-14.2	0.6952	1.0752	-5.1	4.96
0.7790	1.0196	-1.7	-14.0	0.7494	1.0793	-4.5	4.09
0.9008	1.0084	-0.6	-9.7	0.8779	1.0897	-2.6	1.48
1	0.9989	0	0	0.8995	1.0915	-2.2	1.30
				1	1.1003	0	0

По экспериментальным данным $\rho(x)$ были рассчитаны отклонения плотности (2) и избыточные молярные объемы (1) бинарных смесей (табл. 4, 5). Молярные массы веществ (M_j , г моль⁻¹) приняты: МФ – 87.1, ДМСО – 78.13, N-МП – 99.13. Чистота МФ и N-МП не влияет на качественный вид концентрационных зависимостей $\Delta\rho(x)$ и $V^E(x)$ (рис. 3, 4).

Значения $\Delta\rho$ необходимы для оценки возможности использования аддитивных значений плотности смесей в расчетах, если экспериментальные данные для трехкомпонентных смесей

отсутствуют. Образование смесей МФ–N-МП сопровождается меньшими отклонениями плотности от аддитивных значений (2) в сравнении с бинарными составляющими трехкомпонентной системы, содержащих ДМСО (табл. 5).

Для корреляции зависимостей состав–свойство ϕ ($\phi = \Delta\rho, V^E$) бинарных растворов применили уравнение Редлиха–Кистера:

$$\phi = x(1-x) \sum_{i=0}^{i=N} B_i(1-2x)^i. \quad (4)$$

Таблица 6. Плотность смесей морфолин–диметилсульфоксид–N-метил-2-пирролидон при 293.15 К и атмосферном давлении

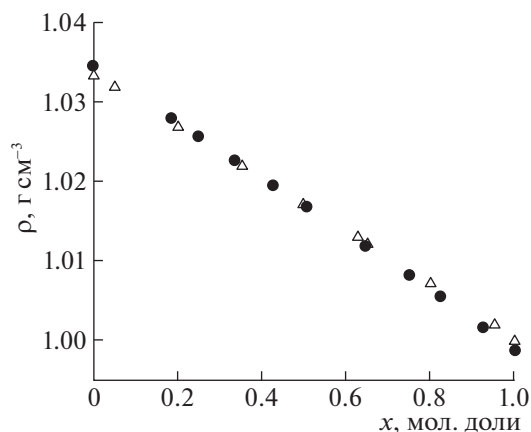
$x_{\text{МФ}}$, мол. доли	ρ , г см ⁻³	$x_{\text{МФ}}$, мол. доли	ρ , г см ⁻³	$x_{\text{МФ}}$, мол. доли	ρ , г см ⁻³
$x_{\text{ДМСО}}/x_{\text{N-МП}} = 3 : 1$		$x_{\text{ДМСО}}/x_{\text{N-МП}} = 1 : 1$		$x_{\text{ДМСО}}/x_{\text{N-МП}} = 1 : 3$	
0.0827	1.0713	0.1028	1.0511	0.1442	1.0412
0.1509	1.0654	0.1550	1.0472	0.1499	1.0409
0.2350	1.0584	0.2511	1.0416	0.2502	1.0363
0.2994	1.0532	0.2951	1.0394	0.2850	1.0346
0.3498	1.049	0.3694	1.036	0.3703	1.0305
0.4249	1.0431	0.4601	1.0317	0.4550	1.0263
0.5028	1.0366	0.4996	1.0298	0.5031	1.0240
0.5949	1.0297	0.6051	1.0238	0.6099	1.0186
0.6999	1.0221	0.7050	1.0175	0.6949	1.0144
0.7201	1.0206	0.7475	1.0148	0.7492	1.0117
0.8302	1.0218	0.8100	1.0104	0.8566	1.0063
0.9176	1.0061	0.8940	1.0049	0.9098	1.0035

Средние относительные отклонения (δ_ϕ , %) и стандартное отклонение (σ_ϕ) рассчитывали следующим образом:

$$\delta_\phi = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \left| \frac{\phi - \phi_{\text{cal}}}{\phi} \right|, \quad (5)$$

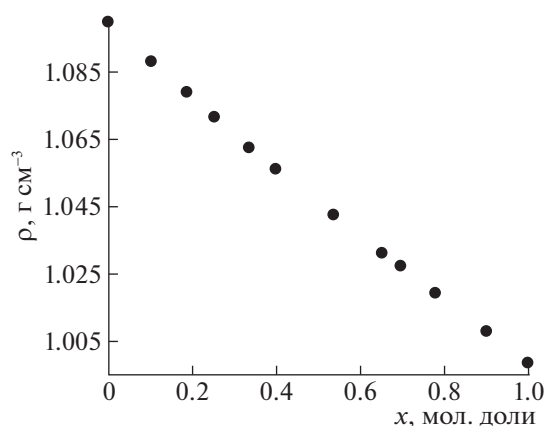
$$\sigma_\phi = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (v^E - v_{\text{cal}}^E)^2}{n - N} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь n – число бинарных смесей, N – число коэффициентов выражения (4). Коэффициенты полиномов B_i (4), значения δ_ϕ , σ_ϕ приведены в табл. 7.

**Рис. 1.** Плотность смесей морфолин (x) – N-метил-2-пирролидон (1 – x) при 293.15 К; образцы: 1 (●), 2 (△).

Избыточные термодинамические свойства жидких смесей определяются химической структурой, размером и формой молекул, а также изменениями ММВ, сопровождающими образование растворов. МФ представляет собой циклическую молекулу, которая содержит эфирную группу и аминогруппу. Он является полярным растворителем без ассоциации молекул в чистой жидкости [37]. ДМСО и N-МП относят к высоко полярным веществам, склонным к ассоциации, но не образующим сетки Н-связей в чистой жидкости [38, 39].

Отрицательные значения избыточного молярного объема для всех составов бинарных растворов, содержащих апротонные дипольные молекулы органических веществ, обычно связывают с переносом заряда, диполь-дипольным взаимодействием и наличием Н-связей между молекулами разного вида. Уменьшение объема при обра-

**Рис. 2.** Плотность смесей морфолин (x) – диметилсульфоксид (1 – x) при 293.15 К.

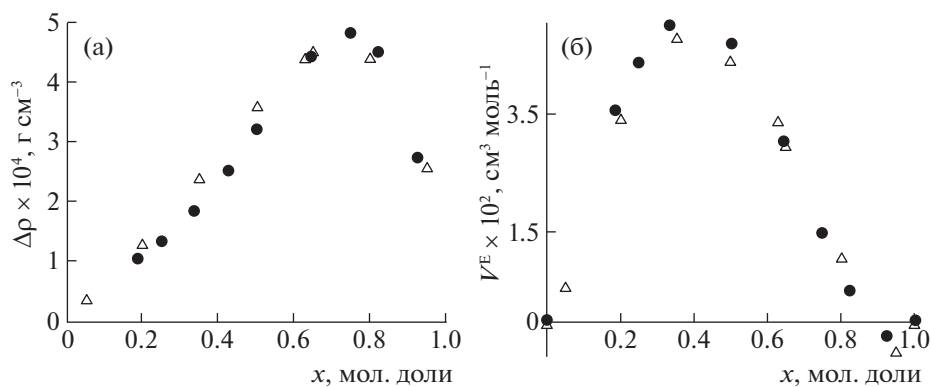


Рис. 3. Отклонение плотности и избыточный молярный объем смесей морфолин (x) – N-метил-2-пирролидон ($1 - x$) при 293.15 K: а – $\Delta\rho$, б – V^E ; образцы: 1 (●), 2 (△).

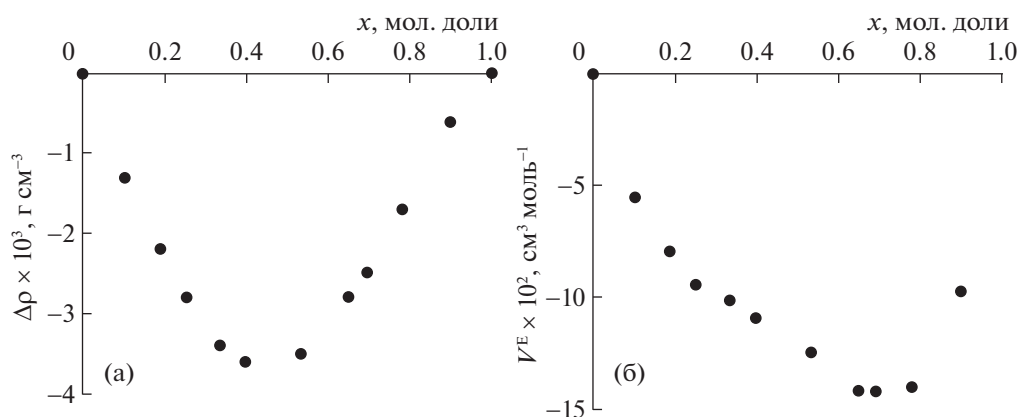


Рис. 4. Отклонение плотности и избыточный молярный объем смесей морфолин (x) – диметилсульфоксид ($1 - x$) при 293.15 K: а – $\Delta\rho$, б – V^E ; образцы: 1 (●), 2 (△).

зовании растворов из молекул разных формы и размеров объясняют также более компактной “упаковкой” молекул в сравнении со структурой чистых жидкостей. Для бинарных смесей, содержащих МФ, обсуждается влияние на избыточные молярные объемы ассоциации одинаковых и разных молекул, донорно-акцепторное взаимодействие и структурные эффекты [38–40].

Положительные значения $V^E(x)$ при образовании растворов ДМСО и N-МП могут быть обусловлены дисперсионными силами и разрушени-

ем ассоциатов, присутствующих в чистых жидкостях [26, 41]. Поскольку в растворах МФ–ДМСО избыточные молярные объемы отрицательны, можно предположить присутствие разноименных ассоциатов растворителей (рис. 4б). При 298.15 K абсолютные значения V^E уменьшаются [14].

Согласно расчетным данным (табл. 4) растворы МФ–N-МП проявляют смешанные отклонения от идеального поведения. Поскольку в смесях, обогащенных МФ, малы абсолютные значения избыточных молярных объемов, то невозможно экс-

Таблица 7. Коэффициенты выражения (4) и ошибки описания данных для бинарных смесей, содержащих морфолин

Бинарная система	φ	B_0	B_1	B_2	B_3	δ_φ	$\sigma_\varphi \times 10^3$
МФ (x) – ДМСО ($1 - x$)	V^E	–0.4831	–0.2556	–0.5653	–0.0751	0.83	1.35
	$\Delta\rho$	–0.0144	0.0045	0.0069	–0.0001	0.58	0.019
МФ (x) – N-МП ($1 - x$)	V^E	0.1881	–0.1578	–0.1278	0.0041	0.05	0.014
	$\Delta\rho$	0.0013	0.0018	0.0015	-3.2×10^{-7}	0.12	0.008

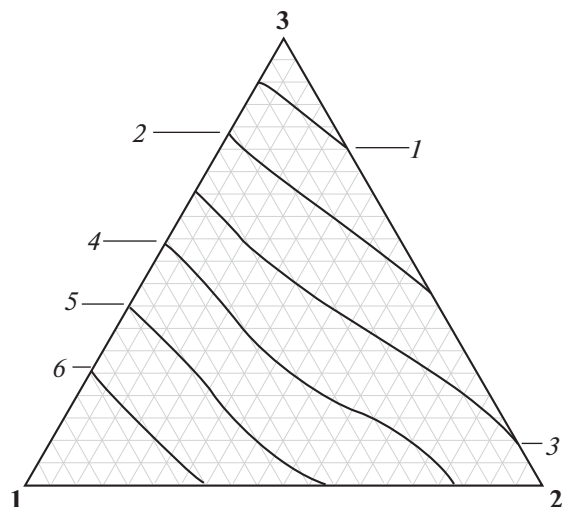


Рис. 5. Диаграммы изолиний плотности системы ДМСО (1) – N-МП (2) – МФ (3) при 293.15 К: 1 – 1.0084, 2 – 1.0196, 3 – 1.0316, 4 – 1.0426, 5 – 1.0564, 6 – 1.0720 (г см^{-3}).

периментально определить состав, в котором значения $V^E \approx 0$. Такая же особенность имеет место в смесях МФ–ДМСО при 298.15 К [14]. Для обсуждения ММВ в растворах МФ–N-МП требуются дальнейшие экспериментальные исследования плотности при более высоких значениях температуры.

По экспериментальным данным плотности (табл. 6) и значениям, определенным дополнительно с использованием метода секущих и сечений, построена диаграмма изолиний плотности

системы МФ–ДМСО–N-МП при 293.15 К (рис. 5). Ее качественный вид, а именно: отсутствие экстремальных точек на граничном контуре диаграмм изолиний соответствует аналогичным структурам диаграмм плотности трехкомпонентных систем, построенным по данным [9, 11]: МФ–циклогексанон–1-гексанол и МФ–1,4-диоксан–нитробензол. Изолинии плотности в этих системах также не линейны (рис. 6).

Диаграммы изолиний плотности можно использовать для определения составов фракций трехкомпонентных смесей, подлежащих разделению в различных технологиях органических продуктов [1, 42].

По экспериментальным данным, полученным в этой работе, были рассчитаны значения отклонения плотности (2) и избыточные молярные объемы (1) трехкомпонентных смесей. Массивы данных приведены в табл. 8.

Отклонения плотности бинарных составляющих системы ДМСО–N-МП–МФ при 293.15 К различны: положительны для МФ–N-МП (рис. 3а), отрицательны для смесей с ДМСО (рис. 4а). Смесей МФ–N-МП характеризуются $\Delta\rho(x) > 0$ [26]. Поэтому на диаграмме изолиний $\Delta\rho$ будут присутствовать области положительных и отрицательных значений, разделенные линией $\Delta\rho = 0$. Область отрицательных значений примыкает к вершине ДМСО.

Избыточные молярные объемы смесей МФ–циклогексанон–1-гексанол при 308.15 и 318.15 К отрицательны [9]. Системы МФ–1,4-диоксан–нитробензол и МФ–1,4-диоксан–толуол при 308.15 К проявляют смешанные отклонения [11]. Область положительных значений V^E примыкает

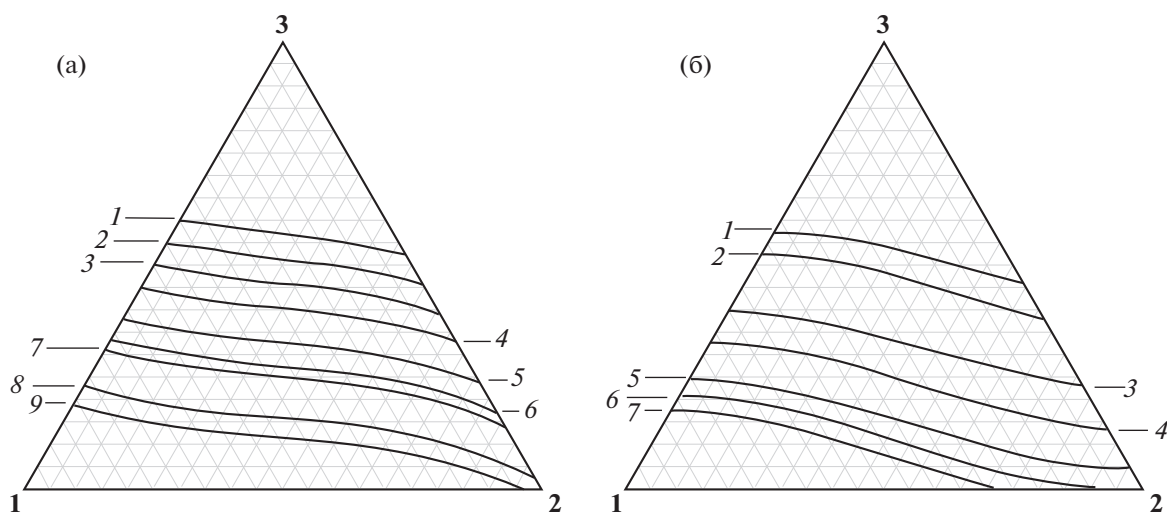


Рис. 6. Диаграммы изолиний плотности трехкомпонентных систем, содержащих морфолин, при 308.15 К: а – морфолин (1)–1,4-диоксан (2)–нитробензол (3): 1 – 1.1159, 2 – 1.1051, 3 – 1.0936, 4 – 1.0853, 5 – 1.071, 6 – 1.059, 7 – 1.0543, 8 – 1.0351, 9 – 1.025 (г см^{-3}); б – морфолин (1)–циклогексанон (2)–1-гексанол (3): 1 – 0.871, 2 – 0.879, 3 – 0.9003, 4 – 0.9093, 5 – 0.9314, 6 – 0.935, 7 – 0.9485 (г см^{-3}).

Таблица 8. Значения отклонения плотности и избыточного молярного объема смесей ДМСО–N–МП–МФ при 293.15 К и атмосферном давлении

$x_{\text{МФ}}$, мол. доли	$\Delta\rho \times 10^3$, г см ⁻³	$V^E \times 10^2$, см ³ моль ⁻¹	$x_{\text{МФ}}$, мол. доли	$\Delta\rho \times 10^3$, г см ⁻³	$V^E \times 10^2$, см ³ моль ⁻¹	$x_{\text{МФ}}$, мол. доли	$\Delta\rho \times 10^3$, г см ⁻³	$V^E \times 10^2$, см ³ моль ⁻¹
$x_{\text{ДМСО}}/x_{\text{N-МП}} = 3 : 1$			$x_{\text{ДМСО}}/x_{\text{N-МП}} = 1 : 1$			$x_{\text{ДМСО}}/x_{\text{N-МП}} = 1 : 3$		
0.0827	-5.5	8.5	0.1028	-9.3	36.85	0.1442	-2.3	-3.5
0.1509	-5.7	7.5	0.1550	-9.65	41.17	0.1499	-3.5	-3.29
0.2350	-5.5	5.1	0.2511	-8.6	36.34	0.2502	-1.7	-4.66
0.2994	-5.3	2.4	0.2951	-7.85	30.97	0.2850	-1.6	-4.84
0.3498	-5.1	2.1	0.3694	-6.1	20.04	0.3703	-1.2	-4.87
0.4249	-4.8	0.77	0.4601	-4.25	7.5	0.4550	-1.0	-4.54
0.5028	-4.4	1.29	0.4996	-3.4	2.95	0.5031	-0.8	-4.47
0.5949	-3.65	-2.4	0.6051	-2.1	-4.6	0.6099	-0.6	-3.65
0.6999	-2.4	-6.5	0.7050	-1.6	-3.61	0.6949	-0.4	-3.2
0.7201	-2.1	-7.5	0.7475	-1.5	-1.83	0.7492	-0.2	-3.0
0.8302	-0.55	-12.4	0.8100	-1.55	1.6	0.8566	-0.1	-1.9
0.9176	0.3	-11.45	0.8940	-1.3	5.3	0.9098	-0.025	-1.5

к бинарной составляющей МФ–1,4-диоксан. Для других составов трехкомпонентных смесей характерны $V^E < 0$. Представленных в работах [9, 11] данных недостаточно для определения структуры диаграмм изолиний избыточного молярного объема.

Диаграмма $V^E = \text{const}$ системы МФ–ДМСО–N–МП при 293.15 К имеет сложную структуру, поскольку знаки величин $V^E(x)$ ее бинарных составляющих различны: ДМСО–N–МП проявляет положительные [26], МФ–ДМСО – отрицательные, МФ–N–МП – близка к идеальному поведению (рис. 3б, 4б). Присутствует изолиния $V^E = 0$ (табл. 8). Область $V^E < 0$ примыкает к точке МФ и бинарной составляющей МФ–ДМСО.

Таким образом, проведены измерения показателей преломления и плотности индивидуальных жидких растворителей. Экспериментальные значения соответствуют литературным данным. Для N–МП значения показателя преломления превышают литературные значения, что можно объяснить более высокой чистотой вещества.

Различная чистота образцов МФ и N–МП не влияет на качественный вид концентрационных зависимостей отклонений плотности и избыточных молярных объемов смесей, содержащих МФ.

ММВ в трехкомпонентных смесях, образованных МФ, ДМСО и N–МП, сильно зависят от состава: на диаграммах изолиний плотности и избыточного молярного объема присутствуют области противоположных по знаку величин $\Delta\rho$ и V^E . Это свидетельствует о присутствии в смешанном растворителе ДМСО–N–МП–МФ различных типов ММВ, что может обеспечить его селективные

свойства при использовании в качестве экстрактивного агента при разделении компонентов различной химической природы.

Локализация конкретных изолиний $\Delta\rho = \text{const}$ затруднена в областях, примыкающих к бинарным составляющим МФ–N–МП. Значения $V^E(x)$ также являются наименьшими среди бинарных растворов. Поэтому для областей составов трехкомпонентных смесей, примыкающих к составляющей МФ–N–МП, допустимо рассчитывать свойства по аддитивным значениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственное задание 0706-2020-0020).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайле А.А., Сомов В.В., Залищевский Г.Д. Морфолин и его производные. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2007. 332 с.
2. Marrufó B., Sanchotello M., Loras S. // Fluid Phase Equil. 2010. V. 296. № 2. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.04.008>
3. Coca J., Pis J.J. // J. Chem. Eng. Data. 1979. V. 24. № 2. P. 103. <https://doi.org/10.1021/je60081a017>
4. Kozin V.G., Mukhamadiev A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 7. P. 1061. <https://doi.org/10.1023/A:1020791608247>
5. Козин В.Г., Мухамадиев А.А. // ЖПХ. 2001. Т.74. № 8. С. 1252.

6. Parthipan G., Thenappan T. // J. Mol. Liq. 2008. V. 138. № 1–3. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.06.010>
7. Rama Rao G.V., Viswanatha Sarma A., Rambabu G. // IJPAP. 2004. V. 42. № 11. P. 820.
8. Rama Rao G.V., Viswanatha Sarma A., Ramachandra D., Rambabu G. // Indian J. Chem. 2007. V. 46A. P. 1972.
9. Venis A.R., Rajkumar X.R. // Orient. J. Chem. 2011. V. 27. № 1. P. 105.
10. Makavana M., Sharma S. // J. Mol. Liq. 2016. V. 222. P. 535.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.045>
11. Umasivakami K., Vaideeswaran S., Venis A.R. // J. Serb. Chem. Soc. 2018. V. 83. № 10. P. 1131.
<https://doi.org/10.2298/JSC170829056U>
12. Gil B.K., Sharma H., Rattan V.R. // Int. J. Chem. Mol. Eng. 2016. V. 10. № 3. P. 325.
13. Sharma S., Makavana M. // Fluid Phase Equil. 2014. V. 375. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.008>
14. Awwad A.M., Allos E.I., Salman S.R. // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 3. P. 265.
<https://doi.org/10.1021/je00053a013>
15. Абрамович А.И., Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 7. С. 1269.
16. Ланишина Л.В., Абрамович А.И. // Там же. 2007. Т. 81. № 2. С. 239.
17. Minevich A., Marcus Y. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. № 1. P. 208.
<https://doi.org/10.1021/je020191g>
18. Maham Y., Boivineau M., Mather A.E. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 1725.
<https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0885>
19. Satei A., Azim Soltanabadi A. // J. Mol. Liq. 2022. V. 348. 118417.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118417>
20. Mirzaee R., Soltanabadi A., Ranjbar S., Fakhri Z. // Struct. Chem. 2021. V. 32. P. 2319.
<https://doi.org/10.1007/s11224-021-01808-9>
21. Kumari A., Aniya V., Rane N.V. et al. // Thermochim. Acta. 2017. V. 649. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.010>
22. Park S.-J., Fischer K., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 4. P. 859.
<https://doi.org/10.1021/je00016a050>
23. Fakhri Z., Azad M. T. // J. Mol. Liq. 2020. V. 302. 112584.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112584>
24. Bala D., Gowrisankar M., Ramachandran D. // Int. J. Ambient Energy 1. 2020. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1852112>
25. Козин В.Г., Мухамадиев А.А. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 311.
26. Zhuchkov V.I., Raeva V.M., Frolkova A.K. // Chem. Data Col. 2022. V. 38. 100840.
<https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100840>
27. Simoiu A.-M., Iacob A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. P. 329.
<https://doi.org/10.1007/s10973-012-2345-z>
28. Friedman H.B., Barnard A., Doe W.B. et al. // JACS. 1940. V. 62. № 9. P. 2366.
<https://doi.org/10.1021/ja01866a029>
29. Živković N.V., Šerbanović S.S., Kijevčanin M.Lj., Živković E.M. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 12. P. 3332.
<https://doi.org/10.1021/je400486p>
30. García-Abuín A., Gomez-Díaz D., La Rubia M.D. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 6. P. 2904.
<https://doi.org/10.1021/je200121f>
31. García-Abuín A., Gomez-Díaz D., La Rubia M.D., Navaza J.M. // Ibid. 2011. V. 56. № 3. P. 646.
<https://doi.org/10.1021/je100967k>
32. López A.B., García-Abuín A., Gómez-Díaz D. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 61. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.020>
33. Ciocirlan O., Iulian O. // J. Serb. Chem. Soc. 2009. V. 74. № 3. P. 317.
<https://doi.org/10.2298/JSC0903317C>
34. Harmandeep Singh Gill, Rattan V.K. // J. of Thermodynamics. 2014. № 3. Art. ID 607052.
<https://doi.org/10.1155/2014/607052>
35. Tsierekos N.G., Kelarakis A.E., Palaiologou M.M. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 395.
<https://doi.org/10.1021/je990271t>
36. Ciocirlan O., Iulian O. // J. Serb. Chem. Soc. 2008. V. 73. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.2298/JSC0801073C>
37. Bala D., Gowrisankar M., Ramachandran D. et al. // Intern. J. of Ambient Energy. 2020. V. 41.
<https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1852112>
38. Wang X., Yang F., Gao Y., Liu Z. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 57. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.021>
39. Ramos-Estrada M., López-Cortés I.Y., Iglesias-Silva G.A., Pérez-Villaseñor F. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 4425.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00537>
40. Venis A.R., Rajkumar X.R. // Asian J. Chemistry. 2014. V. 26. № 15. P. 4711.
<https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.16182>
41. Budeanu M.M., Dumitrescu V. // Appl. Sci. 2022. V. 12. P. 116.
<https://doi.org/10.3390/app12010116>
42. Терентьева В.Б., Пешнев Б.В., Николаев А.И. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 5. С. 390.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ЕГО МАКРОПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ПРИ ПОМОЩИ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

© 2023 г. А. В. Кравцов^{а,*}, О. Н. Шорникова^а, В. В. Авдеев^а

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

*e-mail: aleksei.kravtsov@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 30.04.2022 г.

Интеркалированные соединения графита с различным номером ступени получены из высокоориентированного пиролитического графита, природного чешуйчатого графита и азотной кислоты химическим способом. Образцы терморасширенного графита синтезированы из интеркалированных соединений графита путем гидролиза и последующего термоудара. Изучены зависимости внутренней пористой структуры от глубины окисления графитовой матрицы и типа исходного графита путем обработки изображений сечений частиц терморасширенного графита, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. Создан метод, основанный на глубокой сверточной нейронной сети, позволяющий значительно ускорить обработку изображений без существенной потери точности. Показана хорошая корреляция между параметрами пористой структуры терморасширенного графита и глубиной окисления, типом исходного графита.

Ключевые слова: терморасширенный графит, пористая структура, сегментация, нейронные сети

DOI: 10.31857/S0044453723060110, **EDN:** JIBFGL

ВВЕДЕНИЕ

Терморасширенный графит (ТРГ) широко используется в производстве уплотнительных материалов, сорбентов и т.д. [1–5]. Свойства этих материалов, как газопроницаемость, сорбционная емкость, связаны в большей степени с параметрами внутренней пористой структуры ТРГ. Один из множества качественных и количественных способов изучения пористой структуры материалов — это сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Используя данный метод, Inagaki и Suwa определили, что внутренняя пористая структура ТРГ не зависит от продолжительности термоудара в процессе получения ТРГ из окисленного графита (ОГ) [6]. Более того авторы обнаружили, что насыпная плотность ТРГ не коррелирует с параметрами пористой структуры напрямую. Например, один из образцов ТРГ с большей насыпной плотностью обладал меньшим средним размером пор.

Inagaki и соотр. исследовали влияние температуры вспенивая ОГ на пористую структуру и насыпную плотность ТРГ [7]. Они выяснили, что увеличение температуры с 600°C до 1000°C приводит к увеличению среднего размера пор и уменьшению насыпной плотности. Однако авторы отмечают высокую скорость прироста удель-

ного объема ТРГ по сравнению с ростом внутренних пор в диапазоне 600–800°C. Выше 800°C увеличение удельного объема замедляется, однако поры растут быстрее.

В работе [8] изучается образование пористой структуры в процессе вспенивания ОГ, полученного из бисульфата природного графита с различным содержанием интеркалата. Авторы определили, что параметры внутренней пористой структуры не зависят от количества интеркалата. Однако увеличение содержания интеркалата приводит к уменьшению насыпной плотности ТРГ. Таким образом, авторы предположили, что поры между частицами ТРГ играют решающую роль.

Авторы упомянутых работ проводили обработку СЭМ-изображений пористой структуры ТРГ вручную. Но такой подход занимает достаточно много времени и связан с субъективным подходом авторов к проведению процедуры, например, при выборе порогового значения при переводе изображения в бинарную маску. В решении этой проблемы может быть полезен подход, связанный с использованием глубоких нейронных сетей. К примеру, модели глубокого обучения, основанные на архитектуре U-Net, были применены при сегментации изображений пористых материалов и образцов различных горных пород,

Таблица 1. Концентрация и масса растворов азотной кислоты, используемых при получении ИСГ n -й ступени. В случае ВОПГ используется избыток кислоты. Для синтеза нитрата ПГ используется 5 г графита

Номер ступени ИСГ	Нитрат ВОПГ	Нитрат ПГ	
	$w(\text{HNO}_3)$, %	$w(\text{HNO}_3)$, %	$m(\text{раствора } \text{HNO}_3)$, г
2	97.8 (дымящая)	92.9	4.02
3	87.6	86.7	4.31
4	81.1	81.2	4.60
5	77.9	77.8	4.80

полученных методом рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) [9, 10].

В настоящей работе получены образцы ТРГ из нитрата высокоориентированного пиролитического графита и природного чешуйчатого графита различных номеров ступеней, чтобы исследовать влияние глубины окисления графитовой матрицы и типа используемого графита на внутреннюю пористую структуру методом СЭМ и обработкой полученных изображений с использованием подхода, основанного на пирамидальной нейронной сети (FPN) [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Было получено две серии образцов интеркалированных соединений графита (ИСГ) с различным номером ступени со второй по пятую с использованием азотной кислоты и двух типов графита в качестве прекурсоров: природного чешуйчатого графита (ПГ) (GK China +597, содержание влаги 2.5 мас. %, размер частиц 250–315 мкм) и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) (угол разориентации 0.9°). Для синтеза нитрата ВОПГ n -й ступени были смешаны 500 мг ВОПГ и избыток раствора азотной кислоты определенной концентрации (около 50 мл), и смесь оставлена на один день (таблица 1). Использовались прямоугольные образцы ВОПГ размером примерно 3×4 мм. Далее ИСГ были гидролизированы избытком дистиллированной воды в течение 5 мин при комнатной температуре, высушены на воздухе в течение одного дня и подвергнуты термоудару в течение 15 с при 900°C для получения образцов ТРГ (ВОПГ-ТРГ).

Чтобы получить аналогичные образцы из ПГ, было добавлено определенное количество раствора азотной кислоты к 5 г графита, и смесь оставлена с магнитным перемешиванием на 1 ч (2-я и 3-я ступень) или на 3 ч (4-я и 5-я ступень). После этого к смеси добавили 180 мл дистиллированной воды и оставили с магнитным перемешиванием на полчаса при комнатной температуре.

Полученные образцы окисленного графита были отфильтрованы через стеклянный фильтр, промыты 3 раза 75-ю мл дистиллированной воды, просушены на воздухе в течение 1 дня и подвергнуты термоудару в течение 15 с при 900°C с образованием ТРГ (ПГ-ТРГ).

Образование n -й ступени нитрата графита подтверждено РФА с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение). Дифрактограммы РФА совпадают с литературными данными. Кроме того толщина заполненного слоя $\approx 7.84 \text{ \AA}$ для всех образцов, что находится в соответствии с предыдущими работами.

Получение изображений методом СЭМ

Для получения СЭМ-изображений внутренней пористой структуры образцов ТРГ сделаны сечения 30 частиц каждого образца следующим образом. В случае ВОПГ-ТРГ на поверхности частицы сделан неглубокий продольный надрез. Далее частица была разорвана вдоль надреза и помещена на проводящий углеродный скотч, закрепленный на предметный столик микроскопа. Частицы ПГ-ТРГ сразу были разорваны при помощи углеродного скотча, закрепленного на предметном столике микроскопа. Наконец сделаны изображения полученных сечений с использованием ускоряющего напряжения электронного пучка 10 кВ на микроскопе TESCAN VEGA3 LMU. Изображения сохранены как одноканальные 8-битовые картинки, каждый пиксель принимает целое значение в диапазоне 0–255.

Получение бинарных масок

Полученные СЭМ-изображения внутренней пористой структуры обработаны с использованием программного обеспечения ImageJ вручную. Сначала установлен масштаб для перевода размера, выраженного в пикселях, в метрическую систему. Длина пикселя вдоль оси x и y (в нашем случае длина одинакова) может быть найдена в файлах с расширением `hdr`, которые сохраняются программным обеспечением микроскопа после получения изображения. Затем визуальна настроена яркость и контраст. Таким образом, темные поры и светлые стенки пор стали более отличными друг от друга. Далее вручную выбран пороговый параметр, чтобы разделить все пиксели на два класса — черные и белые пиксели — соответствующие порам и стенкам пор, соответственно. Обработанные изображения сохранены как одноканальные 8-битовые, каждый пиксель принимает значение 0 или 1.

Проведенная процедура сегментации одного изображения занимает много времени. Поэтому

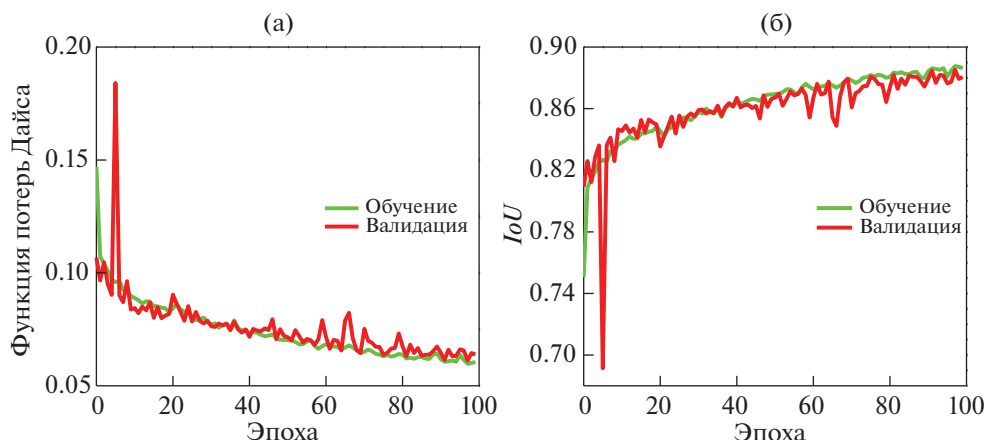


Рис. 1. Изменение функции потерь Дайса (а) и метрики IoU (б) в процессе обучения и валидации модели.

было решено использовать глубокие нейронные сети для решения этой проблемы.

Создание датасета

Получено 240 (2 типа графита $\times$ 4 ступени ИСГ $\times$ 30 частиц каждого образца) исходных СЭМ-изображений и 240 соответствующих бинарных масок. Это количество слишком мало для качественного обучения глубокой нейронной сети. Поэтому применена аугментация к имеющимся парам изображение/маска путем случайного вырезания части изображения размером 512×512 px с последующим вращением на случайный угол, кратный 90° . Эта процедура проведена 40 раз для каждой пары изображение/бинарная маска. Полученный датасет разделен на тренировочную и валидационную выборку в соотношении 85 : 15. Для создания тестовой выборки описанная выше процедура аугментации проведена еще 6 раз для каждой исходной пары изображение/бинарная маска, чтобы размер тестовой выборки был равен размеру валидационной выборки. Таким образом, размер тренировочной, валидационной и тестовой выборки равен 8160, 1440 и 1440 соответственно.

Обучение, валидация и тестирование модели

Эта часть работы выполнена в среде Google Colab с использованием фреймворка PyTorch, основанном на библиотеке Torch, и языка программирования Python. Для сегментации СЭМ-изображений внутренней пористой структуры ТРГ выбрана архитектура FPN, реализованная в библиотеке Segmentation Models. Использован кодировщик efficientnet-b4, разработанный Google, из-за приемлемого сочетания точности, количества используемой памяти и, как следствие, удовлетворительного времени обучения. На стадии

тренировки и валидации модели установлен максимально возможный размер батча, равный 11, использован алгоритм оптимизации Adam со скоростью обучения 0.001 и применена сигмовидная функция активации на последнем слое нейронной сети. Процесс обучения и валидации проведен в течение 100 эпох. Коэффициент Дайса использован как функция потерь для расчета ошибки сегментации моделью с применением истинных и предсказанных бинарных масок. Кроме того использована метрика пересечения по объединению (IoU) для расчета точности модели. На рис. 1 приведены изменения указанных метрик в процессе обучения модели. Можно отметить, что метрики практически достигли плато в конце тренировки. То есть увеличение числа эпох не приведет к значительному увеличению качества сегментации. Также отметим, что переобучение сети не наблюдается.

На стадии тестирования модели функция потерь Дайса и метрика IoU оказались равны 0.0661 and 0.877 соответственно.

Пример результата сегментации моделью приведен на рис. 2 (слева внизу). Можно отметить наличие множества разрывов на стенках пор. Эта особенность повлияет на будущие результаты измерения площади сечения пор, т.к. две поры со стенкой между ними, имеющей разрыв хотя бы в один пиксель, будут считаться как одна большая пора.

Постобработка алгоритмом водораздела

Для решения обозначенной проблемы разрывов стенок пор применен алгоритм водораздела к бинарным маскам, предсказанным глубокой нейронной сетью. Для осуществления данного алгоритма необходимо выделить истинный фон и передний план. Стенки пор, т.е. белые области бинарной маски, выбраны в качестве маркеров

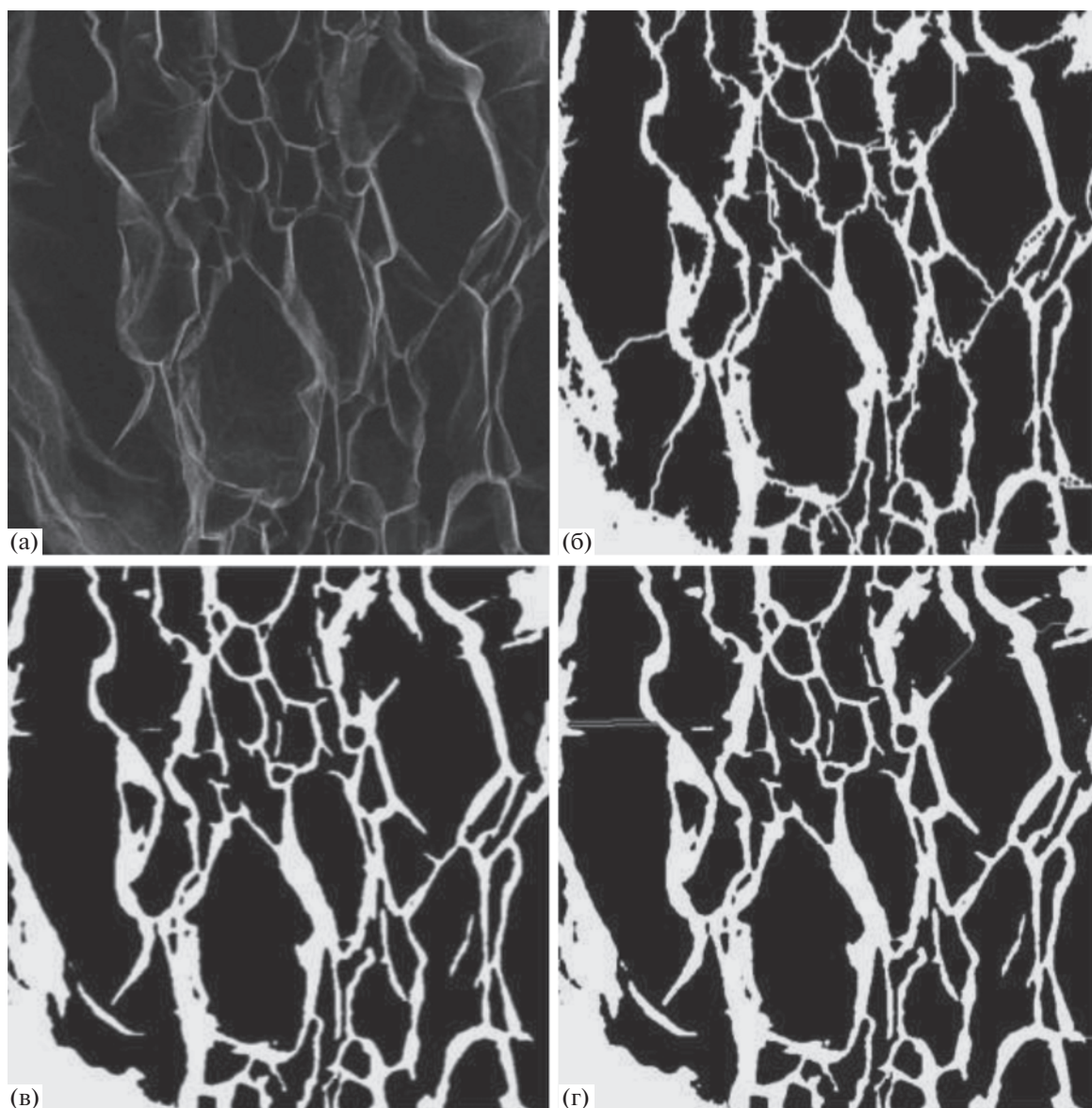


Рис. 2. Исходное СЭМ-изображение пористой структуры (а), истинная бинарная маска (б), предсказанная маска (в) и пост-обработанная предсказанная маска (г).

фона. Для создания маркеров переднего плана рассчитана карта евклидовых расстояний. На карте значение каждого пикселя является мерой расстояния между соответствующим пикселем и фоном бинарной маски. Затем сделано разбиение по пороговому значению для каждой области карты, соответствующей замкнутым областям, с использованием оптимального порогового параметра (см. ниже) с целью извлечь регионы бинарной маски, принадлежащие с высокой вероятностью только порам. Наконец, используя алгоритм водораздела, реализованный в библиотеке OpenCV, и полученные маркеры, были обработаны предсказанные бинарные маски. Можно за-

метить значительное уменьшение числа разрывов стенок пор на рис. 2 (справа внизу).

Оптимизация алгоритма водораздела

Для вычисления качества постобработки бинарной маски алгоритмом водораздела измерена площадь каждой поры, т.е. замкнутой области черных пикселей, на истинной и соответствующей пост-обработанной предсказанной маске. Далее построены две гистограммы с шириной столбца 100 квадратных пикселей, и рассчитана степень их пересечения, используя метрику *IoU*. Очевидно, что большее значение *IoU* соответству-

ет более хорошему качеству постобработки при помощи алгоритма.

Средняя метрика IoU рассчитана на датасете размером 3000 бинарных масок с применением вышеописанной процедуры для каждого порогового значения в диапазоне 0.01–0.99 с шагом 0.02. Оптимальный пороговый параметр соответствует максимуму среднего значения метрики IoU и оказался равен 0.41.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерены площади сечения частиц десяти (для каждого номера ступени) ранее не использованных образцов ВОПГ-ТРГ, используя истинные бинарные маски СЭМ-изображений с помощью программного обеспечения ImageJ. Как и ранее использована информация о масштабе в файлах с расширением *hdr*, чтобы конвертировать квадратные пиксели в квадратные микрометры. Далее нарисована частотная гистограмма с шириной бина 1 мкм^2 в диапазоне от 5 мкм^2 до максимального существующего значения. Нижняя граница гистограммы установлена из тех соображений, чтобы исключить из рассмотрения слишком маленькие поры, которые могут оказаться результатом неточной обработки изображений. Наконец частотные гистограммы преобразованы в кумулятивные, чтобы сделать различие между образцами более явным (рис. 3).

Чтобы сделать аналогичные распределения при помощи автоматического метода, основанного на нейронной сети, нужно предсказать бинарные маски с размером, равным размеру исходных СЭМ-изображений. Однако наша модель может работать только с картинками размером 512×512 пикселей. Поэтому каждое СЭМ-изображение было разрезано на фрагменты размером 512×512 пикселей, сделано предсказание нейронной сетью и произведена обработка алгоритмом водораздела. Затем полученные бинарные маски склеены обратно, чтобы получить на выходе маски того же размера, что и исходное СЭМ-изображение. Если размер СЭМ-изображения вдоль любой оси не кратен 512, то это изображение предварительно дополняется белыми пикселями со значением 255 до размера, кратного 512 (рис. 4). Как и в случае рис. 3, чтобы построить каждую кумулятивную кривую на рис. 4, берутся ранее не использованные СЭМ-изображения внутренней пористой структуры 10 частиц ТРГ. Ссылка на код: Link to the code: https://github.com/PanKartophan/EG_Pore_Segmentation.

Во-первых, можно отметить, что кумулятивные распределения образцов ВОПГ-ТРГ, полученные вручную (рис. 3) и автоматически (рис. 4а), практически идентичны. Два различных подхода к об-

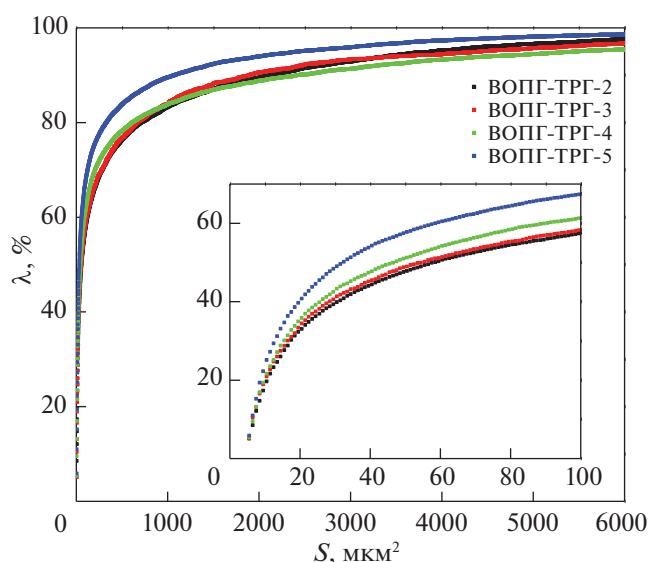


Рис. 3. Кумулятивные частотные гистограммы образцов ВОПГ-ТРГ-2 – ВОПГ-ТРГ-5, полученные путем ручной обработки. Цифра в маркировке означает номер ступени соответствующего ИСГ; α – кумулятивная частота, S – площадь сечения.

работке привели к достаточно схожим количественным и качественным результатам. Таким образом, подход, основанный на глубокой нейронной сети, может быть применен для решения задачи сегментации и построения распределения пор по размеру для ТРГ с высокой точностью.

Во-вторых, касательно пористой структуры образцов ВОПГ-ТРГ, найдено, что размер 90% пор составляет меньше ≈ 1500 (ВОПГ-ТРГ-5) – 3500 (ВОПГ-ТРГ-2) мкм^2 (рис. 4а). В то же время верхняя граница размера 90% пор ПГ-ТРГ составляет ≈ 200 (ПГ-ТРГ-2) – 300 (ПГ-ТРГ-5) мкм^2 (рис. 4б). Таким образом, поры образцов ТРГ, полученных из природного графита. На порядок меньше, чем поры ТРГ из ВОПГ.

Далее, сравнив кумулятивные распределения образцов ВОПГ-ТРГ, соответствующих различным номерам ступеней ИСГ, обнаружено, что ВОПГ-ТРГ-5 содержит наибольшее относительное количество мелких пор, а ВОПГ-ТРГ-2 – наименьшее (рис. 4а). То есть глубина окисления графитовой матрицы на стадии синтеза нитрата ВОПГ влияет на параметры внутренней пористой структуры ВОПГ-ТРГ.

Ситуация существенным образом отличается в случае рассмотрения ТРГ на основе природного графита. Образцы ПГ-ТРГ-2 – ПГ-ТРГ-4 имеют практически одинаковые кумулятивные распределения пор по размеру (рис. 4б). То есть глубина окисления природного графита при синтезе ИСГ не влияет на внутреннюю пористую структуру ПГ-ТРГ в некотором диапазоне номера ступени

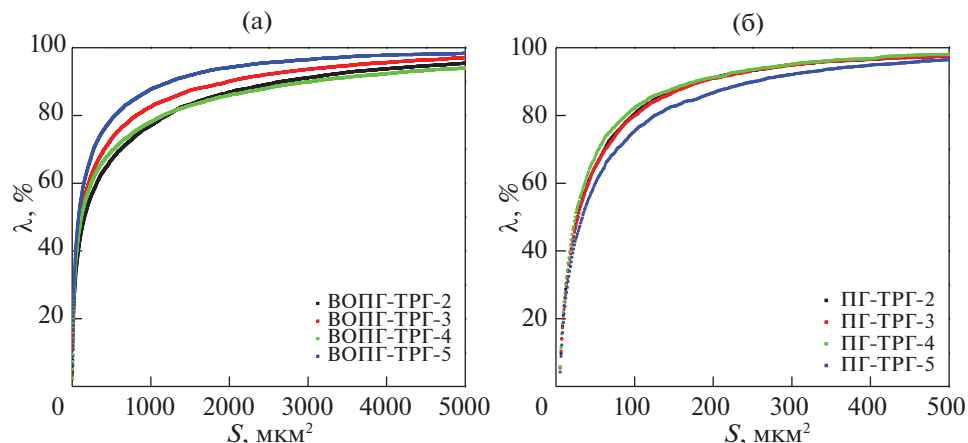


Рис. 4. Кумулятивные частотные распределения образцов ВОПГ-ТРГ-2 – ВОПГ-ТРГ-5 (а) и ПГ-ТРГ-2 – ПГ-ТРГ-5 (б), полученные с помощью нейронной сети. Цифра в маркировке означает номер ступени соответствующего ИСГ.

ИСГ. Этот результат соответствует выводам работ [8, 12], относящимся к ТРГ, полученному из бисульфата природного графита. Однако кумулятивная кривая ПГ-ТРГ-5 отлична от других. Таким образом, некоторая зависимость пористой структуры ТРГ от глубины окисления графита все же существует. Помимо того, ПГ-ТРГ-5 содержит наименьшее относительное количество мелких пор по сравнению с остальными образцами ПГ-ТРГ. Это отличается от результата, который получен в отношении пористой структуры ВОПГ-ТРГ.

ВЫВОДЫ

В итоге изучено влияние глубины окисления графита азотной кислотой и используемого типа графита на параметры внутренней пористой структуры ТРГ методом обработки изображений, полученных при помощи СЭМ. Для этого был создан метод, основанный на глубокой сверточной нейронной сети, который позволил значительно ускорить обработку изображений без существенной потери точности. Влияние глубины окисления на площадь сечения пор существенно отличается, если сравнивать ТРГ из ВОПГ и природного графита. А именно, менее интенсивное окисление ВОПГ приводит к внутренней пористой структуре ТРГ с большим относительным числом мелких пор. ТРГ на основе природного графита демонстрирует противоположную закономерность. Кроме того, Поры ПГ-ТРГ на порядок меньше, чем поры ТРГ из ВОПГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 554. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
2. Nayak S.K., Mohanty S., Nayak S.K. // High Perform. Polym. 2019. V. 32. P. 506. <https://doi.org/10.1177/0954008319884616>
3. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.048>
4. Inagaki M., Kang F., Toyoda M. et al. // Advanced Materials Science and Engineering of Carbon, Butterworth-Heinemann. 2014. P. 313. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407789-8.00014-4>
5. Wang Z., Han E., Ke W. // Corros. Sci. 2007. V. 49. P. 2237. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.024>
6. Inagaki M., Suwa T. // Carbon. 2001. V. 39. P. 915. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00199-8)
7. Inagaki M., Tashiro R., Washino Y. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.007>
8. Inagaki M., Saji N., Zheng Y.-P. et al. // TANSO. 2004. V. 2004. P. 258. <https://doi.org/10.7209/tanso.2004.258>
9. Bellens S., Vandewalle P., Dewulf W. // Procedia CIRP. 2020. V. 96. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.01.157>
10. Varfolomeev I., Yakimchuk I., Safonov I. // Computers. 2019. V. 8. № 4. P. 72. <https://doi.org/10.3390/computers8040072>
11. Li X., Lai T., Wang S. et al. // 2019 IEEE Intl. Conf. Parallel Distrib. Process. with Appl. Big Data Cloud Comput. Sustain. Comput. Commun. Soc. Comput. Networking. 2019. P. 1500. <https://doi.org/10.1109/ISPA-BDCloud-Sustain-Com-SocialCom48970.2019.00217>
12. Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N. et al. // Carbon. 2002. V. 40. № 9. P. 1575. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00023-4)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НИТРАТА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2023 г. А. В. Кравцов^{а,*}, О. Н. Шорникова^а, А. И. Булыгина^а, А. Б. Солопов^б,
А. Л. Кустов^а, В. В. Авдеев^а

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

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

*e-mail: aleksei.kravtsov@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 30.04.2022 г.

Получены интеркалированные соединения графита (ИСГ) с различным номером ступени из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и азотной кислоты химическим способом. Терморасширенный графит (ТРГ) получен путем гидролиза ИСГ и последующего термоудара. Исследовано влияние глубины окисления графита на степень расширения окисленного графита (ОГ) — продукта гидролиза ИСГ, выход твердого продукта и пористость ТРГ. Изучена зависимость внутренней пористой структуры ТРГ от глубины окисления графитовой матрицы. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота изучена микро- и мезопористая структура. Проведена обработка экспериментальных данных современным методом 2D-NLDFT с целью расчета распределения пор по размеру и объема пор. Кроме того установлены характеристики макропористой структуры при помощи ртутной порометрии. Также изучены параметры пористой структуры путем получения при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и обработки множества изображений сечений частиц ТРГ. Выявлена сильная корреляция параметров пористой структуры ТРГ и глубины окисления графитовой матрицы.

Ключевые слова: терморасширенный графит, окисленный графит, высокоориентированный пиролитический графит, пористая структура, NLDFT, MDFT

DOI: 10.31857/S0044453723060122, **EDN:** JIJQQW

ВВЕДЕНИЕ

Окисленный и терморасширенный графит являются сырьем для производства различных материалов, таких как уплотнения, огнезащитные покрытия, сорбенты, электроды, полимерные наполнители [1–6] и т.д. Терморасширенный графит обычно получают термоударом окисленного графита (ОГ), который, в свою очередь, синтезируют обработкой водой интеркалированных соединений графита (ИСГ) или анодной поляризацией графита в растворах кислот [7–9]. Получение ИСГ осуществляют химическим [10–13] или электрохимическим [14–17] способом. Известно, что свойства упомянутых материалов (теплопроводность, газопроницаемость, сорбционная емкость) зависят от плотности, способа синтеза и параметров пористой структуры терморасширенного графита ТРГ [18–21]. Таким образом, умение контролировать, в особенности, пористую структуру является одним из ключевых при раз-

работке как вышеобозначенных, так и новых материалов на основе ТРГ.

В литературе есть множество исследований на этот счет. Например, есть серия работ Inagaki, Kang и сотр., где авторы изучили влияние условий электрохимического синтеза ТРГ из бисульфата природного графита, температуры и продолжительности вспенивания на такие свойства ТРГ, как удельный объем, насыпная плотность, удельная площадь поверхности, удельный объем пор и геометрические параметры червеобразных частиц ТРГ методом ртутной порометрии и при помощи обработки СЭМ-изображений [22–26]. Следует отметить некоторые важные результаты этих работ. Показано, что более сильное окисление графитовой матрицы приводит после вспенивания к меньшему количеству остаточного твердого вещества, но к большему удельному объему, длине частиц, удельному объему пор и удельной площади поверхности ТРГ, как было установлено при помощи ртутной порометрии. В то

Таблица 1. Концентрация азотной кислоты, используемая для получения ИСГ с нужным номером ступени, прирост массы ИСГ, брутто-формула, коэффициент увеличения объема ОГ при термоударе и остаточный выход твердого продукта после вспенивания ОГ

n	C_{HNO_3} , мас. %	Δm , %	Брутто- формула ИСГ	$\frac{V(ТРГ)}{V(ОГ)}$	α , %
2	98 (дымящая)	48.3	$C_{10.9}HNO_3$	75	68.1
3	88	27.9	$C_{18.8}HNO_3$	110	72.9
4	81	25.8	$C_{20.3}HNO_3$	112	79.4
5	78	17.4	$C_{30.1}HNO_3$	159	82.0

Обозначения: n – номер ступени ИСГ, C_{HNO_3} – концентрация HNO_3 , Δm – прирост массы ИСГ, α – выход твердого продукта.

же время результаты обработки изображений СЭМ указывают на то, что внутренние поры частиц ТРГ не зависят от количества интеркалата в ИСГ, однако поры между червеобразными частицами ТРГ сильно от него зависят. Более того обнаружено, что объем пор между частицами ТРГ возрастает с увеличением количества электричества, затраченного на синтез ИСГ, хотя отношение объема таких пор к удельному объему ТРГ остается примерно постоянным и равным 75%.

Труба и сотр. изучили влияние различных способов обработки ТРГ на его удельную площадь поверхности и сорбционные свойства относительно машинных масел и красителей из водной среды [27]. Также есть наша предыдущая работа по исследованию зависимости таких параметров пористой структуры ТРГ, как удельный объем и площадь поверхности пор от условий получения ОГ и температуры термоудара. В работе использовали химический и электрохимический способ синтеза с азотной кислотой, а также комбинацию этих двух подходов [28]. Goudarzi и Motlagh исследовали влияние температуры вспенивания и среднего размера частиц ИСГ на микроструктуру полученного ТРГ. Обнаружено, что прирост объема, удельный объем и площадь поверхности пор увеличиваются с ростом размера частиц и температуры вспенивания [29]. Bogdanov и сотр. изучили субатомную структуру и удельную поверхность ТРГ, полученного из ИСГ с различными интеркалатами, методом малоуглового рассеяния нейтронов [30].

Во всех упомянутых выше работах использовался ТРГ, полученный из природного графита. Однако в этом случае одновременному исследованию подвергается как внутренняя пористая структура, так и внешняя, т.е. между червеобразными частицами ТРГ, особенно в случае ртутной порометрии. Поэтому мы решили использовать

ВОПГ как прекурсор для синтеза ТРГ с целью снизить вклад внешних пор и акцентировать внимание главным образом на параметрах внутренней пористой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Интеркалированные соединения графита различных ступеней со второй по пятую были получены смешением примерно 500 мг высокоориентированного пиролитического графита (угол разориентации 0.9°) и избытка (≈ 50 мл) водного раствора азотной кислоты различной концентрации в соответствии с табл. 1 и последующей выдержки в течение суток. Диапазоны концентраций азотной кислоты, соответствующие образованию чистых однофазных ИСГ с фиксированным номером ступени взяты из [31]. Приготовили необходимые растворы азотной кислоты путем разбавления дымящей азотной кислоты дистиллированной водой. Чтобы установить точную концентрацию кислоты, использовалась таблица соответствия концентрации и плотности раствора, которую, в свою очередь, измеряли ареометром. Для синтеза ИСГ использовались образцы графита прямоугольной формы размером $\approx 3 \times 4$ мм. Номера ступеней ИСГ подтверждены методом РФА.

На следующем этапе получен окисленный графит путем обработки водой ИСГ в течение 5 мин. После этого образцы ОГ были высушены на воздухе в течение суток. Все вышеприведенные процедуры выполнены при комнатной температуре. Наконец ТРГ был получен термоударом ОГ при 900°C в течение 15 с.

Методы исследования

Структура ВОПГ и фазовый состав ИСГ определен методом РФА на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение). Исследование микро-, мезо- и макропористой структуры было проведено на приборах Micromeritics ASAP 2020 и AutoPore V 9600. Экспериментальные изотермы обработаны при помощи программного обеспечения MicroActive 5.01. Кроме того пористая структура ТРГ была изучена методом сканирующей электронной микроскопии на TESCAN Vega3 LMU. Обработка изображений СЭМ сделана с использованием программного обеспечения ImageJ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез терморасширенного графита

Для проверки совершенства графитовой структуры исходного ВОПГ измерено его меж-

плоскостное расстояние с помощью рентгенофазового анализа. Используя рефлекс 002 рентгенограммы, получено значение d_{002} , равное 3.35 Å. Кроме того все рефлексы, включая 100 и 110, имеют симметричную форму, что указывает на совершенную структуру и отсутствие примесей, например, турбостратного графита.

Также сделан РФА полученных образцов ИСГ, чтобы подтвердить их номера ступеней. Крайне сложной задачей является синтез нитрат графита четвертой и пятой ступени. Причина кроется в том, что соответствующие растворы азотной кислоты имеют близкую концентрацию. Более того концентрированные растворы азотной кислоты склонны сорбировать влагу из воздуха и деградировать, что приводит к снижению концентрации. Поэтому зачастую получается смесь ИСГ с различными номерами ступеней. Однако при помощи РФА мы убедились, что образцы ИСГ являются чистыми в смысле фазового состава (рис. 1). Полученные рентгенограммы совпадают с литературными. Более того во всех случаях межплоскостное расстояние, занятое интеркалатом, составляет около 7.8 Å, что соответствует литературным данным [32].

Измерен прирост массы, возникший в процессе синтеза ИСГ, чтобы рассчитать его брутто-формулу. Результаты приведены в табл. 1. Прирост массы уменьшается с ростом номера ступени, что находится в соответствии с определением понятия “номер ступени”. Брутто-формула полученных образцов ИСГ $C_{5.7n}HNO_3$ (n – номер ступени). Этот результат с большой точностью совпадает с литературой [32].

Далее было измерено отношение объема образца ОГ, подвергнутого термоудару, к его исходному объему. Для этого измерена толщина частиц ОГ при помощи микрометра и длина получившейся после вспенивания частицы ТРГ штангенциркулем. Отношение объемов равно отношению измеренной длины и толщины, потому что расширение частицы ОГ происходит главным образом в направлении нормали к плоскости образца ОГ. Установлено, что данное соотношение растет с ростом номера ступени ИСГ (табл. 1). Выявленная зависимость выглядит необычной, так как противоречит ранее полученным результатам, где влияние количества интеркалата на длину частиц ТРГ было тщательно изучено на образцах ТРГ, полученных из природного графита [23].

Рассчитан выход твердого продукта в процессе вспенивания ОГ, т.е. отношение масс ТРГ и ОГ. Обнаружено, что выход твердого продукта растет с ростом номера ступени ИСГ. Этот результат совпадает с выводами аналогичного эксперимента с ТРГ из природного графита [23, 26].

Также получены значения кажущейся пористости ТРГ как отношение массы и объема ча-

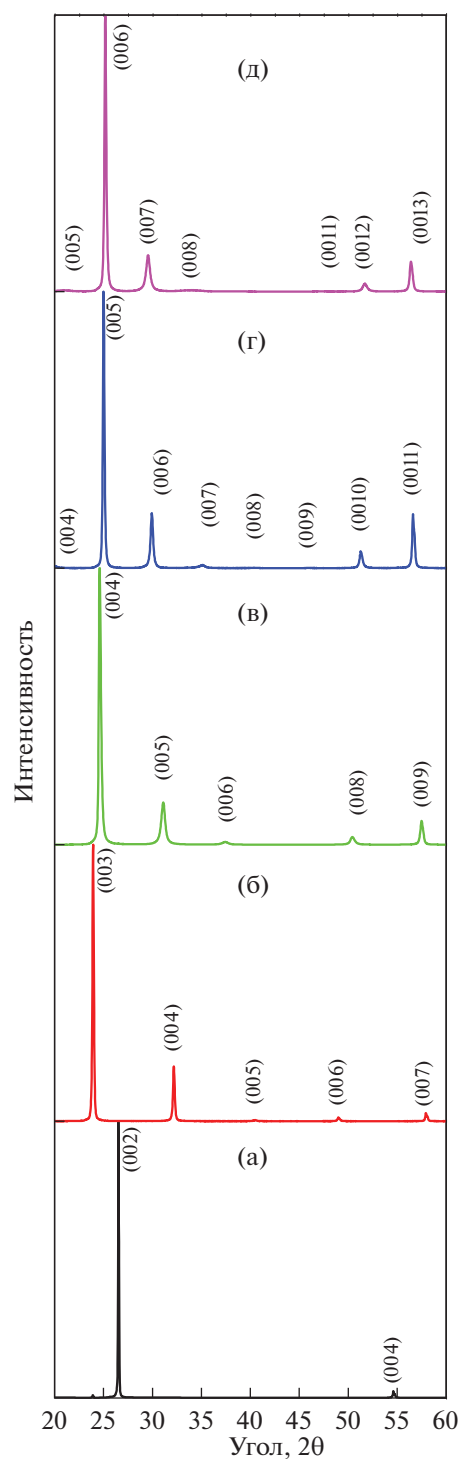


Рис. 1. Рентгенограммы ВОПГ (а) и образцов ИСГ-х, где x – номер ступени, $x = 2$ (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д). Отмечены экспериментально наблюдаемые рефлексы.

стиц. Объем рассчитан как произведение длины частицы ТРГ и исходной частицы ОГ. Таким образом мы неявно предположили, что длина и ширина частицы ОГ остается постоянной в процессе вспенивания. Оказалось, что кажущаяся пори-

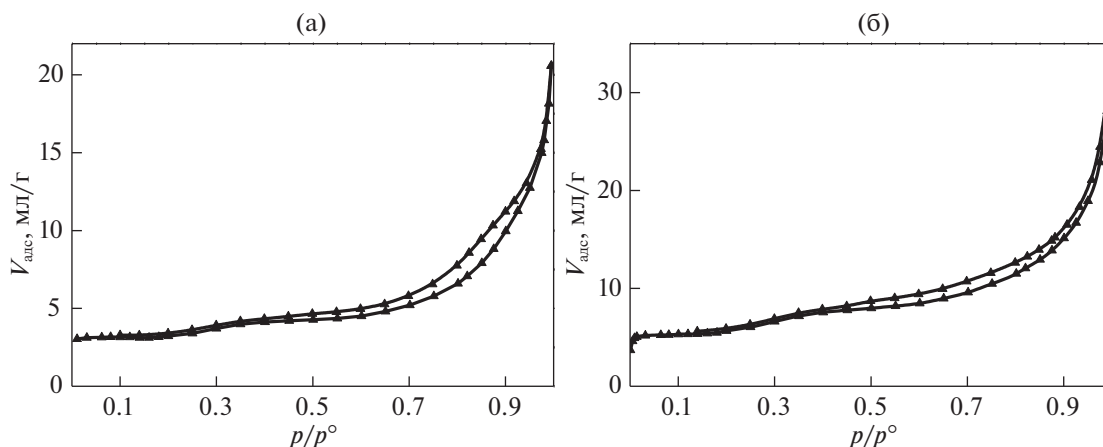


Рис. 2. Экспериментальные изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции ТРГ-2 (а) и ТРГ-5 (б).

стость практически одинакова для всех образцов ТРГ и равна 99%. Нам не удалось обнаружить никакой зависимости, потому что и коэффициент прироста объема, и выход твердого продукта возрастают с увеличением номера ступени ИСГ одинаковым образом.

Следует отметить, что упомянутые параметры — прирост массы, коэффициент прироста объема, остаточное количество твердого вещества и кажущаяся пористость — получены усреднением 5 параллельных испытаний на 5 различных частицах ТРГ.

Микро- и мезопористая структура терморасширенного графита

Исследована пористая структура ТРГ-2 и ТРГ-5, т.е. образцов терморасширенного графита, полученных из ИСГ второй и пятой ступени соответственно, методом низкотемпературной адсорбции азота. Экспериментальные изотермы представлены на рис. 2. Эти изотермы принадлежат ко второму типу с петлей гистерезиса типа H3 в соответствии с классификацией ИЮПАК [33]. Такая классификация указывает на то, что ТРГ — макропористый сорбент со щелевидными порами. Эти качественные результаты находятся в соответствии с более ранними работами по ТРГ, полученному из природного графита. Кроме того

ниже мы покажем количественно, что образцы ТРГ действительно являются макропористыми.

Рассчитана удельная площадь поверхности с использованием уравнения БЭТ (табл. 2). При этом были применены критерии согласованности Rouquerol'a. Можно заметить, что $S_{\text{БЭТ}}$ в случае ТРГ-5 примерно в два раза больше, чем для ТРГ-2.

Прежде чем продолжить, необходимо сделать оговорку, что в работе используется классификация ИЮПАК касательно размера пор. Так, размер (ширина) микро-, мезо- и макропор равен <2 нм, 2–50 нм и >50 нм соответственно.

Чтобы дать количественную информацию о микро- и мезопористой структуре ТРГ, рассчитано, используя программное обеспечение MicroActive 5.01, распределение пор по размеру. Существует множество методов для решения этой задачи. Однако большинство из них применимо только в одном узком диапазоне размеров пор, т.е. описывает процесс адсорбции или для микропор, или для мезопор. Кроме того большое значение имеет геометрия пор. Например, метод Barrett–Joyner–Halenda (BJH) предполагает, что адсорбент имеет только цилиндрические мезопоры, в то время, как модель Horvath–Kawazoe описывает только щелевидные микропоры. Однако известно, что ТРГ имеет поры в широком диапазоне размеров. ТРГ содержит как микро-, так и мезо-

Таблица 2. Характеристики пористой структуры образцов ТРГ-2 и ТРГ-5, полученные методом ртутной порометрии и адсорбции азота

Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$		Константа БЭТ	$V_{2\text{D-NLDFT-HS}}, \text{ мл/г}$			RMSD, мл/г	
	БЭТ	2D-NLDFT-HS		Микропоры	Мезопоры	Макропоры	2D-NLDFT- $A_s = 6$	2D-NLDFT-HS
ТРГ-2	11.6	3.5	62	0.00350	0.0207	27.4	0.16	0.090
ТРГ-5	20.8	7.9	68	0.00574	0.0314	35.8	0.175	0.12

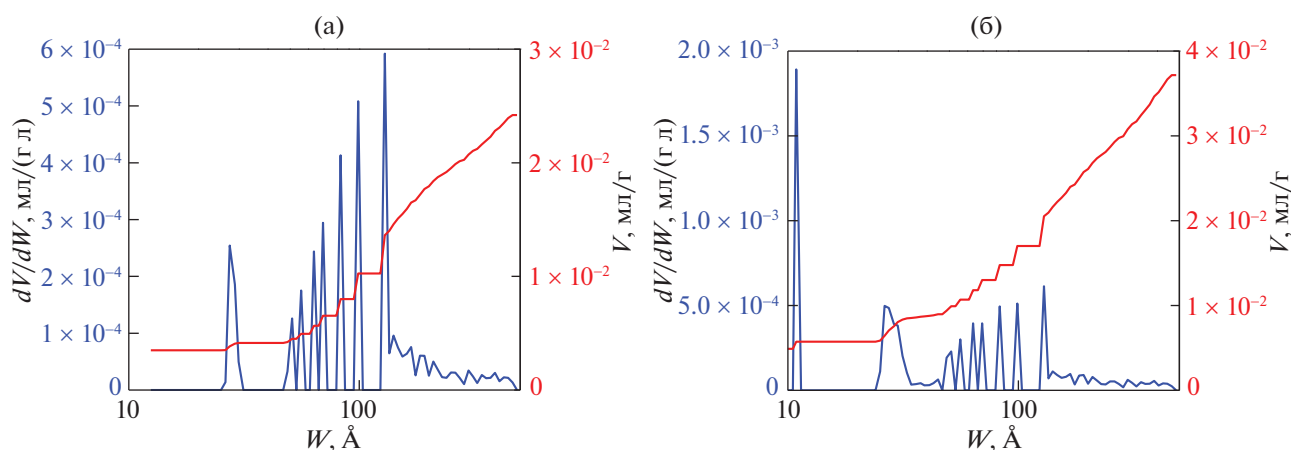


Рис. 3. Распределение пор по размеру ТРГ-2 (а) и ТРГ-5 (б), полученные обработкой изотерм адсорбции азота методом 2D-NLDFT-HS; V — кумулятивный объем пор.

поры одновременно. Современный метод 2D-NLDFT позволяет решить обозначенную проблему. Данный метод использует набор теоретически рассчитанных изотерм (так называемое ядро) для описания распределения пор по размеру различных материалов с разными формами пор. Касательно углеродных материалов, существует множество ядер (моделей), разработанных для точного расчета щелевидной пористой структуры в полном диапазоне размеров. В данной работе используются две популярные и точные модели 2D-NLDFT-HS [34] и 2D-NLDFT-As = 6 [35] для вычисления распределения пор по размеру ТРГ-2 и ТРГ-5 из адсорбционной ветви изотерм. Применены именно эти модели, потому что они дают лучшие результаты для активированных углей. Применив обе модели, установлено, что 2D-NLDFT-HS демонстрирует более точный результат. В табл. 2 приведена точность аппроксимации в форме корня среднеквадратичного отклонения (RMSD). Распределения пор по размеру образцов ТРГ приведены на рис. 3.

На распределениях можно заметить, что характеристические размеры пор обоих образцов практически совпадают. Однако есть существенная разница в удельных объемах пор ТРГ-2 и ТРГ-5. Так, объем и микро-, и мезопор ТРГ-5 более чем в полтора раза больше, чем у ТРГ-2 (табл. 2). Помимо того определена площадь удельной поверхности рассматриваемых образцов ТРГ методом 2D-NLDFT-HS. Получена такая же картина, как и в случае метода БЭТ: удельная поверхность ТРГ-5 примерно в два раза больше, чем ТРГ-2 (табл. 2). В то же время значения удельной поверхности, полученные методом 2D-NLDFT-HS, более чем в два раза меньше, чем дает метод БЭТ. Наличие наблюдаемого различия на самом деле не удивительно, поскольку обе модели основаны на разных физических подходах к описанию про-

цесса адсорбции, особенно на микроуровне. Общепринятой точкой зрения является то, что метод 2D-NLDFT дает более точное описание пористой структуры, чем метод БЭТ. Однако последний подход более распространен в научной среде как метод для сравнения различных материалов с точки зрения удельной поверхности.

Также получены значения параметра C метода БЭТ, который характеризует сродство углеродных стенок пор с адсорбатом (молекулами N_2). Константа C для образца ТРГ-2 оказалась на 10% меньше, чем для ТРГ-5. Чтобы понять причину различия, использован метод MDFT [36–38]. На рис. 4 можно видеть, что в случае ТРГ-2 и ТРГ-5 распределение адсорбционного потенциала сосредоточено в районе 43–47 К и 53–57 К соответственно. Таким образом получен результат, аналогичный методу БЭТ, а именно взаимодействие адсорбат–адсорбент сильнее в случае ТРГ-5. Более того метод MDFT утверждает, что центры с адсорбционным потенциалом <50 К (образец ТРГ-2) соответствуют адсорбции на боковых поверхностях. Если адсорбционный потенциал лежит в диапазоне 50–60 К (образец ТРГ-5), значит адсорбция азота протекает на базальной поверхности структуры графита.

МАКРОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Измерения методом ртутной порометрии

Как было сказано ранее, образцы ТРГ являются преимущественно макропористыми. Поэтому образцы ТРГ-2 и ТРГ-5 были исследованы методом ртутной порометрии. На рис. 5 представлены кривые интрузии ртути. Распределения пор по размеру ТРГ-2 и ТРГ-5 рассчитаны, используя интерполяцию кубическими сплайнами экспериментальных точек интрузии ртути, уравнение

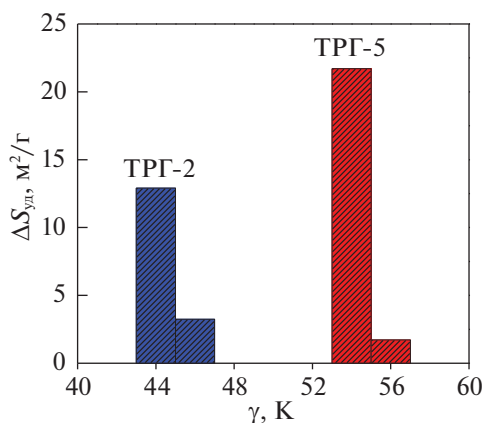


Рис. 4. Зависимости прироста удельной площади ($S_{уд}$) поверхности ТРГ-2 и ТРГ-5 от адсорбционного потенциала (γ).

Washburn'a и предположение о том, что угол смачивания составляет 130° (рис. 6). Полученная картина оказалась аналогичной, как в случае распределений микро- и мезопор. А именно характеристические размеры пор совпадают для обоих образцов, в то время как удельные объемы пор различны. Действительно, объем макропор ТРГ-5 почти в полтора раза больше, чем ТРГ-2. Следует обратить внимание, что нижняя граница размера пор ТРГ-2 равна примерно 40 нм, однако для расчета объема макропор использовался диапазон от 50 нм и выше в соответствии с классификацией ИЮПАК.

Сравнивая результаты азотной и ртутной порометрии, было сделано заключение, что ТРГ из ВОПГ действительно является макропористым материалом. Это следует из того факта, что объем макропор на три порядка больше, чем совокупный объем микро- и мезопор. Дан-

ный вывод совпадает с результатами для ТРГ из природного графита.

Однако наблюдаемая возрастающая зависимость объема макропор от номера ступени ИСГ противоположна аналогичной зависимости для ТРГ из бисульфата природного графита [23].

Обработка изображений СЭМ

Еще один способ, использованный для описания макропористой структуры ТРГ, — это обработка изображений СЭМ. Образцы ТРГ были подготовлены следующим образом. Сначала на поверхности частицы ТРГ был сделан неглубокий продольный надрез. Далее частица была разорвана по линии нанесенного надреза. Таким образом было получено поперечное сечение, готовое для исследования. После этого частица закреплена на проводящий углеродный скотч, предварительно приклеенный на предметный столик микроскопа. Использовался электронный пучок с ускоряющим напряжением 10 кВ. Таким образом было сделано 15 фотографий СЭМ каждого образца ТРГ.

На следующем шаге была проведена обработка изображений при помощи программного обеспечения ImageJ. Процедура обработки следующая. Сначала был установлен масштаб, определяющий соотношение числа пикселей и используемой единицей длины. Затем был выбран удовлетворительный контраст изображения так, чтобы четко отличить поры и их стенки друг от друга. Далее изображения были конвертированы в бинарные маски путем выставления подходящего порогового значения. Таким способом отчетливо были отделены поры от стенок пор (рис. 7).

Наконец, была измерена площадь сечения каждой поры. Так было получено четыре набора данных о площадях сечения пор для каждого из четырех образцов ТРГ. Каждый набор данных

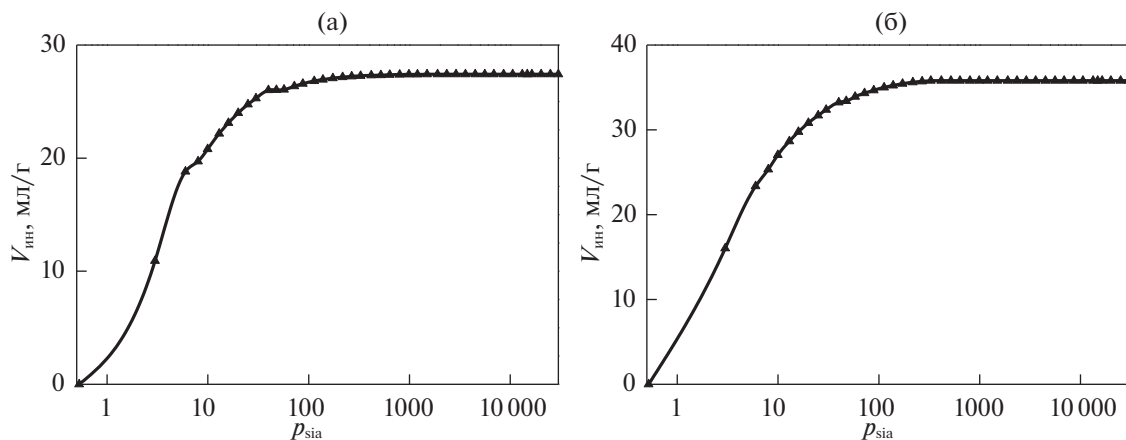


Рис. 5. Кривые интрузии ртути ТРГ-2 (а) и ТРГ-5 (б).

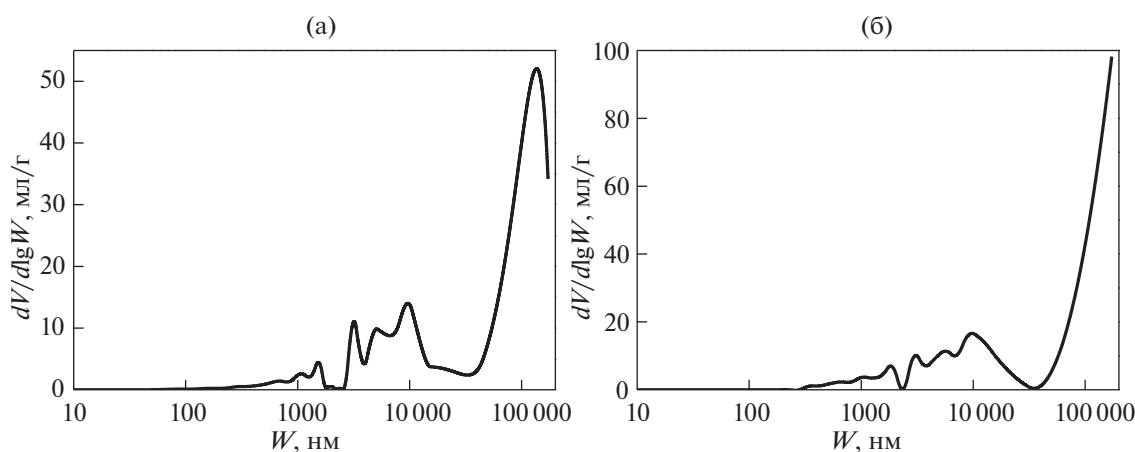


Рис. 6. Распределение пор по размеру ТРГ-2 (а) и ТРГ-5 (б), получение из кривых интрузии.

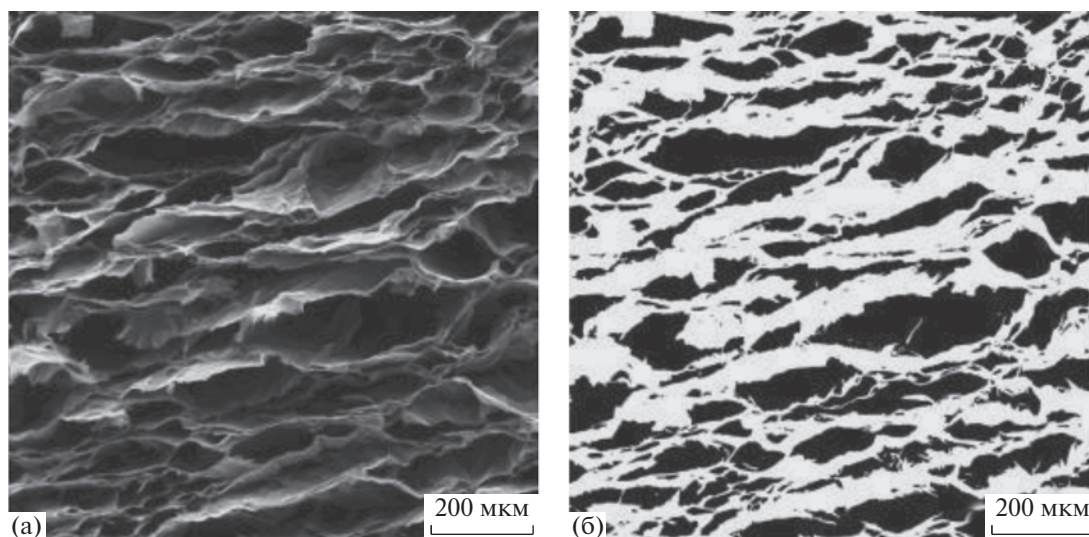


Рис. 7. Изображение СЭМ внутренней пористой структуры ТРГ перед обработкой (а) и после нее (б).

был преобразован в частотное распределение следующим путем. Сначала установлен нижний предел значений площади сечения пор, равный 5 мкм^2 , чтобы исключить из рассмотрения очень маленькие поры, состоящие из нескольких пикселей, что может быть результатом несовершенной обработки изображений. Верхний предел был выбран так, чтобы включить в рассмотрение все существующие поры. Далее диапазон значений площади сечения пор был разделен на сегменты шириной 1 мкм^2 . Затем все значения площадей были распределены по соответствующим сегментам, и подсчитано число пор, вошедших в каждый сегмент. Частотное распределение было построено путем отображения на оси ординат значений, полученных делением числа пор в сегменте на общее количество пор, а на оси абсцисс

— центров сегментов. Полученные графики представлены на рис. 8а.

Можно заметить, что все распределения крайне схожи друг с другом. Это заставило нас рассчитать кумулятивные распределения по площадям (рис. 8б), чтобы рассмотреть их более детально. Теперь очевидно, что ТРГ-5 и ТРГ-4 сильно отличаются от остальных образцов, в то время как распределения пор ТРГ-2 и ТРГ-3 практически идентичны. Все графики демонстрируют сильный рост в начале, до 200 мкм^2 . После этого зависимости становятся более пологими. Эти факты свидетельствуют о наличии большого числа мелких пор в образцах (в диапазоне значений площадей от 5 до 200 мкм^2) по сравнению с остальными более крупными порами. Сравнивая относительное положение кумулятивных частотных распределений, можно увидеть, что относительное ко-

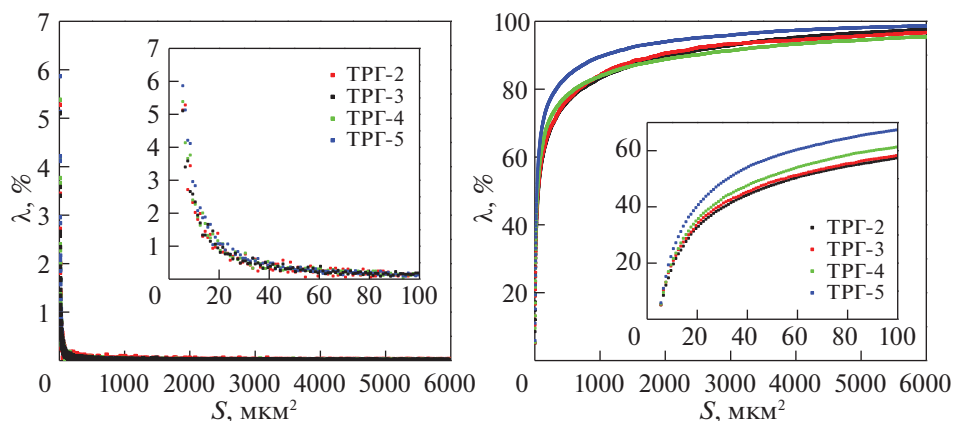


Рис. 8. Относительные (а) и кумулятивные (б) частотные распределения пор образцов (λ), ТРГ-2 – ТРГ-5, полученные путем обработки изображений СЭМ, S – площадь сечения.

личество мелких пор в образце постепенно уменьшается при переходе от ТРГ-5 к ТРГ-3. Чтобы количественно описать этот результат, были рассчитаны медианные значения, или вторые (50%) квантили, для каждого образца ТРГ в диапазоне величин площадей от 5 мкм². Эти значения приведены в табл. 3. Как и ожидалось, получен такой же результат, а именно верхняя граница диапазона, содержащая половину всех пор, сдвигается в сторону меньших значений площади при переходе от ТРГ-5 к ТРГ-3. Также необходимо добавить, что различие медианных значений ТРГ-2 и ТРГ-3 незначительно по сравнению с другими парами образцов. Так мы еще раз убедились, что пористая структура ТРГ-2 и ТРГ-3, исследованная методом СЭМ, практически идентична.

Сравнивая полученный выше результат касательно ТРГ из ВОПГ и работы [23, 26], где ТРГ из бисульфата природного графита изучали методом СЭМ, можно отметить различие в зависимостях площади сечения внутренних пор от глубины окисления графитовой матрицы. В последнем случае площади сечения пор не зависят от глубины окисления. Однако наши результаты работы говорят о совершенно другом поведении пористой структуры.

Таблица 3. Результаты обработки изображений СЭМ. Число исследуемых пор (n) и медианные значения площади сечения пор (S)

Образец	n	S , мкм ²
ТРГ-2	8451	55
ТРГ-3	10470	58
ТРГ-4	7839	47
ТРГ-5	13727	33

ВЫВОДЫ

Изучено влияние глубины окисления ВОПГ азотной кислотой на коэффициент изменения объема при термоударе и параметры пористой структуры ТРГ методами низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии и путем обработки изображений СЭМ. Обнаружено, что зависимость брутто-формулы ИСГ и выхода твердого продукта при вспенивании ОГ от номера ступени ИСГ совпадает с результатами, полученными для аналогичных соединений из природного графита. Кроме того ТРГ из ВОПГ и природного графита – макропористые сорбенты. Однако, влияние глубины окисления на удельный объем макропор, удельную площадь поверхности и площадь сечения пор сильно отличается, если сравнивать ТРГ, полученный из двух различных типов графита. А именно менее интенсивное окисление приводит к более развитой макропористой структуре.

Это исследование выполнено в рамках программы развития межфакультетской научно-образовательной школы “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 554. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
2. Inagaki M., Kang F., Toyoda M. et al. // Advanced Materials Science and Engineering of Carbon, Butterworth-Heinemann. 2014. P. 313. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407789-8.00014-4>
3. Wang Z., Han E., Ke W. // Corros. Sci. 2007. V. 49. P. 2237. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.024>
4. Song L.N., Xiao M., Meng Y.Z. // Compos. Sci. Technol. 2006. V. 66. P. 2156. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.12.013>

5. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.048>
6. Nayak S.K., Mohanty S., Nayak S.K. // High Perform. Polym. 2019. V. 32. P. 506.
<https://doi.org/10.1177/0954008319884616>
7. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 360.
<https://doi.org/10.1023/A:1017575710886>
8. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Kamaev A.O. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 228. P. 403.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.072>
9. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1862.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.055>
10. Forsman W.C., Vogel F.L., Carl D.E. et al. // Ibid. 1978. V. 16. P. 269.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(78\)90040-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(78)90040-4)
11. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 564.
<https://doi.org/10.1023/A:1015857317487>
12. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 167.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-1930-2>
13. Dimiev A.M., Shukhina K., Behabtu N. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 19246.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06726>
14. Sorokina N.E., Monyakina L.A., Maksimova N.V. et al. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 482.
<https://doi.org/10.1023/A:1015423105964>
15. Leshin V.S., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Ibid. 2004. V. 40. P. 649.
<https://doi.org/10.1023/B:IN-MA.0000032001.86743.00>
16. Dunaev A.V., Arkhangelsky I.V., Zubavichus Y.V. et al. // Carbon. 2008. V. 46. P. 788.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.003>
17. Gurzęda B., Buchwald T., Krawczyk P. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1363.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04642-x>
18. Efimova E.A., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 179. P. 467.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.023>
19. Bodzenta J., Mazur J., Kaźmierczak-Bałata A. // Appl. Phys. B. 2011. V. 105. P. 623. <https://doi.org/>
<https://doi.org/10.1007/s00340-011-4510-7>
20. Afanasov I.M., Makarenko I.V., Vlasov I.I. et al. // Compact. Expand. Graph. with a Low Therm. Conduct., Curran Associates, Inc., Clemson, South Carolina, USA. 2010: P. 645.
21. Ivanov A.V., Manylov M.S., Maksimova N.V. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 4457.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-3151-1>
22. Inagaki M., Tashiro R., Toyoda M. et al. // Ceram. Soc. Jpn. 2004. V. 112-1. P. S1513.
<https://doi.org/10.14852/jcersjsuppl.112.0.S1513.0>
23. Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N. et al. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1575.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00023-4)
24. Inagaki M., Tashiro R., Washino Y. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.007>
25. Inagaki M., Suwa T. // Carbon. 2001. V. 39. P. 915.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00199-8)
26. Inagaki M., Saji N., Zheng Y.-P. et al. // TANSO. 2004. V. 2004. P. 258.
<https://doi.org/10.7209/tanso.2004.258>
27. Tryba B., Morawski A.W., Kaleńczuk R.J. et al. // Spill Sci. Technol. Bull. 2003. V. 8. P. 569.
[https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00070-7](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00070-7)
28. Shornikova O.N., Kogan E.V., Petrov D.V. et al. // Pore structure of exfoliated graphite, Curran Associates, Inc., Clemson, South Carolina, USA. 2010: P. 421.
29. Goudarzi R., Hashemi Motlagh G. // Heliyon. 2019. V. 5. P. e02595.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02595>
30. Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Dorofeev Y.A. et al. // Cryst. Rep. 2006. V. 51. P. S12.
<https://doi.org/10.1134/S1063774506070030>
31. Sorokina N.E., Monyakina L.A., Maksimova N.V. et al. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 482.
<https://doi.org/10.1023/A:1015423105964>
32. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. P. 1749.
<https://doi.org/10.1007/s11172-006-0034-4>
33. Sing K.S.W. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 2201.
<https://doi.org/10.1351/pac198254112201>
34. Jagiello J., Olivier J.P. // Carbon. 2012. V. 55. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
35. Jagiello J., Olivier J.P. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 19382.
<https://doi.org/10.1021/jp9082147>
36. Ross S., Olivier J.P. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 608.
<https://doi.org/10.1021/j100822a005>
37. Olivier J.P., Winter M. // J. Power Sources. 2001. V. 97-98. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00527-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00527-4)
38. Li Z., Peng H., Liu R. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 457. P. 228022.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228022>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В РАЗЛИЧНЫХ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

© 2023 г. О. В. Кашурин^{a,*}, Н. Д. Кондратюк^{a,b,c}, А. В. Ланкин^{b,a}, Г. Э. Норман^{b,a,c}

^aМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Московская область, Долгопрудный, Россия

^bОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: kashurin.ov@phystech.edu

Поступила в редакцию 24.08.2022 г.

После доработки 24.08.2022 г.

Принята к публикации 15.01.2023 г.

Для диизопропилового эфира методом классической молекулярной динамики с использованием трех потенциалов проводится сравнительная оценка точности определения плотности и вязкости. Также исследуется точность определения коэффициентов вязкости при использовании равновесных и неравновесного методов расчета.

Ключевые слова: диизопропиловый эфир, молекулярная динамика, межатомный потенциал, вязкость

DOI: 10.31857/S0044453723060092, **EDN:** JHNSKI

Диизопропиловый эфир – простой алифатический эфир с формулой $C_6H_{14}O$ представляет собой бесцветную жидкость, растворимую в органических растворителях. Он используется как органический растворитель в химической технологии при производстве красителей и смол, а также для выделения и очистки различных веществ методом экстракции [1–3]. Добавление диизопропилового эфира к бензину, аналогично добавлению метил-*трет*-бутилового эфира, позволяет сократить выбросы частиц сажи и монооксида углерода при работе двигателей внутреннего сгорания [4–7].

Диизопропиловый эфир представляет практический интерес не только как промышленный растворитель и добавка к топливу, но и как компонент электрохимических источников тока и систем выделения редких металлов из растворов. Простые эфиры могут стать ключевым компонентом ион-селективных барьеров, представляющих собой “жидкую мембрану” [8], где слой несмешивающейся с водой органической жидкости разделяет два слоя водного раствора. Селективная проницаемость такого слоя по отношению к разным ионам может использоваться как для выделения из водных растворов редких элементов, таких как литий или рубидий, так и

при создании новых перспективных электрохимических источников тока типа проточных Red/Ox элементов [9, 10].

Одними из наиболее интересных компонент, которые могут обеспечивать селективность “жидкой мембраны”, являются простые эфиры: краун-эфиры и криптанды. Причем, если по диизопропиловому эфиру, в литературе имеется достаточно широкий набор экспериментальных данных, то для краун-эфиров и криптандов они значительно более скудны. Это делает диизопропиловый эфир, удобным объектом отработки методов молекулярно-динамического моделирования, которые в перспективе должны быть пригодны для более широкого класса простых эфиров, включая краун-эфиры и криптанды.

При описании работы ион-селективного барьера типа жидкой мембраны наибольшее значение имеет описание подвижности процессов в среде простого эфира и содержащих его растворов. Причем качество описания процессов переноса хорошо коррелирует с точностью описания транспортных свойств системы: вязкостью и диффузией.

Хотя диизопропиловый эфир является широко используемым и легкодоступным веществом, исследование свойств его смесей с другими органическими веществами все еще является актуаль-

ной задачей [6, 7, 11]. Многообразие смесей органических веществ, включающих диизопропиловый эфир, делает целесообразным для их исследования использование методов компьютерной химии, таких как метод молекулярной динамики (МД), которые широко используются для исследования структуры и свойств жидкостей [12–15]. Примеры расчета динамических свойств водных растворов приведены в работах [12, 16–18].

Физической основой методов молекулярной динамики являются межатомные потенциалы — математические функции для расчета потенциальной энергии системы атомов с заданными положениями в пространстве. Поэтому точность моделирования при использовании МД определяется тем, насколько верно используемые межатомные потенциалы воспроизводят силовое взаимодействие между атомами и молекулами исследуемого вещества. Верификация широкого многообразия межатомных потенциалов на основе экспериментальных или квантово-химических данных — важная задача современной МД [19–22].

Нужно отметить, что работы, посвященные молекулярно-динамическому моделированию диизопропилового эфира и его смесей с другими веществами, не многочисленны [23, 24]. В большинстве из них авторы проводили исследование только с использованием одного силового поля. Таким образом актуальность данной работы заключается в оценке применимости трех классических потенциалов GAFF (AMBER), OPLS-AA и CHARMM с точки зрения точности воспроизведения методами молекулярной динамики транспортных свойств диизопропилового эфира в широком диапазоне температур и давлений.

В разделе 2 данной работы рассмотрены особенности используемых потенциалов межатомного взаимодействия (п. 2.1), приведены основные параметры и характеристики молекулярно-динамического моделирования (п. 2.2) и описаны используемые методы расчета вязкости (п. 2.3). В разделе 3 представлены результаты оценки плотности (п.п. 3.1) и сжимаемости (п.п. 3.2) диизопропилового эфира в зависимости от давления и температуры (п.п. 3.3), рассмотрена точность определения коэффициентов вязкости при использовании различных методов их оценки (п. 3.4), выполнена сравнительная оценка точности определения транспортных свойств диизопропилового эфира при использовании трех классических потенциалов (п. 3.5).

1. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

1.1. Потенциалы межатомного взаимодействия

Для моделирования диизопропилового эфира в работе рассматривались на применимость три

межатомных потенциала: General Assisted Model Building with Energy Refinement Force Field (GAFF) [25], Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom (OPLS-AA) [26] с коррекцией зарядов и Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics (CHARMM) [27] — версия 36.

Параметризация взаимодействий в потенциале GAFF была сформирована с помощью программы Antechamber. Расчет парциальных зарядов на атомах проводился согласно [28], параметризация взаимодействий — согласно [29, 30]. Параметры для OPLS-AA/CM1A сгенерированы на сервере LigParGen [31]. Для парциальных зарядов использовалась коррекция 1.14*CM1A [32, 33]. Константы взаимодействий в CHARMM36 сформированы в CHARM-GUI [34–36].

Все три потенциала включают ковалентные и невалентные взаимодействия между атомами:

$$E = E_{\text{valent}} + E_{\text{non-valent}}.$$

У GAFF и OPLS-AA/CM1A ковалентные взаимодействия описываются гармоническими колебаниями ковалентных связей, углов между тремя атомами и торсионными взаимодействиями:

$$E_{\text{valent}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}}.$$

Данные слагаемые определяются следующим образом:

$$E_{\text{bond}} = \sum_{\text{bonds}} k_b (l - l_0)^2,$$

$$E_{\text{angle}} = \sum_{\text{angles}} k_a (\theta - \theta_0)^2,$$

$$E_{\text{dihedral}} = \sum_{\text{dihedrals}} \sum_n \frac{k_{d,n}}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma_n)),$$

где k_b , k_a , $k_{d,n}$ — энергетические константы, l_0 , θ_0 — l_0 , θ_0 — равновесные значения длины связи и угла между атомами соответственно, ϕ — торсионный угол между соответствующими плоскостями, проведенными через тройки атомов.

У потенциала CHARMM36 формула для энергии ковалентных взаимодействий E_{valent} также содержит слагаемые E_{bond} , E_{angle} и E_{dihedral} которые описываются теми же функциональными зависимостями. Кроме того, в ней содержатся еще 2 слагаемых — E_{UB} и E_{improper} . Слагаемое E_{UB} называется суммой Юри–Брэдли. В ней суммирование идет по всем цепочкам из трех связанных атомов А–В–С. Параметр E_{improper} описывает энергию изгиба атомов вне плоскости, а суммирование идет по набору из четырех атомов, которые не связаны последовательно. Эти слагаемые имеют следующий вид:

$$E_{\text{UB}} = \sum_{\text{UB}} k_u (s - s_0)^2,$$

$$E_{\text{improper}} = \sum_{\text{improper}} k_{\text{imp}} (\psi - \psi_0)^2,$$

где k_{ψ} , k_{imp} — энергетические константы, $\psi - \psi_0$ — двугранный угол, образованный четырьмя не связанными последовательно атомами, s — расстояние между атомами А—С, в цепочке атомов А—В—С.

Для всех трех потенциалов невалентные взаимодействия атомов описываются Леннард-Джонсовским и электростатическим потенциалами:

$$E_{\text{non-valent}} = \sum_{\text{pairs } i,j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + k \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

где r_{ij} — расстояние между взаимодействующими атомами, ϵ и σ — параметры Леннард-Джонса, q_i и q_j — заряды атомов.

Для потенциалов GAFF и CHARMM36 при определении параметров ϵ и σ используется комбинационное правило Лоренца—Бертло [37, 38], а для потенциала OPLS-AA/CM1A — среднегеометрическое комбинационное правило [39, 40].

Для атомов внутри одной молекулы, разделенных одной или двумя связями, невалентные взаимодействия не учитываются. По-особому учитываются невалентные взаимодействия для атомов разделенных тремя связями: в OPLS-AA/CM1A для этих атомов взаимодействие Леннард-Джонса и электростатическое взаимодействие масштабируются с коэффициентом 0.5; в GAFF электростатические взаимодействия и взаимодействия Леннард-Джонса масштабируются с коэффициентами 0.833 и 0.5 соответственно; в CHARMM36 электростатическое взаимодействие не масштабируется, а взаимодействие Леннард-Джонса определяется на основе специального набора параметров.

1.2. Методы молекулярной динамики

Для проведения моделирования использовался программный пакет GROMACS [41]. Моделирование проводилось для ячейки с 3375 молекулами. Начальная конфигурация задавалась в виде кубической решетки размером $15 \times 15 \times 15$ молекул. Затем проводилось сжатие ячейки до плотности, соответствующей экспериментальной для диизопропилового эфира при заданных температуре и давлении. После сжатия проводился процесс вывода системы на нужную температуру в *NVT*-ансамбле, а затем вывод на нужное давление в *NPT*-ансамбле. Оба процесса моделировались на интервале 200 пс.

Для поддержания *NVT*-ансамбля использовался модифицированный термостат Берендсена [42], а для *NPT*-ансамбля — баростат Берендсена [43]. После установления равновесия в *NPT*-ансамбле рассчитывалась равновесная плотность.

Во всех расчетах шаг интегрирования по времени составлял 1 фс. Для исключения краевых эффектов использовались периодические граничные условия.

При моделировании производилась обрезка потенциалов Леннард-Джонса и электростатического взаимодействия. При этом учитывались поправки к энергии и давлению компенсирующие обрезку потенциалов [44]. Для оценки влияния величины радиуса обрезки на результаты моделирования, расчеты были выполнены при двух значениях этого параметра: 1 и 1.2 нм. Установлено, что при увеличенном радиусе обрезки точность моделирования динамических и других свойств диизопропилового эфира не повышается, поэтому в работе приведены результаты только для 1 нм.

Дальнедействующая часть кулоновского потенциала рассчитывалась методом Эвальда (SPME) [45].

1.3. Методы расчета вязкости в МД

В качестве основного метода расчета, использовался метод Грина—Кубо [46, 47]: значение вязкости определяется из соотношения

$$\eta = \frac{V}{kT} \int_0^{+\infty} C_{\sigma}(t) dt,$$

где V — объем расчетной ячейки, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура системы, C_{σ} — автокорреляционная функция недиагональных элементов тензора напряжений

$$C_{\sigma}(t) = \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle.$$

Угловые скобки означают усреднение по ансамблю и трем взаимно-перпендикулярным плоскостям xOy , xOz , yOz . Тензор напряжений рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_{i,\alpha} v_{i,\beta} + \sum_{i=1}^{N'} r_{i,\alpha} f_{i,\beta} \right),$$

где $f_{i,\beta} - \beta$ — компонента силы, действующей на i -ю частицу, N — количество атомов системы, N' — количество атомов системы и ближайшего образа в случае периодических граничных условий.

Для расчета коэффициентов вязкости этим методом проводилось моделирование в *NVT*-ансамбле в течение 15 нс. Затем из полученной траектории вычислялись 150 статистически независимых автокорреляционных функций C_{σ} , которые затем усреднялись, и по полученной функции рассчитывалась вязкость.

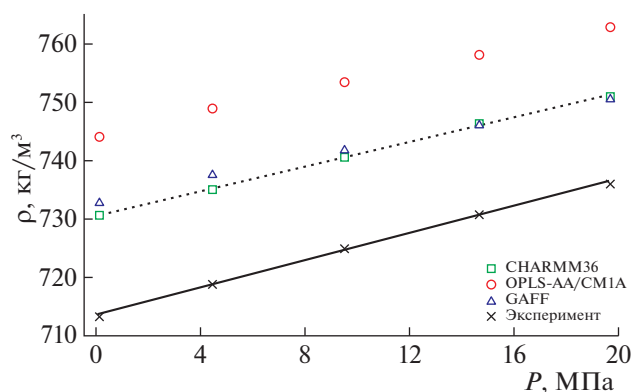


Рис. 1. Зависимости плотности диизопропилового эфира от давления при использовании различных потенциалов. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [49]. Прямыми линиями показаны аппроксимации зависимостей по МНК для экспериментальных данных и CHARMM36, который обеспечивает наилучшие среди всех рассмотренных потенциалов значения плотности.

Были проверены на применимость два дополнительных метода оценки вязкости: метод Стокса–Эйнштейна и неравновесный метод.

Метод Стокса–Эйнштейна основан на соотношении Эйнштейна:

$$\eta = \frac{kT}{6\pi DR},$$

где R – эффективный радиус молекулы, D – коэффициент самодиффузии, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура системы. В качестве эффективного радиуса R брался средний радиус гирации молекул.

Коэффициент самодиффузии D вычислялся с помощью формулы Эйнштейна–Смолуховского, описывающей зависимость среднеквадратичного смещения (СКС) молекул на больших временах:

$$\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = 6Dt,$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор координаты частицы в момент времени t , $\mathbf{r}_0$ – радиус-вектор координаты частицы в момент, соответствующий началу отсчета времени.

СКС рассчитывалось в NVT -ансамбле в течение 1 нс. При этом из одной траектории вычислялось несколько СКС: начальные точки отсчета брались вдоль всей траектории с периодом 10 пс, для них вычислялось СКС и затем проводилось усреднение.

Неравновесный метод расчета вязкости относится к методам неравновесной молекулярной динамики. Атомы вещества помещаются во

внешнее силовое поле вида $A \cos\left(\frac{2\pi z}{L_z}\right)$ [48].

В такой системе вязкость оценивается как реакция вещества на сдвиговое напряжение. Поскольку внешняя сила совершает работу по смещению атомов, нарушается термодинамическое состояние системы. Это может приводить к значительному росту давления [48]. Минимизация этого явления достигается подбором оптимальных значений коэффициента A и размеров расчетной ячейки L_x , L_y , L_z . Путем перебора различных параметров было установлено, что для данной системы с потенциалом GAFF оптимальные значения следующие: $A = 0.005$ нм/пс², $L_x = 5.73$ нм, $L_y = 6.02$ нм, $L_z = 23.4$ нм при 3500 молекулах. При этих параметрах проводился расчет коэффициентов вязкости. Использовался NVT -ансамбль, а моделирование проводилось в течение 5 нс.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

2.1. Зависимость плотности диизопропилового эфира от давления

На первом этапе работы была рассчитана плотность при температуре 303.15 К для различных давлений с использованием рассматриваемых потенциалов. По полученным данным построен график зависимости плотности от давления (рис. 1). Экспериментальные значения плотности взяты из [49].

2.2. Сжимаемость диизопропилового эфира

Расчет коэффициента сжимаемости β диизопропилового эфира в исследуемом диапазоне давлений и температур выполнялся по формуле:

$$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dP},$$

где ρ – плотность системы, P – давление в системе.

Поскольку на исследуемом диапазоне давлений зависимость давления от плотности близка к ли-

нейной, то производная $\frac{d\rho}{dP}$ вычислялась как коэффициент наклона аппроксимирующей прямой.

Для оценки коэффициента сжимаемости использовались значения плотности, полученные методом МД с использованием потенциала CHARMM36, поскольку этот потенциал обеспечивал наибольшую точность. Результаты расчетов приведены в таблица 1.

2.3. Зависимость плотности диизопропилового эфира от температуры

Равновесная плотность рассчитана при давлении 0.1 МПа для температур в диапазоне от 243.15 до 333.15 К с использованием рассматриваемых

Таблица 1. Значения сжимаемости β в зависимости от давления. Коэффициенты β_0 соответствуют сжимаемости, рассчитанной аналогичным образом, по значениям плотности из [49]

P , МПа	0.1	4.44	9.5	14.65	19.65
$\beta \times 10^6 \text{ МПа}^{-1}$	14.4 ± 0.4	14.4 ± 0.4	14.3 ± 0.4	14.1 ± 0.4	14.1 ± 0.4
$\beta_0 \times 10^6 \text{ МПа}^{-1}$	16.4 ± 0.4	16.2 ± 0.4	16.1 ± 0.4	16.0 ± 0.4	15.9 ± 0.4

потенциалов. На рис. 2 представлены полученные значения вместе с экспериментальными данными [49].

2.4. Оценки вязкости с использованием различных методов

Расчет коэффициентов вязкости производился с использованием трех различных методов в диапазоне температур от 273.15 до 333.15 К и давлении 0.1 МПа с использованием потенциала GAFF.

Зависимость коэффициента вязкости η от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура системы, η_0 — предэкспоненциальный множитель. Соответственно логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры представляет собой линейную функцию. На рис. 3 представлены графики зависимости вязкости от

обратной температуры, в логарифмическом масштабе.

2.5. Расчет коэффициентов вязкости с использованием различных потенциалов

Для тех же температур и давления, что и в предыдущем пункте, были рассчитаны коэффициенты вязкости с использованием потенциалов GAFF, OPLS-AA/CM1A и CHARMM36. Использовался метод Грина—Кубо, как наиболее распространенный и удобный для расчета вязкости. Результаты расчетов приведены на рис. 4.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом молекулярной динамики с использованием потенциалов GAFF, OPLS-AA/CM1A и CHARMM36 проведены расчеты некоторых свойств диизопропилового эфира для различных значений температуры и давления.

1. При оценке зависимости плотности диизопропилового эфира от давления (рис. 1) полученные значения оказались несколько выше экспериментальных. Потенциалы GAFF и CHARMM36 дают схожие значения: для них отклонение не превышает 20 кг/м³ (3%). Для OPLS-AA отклонение не превышает 30 кг/м³ (5%).

2. Оценка сжимаемости диизопропилового эфира при температуре 303.15 К (таблица 1) пока-

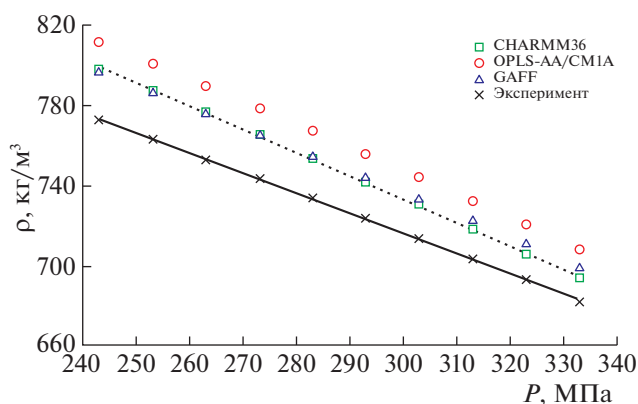


Рис. 2. Зависимости плотности диизопропилового эфира от температуры при использовании различных потенциалов. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [49]. Прямыми линиями показаны аппроксимации зависимостей по МНК для экспериментальных данных и CHARMM36, который обеспечивает наилучшие среди всех рассмотренных потенциалов значения плотности.

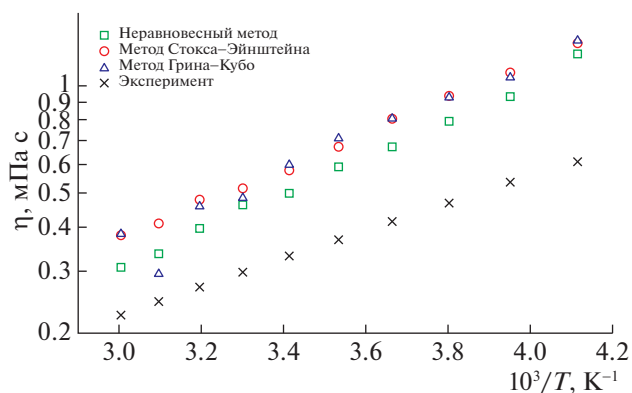


Рис. 3. Зависимости коэффициента вязкости от обратной температуры с использованием различных методов оценки вязкости. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [49].

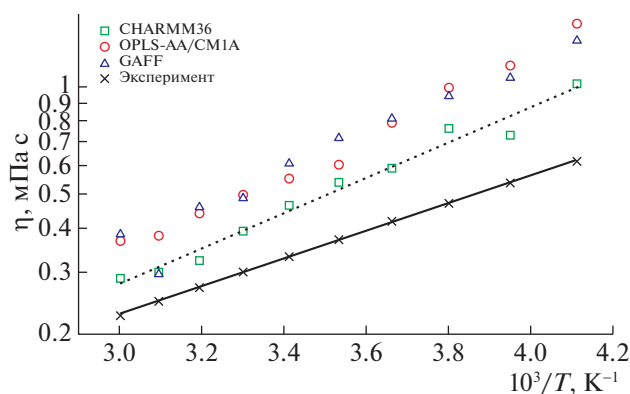


Рис. 4. Зависимости коэффициента вязкости от обратной температуры с использованием потенциалов GAFF, OPLS-AA/CM1A и CHARMM36. Крестики построены по экспериментальным данным из работы [49]. Прямые линии показаны аппроксимации зависимостей уравнением Аррениуса (1) для экспериментальных данных и CHARMM36, который обеспечивает наилучшие среди всех рассмотренных потенциалов значения вязкости.

зала неплохую сходимость с экспериментальными данными. При использовании потенциала CHARMM36 отклонение результатов молекулярного моделирования от эксперимента не превышает 12%.

3. Расчет плотности диизопропилового эфира проводился в 10 точках в диапазоне температур от 243.15 до 333.15 К с использованием всех трех потенциалов. Результаты расчетов и экспериментальные данные приведены на рис. 2. Наилучшую точность расчета обеспечивают потенциалы GAFF и CHARMM36, которые дали близкие друг к другу значения. Для них отклонение от эксперимента не превышает 25 кг/м^3 (3.3%). Наименьшую точность обеспечивает потенциал OPLS-AA/CM1A: ошибка составляет не более 40 кг/м^3 (5.1%).

4. Расчет коэффициента вязкости производился с использованием трех различных методов. Необходимость использования трех методов была вызвана тем, что первоначальные расчеты коэффициента вязкости диизопропилового эфира с использованием метода Грина–Кубо показали достаточно большое расхождение с экспериментальными данными. Поэтому возникла необходимость оценить этот параметр с использованием и других методов, чтобы убедиться, что ошибка вызвана недостаточной точностью математической модели, а не метода оценки вязкости. Результаты расчета вязкости с использованием 3 методов и данные эксперимента приведены на рис. 3. Можно видеть, все три метода дали схожие значения. Это подтверждает, что ошибки оценки вязкости связаны не с ошибкой методов ее расчета, а с неточностью математической моде-

ли, вызванной не совсем точным соответствием используемых потенциалов реальным силовым полям, действующим внутри исследуемого вещества.

5. Сравнение результатов расчета вязкости с использованием трех потенциалов (рис. 4), показывает, что наибольшую точность моделирования вязкости обеспечивает потенциал CHARMM36. Значения вязкости, рассчитанные с использованием данного потенциала, отличаются от эксперимента на 20–70%, причем чем больше температура, тем выше точность. Ошибки оценки вязкости с использованием потенциалов GAFF и OPLS-AA/CM1A находятся в диапазоне 50–140%. Таким образом можно рекомендовать использование потенциала CHARMM36 для исследования транспортных свойств диизопропилового эфира и его смесей с другими простыми эфирами если не требуется высокая точность расчетов.

Таким образом, потенциалы CHARMM36, GAFF и OPLS-AA/CM1A хорошо воспроизводят зависимость плотности и сжимаемости диизопропилового эфира от температуры и давления.

Среди исследованных потенциалов силовое поле CHARMM36 дает наилучшее описание вязкости диизопропилового эфира и ее зависимости от температуры. Это дает основание предполагать, что данный потенциал должен давать удовлетворительное описание и других процессов переноса в диизопропиловом эфире, а также в смесях диизопропилового эфира с другими простыми эфирами среди которых наибольший практический интерес в связи с задачей создания ион-селективных барьеров типа жидкой мембраны представляют растворы краун-эфиров в диизопропиловом эфире.

Тем не менее, нужно отметить, что все три потенциала дают заметное расхождение между экспериментальными значениями вязкости диизопропилового эфира и результатами молекулярно-динамического моделирования. Одной из причин этого расхождения может быть то, что параметры невалентных взаимодействий на атомах в органической молекуле универсальны для атома с каждым типом связи и не учитывают в полной мере индуктивного эффекта различных замещающих групп. Возможно, что при сохранении структуры рассмотренных потенциалов перепределение невалентных взаимодействий атомов с заданных в стандартной форме на рассчитанные индивидуально для исследуемой молекулы может помочь улучшить согласование между результатами молекулярно-динамического моделирования и реальным поведением вещества в эксперименте. Однако этот вопрос остается задачей дальнейшего исследования.

Расчеты проведены на суперкомпьютерном кластере МФТИ. Работа выполнена при под-

держке Российского научного фонда по гранту № 18-19-00734 (О. Кашурин: расчеты, анализ результатов, написание текста статьи; Н. Кондратюк: методики расчета, выбор потенциалов; А. Ланкин: постановка задачи, анализ результатов, обзор литературы; Г. Норман: анализ результатов и структура статьи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Campos Assuncao M., Cote G., Andre M. et al. // RSC Adv. 2017. № 7. P. 6922.
2. Miran Milošević, Boelo Schuur, Andre B. De Haan // Chemical engineering transactions. 2011. V. 24. P. 733.
3. Kristina Søborg Pedersen, Karin Michaelsen Nielsen, Jesper Fonslet et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2019. V. 37. № 5. P. 376.
4. Piñeiro Á. // Fluid Phase Equilib. 2004. V. 216. P. 245.
5. Kammerer K., Lichtenthaler R.N. // Thermochim. Acta. 1998. V. 310. P. 61.
6. Xianyang Meng, Jiangtao Wu, Zhigang Liu // J. Chem. Eng. 2009. V. 54. № 9. P. 2353.
7. Mohammed Rashid Ali, Noor Asma Fazli Abdul Samad // Physics and Chemistry of Liquids. 2021. V. 59. № 4. P. 1.
8. Gui Liu, Zhongwei Zhao, Ahmad Ghahreman // Hydro-metallurgy. 2019. V. 187. P. 81.
9. Xue-Qiang Zhang, Qi Jin, Yi-Ling Nan et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 15503.
10. Wei-Jing Chen, Chang-Xin Zhao, Bo-Quan Li et al. // Energy Environ. Mater. 2020. V. 3. P. 160.
11. Manju Rani, Sanjeev Maken, So Jin Park // Korean J. Chem. Eng. 2019. V. 36. № 9. P. 1401.
12. Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Петренко В.Е. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 885.
13. Антипова М.Л., Петренко В.Е. // Там же. 2013. Т. 87. № 7. С. 1196.
14. Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. // Там же. 2016. Т. 90. № 5. С. 710.
15. Orekhov N., Kondratyuk N., Logunov M. et al. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 4. P. 1984.
16. Gupta A.K. // Mater. Today Proc. 2021. V. 44. P. 2380.
17. Min Zhou, Ke Cheng, Guo-Zhu Jia // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 137.
18. Раззоков Д., Исмаилова О.Б., Маматкулов Ш.И. и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1339.
19. Ewen J., Gattinoni C., Thakkar F. et al. // Materials. 2016. V. 9. № 8. P. 651.
20. Glova A.D., Volgin I.V., Nazarychev V.M. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. № 66. P. 38834.
21. Orekhov N., Ostroumova G., Stegailov V. // Carbon. 2020. V. 170. P. 606.
22. Nazarychev V.M., Glova A.D., Volgin I.V. et al. // Int. J. Heat Mass Transf. 2021. V. 165. P. 120639.
23. Ruochen Sun, Hui Qi, Pingan Liu et al. // J. Mol. Eng. Mat. 2020. V. 8. P. 2050001.
24. Yasen Dai, Zhengrun Chen, Xingyi Liu et al. // Separation and Purification Technology. 2021. V. 279. P. 119717.
25. Ponder J.W., Case D.A. // Adv. Prot. Chem. 2003. V. 66. P. 27.
26. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 45. P. 11225.
27. Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C. et al. // J. Comput. Chem. 2010. V. 31. P. 671.
28. Walker R.C., Crowley M.F., Case D.A. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. P. 1019.
29. Wang J., Wang W., Kollman P.A. et al. // J. of Molecular Graphics and Modelling. 2006. V. 25.
30. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J. et al. // J. Comput. Chem., 2004. V. 25. P. 1157.
31. Dodda L.S., Cabeza de Vaca I., Tirado-Rives J. et al. // Nucleic Acids Res. 2017. V. 45. № W1. P. W331.
32. William J.L., Tirado-Rives J. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. № 19. P. 6665.
33. Dodda L.S., Vilseck J.Z., Tirado-Rives J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 15. P. 3864.
34. Jo S., Kim T., Iyer V.G. et al. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. P. 1859.
35. Brooks B.R., Brooks C.L. III, MacKerell A.D. Jr. et al. // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. P. 1545.
36. Lee J., Cheng X., Swails J.M. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12. P. 405.
37. Lorentz H.A. // Ann. Phys. 1881. V. 248. P. 127.
38. Berthelot D.C.R. // Seances Acad. Sci. 1889. V. 126. P. 1703.
39. Good R.J., Hope C.J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 540.
40. Good R.J., Hope C.J. // Ibid. 1971. V. 55. P. 111.
41. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. // SoftwareX. 2015. V. 1. P. 19.
42. Bussia G., Donadio D., and Parrinello M. // J. Phys. Chem. 2007. V. 126.
43. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
44. Sun H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 38. P. 7338.
45. Essmann U., Perera L., Berkowitz M. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 8577.
46. Green M.S. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 3. P. 398.
47. Kubo R. // J. Phys. Soc. Jpn. 1957. V. 12. № 6. P. 570.
48. Hess B. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 209.
49. Xianyang Meng, Jiangtao Wu, Zhigang Liu // J. Chem. Eng. 2009. V. 54. P. 2353.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.28:535.343

ЭВОЛЮЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ АI-ФТАЛОЦИАНИНА В СИЛИКАТНОМ НАНОРЕАКТОРЕ

© 2023 г. С. М. Арабей^{а,*}, И. В. Станишевский^а, Т. А. Павич^б, С. В. Слонская^а

^аБелорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

^бИнститут физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*e-mail: serguei.arabei@gmail.com

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 27.11.2022 г.

Исследована эволюция электронных спектров поглощения замещенного АI-фталлоцианина, введенного в нанопористую силикатную гель-матрицу. Разложение контура длинноволновой Q -полосы поглощения молекул на фойгтовские компоненты выявило зависимость формирования разных типов примесных центров в нанопорах матрицы, как твердотельном нанореакторе, от времени сушки матрицы. Обсуждаются возможные механизмы влияния внутренней структуры синтезированного силикатного материала в процессе перехода от золя до высушенного ксерогеля на спектральные свойства примесных молекул фталлоцианина. Рассмотрены модели взаимодействия молекул примеси с поверхностью нанопор матрицы в процессе сушки и выяснены особенности эволюции образующихся примесных центров.

Ключевые слова: металлофталлоцианин, золь–гель-матрица, нанореактор, примесный центр, электронные спектры поглощения, фойгтовские компоненты полосы

DOI: 10.31857/S004445372306002X, **EDN:** JHHYBD

Силикатные матрицы, полученные золь–гель-синтезом [1], т.е. путем гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС), являются твердотельными материалами с развитой системой нанопор. Заполнение наноразмерных полостей растворами органических молекул, приводит к тому, что в ограниченном объеме усиливается взаимодействие примесных молекул с поверхностью нанопор, приводящее к значительным изменениям их химических и физических свойств по сравнению с гомогенным раствором. В работе [2] показано, что алюминиевый комплекс фенилтиозамещенного фталлоцианина (тетра-(3-фенилтио)-фталлоцианин гидроксиалюминий – $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$), внедренный в силикатную матрицу методом прямого золь–гель-синтеза испытывает существенный гипсохромный сдвиг Q -полосы по мере сушки матрицы с сохранением флуоресцентной мономерной формы. Отметим, что $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ ранее исследовался в составе солнечной ячейки, как компонент адсорбированный на нанокристаллическом TiO_2 пленочном электроде, обеспечивающий сенсibilизацию фотоиндуцированного переноса электронов в ближней ИК-области [3], использовался в качестве компонента многопереходных полимерных солнечных элементов [4], а также

был изучен в пленке поливинилового спирта [5, 6]. Перспектива практических применений твердотельных материалов, окрашенных мономерными формами $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, стимулировала спектральные исследования эволюции допированной коллоидно-силикатной ТЭОС-системы при ее переходе от состояния золя до прозрачной твердой ксерогельной матрицы и ее дальнейшей сушки. Применение методов молекулярной спектроскопии и численных расчетов позволило изучить эволюцию формирования разных типов примесных центров в нанопорах силикатной матрицы, выступающих в качестве твердотельного нанореактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенилтиозамещенный АI-фталлоцианин (Aldrich Chemical Company) как тетра-(3-фенилтио)-фталлоцианин алюминия хлорид $((\text{PhS})_4\text{-PcAlCl})$ использовался без дополнительной очистки. Как показано в [7], на стадии синтеза и очистки металлофталлоцианинов, а также в процессе приготовления рабочих растворов, т.е. при использовании неосушенных растворителей, протекает процесс их гидролиза, приводящий к замещению анионного лиганда Cl^- центрального иона метал-

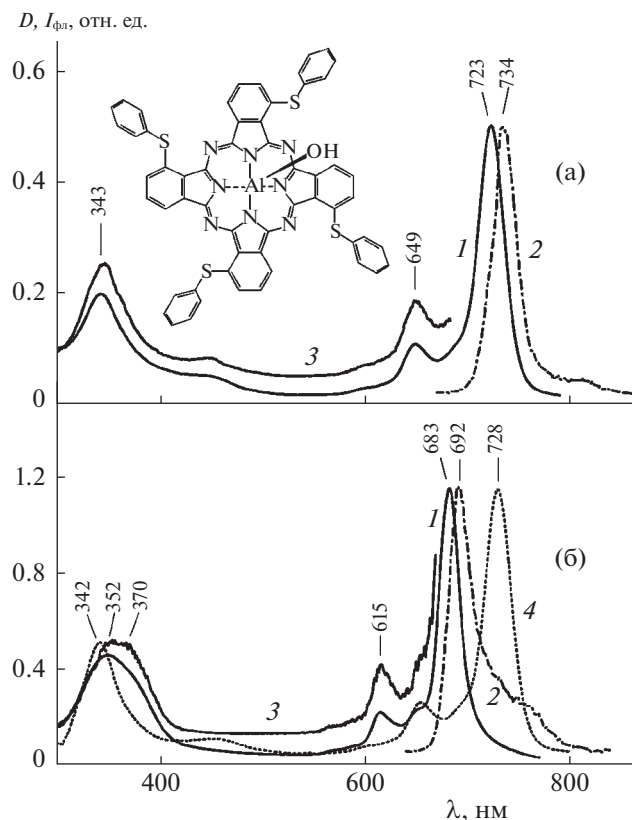
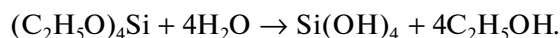


Рис. 1. Спектры поглощения (1), флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 343$ нм (2) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 735$ нм (3) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ДМФА при 298 К (а). Спектры поглощения (1), флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 353$ нм (2) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 693$ нм (3) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС-матрице при 298 К после 49 суток сушки; спектр поглощения (4) $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в смеси этанол : вода : формамид : соляная кислота (5 : 5 : 5 : 0.1 моль) (б). На вставке изображена молекулярная структура $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$.

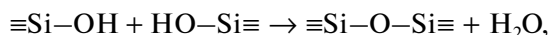
ла на ОН-группу. Можно было полагать, что ион алюминия используемого металофталоцианина также подвергается аналогичному процессу “перелигандирования”, поэтому в работе исследуемый фталоцианин обозначен как $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. Молекулярная структура $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ изображена на вставке рис. 1а.

Силикатная нанопористая матрица получена классическим методом золь-гель-синтеза, сводящимся к образованию золя из ТЭОС — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ — путем его гидролиза и поликонденсации [7, 8]. Для синтеза использован коммерческий ТЭОС (Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Исходная реакционная смесь представляла собой смесь компонентов с молярным соотношением — ТЭОС : этанол : вода : формамид = 1 : 5 : 5 : 5 моль. Введение в исходную смесь формамида обеспечило получение силикатных матриц без растрес-

кивания при их сушке, при этом он отрицательно не влиял на процесс гидролиза и поликонденсации. Для ускорения процесса гидролиза в реакционные смеси добавлялось ~0.1 моль соляной кислоты. При этом молекулы ТЭОС в реакционной среде претерпевают процесс обменного взаимодействия с водой, когда этоксигруппы $-\text{OC}_2\text{H}_5$ замещаются на гидроксильные $-\text{OH}$. Полный гидролиз одной молекулы ТЭОС требует четыре молекулы воды и реакция описывается следующим уравнением:

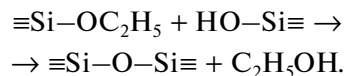


Реакционная смесь перемешивалась в течение 4 ч до образования высокодисперсного коллоидного раствора. Полученный золь, представляющий двухфазную твердо-жидкостную систему, содержащую гидратированные частицы $\text{Si}(\text{OH})_4$, разливали в пластиковые кюветы и добавляли насыщенный раствор $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в диметилформамиде (ДМФА) при следующем объемном соотношении компонентов — 3 мл золя : 50 мкл насыщенного раствора фталоцианина. Кюветы плотно закрывались герметизирующей пленкой Parafilm M и оставляли при комнатной температуре в темноте. Процесс перевода золя в гель обеспечивался реакцией поликонденсации (протекала одновременно с процессом гидролиза), когда образованные гидратированные силикатные тетраэдры взаимодействуют между собой посредством силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ с образованием силоксановых мостиков $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$:



и формируют твердую аморфную пространственную сетку.

Параллельно с этим возможно взаимодействие силанольных групп с этоксигруппами, в результате чего образуются аналогичные силоксановые связи, но уже с выделением спирта:



В итоге, низкотемпературные процессы гидролиза и поликонденсации приводят к образованию в течение двух суток твердой нанопористой силикатной матрицы — материала высокого оптического качества, нанопоры которого заполнены многокомпонентным раствором, содержащим молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. Силикатная матрица представляет собой нанопористый полимерный кремний-кислородный каркас (атомы кремния, соединенные силоксановыми связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) с объемной нанопористой структурой и большой площадью поверхности, покрытой множеством силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. На основании того, что синтезируемый силикатный материал

имеет нанопористую структуру, его относят к классу наноматериалов.

После образования силикатной гель-матрицы, ее структура и свойства продолжают изменяться в течение времени — система проходит стадии созревания и сушки. С целью удаления из нанопор матрицы жидких компонентов (воды, этанола, формамид, ДМФА) в покрывающей пленке формировали отверстие диаметром ~ 1 мм и гель-матрицы длительное время (до 70 сут) выдерживались при комнатной температуре и атмосферном давлении. Процесс сушки приводил к заметному уменьшению объема геля, в результате чего силикатные матрицы претерпевают усадку до $\sim 35\%$ от исходного объема.

Измерения электронных спектров поглощения проводились на спектрофотометре РВ 2201В (ЗАО “Солар”, Беларусь). Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции получены на спектрофлуориметре СМ 2203 (“Солар”, Беларусь). Все измерения выполнены при комнатной температуре. Выводы об образовании новых типов примесных центров $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в силикатном нанореакторе основывались на результатах анализа спектрального положения, профиля и полуширины длинноволновой Q -полосы поглощения, как наиболее чувствительной к состоянию π -электронной системы макроцикла. Структура контура Q -полосы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ на разных этапах сушки матрицы анализировалась численными методами путем его разложения на фойгтовские компоненты. Для предполагаемого числа компонент (от трех до шести) их параметры (интенсивность, положение максимума и полуширина) определялись с помощью оригинальных скриптов, реализованных на языках известных математических пакетов [9, 10]. Скрипты содержали встроенные в пакеты и литературные апробированные процедуры [11–13], основанные на хорошо известных градиентных (Левенберга–Марквардта) и безградиентных (Нелдера–Мида) алгоритмах оптимизации. С целью увеличения вероятности нахождения глобальных оптимальных решений расчеты многократно повторялись (типично, сотни и тысячи раз) с рандомизацией всех начальных значений оптимизируемых параметров. Далее полученные результаты оценивались статистически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ДМФА (рис. 1а, спектр 1) и силикатной ТЭОС-матрице высушенной в течение 49 сут (рис. 1б, спектр 1), имеют вид, характерный для спектров поглощения металлофталоцианинов. Спектр поглощения в ДМФА имеет интенсивную $Q(0-0)$ -полосу при 723 нм, которая соответствует переходам в два-

жды вырожденное электронное состояние. Более слабые полосы в области 600–700 нм являются генетическими ей электронно-колебательными полосами. Полосу в ближней УФ-области при 343 нм (B -полоса) по аналогии с металлопорфиринами называют полосой Соре. Полоса низкой интенсивности в области 400–480 нм соответствует $n-\pi^*$ -переходам, ориентированным почти перпендикулярно плоскости макроцикла [14]. Как видно из рис. 1б (спектр 1) полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в высушенной нанопористой силикатной матрице претерпевают существенные спектральные смещения (например, Q -полоса смещена гипсохромно на 40 нм), с сохранением общего вида спектра.

При возбуждении в полосу Соре наблюдается интенсивная флуоресценция $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ как в ДМФА (рис. 1а, спектр 2), так и в ТЭОС-матрице (рис. 1б, спектр 2). Подобие спектров возбуждения флуоресценции (рис. 1а,б, спектры 3) спектрам поглощения свидетельствует о мономерной форме $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в растворе и в силикатной матрице.

Эволюция коллоидно-силикатной системы от состояния золя до прозрачной нанопористой твердой силикатной матрицы представляет собой сложный процесс испарения жидких компонент реакционной смеси из нанопор, усадку и увеличение ее механической прочности. Как показал эксперимент, эти процессы существенно влияют на спектральные свойства примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. На рис. 2 (спектр 1) изображена длинноволновая полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в силикатной гель-матрице, зарегистрированная после 4 сут с момента формирования твердого каркаса. По отношению к раствору в ДМФА наблюдается незначительный (~ 1 нм) батохромный сдвиг Q -полосы (724 нм), обусловленный многокомпонентным составом жидкой среды, заполняющей нанопоры. В процессе сушки матрицы исследуемая полоса испытывает как спектральный гипсохромный сдвиг, так и заметную трансформацию ее контура (рис. 2, спектры 1–4). Видно, что после 49 сут сушки (спектр 4) гипсохромный сдвиг полосы достигает $\Delta\lambda \approx 41$ нм ($\Delta\nu \approx 820$ cm^{-1}). При этом вид спектра поглощения и наблюдаемая интенсивная флуоресценция свидетельствуют о сохранении мономерной формы примесных молекул, т.е. молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ не взаимодействуют друг с другом. Более длительная сушка (более 50 сут) не влияет на спектральное положение и форму полос.

Зависимость положения максимума Q -полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ от длительности сушки силикатной матрицы имеет характерный S-образный вид (вставка рис. 2), который является индикатором изменения состояния системы. В данном случае S-кривая свидетельствует о пе-

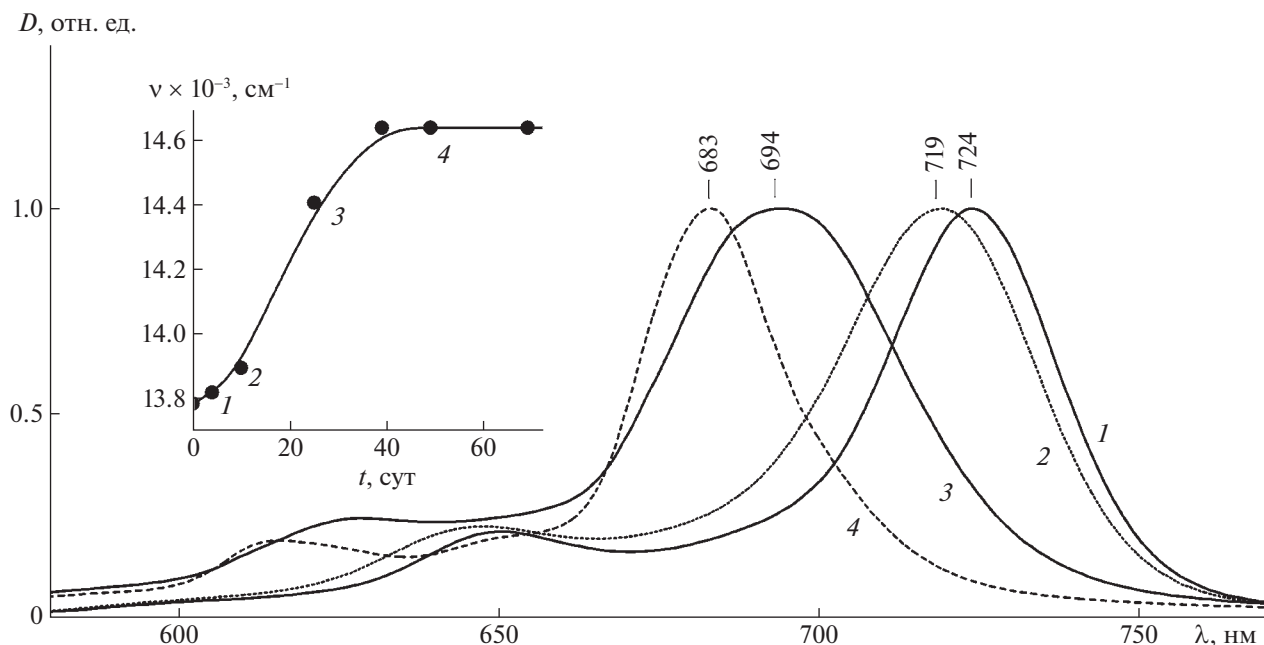


Рис. 2. Длинноволновая область спектра поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ТЭОС-матрице после 4 (1), 10 (2), 25 (3) и 49 (4) сут сушки ксерогеля. На вставке — зависимость положения максимума Q -полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ от длительности сушки ксерогеля.

реходе системы из одного спектрального состояния в другое, т.е. указывает на временной процесс структурных перестроек примесных центров в силикатном нанопористом материале. Поскольку химические превращения осуществляются произвольно в полостях наноразмерного масштаба (нанопорах), то они играют роль нанореакторов, где формируются качественно новые состояния примесных молекул.

В работах [15, 16] установлено, что тетра-кран-фталоцианинат Al(III) способен взаимодействовать с анионами OH^- и F^- в различных органических средах с образованием шестикоординированного комплекса с двумя аксиально связанными ионами. Такие комплексы проявляют гипсохромный сдвиг спектров поглощения и имеют интенсивную флуоресценцию. В настоящей работе выполнен тестовый эксперимент по исследованию спектра поглощения смеси этанол : вода : формамид : соляная кислота (соотношение 5 : 5 : 5 : 0.1 моль) с добавкой $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в ДМФА, т.е. аналога реакционной смеси (без ТЭОС), используемой для синтеза силикатной матрицы. Раствор хранился в темноте для исключения фотопревращений при комнатной температуре и показал стабильность спектра поглощения в течение 20 сут. Спектр изображен на рис. 1б (спектр 4), из которого видно, что Q -полоса сдвинута батохромно (728 нм) относительно полосы в ДМФА (723 нм). На S-образной кривой этому положению максимума Q -полосы соответ-

ствует “0” точка — максимум Q -полосы в первые часы после формирования силикатного каркаса гель-матрицы.

Для установления связи временного гипсохромного спектрального сдвига максимума Q -полосы поглощения, а также изменения формы ее контура, с механизмами и эволюцией взаимопревращений примесных центров формирующих данную полосу, было выполнено разложение контура на фойтговские компоненты и определены их параметры для разных этапов сушки. Результаты разложения представлены на рис. 3.

На начальной стадии процесса сушки (до 10 сут) смещение максимума длинноволновой полосы поглощения незначительное (рис. 2). Предположительно смещение вызвано уплотнением структуры геля и частичным вытеснением жидких компонент из нанопор матрицы. При сушке до 20–25 сут гипсохромный сдвиг Q -полосы достигает ~30 нм, что может быть связано с интенсивным испарением растворителей (вода, этанол, формамид, ДМФА) из нанопор матрицы и, как следствие, с разрушением исходной сольватной оболочки молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. При этом, как показывают результаты разложения контура, возникает новая спектральная форма, гипсохромно сдвинутая до $\lambda_{\text{max}} \approx 699$ нм (рис. 3а—г, кривые 3), максимальное содержание которой наблюдается после 25 сут сушки (рис. 3в). Можно полагать, что эта спектральная форма соответ-

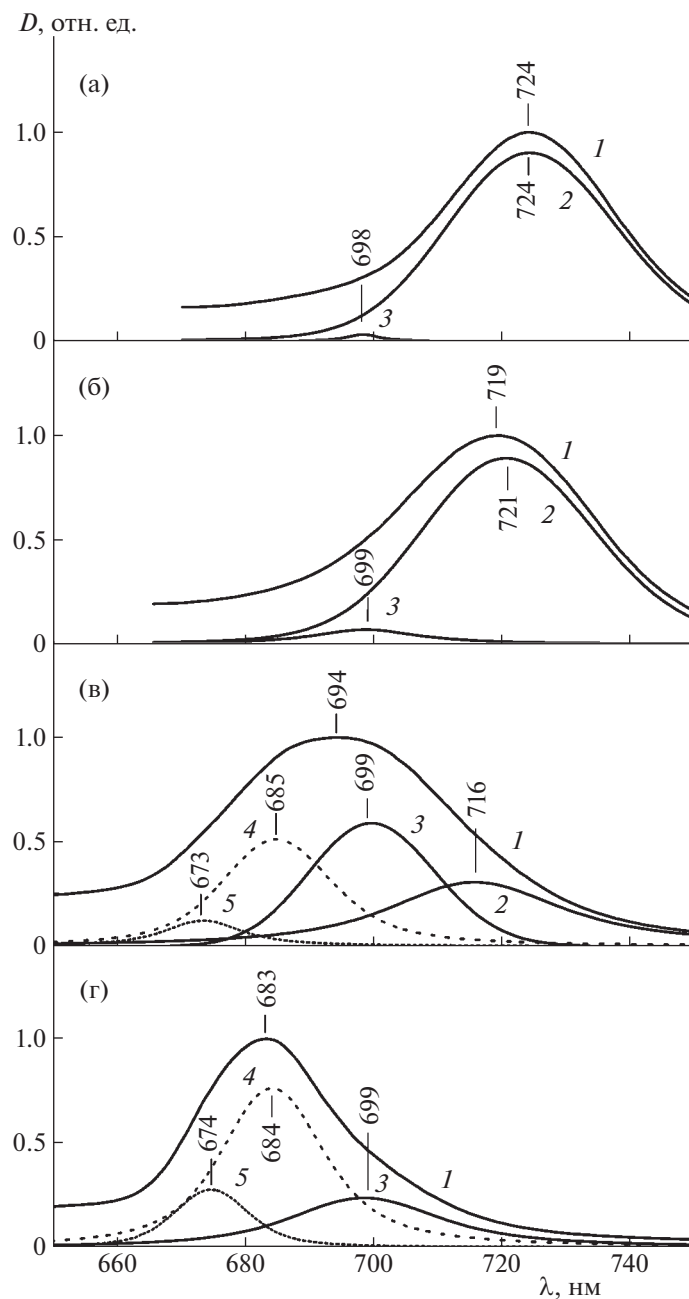


Рис. 3. Разложение длинноволновой полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в силикатном ксерогеле (кривые 1) на фойгтовские компоненты (кривые 2–5) после 4 (а), 10 (б), 25 (в) и 49 (г) сут сушки материала.

ствует молекулам $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в относительно свободном состоянии (аналог газообразной фазы), поскольку поры матрицы уже практически полностью очищены от жидких компонентов (возможно, за исключением формамида, температура кипения которого достаточно высокая) и эффективно проявляются сорбционные свойства поверхности нанопор. Подтверждением этому служит исчезновение исходной спектральной формы (рис. 3а–г, кривые 2) как результат де-

струкции ее исходного сольватного окружения в нанопорах матрицы. Аналогичное спектральное поведение наблюдается, например, для молекул свободного основания фталоцианина, Q -полоса поглощения которого в жидком хинолине и в 1-хлорнафталине расположена при 698 нм [17], тогда как в статической газовой фазе она смещена до 686 нм [18], а в сверхзвуковой свободной струе до 661 нм [19]. Удаление сольватного слоя, который обусловлен (сформирован) слабыми физиче-

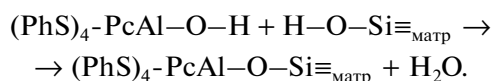
скими ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями молекул примеси и растворителя, не изменяет химическую структуру $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$.

Одновременно с процессом удаления из нанопор жидких продуктов гидролиза происходит уплотнение структуры нанопористой матрицы, приводящее к значительному уменьшению размеров пор. При этом свободные молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ приближаются к поверхности нанопор, взаимодействуют с ней, что дает начало формированию новых типов примесных центров. Как показывают результаты разложения Q -полосы поглощения, уже после 25 сут сушки (рис. 3в) в сложном контуре полосы появляются две заметные компоненты при 685 и 673 нм (кривые 4 и 5, соответственно). Дальнейшая сушка матрицы, приводящая к образованию ксерогеля, показывает, что эти компоненты усиливаются с одновременным ослаблением компоненты 3 (рис. 3г). Образование, накопление и стабилизация новых спектральных форм при 684 и 674 нм (рис. 3г, кривые 4 и 5) можно связать с процессами химического взаимодействия молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с реакционными центрами поверхности нанопор силикатной матрицы. По мере заполнения таких реакционных центров скорость спектрального смещения экспериментальной многокомпонентной Q -полосы замедляется, и S-образная кривая после 40 сут сушки достигает стационарного состояния (см. вставку рис. 2).

По аналогии с поверхностью кремнезема [20, 21], можно полагать, что поверхность нанопор силикатной матрицы имеет два типа центров химической адсорбции примеси — координационно ненасыщенные атомы Si силоксановых $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ групп и гидроксилы силанольных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп. В [20, 21] предполагается, что поверхностные атомы металлов, обладающие координационной ненасыщенностью, являются центрами химической адсорбции. В частности, атомы кремния имеют свободные $3d$ -орбитали, которые могут акцептировать (участвовать в образовании донорно-акцепторной связи) неподеленную пару p -электронов внешней электронной оболочки ($3s^23p^4$) атома серы примесной молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. Таким путем образуется новый тип примесных центров молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ при их взаимодействии с кремний-кислородным каркасом матрицы. В этом случае можно утверждать, что пористая структура наноразмерного масштаба золь-гель-матрицы выступает в качестве нанореактора, в котором образуются новые химические связи с примесными мономерными молекулами.

При увеличении концентрации молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ у поверхности нанопор (по мере сушки матрицы) аксиальные анионные OH-лиганды металлофталоцианина могут участвовать

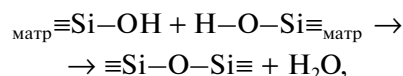
в образовании других по природе типов примесных центров. Аксиальные OH-лиганды примесных молекул способны вступать в реакцию конденсации с изолированными поверхностными силанольными $\text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv_{\text{матр}}$ -группами, связываясь через кислородный мостик с поверхностью нанопор силикатного каркаса и выделяя молекулы H_2O :



Такие механизмы взаимодействия с поверхностью имеют химическую природу, поскольку образуется новая химическая связь между примесью и матрицей. При этом структурные изменения не приводят к агрегации примесных молекул.

Как отмечалось в [2], отдельные молекулы $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ способны участвовать и в реакции поликонденсации алкоксисиланов на начальной стадии формирования трехмерной силикатной сетки, когда гидратированные силикатные тетраэдры взаимодействуют с аксиальным OH-лигандом молекулы, в результате чего Al-фталоцианин образует единый каркас с полимерным силикатным материалом и располагается на поверхности нанопор в виде бокового заместителя.

Можно полагать, что количественное заселение разных типов примесных центров на поверхности нанопор зависит и от процесса дегидратации поверхности во время сушки, который протекает путем конденсации близкорасположенных силанольных групп с образованием новой прочной силоксановой связи и выделением воды:



увеличивая количество центров химической адсорбции первого типа и уменьшая второго.

Анализ полуширин фойгтовских компонент косвенно подтверждает предложенный механизм превращений примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в силикатном нанореакторе. Так, полуширина длинноволновой фойгтовской компоненты Q -полосы (рис. 3а–г, кривые 2) имеет величину $\Delta\nu \approx 600 \text{ см}^{-1}$, что характерно для неоднородного уширения спектральных полос молекул в жидком растворе. По мере разрушения сольватной оболочки (сушка матрицы), $\Delta\nu$ уменьшается до $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ — молекулы, находясь в объеме нанопор, переходят в свободное парообразное состояние (рис. 3а–г, кривые 3). При взаимодействии молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с поверхностью нанопор образуются коротковолновые примесные центры, неоднородное уширение полос которых уменьшается до $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3а–г, кривые 4 и 5 соответственно). Уменьшение $\Delta\nu$ для коротковолновых фойгтовских компонент мо-

жет быть связано с тем, что любой активный центр поверхности нанопор (силанольные и силосановые группы) может взаимодействовать только с одной молекулой $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$, в результате чего поверхность покрывается одним слоем примесных молекул. Поскольку в силикатной матрице имеет место диапазон размеров нанопор (в этом смысле их поверхность неоднородна), то активные центры не являются абсолютно независимыми друг от друга. В результате неоднородное уширение спектральных полос адсорбированных на поверхности молекул полностью не снимается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена эволюция электронных спектров поглощения молекул Al-фталоцианина, внедренных в нанопористую силикатную гель-матрицу. Спектральное положение максимума Q -полосы поглощения в зависимости от времени сушки матрицы описывается S-образной кривой, которая отражает эволюционный переход от состояния примесных молекул в объеме нанопор, до их взаимодействия с силикатным каркасом. Разложение контура Q -полосы на фойгтовские компоненты показало временную зависимость формирования разных типов примесных центров в нанопорах матрицы, выступающих в качестве твердотельного нанореактора. Длинноволновый участок S-кривой отражает процесс деструкции сольватной оболочки примесных молекул фталоцианина, а коротковолновый — взаимодействие молекул с поверхностью нанопор, приводящее к формированию устойчивых во времени спектральных форм. Рассмотрены возможные механизмы взаимодействия примесных молекул $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ с поверхностью нанопор неорганического силикатного каркаса при переходе от золя к высушенному ксерогелю, а также обсуждается природа образующихся примесных центров.

Авторы выражают благодарность профессору Орсейского института молекулярных наук Claudine CREPIN-GILBERT (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, France) за предоставление Al-фталоцианина и плодотворное обсуждение полученных результатов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф21МС-017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L.L., West J.K. // Chem. Rev. 1990. V. 90. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
2. Арабей С.М., Павич Т.А., Станишевский И.В., Crepin C. // Журн. прикл. спектроскопии. 2022.

- T. 89. № 2. С. 145.
<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-145-152>
3. Komori T., Amao Y. // J. Porph. Phthal. 2003. V. 7. № 2. P. 131.
<https://doi.org/10.1142/S1088424603000185>
4. Ancil A., Landi B.J., Raffaele R.P. // 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference: (PVSC 2009); Philadelphia, Pennsylvania, USA, 7–12 June 2009 / 2009. P. 1344.
5. Frackowiak D., Wiktorowicz K., Planner A. et al. // Intern. J. Photoenergy. 2002. V. 4. № 2. P. 51.
<https://doi.org/10.1155/S1110662X02000090>
6. Frackowiak D., Ion R.-M., Waszkowiak A. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 51. P. 13154.
<https://doi.org/10.1021/jp0212592>
7. Павич Т.А., Арабей С.М., Соловьев К.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 2018. Т. 85. № 1. С. 5.
8. Павич Т.А., Станишевский И.В., Кожич Д.Т. и др. // Там же. 2020. Т. 87. № 4. С. 611
9. Matlab. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Matlab>.
10. Scilab. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Scilab>.
11. Abrarov S.M., Quine B.M. // Appl. Mathem. Comput. 2011. V. 218. № 5. P. 1894.
<https://doi.org/10.1016/j.amc.2011.06.072>
12. Abrarov S.M., Quine B.M. // arXiv:1205.1768v1 [math.NA]. 2012.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1205.1768>.
13. Gao F., Han L. // Comput. Optim. Appl. 2012. V. 51. № 1. P. 259.
<https://doi.org/10.1007/s10589-010-9329-3>
14. Waszkowiak A., Frackowiak D., Wiktorowicz K., Miyake J. // Acta Biochim. Pol. 2002. V. 49. № 3. P. 633.
https://doi.org/10.18388/abp.2002_3772
15. Lapkina L.A., Konstantinov N.Yu., Larchenko V.E. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2009. V. 13. P. 859.
<https://doi.org/10.1142/S108842460900005X>
16. Лапкина Л.А., Киракосян Г.А., Ларченко В.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 179.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20020075>
17. Lever A.B.P. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1965. V. 7. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60314-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60314-3)
18. Eastwood D., Edwards L., Gouterman M., Steinfeld J. // J. Mol. Spectrosc. 1966. V. 20. № 4. P. 381.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(66\)90009-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(66)90009-9)
19. Fitch P.S.H., Haynam C.A., Levy D.H. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 3. P. 1064.
<https://doi.org/10.1063/1.440278>
20. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.
21. Киселев В.Ф. / Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 1. С. 124.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183: 541.2: 544.169

МЕХАНИЗМ ТЕРМОЛИЗА ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОКСИЛАТОВ МАГНИЯ

© 2023 г. С. А. Найферт^а, Д. А. Жеребцов^{а,*}, Д. А. Учаев^а, Р. С. Морозов^а, К. Р. Смолякова^а, Е. М. Орлова^а, А. А. Панькова^а, А. Л. Шарова^а

^аФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080, Россия

*e-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 15.12.2022 г.

При комнатной температуре и при кипении водного раствора в реакции ионного обмена получены соответственно черно-красная и оранжевая формы перилена-3,4,9,10-тетракарбоксилата магния. При нагревании обеих форм в аргоне до 500°C они обратимо теряют 19–27 мас. % кристаллизационной воды, а продукты приобретают черный цвет. Результаты рентгенофазового анализа указывают при этом на сохранение слоистой структуры, что подтвердила просвечивающая электронная микроскопия. Выдержка во влажной атмосфере приводит к регидратации и восстановлению исходной структуры. Термолиз в аргоне до 1000°C приводит к образованию композита из наночастиц MgO в матрице из пористого стеклоуглерода. Устойчивость перилентетракарбоксилатов до 500°C делает их перспективными кандидатами для получения металл-органических каркасов.

Ключевые слова: углерод, перилентетракарбоксилаты, металл-органические каркасы, термоанализ

DOI: 10.31857/S0044453723060201, **EDN:** KCONVW

Развитие химии функциональных материалов тесно связано с получением новых металл-органических каркасов (МОК) [1]. Некоторые МОК, например, перилентетракарбоксилат никеля [2], бензолтрикарбоксилат никеля [3] или азобензолтетракарбоксилат гадолиния [4] обнаружили высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения воды, а перилентетракарбоксилат иттрия — при фотокаталитическом разложении метилового голубого [5]. Перилентетракарбоксилат магния может быть применен как биосенсор [6]. При термолизе МОК в защитной атмосфере обычно образуются композиты, состоящие из разупорядоченной углеродной пористой матрицы и наночастиц металла или его оксида [7], которые могут найти применение в электрохимических устройствах. Термолиз карбоксилатов металлов приводит к похожим композитам [8–10]. Термолиз тяжелых ароматических углеводородов [11, 12] приводит обычно к рентгеноаморфному углероду (стеклоуглероду). Получить углеродный материал, на следующий структурный мотив кристаллического ароматического соединения до сих пор не удалось.

Одним из перспективных анионов для получения МОК, способных при термолизе привести к образованию высокоупорядоченного углеродного остатка, является анион перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты $C_{20}H_8(COOH)_4$ (PTCA).

Действительно, в ее структуре присутствует ядро из 20 атомов углерода, с которым связаны всего 8 атомов водорода и 4 карбоксильных группы. При термолизе последние способны удаляться в форме углекислого газа.

Ранее сообщалось о получении перилентетракарбоксилатов магния, марганца, кобальта, никеля [13], цинка [14], калия [15, 16] и скандия [17]. Калийная соль показала высокую протонную проводимость и сильную зависимость проводимости от влажности атмосферы, что делает это вещество перспективным для датчиков влажности [15]. Значительная площадь поверхности делает ряд перилентетракарбоксилатов интересными для применения в качестве адсорбентов.

Целью данной работы является исследование перилентетракарбоксилатов магния, а также механизма и продуктов их термолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, NaOH и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Из избытка диангидрида и водного раствора 10 мас. % щелочи был приготовлен при нагревании концентрированный раствор натриевой соли этой кислоты (около 5 мас. %). Для приготовления перилентетра-

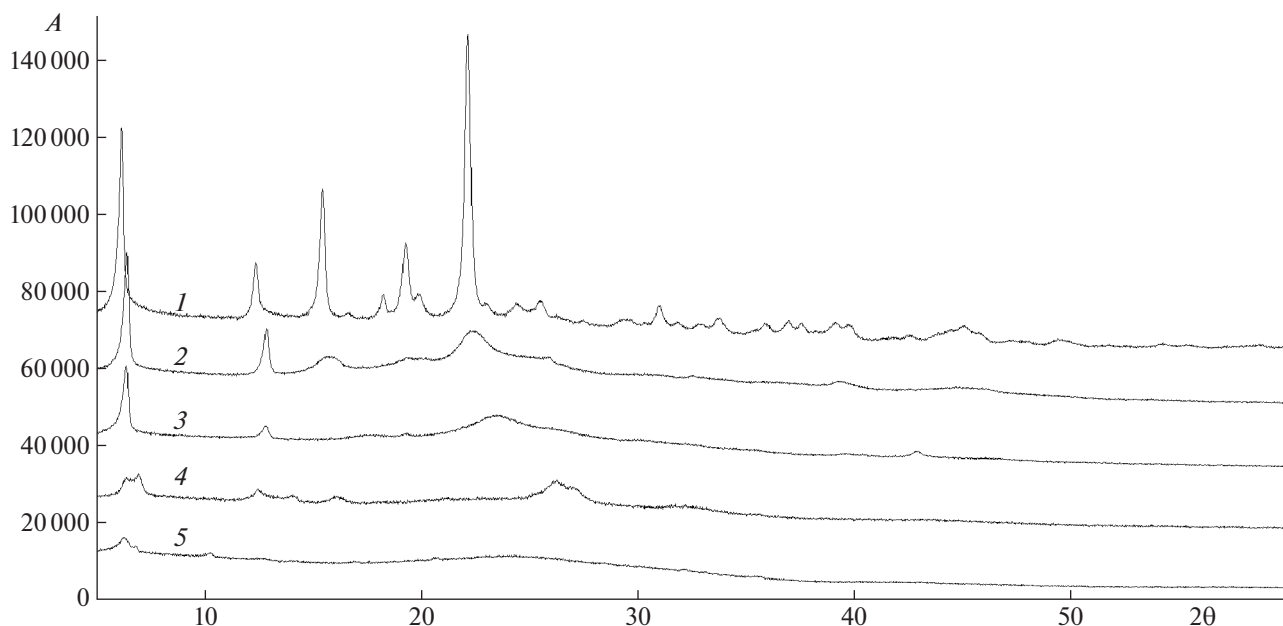


Рис. 1. Дифрактограммы соединения 2: 1 — исходного, 2 — после 200°C в вакууме, 3 — после 500°C в аргоне; и дифрактограммы соединения 1: 4 — исходного, 5 — после 600°C в аргоне.

карбоксилата магния было использовано два способа проведения реакции ионного обмена. В первом случае — в U-образной ячейке при медленной встречной диффузии при 25°C раствора натриевой соли перилентетракарбоновой кислоты и раствора хлорида магния. При этом рост кристаллов протекал в течение 30 суток и позволил получить игольчатые черно-красные кристаллы длиной до 1 мм. Это соединение далее обозначено как 1. Второй способ заключался в смешении растворов натриевой соли перилентетракарбоновой кислоты и избытка раствора хлорида магния и последующем кипячении (около 100°C) оранжевого осадка, далее обозначенного как 2.

Рентгенофазовый анализ проведен с применением порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV, на излучении $\text{CuK}\alpha$. Термический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449F1 Jupiter в атмосфере аргона или воздуха при скорости нагревания 10 K/мин. Микроскопическое исследование осуществлено на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F и просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM2100F. Адсорбционные измерения проведены на анализаторе поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Порошковые дифрактограммы соединений 1 и 2 показали, что они имеют разную структуру (рис. 1). Важной общей отличительной чертой обоих соединений является сильный рефлекс

около 6–7 град 2θ . Последующее нагревание образцов приводило к существенной потере массы и изменению дифрактограммы, однако рефлексы около 6–7 град 2θ сохранялись вплоть до нагревания до 600°C. Положения этих рефлексов можно оценить следующим образом: 2 исходного — 6.16, 2 после 200°C в вакууме — 6.40, 2 после 500°C в аргоне — 6.38 град; 1 исходного — 6.39–6.93, 1 после 600°C в аргоне 6.29–6.78 град.

Перилентетракарбоксилаты магния, марганца, кобальта и никеля были описаны как изоструктурные оксосоли типа $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ с пространственной группой $P6/m$ [13]. Качество кристаллов было низким, из-за чего решение структуры оказалось неполным, например, авторы не смогли определить положение протонов, кроме того, в cif-файле для этого же соединения они указали другую пространственную группу ($P\bar{3}$), а наличие одной трети недиссоциированных карбоксильных групп в формуле не согласуется с кристаллографической идентичностью всех этих групп. Перилентетракарбоксилат цинка $\text{Zn}_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относится к группе $Pbam$ и также имеет слоистую структуру [14]. В качестве примера других родственных структур можно привести перилентетракарбоксилаты калия и скандия. Их дифрактограммы, рассчитанные из данных, полученных на монокристаллах при низких температурах, имеют аналогичные положения первых (и обычно наиболее сильных) рефлексов: $\text{K}_{16}(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 6.12 град (14.44 Å) [15], $\text{K}_4(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8) \cdot 4\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.29 град (14.04 Å)

[16], 6.26 град (14.10 Å) $\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)$ [17], 6.16 град (14.33 Å) $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13] и 6.19 град (14.27 Å) $\text{Zn}_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14]. Однако низкое качество дифрактограммы соединения **1** не позволяет провести его окончательную идентификацию. Для соединения **2** можно выявить совпадение положений рефлексов с $\text{Zn}_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14], однако для последнего известны только параметры ячейки, что не дает возможности однозначно констатировать их изоструктурность.

Причиной такого вида дифрактограмм является слоистый мотив перилентетракарбоксилатов магния, марганца, кобальта, никеля, цинка, калия и скандия (рис. 2). При этом гидрофобные слои, состоящие из периленовых остатков, чередуются с гидрофильными слоями, состоящими из карбоксилатных групп, катионов и молекул воды. Период структуры в направлении, перпендикулярном слоям, составляет величину, немного превышающую 14 Å и обусловлен прежде всего длиной аниона, располагающегося почти перпендикулярно к слою. Из сходства порошковых дифрактограмм перечисленных перилентетракарбоксилатов, как и **1**, **2** можно предполагать, что последние также имеют слоистую структуру. Косвенным подтверждением этого служит то, что при потере воды (при повышении температуры) на дифрактограммах резко снижается интенсивность рефлексов в области 15–90 град 2 θ , тогда как рефлексы около 6–7 град сохранились (а в случае **2** — сохраняется и рефлекс второго порядка от этой плоскости). Это можно объяснить разупорядочением положения анионов в пределах слоя (например, небольшим их наклоном, сдвигом или поворотом) вследствие удаления молекул воды, однако при этом толщина слоя остается практически неизменной и соответствующие ей рефлексы — сильными.

Можно отметить, что слоистый характер солей типичен для цепочечных дикарбоновых кислот, например, щелочных и щелочноземельных солей $\text{OOC-C}_n\text{H}_{2n}\text{-COO}$ ($n = 2\text{--}20$) [18]. В этих случаях, как и в случае перилентетракарбоксилатов, играет роль высокая прочность ионных и водородных связей, соединяющих катионы с атомами кислорода карбоксильных групп или воды. Именно эти более энергетически выгодные связи задают мотив, а неполярные углеводородные части анионов при этом вынужденно занимают оставшееся место, подобно молекулам ПАВ в пленках Лэнгмюра–Блоджетт или в лиотропных жидких кристаллах.

При выдержке в вакууме (менее 0.1 Па) при 200°C образец **2** потерял около 18% массы, однако после выдержки в течение трех суток во влажном воздухе (над 20 мас. % раствором NaCl) он вернул 14% массы. При этом дифрактограмма практически вернулась к исходному виду. Из сходства ди-

Таблица 1. Измеренная и рассчитанная потеря массы и остаток, мас. %

Ожидаемый результат	Рассчитано для $\text{Mg}_3\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Определено для образца 1
Потеря H_2O	25.96	26.57
Остаток MgO	17.44	17.60

фрактограмм образца **2** после 200°C в вакууме и после 500°C в аргоне можно полагать, что в обоих случаях происходит лишь обратимая потеря кристаллизационной воды. Высокая термическая устойчивость и обратимость потери воды делает перилентетракарбоксилаты перспективными материалами для сенсоров влажности.

Измерение методом адсорбции азота удельной площади поверхности образца **2** после выдержки в вакууме при 200°C привело к величине около 11 м²/г. Такая относительно небольшая площадь означает, что поры, остающиеся при удалении 18 мас. % воды слишком малы для проникновения в них молекул азота. Это может свидетельствовать о том, что структура **2** скорее всего не идентична структуре $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13], в которой присутствуют крупные каналы, заполненные молекулами воды в момент синтеза.

Дифрактограммы соединений **1** и **2** (рис. 1) не могут быть отнесены к одному веществу или к смеси, содержащей одно и то же вещество. О том, что это разные соединения говорит и разница их термограмм, несмотря на значительное сходство между ними (рис. 3–6). Одним из наиболее значительных различий является одностадийная для **1** и двухстадийная для **2** потеря кристаллизационной воды, что отражается как на кривой ДСК, так и на кривой ДТГ (рис. 5).

Очевидно, что ниже 500°C улетает кристаллизационная вода (18–27 мас. %), а далее потеря 55.6–68.7 мас. % обусловлена сгоранием углерода ароматической части, так что к 1000°C остается MgO (рис. 3–4). Для объяснения величин потери массы в ходе термолитиза на воздухе можно предложить следующие формулы вещества (табл. 1, 2).

Таким образом, $\text{Mg}_3\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — вероятная формула продукта, полученного при 25°C. Для продукта, полученного при 100°C, есть несколько вариантов (табл. 2).

По мере нагревания **2** в аргоне и потери воды и углекислого газа происходит закономерное увеличение доли магния в общем составе и снижение доли кислорода (табл. 3). К полученным значениям следует относиться как к полуколичественным результатам, так как рентгенофлуоресцентный анализ для легких элементов отличается заметной погрешностью. Можно отметить, что исходный диангидрид перилентетракарбоновой

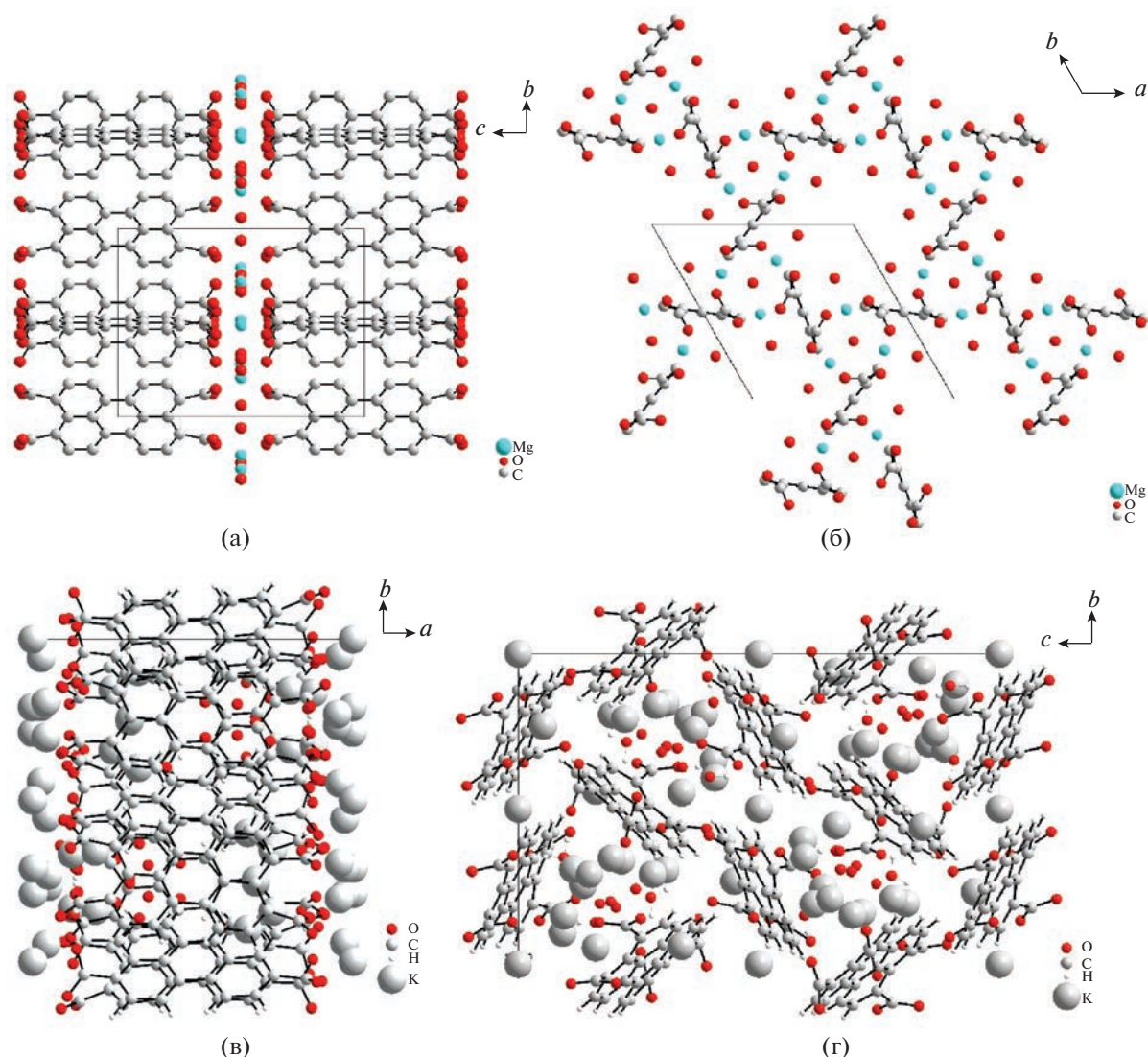


Рис. 2. Структура $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13] (а, б) и $\text{K}_{16}(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [15] (в, г).

кислоты содержал следовые количества брома (технологическая примесь при синтезе), по-видимому, входящему в ароматическое кольцо. После нагревания до 1000°C в аргоне его количество резко снизилось из-за удаления в форме НВг.

Для анализа механизма стадии, протекающей при $500\text{--}700^\circ\text{C}$, проведен термический анализ карбоната магния. Он показал, что этап разложения MgCO_3 до MgO и CO_2 протекает с наиболь-

шей скоростью при 450°C . Это означает, что при термолитзе **1** и **2** карбонат магния не является промежуточным продуктом между безводным перилентетракарбоксилатом магния и оксидом магния. Этот вывод косвенно подтверждает проведенный термолиз **2** в аргоне при скорости нагревания 1 K/мин , который не выявил двух близко расположенных процессов в интервале $400\text{--}700^\circ\text{C}$. По результатам проведения термоана-

Таблица 2. Измеренная и рассчитанные потери массы и остаток, мас. %

Ожидаемый результат	Рассчитано для $\text{Mg}_2\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Рассчитано для $\text{MgC}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Рассчитано для $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13]	Определено для образца 2
Потеря H_2O	21.04	19.33	18.21	18.88
Остаток MgO	13.46	7.21	13.59	11.47

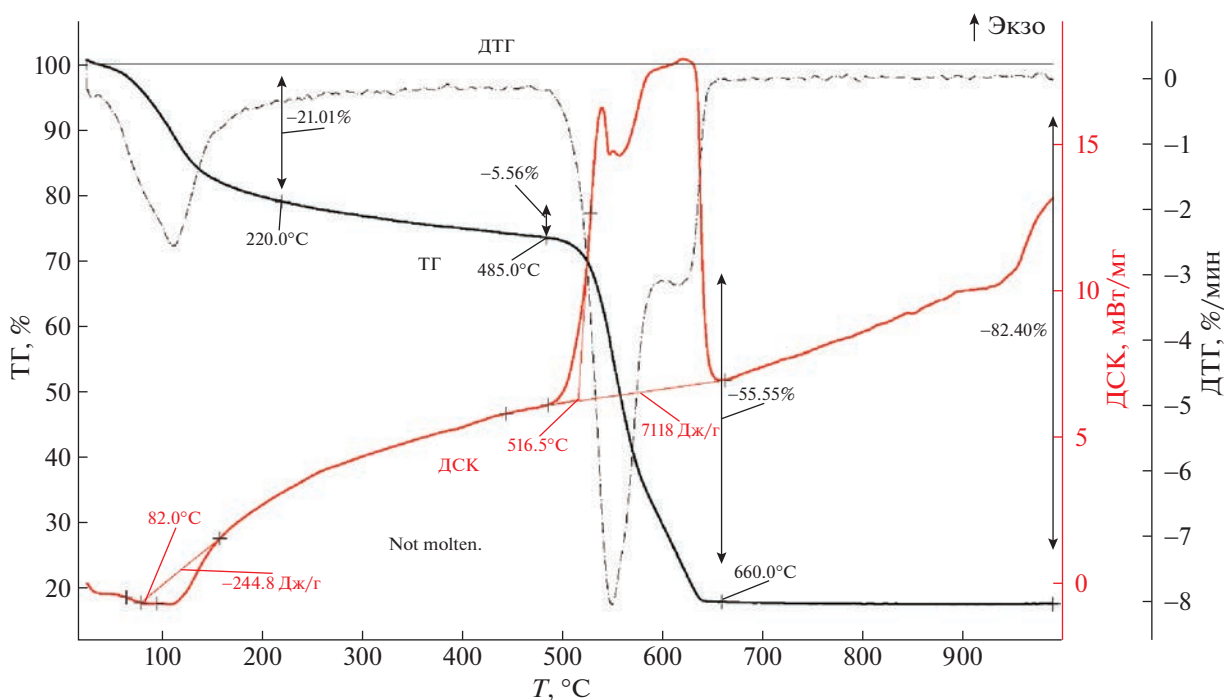


Рис. 3. Термограмма соединения 1 на воздухе.

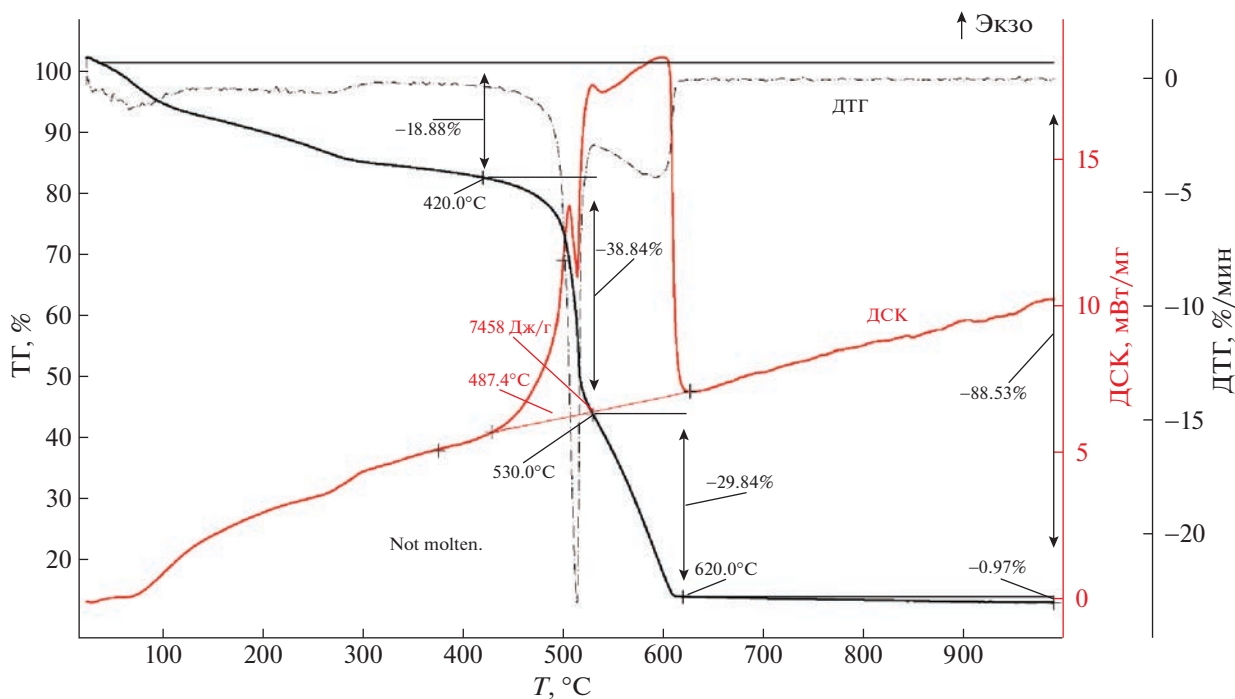


Рис. 4. Термограмма соединения 2 на воздухе.

лиза при такой низкой скорости нагревания можно утверждать, что этот этап представлен одним процессом, по-видимому, связанным с одновременным отделением всех четырех карбоксильных групп в форме CO_2 .

Термограмма 2 в аргоне (рис. 6) позволяет оценить количество периленовых ядер, остающихся при термолитзе в материале в форме аморфной углеродной матрицы. В продуктах нагревания до 1000°C обнаружен MgO вне зависи-

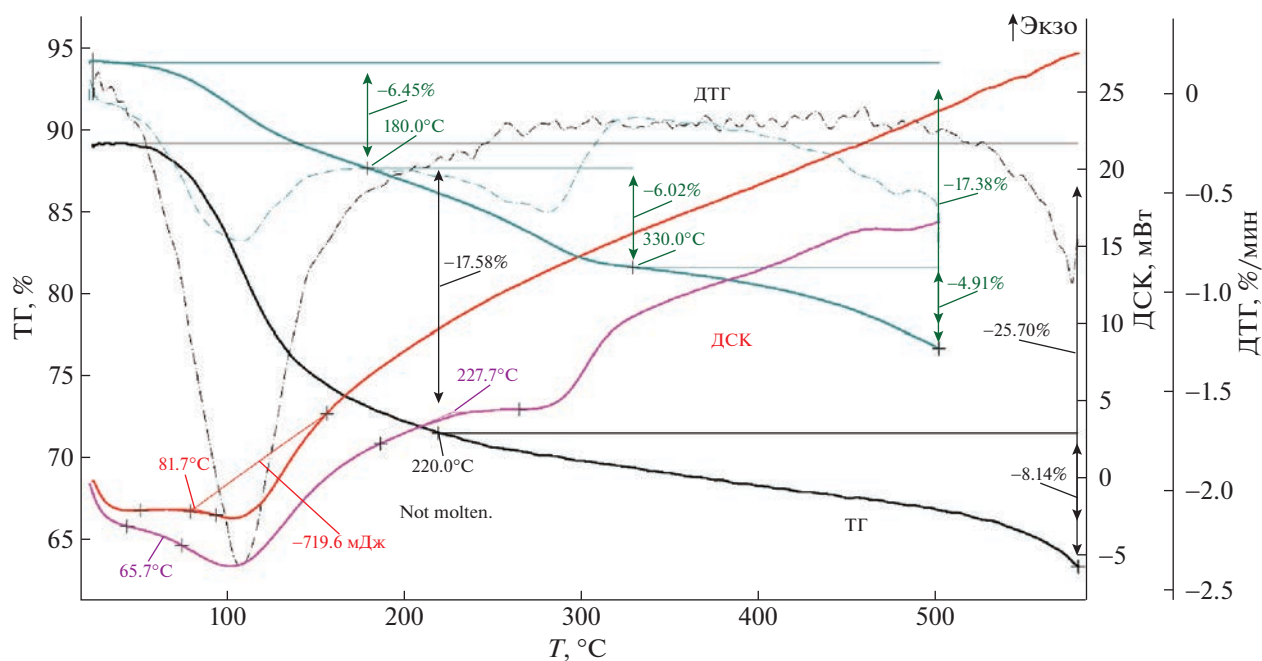


Рис. 5. Термограммы соединения **1** в интервале до 580°C и соединения **2** в интервале до 500°C в аргоне.

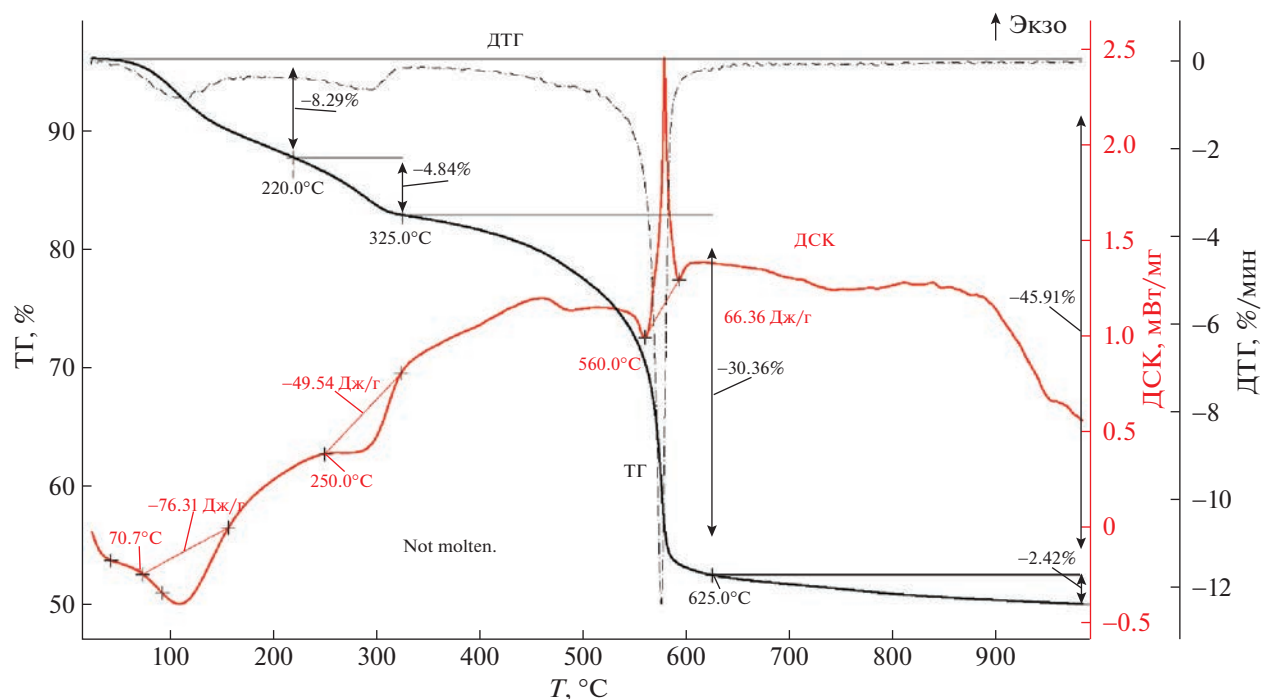


Рис. 6. Термограмма соединения **2** в аргоне.

мости от состава атмосферы — окислительной или инертной. Если полагать для **2** корректной формулу $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13], то можно ожидать, при полном сохранении 20 атомов углерода от каждого ядра, остаток углерода

40.48 мас. %. Наблюдаемая масса углерода, рассчитываемая за вычетом наблюдаемой массы MgO , составляет $100 - 45.91 - 11.47 = 42.62$ мас. %, что свидетельствует в пользу того, что практически все ароматическое ядро без образования газо-

Таблица 3. Состав продуктов по данным рентгенофлуоресцентного анализа, ат. %

Материал	C	O	Mg	Br	Итого
2 исходный	71.41	24.62	3.38	0.56	100.00
2 после 200°C в вакууме	71.82	23.45	4.04	0.65	100.00
2 после 1000°C в аргоне	76.42	16.80	6.67	0.08	100.00

образных продуктов (CO , CO_2 , CH_4) остается в продукте. Покидают вещество преимущественно карбоксильные группы в виде углекислого и угарного газа, а также частично в виде воды (при взаимодействии с ароматическими протонами). Рамановский спектр образца **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне подтверждает разупорядоченный аморфный характер углеродного остатка.

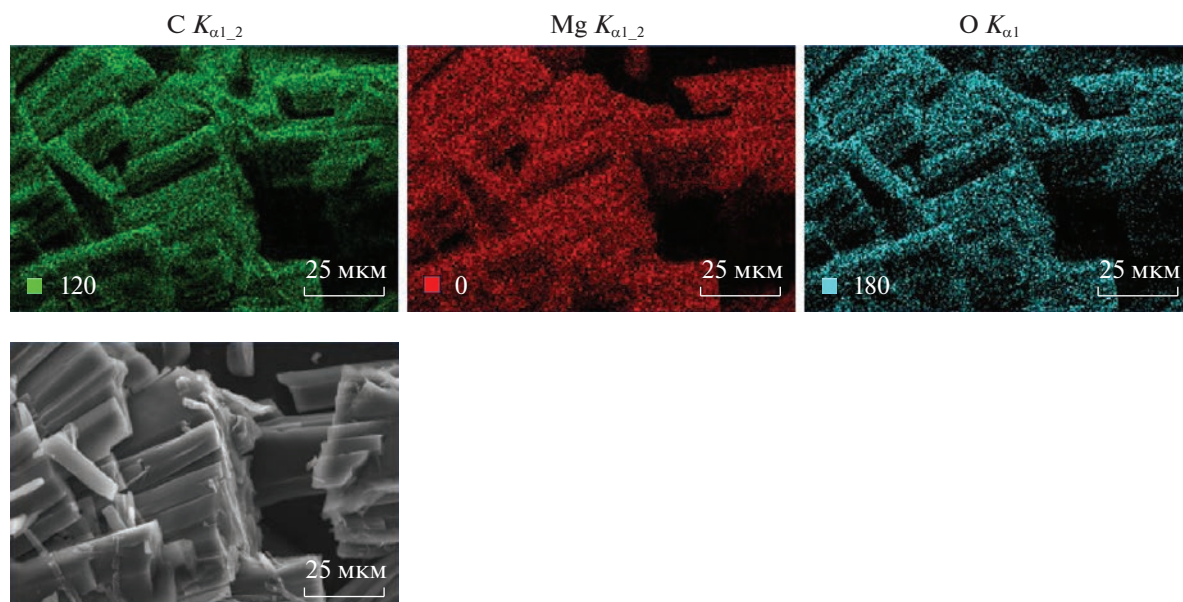
При нагревании **1** в аргоне форма иголок полностью сохраняется, без существенных искажений до 600°C (рис. 7), несмотря на потерю 26% массы.

На воздухе при нагревании до 1000°C как **1**, так и **2** окисляются до MgO , с сохранением формы иголок, но заметным их растрескиванием (рис. 8). После нагревания **2** до 1000°C в аргоне образуется нанокомпозит, состоящий из аморфной углеродной матрицы с наночастицами MgO размерами 20–80 нм (рис. 8а, 8б и 8в). Образец **2** после его нагревания до 500°C в аргоне сохраняет слоистую структуру (рис. 9), ожидаемую по результатам рентгенофазового анализа.

Композит MgO -углерод, полученный из соединения **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне был выдержан в течение недели в концентрированной соляной кислоте для удаления ок-

сида магния. Однако даже столь длительная выдержка привела к удалению приблизительно половины MgO , что подтвердил рентгенофазовый анализ. По-видимому, часть нанокристаллов MgO находятся в запечатанном состоянии внутри полугерметичных пор: при термолизе **2**, молекулы углекислого газа и воды из этих пор могли выйти, а гораздо более крупные гидратированные молекулы MgCl_2 – нет. После отмывания от кислоты и хлорида магния в дистиллированной воде, этот композит был просушен при 300°C в вакууме, после чего методом адсорбции азота (рис. 10) определена его удельная площадь поверхности, составившая 13.0 м²/г. Объем мезопор мал: 0.0197 см³/г, их характерный размер 2.39 нм, объем микропор еще меньше: 0.00247 см³/г, их характерный размер 1.10 нм.

Можно отметить, что при термолизе диангида перилентетракарбоновой кислоты в аргоне при 1000°C также образуется рентгеноаморфный углеродный остаток. Максимальная скорость разложения наблюдается при столь высокой температуре как 612°C (рис. 11). Материал при этом не плавится, а теряет углекислый газ и воду. Остаточное содержание кислорода и водорода после окончания быстрого этапа (550–650°C) оказыва-

**Рис. 7.** Карты распределения элементов в материале **1** после нагревания до 600°C в аргоне.

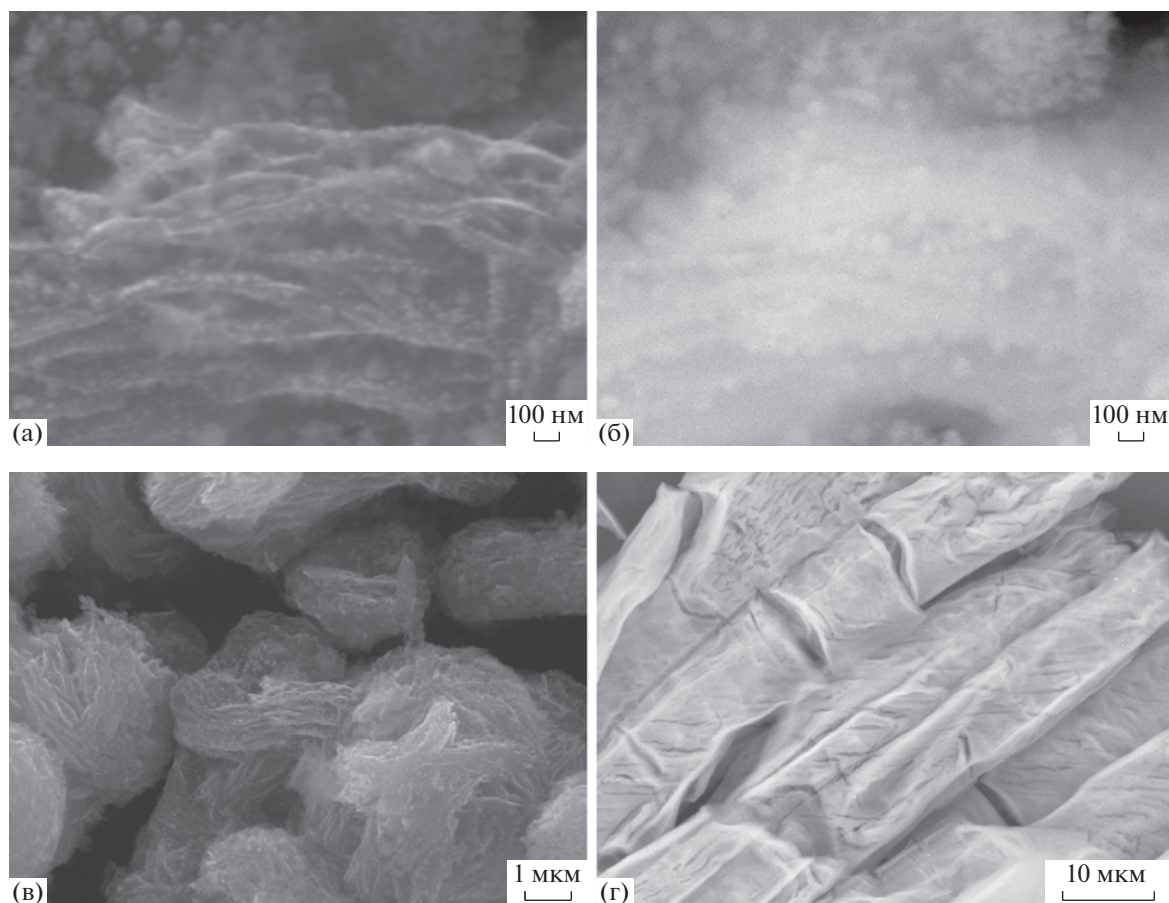


Рис. 8. Морфология продуктов термоллиза: а–в – нанокompозит, образовавшийся из соединения **2** после его нагрева до 1000°C в аргоне, г – оксид магния, образовавшийся из соединения **1** после его нагрева до 1000°C на воздухе.

ется достаточно высоким, эти элементы продолжают покидать материал при еще более высоких температурах, вероятно, в форме H_2 , H_2O , CO и

CO_2 (суммарная потеря 8.50 мас. % в интервале 650–985°C). Количество остатка позволяет считать, что и в этом случае около 78% атомов углерода ароматического ядра переходят в аморфный углерод.

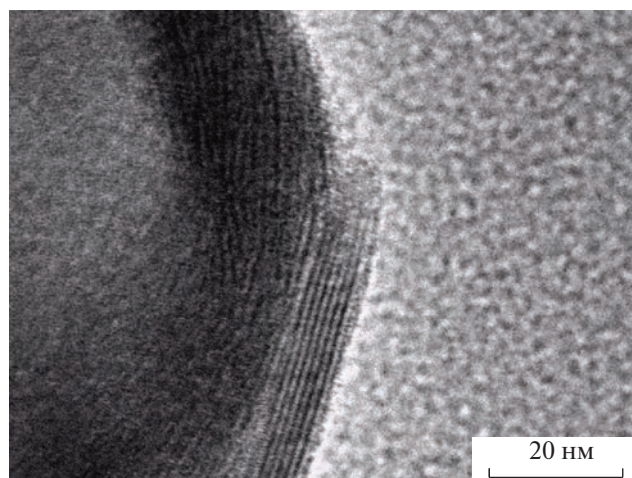


Рис. 9. Морфология образца **2** после его обезвоживания путем нагрева до 500°C в аргоне.

Проведенные ранее термогравиметрические исследования перилентетракарбоксилатов показали, что во всех случаях максимальная скорость разложения органического аниона находится в диапазоне 370–530°C: ~460°C для калия [15], ~530°C для магния, ~400°C для марганца, ~380°C для никеля, ~370°C для кобальта [13], ~380°C для марганца, ~400°C для кобальта, ~420°C для цинка [14], ~450°C для скандия [17].

Таким образом, исследованные два перилентетракарбоксилата магния позволяют судить об их слоистой структуре и о высокой термической устойчивости. Из их кристаллов при нагревании до 500°C удаляется лишь кристаллизационная вода (до 27 мас. %), которая способна быть ресорбирована с восстановлением исходной структуры кристаллогидрата. Столь высокая термическая устойчивость аниона мотивирует изучение пери-

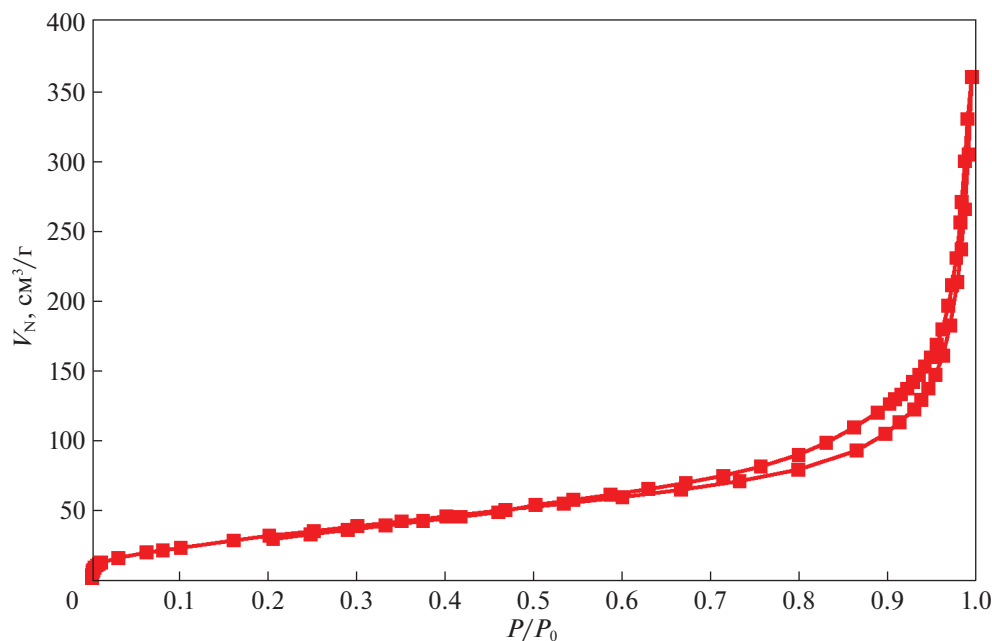


Рис. 10. Изотерма адсорбции азота на продукте термолитза, P – давление, V_N – объем адсорбированного азота.

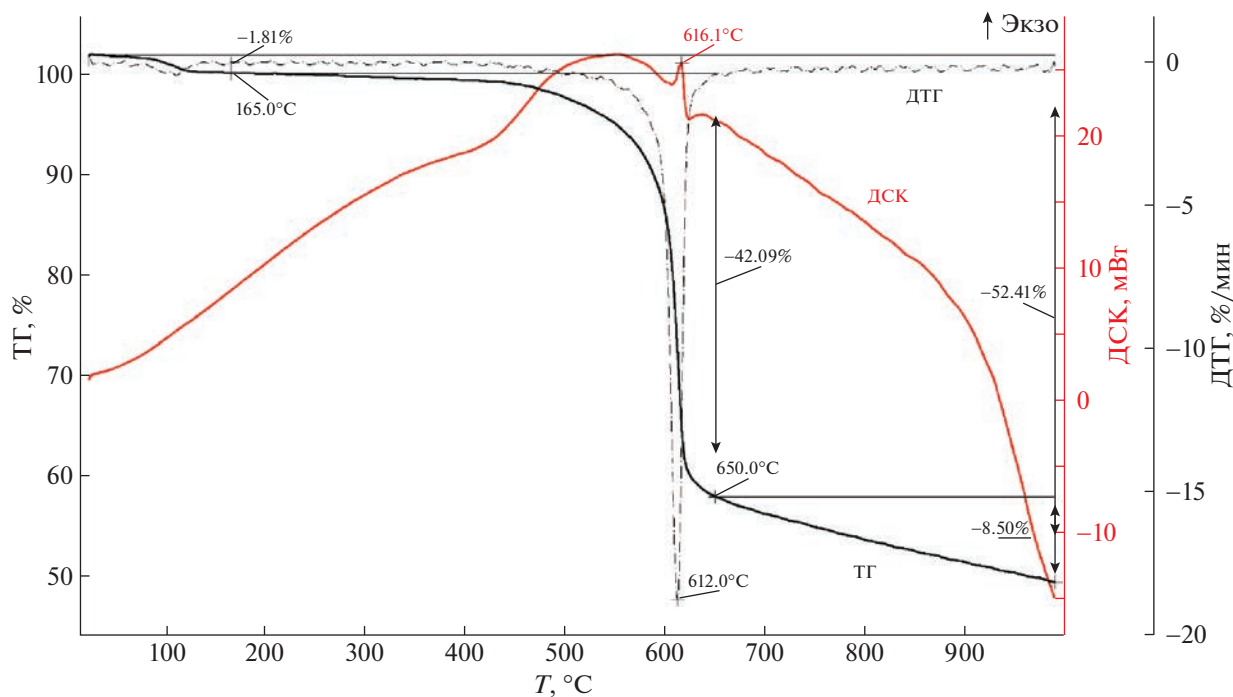


Рис. 11. Термограмма диангидрида перилентетракарбоновой кислоты в аргоне.

лентетракарбоксилатов других металлов как основы металл-органических каркасов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Спектральный и термический анализы, микроскопические, дифракционные и адсорбционные исследования проводились в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кустов Л.М., Куделин А.И., Исаева В.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1763. <https://doi.org/10.1134/S004445371912015X>
2. Zulys A., Asrianti D., Gunlazuardi J. // The 8th International Conference of the Indonesian Chemical Society (ICICS) 2019. AIP Conf. Proc. 2019. V. 2243 (1):

020035.
<https://doi.org/10.1063/5.0005001>.
3. *Sondermann L., Jiang W., Shviro M. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 1241.
<https://doi.org/10.3390/molecules27041241>
 4. *Sun X., Yu Q., Zhang F. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 3840–3844.
<https://doi.org/10.1039/C5CY01716E>
 5. *Adawiah A., Yudhi M.D.L., Zulys A.* // *J. Kimia Valensi*. 2021. V. 7 (2). P. 129.
<https://doi.org/10.15408/jkv.v7i2.22267>
 6. *Mo F., Han Q., Chen M. et al.* // *Nanoscale*. 2021. V. 13. P. 16244.
<https://doi.org/10.1039/D1NR03300J>
 7. *Wu H.B., Lou X.W.* // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. P. 9252.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aap9252>
 8. *Полозов М.А., Найферт С.А., Полозова В.В. и др.* // *Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Серия: Химия*. 2019. Т. 11. № 2. С. 39.
<https://doi.org/10.14529/chem190204>
 9. *Сактхидхаран Ч.П., Полозов М.А., Полозова В.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 7. С. 981.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720070250>
 10. *Толстогузов Д.С., Жеребцов Д.А., Груба О.Н. и др.* // *Там же*. 2022. Т. 96. № 1. С. 101.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722010241>
 11. *Pierson H.O.* *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 399 с.
 12. *Жеребцов Д.А., Найферт С.А., Полозов М.А. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 12. С. 1882.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721120232>
 13. *Majumder M., Sheath P., Mardel J.I. et al.* // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 4647.
<https://doi.org/10.1021/cm301726k>
 14. *Zhao J., Li M., Sun J. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 3163.
<https://doi.org/10.1002/chem.201103415>
 15. *Sikdar N., Dutta D., Haldar R. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. 25. P. 13622.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04347>
 16. *Huang M., Schilde U., Kumke M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. 11. P. 3700–3707.
<https://doi.org/10.1021/ja906667x>
 17. *Ronfeldt P., Reinsch H., Poschmann M.P.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. 7. P. 4686–4694.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00478>
 18. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* *Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов*. М.: Физматлит, 2009. 400 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.43:544.1:546.59

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 В РЕАКЦИИ С КЛАСТЕРОМ $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$

© 2023 г. Н. Г. Никитенко^{a,*}, А. Ф. Шестаков^{a,b}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

*e-mail: ng_nikitenko@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 15.12.2022 г.

В рамках метода функционала плотности DFT изучены реакции нейтрального и анионного кластеров состава $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$ с одной молекулой H_2O_2 (механизм I) и с ее димером $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ (механизм II). Установлено, что все процессы протекают с невысокими барьерами активации и большим выигрышем энергии при образовании продуктов, а также что механизмы I и II взаимосвязаны. На основании расчетных данных предложена структура кластеров золота с наиболее вероятными активными центрами для дальнейшего взаимодействия с метаном, которые содержат один или два атома О. При этом кластеры, содержащие O_2 -фрагмент, могут образовываться не только в реакции исходного кластера $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$ с пероксидом водорода, но и с молекулярным кислородом, так как энергия адсорбции O_2 невелика и процесс близок к равновесному.

Ключевые слова: кластер золота, пероксид водорода, механизм реакции, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453723060213, **EDN:** KCPNXC

Соединения золота проявляют уникальные свойства и успешно используются в химическом катализе [1–5]. Особый интерес представляют наночастицы и кластеры золота, которые участвуют в реакциях функционализации метана при низкой температуре с применением экологически безопасных окислителей, таких как O_2 и H_2O_2 [6–10]. Изучение этих реакций имеет не только фундаментальное, но и большое практическое значение благодаря возможности получения из доступного сырья ценных химических продуктов в мягких условиях. Недостатком безлигандных наночастиц золота является их склонность агрегировать с потерей активности и уменьшением селективности, а в случае присутствия подложки, на которую нанесен катализатор, необходимо учитывать ее влияние на процесс. В этой связи для изучения механизма реакций представляют интерес наночастицы золота, которые проявляют каталитическую активность без твердого носителя и имеют стабилизирующую лигандную оболочку [11, 12]. К такому типу нанокатализаторов относятся водорастворимые кластеры золота, стабилизированные тиолатными SR-лигандами [13–18]. В работе [9] экспериментально и теоретически изучен каталитический процесс окис-

ления метана до метанола при 50°C пероксидом водорода в присутствии кластеров состава $\text{Au}_n(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2$ ($n = 24, 25$). К хорошо изученным тиолатным кластерам золота относится кластер состава $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ [17–24], который синтезируется достаточно просто и имеет высокую структурную стабильность. В результате исследований [19, 21] найдено, что на строение кластеров состава $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ не влияет тип тиолатного лиганда. В недавней экспериментальной работе [25] показано, что в присутствии водорастворимых кластеров золота такого типа с глутатионовой лигандной оболочкой происходит окисление метана водород-воздушной смесью при 70°C до метанола и других продуктов. Эти же кластеры золота катализируют окисление метана пероксидом водорода и молекулярным кислородом в водной среде с образованием CH_3OH и CH_3OOH [8]. Очевидно, что в этих каталитических процессах функционализации метана стадия образования активных кислородсодержащих центров играет ключевую роль. Цель данной теоретической работы — выявить с помощью квантово-химических расчетов химическую природу активных центров, формирующихся при взаимодействии глутатионового

кластера золота с пероксидом водорода и детально изучить механизмы их образования. Понимание таких реакций является первым и необходимым этапом для последующего изучения механизма каталитического окисления метана с помощью H_2O_2 .

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптимизация геометрической структуры соединений проведена с использованием метода функционала плотности PBE [26] с расширенным базисным набором для валентных электронов и псевдопотенциалом SBK [27, 28] с помощью программы “Природа” [29]. В рамках нерелятивистского подхода использование псевдопотенциала позволяет эффективно учесть не прямые релятивистские эффекты, влиянию которых подвержены внешние электронные оболочки атома Au. Проведенное нами ранее тестирование [30] показало, что подход PBE/SBK/“Природа” позволяет достаточно точно воспроизвести структуру и ИК-спектр комплексов Au со связями Au–O, Au–C и Au–Au. Также этот подход успешно использовался для теоретического изучения каталитических реакций активации O_2 и окисления CO в присутствии тиолатных кластеров Au и их фрагментов [31, 32].

Соответствие переходных состояний и найденных минимумов на поверхности потенциальной энергии подтверждалось сканированием энергии системы вдоль внутренней координаты реакции методом IRC. Изменения энергии во всех реакциях рассчитывались с учетом поправок на нулевые колебания ΔE_0 . Для оптимизированных структур выполнен расчет стандартной энергии Гиббса гидратации с использованием модели поляризационного континуума (PCM) [33] и программного пакета “Gaussian” [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор модельного кластера золота

Ранее в работе [8] при экспериментальном изучении каталитической активности глутатионного кластера золота в реакции окисления CH_4 пероксидом водорода было найдено, что среднее количество атомов золота в исходном кластере соответствует известному кластеру состава $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ (где SG – глутатионат). Структура кластера $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ подробно изучена экспериментально [21, 35]: икосаэдрическое ядро Au_{13} окружено оболочкой из шести “скрепочных” фрагментов $(\text{SG})\text{—Au—}(\text{SG})^*\text{—Au—}(\text{SG})$, содержащих по два атома Au, связанных между собой одной мостиковой $(\text{SG})^*$ -группой и присоединенных к металлоостову двумя другими (SG) -группами. При исследовании его стойкости к окислению и

термической стабильности [35] показано, что шесть глутатионовых лигандов $(\text{SG})^*$, находящихся в середине каждого “скрепочного” фрагмента, наиболее лабильны и удаляются при действии окислителя или нагревании, что приводит к образованию метастабильной формы кластера состава $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{12}$. Каталитическая активность кластера, вероятно, при этом увеличивается за счет образования координационно-ненасыщенных центров.

С учетом всех данных в качестве модели глутатионного кластера золота в каталитической системе функционализации метана в присутствии H_2O_2 был рассмотрен простейший кластер $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$, который получен удалением 6-ти внешних лабильных $(\text{SG})^*$ -групп и заменой оставшихся 12-ти SG-лигандов на более простые – SCH_3 -лиганды (рис. 1).

Все атомы Au внутреннего металлоостова Au_{13} экранируются от молекул реагента лигандной оболочкой. Все внешние атомы Au дефектных “скрепок” $\text{CH}_3\text{S—Au—Au—SCH}_3$ являются координационно-ненасыщенными. Удаление мостиковых тиолатных лигандов приводит к увеличению формального количества атомов Au(0) в системе и способствует процессам окислительного присоединения по связи Au–Au. Таким образом, в качестве активного центра естественно рассматривать два атома Au связанных между собой за счет аурофильного взаимодействия в одной из шести “скрепок” $\text{CH}_3\text{S—Au—Au—SCH}_3$ в кластере $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{12}$. Подобные активные центры рассмотрены в работе [36], где сообщается, что биядерные комплексы золота со связью Au–Au проявляют более высокую каталитическую активность в различных реакциях по сравнению с моноядерными как в следствии аурофильных взаимодействий, так и других эффектов. Ранее в наших теоретических работах [37, 38] также показана высокая активность биядерных комплексов Au(I) в реакциях активации алифатической C–H-связи. В работе [9] результаты расчетов методом функционала плотности прямо указывают, что каталитическое превращение метана в метанол с участием H_2O_2 в присутствии кластера $\text{Au}_n(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2$ ($n = 24, 25$) протекает на центрах, содержащих два связанных атома Au.

Взаимодействие кластера золота с H_2O_2

Изучение разложения H_2O_2 до O_2 и H_2O на кластерах золота в работе [39] показало, что скорость реакции значительно увеличивается с уменьшением размера наночастиц Au, что можно связать с увеличением числа поверхностных атомов Au с меньшими координационными числами. С помощью спектральных методов были зафиксированы два промежуточных продукта

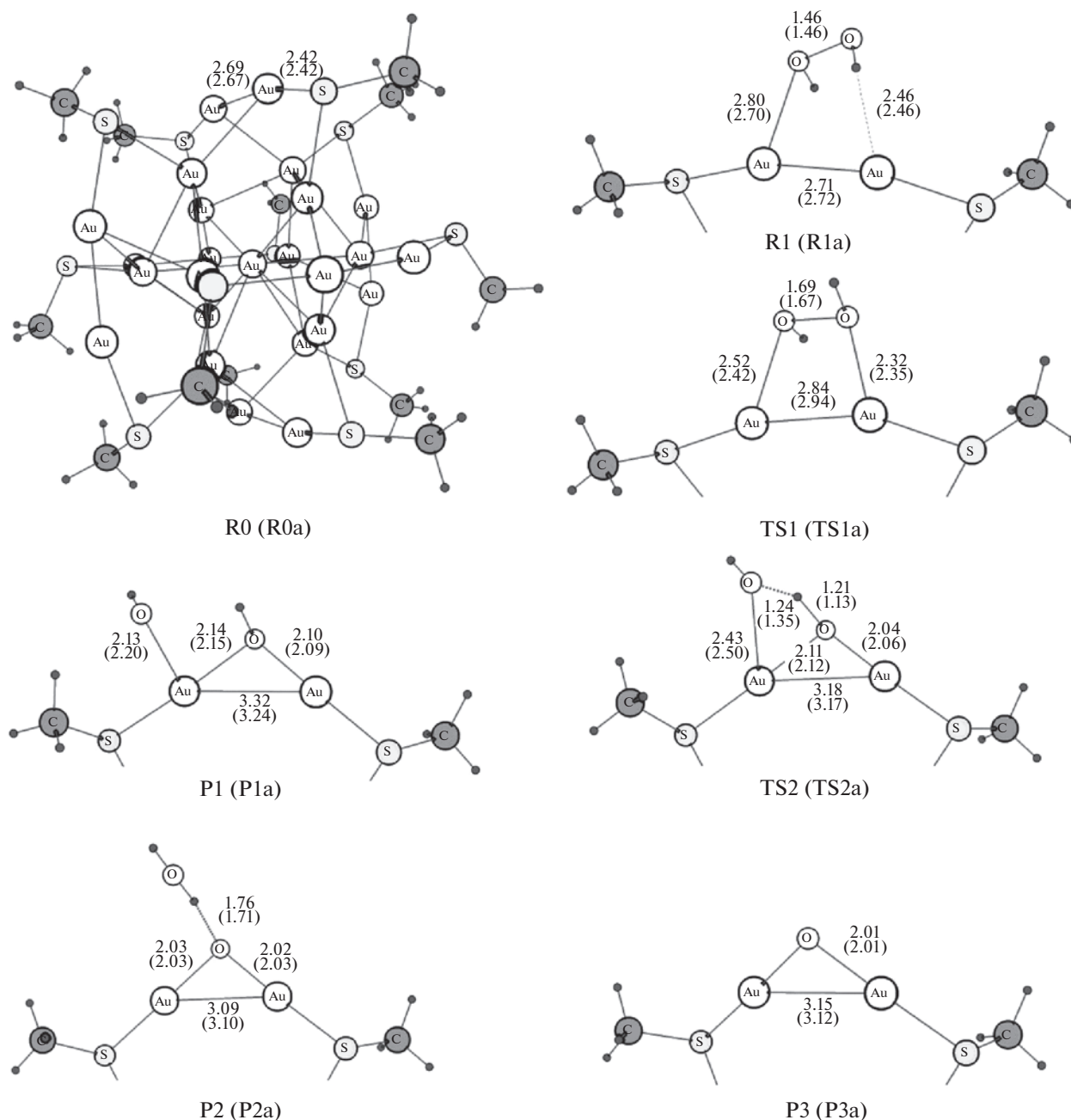


Рис. 1. Оптимизированная структура исходного нейтрального кластера R0 и фрагменты структуры участников реакции R0 + H₂O₂ по механизму (I) (в скобках указаны межъядерные расстояния для структурных аналогов в анионной системе): R1 и R1a – нейтральный и анионный предреакционные кластеры; TS1, TS1a и TS2, TS2a – переходные состояния в 1-й и 2-й стадии реакций; P1, P1a и P2, P2a – продукты 1-й и 2-й стадии реакций.

разложения H₂O₂ на наночастицах Au [39]: содержащие ООН-группы и отдельно связанные атомы О. Продукт первого типа обнаружен также при изучении разложения H₂O₂ на кластерах золота в экспериментальной работе [40]. Приведенные экспериментальные данные являются прямым доказательством того, что разложение H₂O₂ сопровождается расщеплением всех связей.

Авторы работы [8] склоняются к молекулярно-му механизму разложения пероксида водорода в присутствии кластера золота на основании стабильности глутатионовой оболочки кластера и 100%-го сохранения его каталитической активности при длительной выдержке без метана, но в присутствии пероксида водорода, а также в повторных каталитических циклах, приводящих к удвоению содержания продукта, что было бы не-

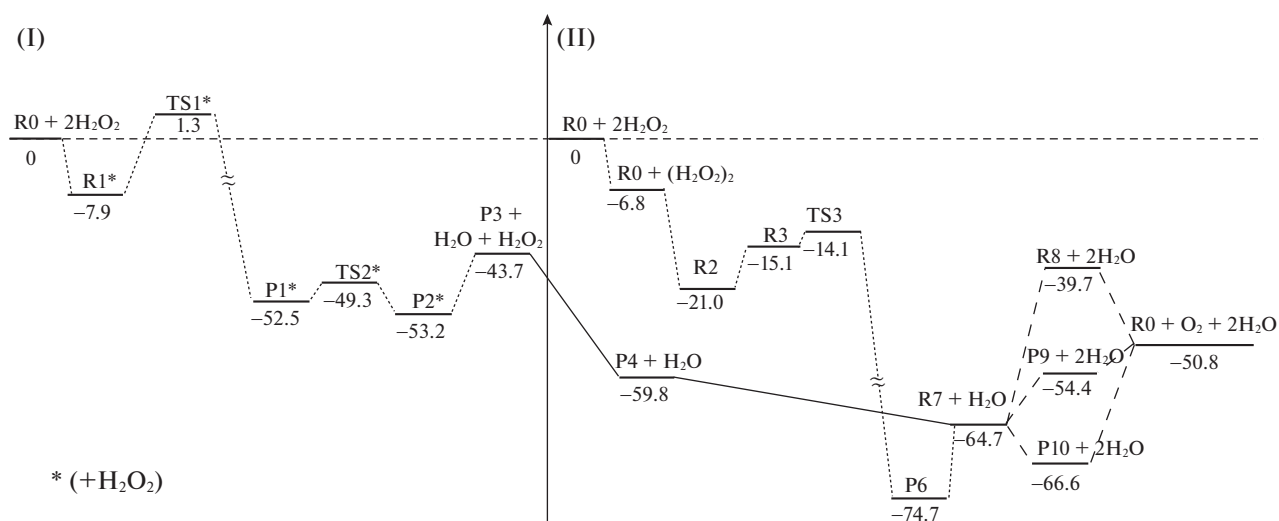
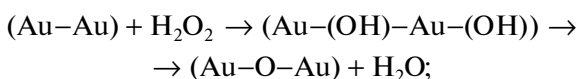


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции нейтрального кластера R0 с двумя молекулами H₂O₂ по механизмам (I) и (II), ΔE_0 в ккал/моль.

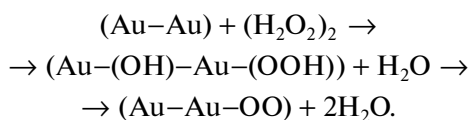
возможно в присутствии радикалов в системе. Таким образом, молекулярный механизм реакции обоснован экспериментальными данными.

Для изучения механизма образования первичных продуктов взаимодействия H₂O₂ с кластером Au₂₅(SCH₃)₁₂ и последующих реакций с образованием конечных продуктов нами рассмотрены два механизма (здесь указаны только два атома Au одной из “скрепок” CH₃S–Au–Au–SCH₃):

механизм (I) – взаимодействие кластера с одной молекулой H₂O₂:



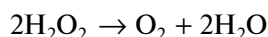
механизм (II) – взаимодействие кластера с димером (H₂O₂)₂:



Это позволяет явно разделить процессы, приводящие к активным центрам с одним и двумя атомами O.

В случае механизма (I) в реакцию вступает только одна молекула H₂O₂. Так как по механизму (II) реакция кластера протекает с двумя молекулами H₂O₂ в форме димера (H₂O₂)₂, то для сопоставления механизмов необходимо учесть энергию связи в изолированном димере (H₂O₂)₂, которая составляет 6.8 ккал/моль.

Выбранный расчетный метод PBE/SBK дает значение стандартной энтальпии для реакции:



в газовой фазе равно 49.2 ккал/моль (для вычислений использовались рассчитанные значения энтальпии участников реакции при стандартных условиях, то есть давлении одна атмосфера и температуре 298.15 K, как разность соответствующих величин продуктов и реагентов), что хорошо согласуется с величиной экспериментальной энтальпии, равной 50.6 ккал/моль [41]. Так же эта величина мало отличается от изменения энергии системы при 0 K, равной 50.8 ккал/моль (рис. 2).

Расчет энергетического профиля реакций

Нейтральный ($q = 0$) – R0, анионный ($q = -1$) – R0a, катионный ($q = 1$) – R0c кластеры имеют минимальный спин в основном состоянии, а соответствующие квадруплетное и триплетные состояния находятся выше по энергии на 10.1, 6.2 и 4.5 ккал/моль соответственно. Межъядерные расстояния Au–Au в “скрепке” CH₃S–Au–Au–SCH₃ сокращаются по мере увеличения отрицательного заряда и равны 2.71, 2.69, 2.67 Å для R0c, R0, R0a соответственно, что согласуется с данными работы [22], где наблюдается аналогичная закономерность изменения длин связей в кластерах типа [Au₂₅(SR)₁₈]^q ($q = +1, 0, -1$). За счет выраженного аурофильного взаимодействия межъядерные расстояния Au–Au в “скрепке” короче, чем между другими типами атомов Au и находятся в пределах 2.80–3.10 Å.

Рассчитанные стандартные восстановительные потенциалы в воде E_1^0 (переход R0 → R0a) и E_2^0 (переход R0c → R0) равны 0.27 и 0.44 В соответственно. Схема расчета аналогична описанной в работе [42]. Близкие небольшие значения E_1^0 и

Таблица 1. Относительная энергия с учетом поправок на нулевые колебания ΔE_0 , относительная энергия Гиббса в газовой фазе ΔG_{298}^0 и в водном растворе $\Delta G_{298}^0(s)$ для реакции кластеров R0 и R0a с молекулой H_2O_2 по механизму I. Энергия рассчитана относительно $R0 + H_2O_2$ и $R0a + H_2O_2$ для нейтральной и анионной систем соответственно, ккал/моль

Параметр	Нейтральная система					Анионная система				
	R1	TS1	P1	TS2	P2	R1a	TS1a	P1a	TS2	P2a
ΔE_0	−7.9	1.3 (9.2)	−52.5	−49.3	−53.2	−9.6	3.5 (13.1)	−51.3	−51.1	−58.4
ΔH_{298}^0	−8.6	1.8 (10.4)	−54.5	—	—	−11.1	2.7 (13.8)	−54.4	—	—
ΔG_{298}^0	5.4	11.1 (5.7)	−37.2	—	—	4.1	16.5 (12.4)	−33.2	—	—
$\Delta G_{298}^0(s)$	8.2	14.0 (5.8)	−31.0	—	—	7.2	19.4 (12.2)	−32.2	—	—

Примечание. В скобках указана величина энергии активации относительно предреакционного кластера R1 или R1a.

E_2^0 указывают на возможность сосуществования разноразрядных форм кластера. С учетом полученных и литературных данных [21] наиболее вероятны нейтральная и моноанионная формы. Далее рассмотрены различные варианты взаимодействия кластеров R0 и R0a в основных спиновых состояниях с пероксидом водорода.

Энергетическая диаграмма реакций по механизму (I) для нейтральной системы приведена на рис. 2, энергетические параметры всех процессов — в табл. 1.

Структура предреакционных кластеров, переходных состояний, промежуточных и конечных продуктов для нейтральной и анионной систем аналогична. Она проиллюстрирована на рис. 1 (для анионных участников-аналогов межъядерные расстояния приведены в скобках): R1, R1a — предреакционные кластеры; TS1, TS1a и TS2, TS2a — переходные состояния в первой и второй стадии реакций соответственно; P1, P1a и P2, P2a — продукты первой и второй стадии реакций соответственно. В начальной фазе происходит координация молекулы H_2O_2 на атоме Au активного центра кластеров R0 и R0a с образованием прочной связи Au—O, равной 2.80 и 2.70 Å в R1 и R1a соответственно. Межъядерное расстояние Au—Au незначительно увеличивается на 0.02–0.03 Å. Энергии связи молекулы H_2O_2 в R1a, равная 9.6 ккал/моль, на 1.7 ккал/моль больше, чем в R1. Дальнейший разрыв O—O-связи в координированной молекуле H_2O_2 протекает через четырехцентровое переходное состояние с активационным барьером для нейтральной системы 9.2 ккал/моль (относительно R1), для анионной — 13.1 ккал/моль (относительно R1a). При этом образуются продукты P1 и P1a с терминальной OH-группой на одном из атомов Au и мостиковой OH-группой между атомами Au с понижением энергии относительно молекулы H_2O_2 и класте-

ров R0 и R0a до 52.5 и 51.3 ккал/моль соответственно. Дальнейший перенос протона от мостиковой на терминальную группу OH приводит к образованию монооксигенированных кластеров P2 (P2a) с непрочной связанной молекулой H_2O . Энергия активации для этой стадии мала: 3.2 и 0.2 ккал/моль для нейтральной и анионной систем соответственно. При отрыве молекулы H_2O образуются μ -оксокластеры P3 и P3a с затратой энергии 9.5 и 12.4 ккал/моль соответственно. Энергия связывания атома O с атомами Au в P3 составляет 84.0 ккал/моль, в P3a — 87.0 ккал/моль, что сопоставимо с выигрышем энергии при внедрении атома O в C—H-связь метана (89.8 ккал/моль). Поэтому кластер с фрагментом Au—O—Au может рассматриваться в качестве вероятного активного O-центра для окисления метана. Из экспериментальных данных следует присутствие атомарного O на наночастицах/поверхности Au при разложении H_2O_2 [39]. μ -Оксокластеры $Au_{55}O$ [10] и $Au_{38}O$ [7], образованные при хемосорбции молекулярного кислорода, также рассматривались в качестве активных центров реакции окисления метана в метанол.

Взаимодействие предреакционного кластера R1 с димером $(H_2O_2)_2$ может осуществляться как с образованием одной координационной связи Au—O — структура R2, так и двух — структура R3 (рис. 3). В изомере R2 образуется только одна связь Au—O, равная 2.45 Å, и дальнейший процесс может протекать по механизму, аналогичному механизму (I), если вторая молекула H_2O_2 остается во внешней координационной сфере. Наиболее интересен изомер R3, где координируются по атомам Au обе молекулы H_2O_2 (длины связей Au—O равны 2.79 и 2.70 Å). При трансформации R2 в R3 энергия повышается на 5.9 ккал/моль, что сопровождается также удлинением связей Au—O и водородной связи в димере $(H_2O_2)_2$. В анионной системе вторая координационная связь Au—O

Таблица 2. Относительная энергия с учетом поправок на нулевые колебания ΔE_0 , относительная энергия Гиббса в газовой фазе ΔG_{298}^0 и в водном растворе $\Delta G_{298}^0(s)$ для реакции кластеров R0 и R0a с двумя молекулами H_2O_2 по механизму II. Энергия рассчитана относительно $R0 + 2H_2O_2$ и $R0a + 2H_2O_2$ для нейтральной и анионной систем соответственно, ккал/моль

Параметр	Нейтральная система			Анионная система		
	R2	TS3	P6	R2a	TS3a	P6a
ΔE_0	–21.0	–14.1 (6.9)	–74.7	–24.8	–14.5 (10.3)	–49.6
ΔH_{298}^0	–23.1	–14.3 (8.8)	–75.8	–25.4	–15.5 (9.9)	–51.2
ΔG_{298}^0	4.9	8.9 (4.0)	–51.5	–2.7	8.6 (11.3)	–23.0
$\Delta G_{298}^0(s)$	11.6	19.0 (7.4)	–42.3	7.9	17.3 (9.4)	–21.4

Примечание. В скобках указана величина энергии активации относительно предреакционного кластера R2 (R2a).

при присоединении димера $(H_2O_2)_2$ не образуется, а связь O–Au в R2a равна 2.57 Å. Образование R2, R3 и R2a происходит с понижением энергии на 21.0, 15.1 и 24.8 ккал/моль относительно исходных систем $[R0 + 2H_2O_2]$ и $[R0a + 2H_2O_2]$ соответственно. Структура этих предреакционных кластеров, а также переходных состояний и продуктов их дальнейшего преобразования приведена на рис. 3. Энергетические параметры процессов приведены в табл. 2. Энергетическая диаграмма реакции в нейтральной системе – на рис. 2.

При реализации механизма (II) происходит выделение одной молекулы H_2O во внешнюю координационную сферу и образование продукта P6 (P6a), содержащего мостиковую (ОН)- и терминальную (ООН)-группы. Несмотря на близость структуры переходных состояний TS3 и TS3a образуются разные по структуре продукты реакции: в нейтральном продукте P6 образуется μ -ОН-группа, а в анионном продукте P6a ОН-группа связана только с одним атомом Au (рис. 3). В продукте P6a наблюдается более короткая длина связи Au–Au (2.71 Å), по сравнению с продуктом P6 (3.21 Å). Активационные барьеры для нейтральной и анионной систем составили 6.9 и 10.3 ккал/моль относительно R2 и R2a соответственно, а продукты образуются с выигрышем энергии 74.7 и 49.6 ккал/моль относительно несвязанных реагентов R0, R0a и $2H_2O_2$ соответственно. Увеличение активационного барьера в случае анионной системы происходит за счет разницы в энергии присоединения молекул H_2O_2 , значение энергии TS3 и TS3a относительно исходных реагентов почти одинаковое – –14.1 и –14.5 ккал/моль соответственно.

При отрыве молекулы H_2O от P6 энергия повышается на 10.0 ккал/моль и образуется структура P7 с координированной ООН-группой (рис. 3). При отрыве молекулы H_2O от P6a, энергия понижается на 11.8 ккал/моль и образуется продукт

P7a, аналогичный структуре P7 с μ -ОН-группой. То есть образование μ -ОН-группы является стабилизирующим фактором. Продукт аналогичной структуры предлагался в качестве основного при изучении распада H_2O_2 в работе [8]. С помощью спектроскопических измерений наблюдали также промежуточное соединение реакции с группой ООН во время разложения H_2O_2 до кислорода и воды на наночастицах золота в работах [39, 40]. Интермедиат с фрагментом AuOОН также является главным промежуточным соединением в синтезе H_2O_2 с участием соединений золота, о чем свидетельствуют результаты исследования поверхности Au/TiO₂ методом неупругого рассеяния электронов [43] и квантово-химические расчеты [44–46]. Группы ОН, образованные при распаде H_2O_2 , на биядерном центре Au тоже рассматриваются в качестве активного центра окисления метана в работе [9]. Таким образом, кластер золота, содержащий группы ОН и ООН, также может быть одним из вероятных активных центров при окислении метана.

Вычисления дополнены расчетом свободной энергии Гиббса гидратации для участников первой (лимитирующей) стадии реакции по механизму (I) и для механизма (II). Данные приведены в табл. 1, 2. Заметные отличия на энергетических профилях реакций при учете энтропийного фактора (величина ΔH_{298}^0 почти совпадает с величиной ΔE_0) наблюдаются на стадиях образования предреакционных кластеров. Стадии координации H_2O_2 и $(H_2O_2)_2$ характеризуется положительными значениями величин ΔG_{298}^0 и $\Delta G_{298}^0(s)$, в то время как ΔH_{298}^0 имеет отрицательное значение. При расчете $\Delta G_{298}^0(s)$ в сравнении с величиной ΔH_{298}^0 заметно возрастают общие энергетические затраты на образование переходных состояний

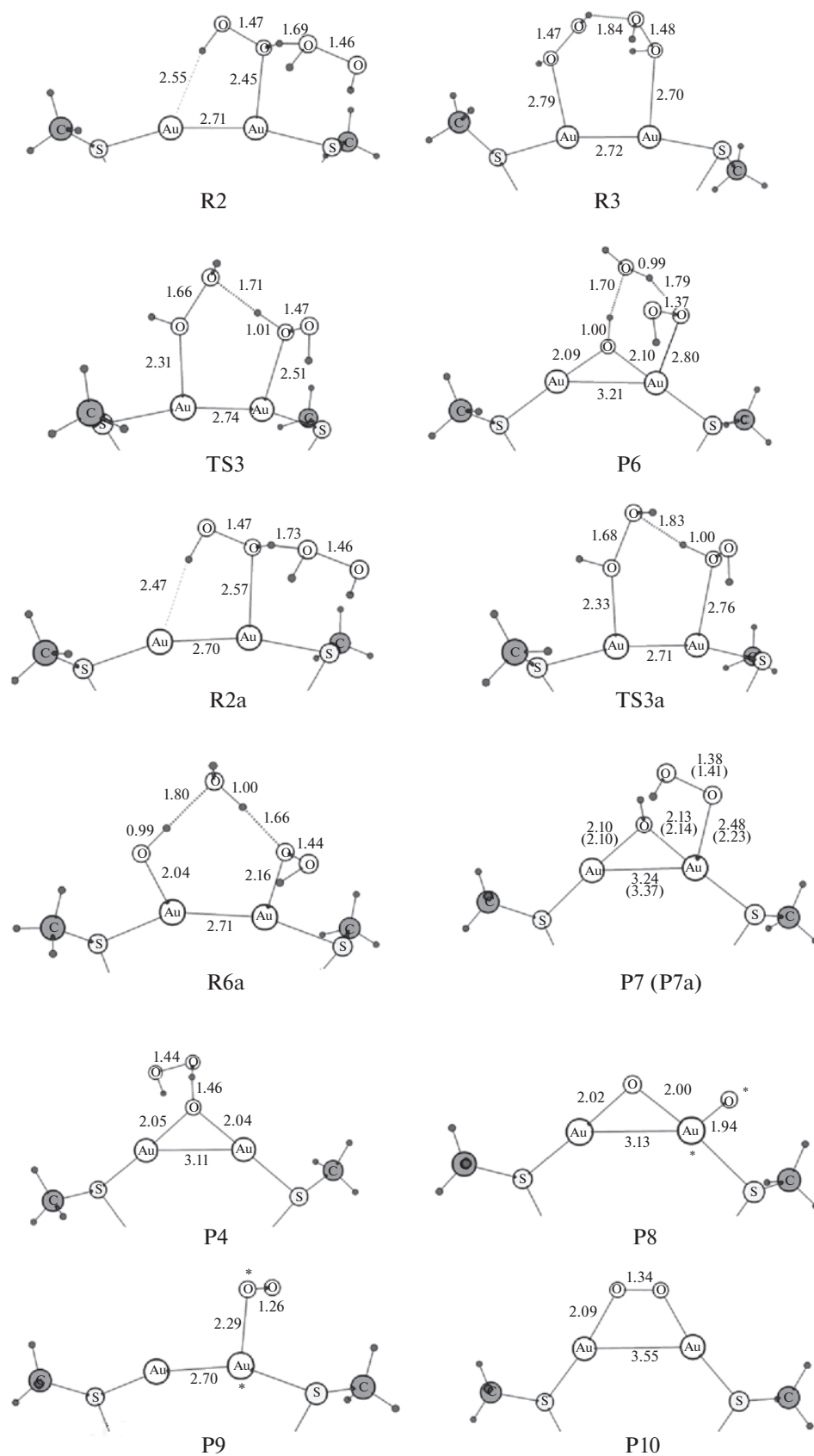


Рис. 3. Структурные фрагменты активного центра для участников реакции кластеров R0 и R0a с димером (H₂O₂)₂ по механизму (II): R2, R3, R2a – предреакционные кластеры; TS3, TS3a – переходные состояния; P6, P6a, P7, P7a, P4, P8, P9, P10 – продукты.

относительно исходных реагентов, а энергетический выигрыш при образовании продуктов заметно уменьшается. В теоретической работе [47] также показано, что энтропийный вклад сильно влияет на величину энергии десорбции H_2O_2 с участием безлигандного кластера Au_{20} , но при этом мало меняет значения энергетических барьеров в реакции диссоциации адсорбированной молекулы H_2O_2 . Так, для реакции $\text{Au}_{20}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_{20} + \text{H}_2\text{O}_2$ на ребре кластера величины ΔE^0 и ΔG_{298}^0 равны 10.0 и -2.4 ккал/моль соответственно, а для реакции диссоциации $\text{Au}_{20}\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_{20}(\text{OH})_2$ равны -29.0 и -27.0 ккал/моль соответственно (энергия активации при диссоциации H_2O_2 равна 35.0 ккал/моль, а свободная энергия активации -39.0 ккал/моль).

В ряде теоретических работ [46–53] рассмотрен процесс образования H_2O_2 из O_2 и H_2 , а также ее распад на OH -группы на различных наноразмерных Au -центрах. На поверхности Au энергия десорбции молекулы H_2O_2 составила 3.0–4.0 ккал/моль, в то время как активационный барьер диссоциации H_2O_2 — 6.0–12.0 ккал/моль [46, 50]. В теоретическом исследовании [47] энергия десорбции (ΔE) H_2O_2 на вершине, ребре и грани кластера Au_{20} составляет 10.0, 10.0 и 8.4 ккал/моль. Нами получены очень близкие значения энергии при адсорбции H_2O_2 на нейтральном R0 и моноанионном R0a кластерах — 7.9 и 9.6 ккал/моль соответственно. Энергия активации (ΔE) при диссоциации на OH -группы адсорбированной на вершине и ребре кластера Au_{20} молекулы H_2O_2 равна 7.4 и 8.4 ккал/моль соответственно, при этом энергия продукта (ΔE) понижается на 19.0 и 29.0 ккал/моль соответственно [47]. В работе [9] по окислению метана пероксидом водорода первой стадией также рассматривалась экзотермическая реакция (изменение энергии составило 16.2 ккал/моль) диссоциации молекулы H_2O_2 с образованием OH -групп на соседних атомах Au кластера $\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2$. Полученные нами результаты по разложению H_2O_2 хорошо согласуются с литературными данными.

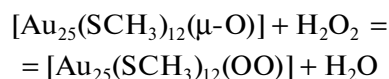
Бисоксо- и пероксокластеры золота

На примере нейтральной системы показана также возможная взаимосвязь механизмов. При взаимодействии конечного продукта по механизму (I) со второй молекулой H_2O_2 получается структура, которая также может непосредственно образоваться при реализации механизма (II). При этом энергия понижается на 21 ккал/моль (рис. 2). За счет высокой основности μ -O-атом в продукте P3 может образовать сначала прочную связь с мо-

лекулой H_2O_2 (P4 , рис. 3), энергия которой равна 16.1 ккал/моль. Отрыв протона от H_2O_2 и перенос его на μ -O-атом с последующей координацией OON^- -группы на атоме Au приводит к образованию кластера P7 (рис. 3).

При дальнейшем разложении продукта P7 с фрагментом $\text{Au}-(\mu\text{-OH})-\text{Au}-\text{OON}$ с отщеплением молекулы H_2O возможно образование изомерных кластеров, в состав которых входят два атома O : P8 , P9 , P10 (рис. 2, 3), с изменением энергии $\Delta E_0 + 25.0$, $+10.3$ и -1.9 ккал/моль соответственно. Кластеры P9 и P10 содержат моногапто- и ди-гапто-координированную пероксогруппу, кластер P8 имеет мостиковый μ -O-атом и терминальную оксогруппу.

Изменение энергии в процессе превращения активного центра с μ -O-центром (кластер P3) в кластер с двумя атомами O по реакции



составило $+4.0$, -10.7 , -22.9 ккал/моль при образовании P8 , P9 , P10 соответственно (величина ΔG_{298}^0 равна $+6.7$, -11.8 и -19.4 ккал/моль соответственно), что говорит о высокой вероятности протекания процессов в мягких условиях.

Пероксокластеры P9 , P10 могут участвовать не только в процессе окисления субстрата, но и выделять молекулярный кислород с образованием исходного кластера R0 . Рассчитанное изменение энергии при отрыве триплетной молекулы O_2 от кластеров P9 , P10 составило $+3.6$ и $+15.8$ ккал/моль соответственно (величина ΔG_{298}^0 равна -3.2 и $+1.7$ ккал/моль для кластеров P9 , P10 соответственно). Небольшая величина энергии адсорбции O_2 также говорит высокой вероятности обратимости этого процесса в системе, его близости к состоянию равновесия. И такие активные центры, как кластеры P9 и P10 , могут образовываться непосредственно в процессе взаимодействия молекулярного кислорода и исходного кластера, что также предполагается в экспериментальной работе [8] по изучению этой системы.

В табл. 3 приведены данные по распределению электронной (заряды по Хиршфельдту) и спиновой плотности в активных центрах кислородсодержащих кластеров P8 , P9 , P10 , P3 и в исходном кластере R0 .

Анализ полученной информации свидетельствует о том, что в кластерах электронная и спиновая плотность локализована в основном на атомах O . Можно полагать, что в кластерах со связью $\text{O}-\text{O}$ (P9 и P10) фактически присутствуют активные связанные частицы O_2^{2-} и O_2^- (суммарная спиновая плотность на атомах O 1.41 и 0.88 соответственно). Межъядерные расстояния $\text{O}-\text{O}$

Таблица 3. Заряды по Хиршфельдту/спиновая плотность на атомах Au и O активного центра в кластерах с кислородом и на атомах Au “скрепки” в нейтральном исходном кластере R0 (структура на рис. 1 и 3)

Кластер	Au	Au*	O	O*
R0	-0.02/0.05		—	—
P8	0.05/0.02	0.23/0.13	-0.28/0.10	-0.23/0.70
P9	-0.01/-0.04	0.04/-0.01	-0.03/0.77	-0.08/0.64
P10	0.05/0.05		-0.09/0.44	
P3	0.06/0.1		-0.28/0.32	—

* Для кластеров P8 и P9 с несимметричным активным центром связь Au*—O* соответствует монокатановому связыванию O- и O₂-лигандов соответственно.

в кластерах P9 и P10, равные 1.26 и 1.34 Å соответственно, длиннее, чем в изолированной молекуле O₂ (1.22 Å). В кластере P8 спиновая плотность в основном локализована на карбонильном атоме O (0.70) и связанным с ним атомом Au (0.13). В кластере P3 также наблюдается повышение спиновой плотности на атомах Au и O, и отрицательный заряд на атоме O. Во всех кластерах наблюдается почти нулевой заряд на атомах Au (за исключением кластера P8). Такое распределение зарядов и спиновой плотности в кластерах указывает на их возможную активность к метану.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены механизмы взаимодействия нейтрального и анионного модельных кластеров состава Au₂₅(SCH₃)₁₂ как с одной молекулой H₂O₂ (механизм I), так и с ее димером (H₂O₂)₂ (механизм II), показана взаимосвязь этих механизмов с возможностью образования продуктов аналогичной структуры. В анионной системе образование предреакционных кластеров энергетически более выгодно, но наблюдаются более высокие активационные барьеры, чем в нейтральной системе. Энергия образования продуктов по механизму I в анионной и нейтральной системах близка, а энергия образования продуктов по механизму II в нейтральной системе заметно больше, чем в анионной. Таким образом, заряд может оказывать влияние на энергетические параметры некоторых стадий реакций, но в целом энергетические профили аналогичны. При учете энтальпии и свободной энергии гидратации стадия образования предреакционных реагентов характеризуется положительной величиной изменения энергии, повышаются общие энергетические затраты на образование активированных комплексов относительно реагентов по сравнению с расчетами в

газовой фазе, но продукты образуются с достаточно большим понижением энергии системы.

В ходе моделирования реакций пероксида водорода с кластером Au₂₅(SCH₃)₁₂ получены структуры промежуточных и конечных продуктов, содержащие фрагменты: (μ-OH)—Au—Au—(OH); (μ-O)—Au—Au, (μ-OH)—Au—Au—(OOH), (Au—O)(μ-O)Au, (Au—Au—O—O), (Au—O—O—Au). Наши расчетные данные согласуются с литературными экспериментальными и теоретическими данными по изучению разложения и синтеза H₂O₂, а также адсорбции молекулярного кислорода, с участием различных соединений золота, где описана структура аналогичных кислородсодержащих центров на их поверхности, образованных в ходе соответствующих реакций.

Можно сделать общий вывод о присутствии в системе всех рассмотренных кислородсодержащих форм, так как наблюдается большое понижение энергии при их образовании относительно исходных реагентов, энергетические затраты на образование активированных комплексов невелики, а образование продуктов по разным механизмам взаимосвязано. Все рассмотренные продукты постоянно образуются и расходуются при разложении H₂O₂. Кластеры, содержащие фрагмент из двух связанных атомов O, могут образовываться при взаимодействии кластера как с пероксида водорода, так и с молекулой O₂, так как энергия адсорбции O₂ невелика и процесс близок к равновесному. Анализ распределения спиновой плотности в кластерах с одним и двумя атомами O указывает на их высокую реакционную активность. Аргументированно, что именно они и могут быть наиболее вероятными активными центрами для последующего окисления метана, изучению которого будут посвящены наши дальнейшие исследования.

Расчеты проведены с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и вычислительного центра ФИЦ ПХФ и МХ.

Работа выполнена по госзаданию, № госрегистрации AAAA-A19-119071190045-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yaseen M., Humayun M., Khan A. et al. // *Energies*. 2021. V. 14. № 5. P. 1278.
<https://doi.org/10.3390/en14051278>
2. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A. et al. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 2. P. 464.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>
3. Li Z., Brouwer C., He C. // *Ibid.* 2008. V. 108. № 8. P. 3239.
<https://doi.org/10.1021/cr0684341>

4. *Stratakis M., Garcia H.* // *Ibid.* 2012. V. 112. № 8. P. 4469.
<https://doi.org/10.1021/cr3000785>
5. *Sankar M., He Q., Engel R.V. et al.* // *Ibid.* 2020. V. 120. № 8. P. 3890.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00662>
6. *Carabineiro S.A.C.* // *Front. Chem.* 2019. V. 7:702.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00702>
7. *Qi G., Davies T.E., Nasrallah A. et al.* // *Nature Catalysis.* 2022. V. 5. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1038/s41929-021-00725-8>
8. *Golovanova S.A., Sadkov A.P., Shestakov A.F.* // *Kinetics and Catalysis.* 2020. V. 61. № 5. P. 740.
<https://doi.org/10.1134/s0023158420040060>
9. *Cai X., Saranya G., Shen K.Q. et al.* // *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2019. V. 58. № 29. P. 9964.
<https://doi.org/10.1002/anie.201903853>
10. *Staykov A., Miwa T., Yoshizawa K.* // *J. of Catalysis.* 2018. V. 364. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.05.017>
11. *Mikami Y., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1039/c2cy20068f>
12. *Wani I.A., Jain S.K., Khan H. et al.* // *Curr. Pharm. Biotechnol.* 2021. V. 22. № 6. P. 714.
<https://doi.org/10.2174/1389201022666210218195205>
13. *Nasaruddin R.R., Chen T.K., Yan N. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 368. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.016>
14. *Liu L., Li H.Y., Tan Y. et al.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 1. P. 107.
<https://doi.org/10.3390/catal10010107>
15. *Asao N., Hatakeyama N., Menggenbateer et al.* // *Chem. Comm.* 2012. V. 48. № 38. P. 4540.
<https://doi.org/10.1039/c2cc17245c>
16. *Zhu Y., Qian H.F., Drake B.A. et al.* // *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2010. V. 49. № 7. P. 1295.
<https://doi.org/10.1002/anie.200906249>
17. *Tian S.B., Cao Y.T., Chen T.K. et al.* // *Chem. Comm.* 2020. V. 56. № 8. P. 1163.
<https://doi.org/10.1039/c9cc08215h>
18. *Yao Q.F., Wu Z.N., Liu Z.H. et al.* // *Chem. Sci.* 2021. V. 12. № 1. P. 99.
<https://doi.org/10.1039/d0sc04620e>
19. *Heaven M.W., Dass A., White P.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 12. P. 3754.
<https://doi.org/10.1021/ja800561b>
20. *Zhu M., Aikens C.M., Hollander F.J. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 130. № 18. P. 5883.
<https://doi.org/10.1021/ja801173r>
21. *Wu Z.W., Gayathri C., Gil R.R. et al.* // *Ibid.* 2009. V. 131. № 18. P. 6535.
<https://doi.org/10.1021/ja900386s>
22. *Juarez-Mosqueda R., Mpourmpakis G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 40. P. 22272.
<https://doi.org/10.1039/c9cp03982a>
23. *Zhu K.X., Liang S.X., Cui X.J. et al.* // *Nano Energy.* 2021. V. 82. 105718
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105718>
24. *Kang X., Chong H.B., Zhu M.Z.* // *Nanoscale.* 2018. V. 10. № 23. P. 10758.
<https://doi.org/10.1039/c8nr02973c>
25. *Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2022. № 4. С. 665.
26. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
27. *Stevens W.J., Bash H., Krauss M.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
28. *Stevens W.J., Krauss M., Bash H. et al.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. P. 612.
29. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2005. № 3. С. 804.
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
30. *Nikitenko N.G., Shestakov A.F.* // *Kinetics and Catalysis.* 2014. V. 55. № 4. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/s0023158414030100>
31. *Nikitina N.A., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 5. P. 606.
<https://doi.org/10.1134/s0023158419050033>
32. *Pichugina D.A., Nikitina N.A., Kuz'menko N.E.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. № 5. P. 3080.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10286>
33. *Barone V., Cossi M., Tomasi J.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 8. P. 3210.
<https://doi.org/10.1063/1.474671>
34. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03. Revision A.7. Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003.
35. *Wu Z.K., Jin R.C.* // *ACS Nano.* 2009. V. 3. № 7. P. 2036.
<https://doi.org/10.1021/nn9004999>
36. *Wang W.L., Ji C.L., Liu K. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. № 3. P. 1874.
<https://doi.org/10.1039/d0cs00254b>
37. *Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф.* // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 2. С. 177.
<https://doi.org/10.1134/S0023158413020110>
38. *Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф.* // *ДАН.* 2013. Т. 450. № 2. С. 181.
<https://doi.org/10.1134/s0012500813050066>
39. *Liu K., Chen T., He S.Y. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 42. P. 12952.
<https://doi.org/10.1002/anie.201706647>
40. *Liu K., He S.Y., L. Li et al.* // *Scientific Reports.* 2021. V. 11. № 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89235-y>
41. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода. Москва: Изд-во иностр. лит. 1958. 578 с.
42. *Kelly C.P., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. № 2. P. 408.
<https://doi.org/10.1021/jp0654031>
43. *Sivadinarayana C., Choudhary T.V., Daemen L.L. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.1021/ja0381398>

44. *Agarwal N., Thomas L., Nasrallah A. et al.* // *Catalysis Today*. 2021. V. 381. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.001>
45. *Yao Z.H., Zhao J.Y., Bunting R.J. et al.* // *Acs Catalysis*. 2021. V. 11. № 3. P. 1202.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04125>
46. *Tang Y.Q., Zhang Z.H., Lu M.K. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 33. P. 15119.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01459>
47. *Beletskaya A.V., Pichugina D.A., Shestakov A.F. et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2013. V. 117. № 31. P. 6817.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01459>
48. *Wells D.H., Delgass W.N., Thomson K.T.* // *J. Catal.* 2004. V. 225. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.028>
49. *Barrio L., Liu P., Rodriguez J.A. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 51. P. 19001.
<https://doi.org/10.1021/jp073552d>
50. *Ford D.C., Nilekar A.U., Xu Y. et al.* // *Surface Science*. 2010. V. 604. № 19–20. P. 1565.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.05.026>
51. *Joshi A.M., Delgass W.N., Thomson K.T.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 47. P. 22392.
<https://doi.org/10.1021/jp052653d>
52. *Ji J., Lu Z., Lei Y., Turner C.H.* // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 10. P. 421.
<https://doi.org/10.3390/catal8100421>
53. *Coperet C.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 2. P. 656.
<https://doi.org/10.1021/cr900122p>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:546.56

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ РАЗНОГО ЗНАКА

© 2023 г. С. В. Валуева^{a,*}, М. Э. Вылегжанина^a, М. А. Безрукова^a, К. А. Митусова^a, Л. Н. Боровикова^a, А. А. Кутин^a, И. И. Гаврилова^a, Ю. И. Золотова^a, О. В. Назарова^a, Е. Ф. Панарин^a

^aИнститут высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Наночастицы селена (Se^0) были стабилизированы водорастворимыми полимерами, содержащими ионогенные группы разного знака: поли-(N,N,N-триметиламмоний)этилметакрилат йодидом (поликатион) и полистиролсульфонатом натрия (полианион). Проведено комплексное сравнительное исследование полученных селенсодержащих нанодисперсий методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Показано влияние знака заряда полимерного стабилизатора на структурно-морфологические, размерные, электрохимические и спектральные характеристики селенсодержащих нанодисперсий.

Ключевые слова: наночастицы селена, поликатион, полианион, размеры, морфология, ζ -потенциал

DOI: 10.31857/S0044453723060286, **EDN:** KDCSWJ

Селен — жизненно важный микроэлемент, который входит в состав многих ферментов-антиоксидантов и выполняет в организме функцию антиоксиданта с иммуностимулирующим и противоопухолевым действием. Существует зависимость между содержанием селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями [1–5]. В клинической медицине показана эффективность использования наночастиц (НЧ) селена в нуль-валентной форме (Se^0) в комбинации с противоопухолевыми веществами [5–8]. Для расширения сферы применения НЧ Se^0 в медицине и биотехнологии разрабатываются методы их стабилизации в растворах. Известными стабилизаторами НЧ различной природы являются высокомолекулярные соединения [9–13]. Тип стабилизации НЧ-полимерами определяется природой НЧ и полимерного стабилизатора (ПС) [9–13]. Известно, что некоторые аминокислотосодержащие полимеры (например, полиаминоалкилметакрилаты) [14, 15] способны не только выполнять функцию стабилизатора НЧ, но и служить одновременно восстановителями. Среди полиаминоалкилметакрилатов в качестве ПС наиболее широко используются полимеры на основе N,N-диметиламмонийэтилметакрилата (ДМАЭМ), так как они обладают собственными антимикробными, противовирусными свойства-

ми, способны эффективно стабилизировать образующиеся наночастицы металлов, проявляют рН- и термочувствительность, являются наиболее перспективными полимерами для применения в генной терапии [16–19]. Среди полимеров полианионного типа повышенный интерес исследователей вызывают сульфосодержащие полимеры, которые активны в отношении различных вирусов (гриппа, ВИЧ, герпеса, бешенства и др.) [20–22]. Поэтому несомненный интерес представляет исследование как эффективности использования таких полимеров для стабилизации восстановленных ионов биогенного элемента — селена, так и физико-химических свойств селенсодержащих нанодисперсий.

Цель настоящей работы — синтез и сравнительное исследование спектральных, структурно-морфологических, размерных и электрохимических характеристик нанодисперсий на основе НЧ-селена, стабилизированных полиэлектролитами, содержащими ионогенные группы разного знака. В качестве ПС в работе были использованы поли-(N,N,N-триметиламмоний)этилметакрилат йодида (ПТМАЭМ, поликатион (ПК)) и полистиролсульфонат натрия (ПССNa, полиани-

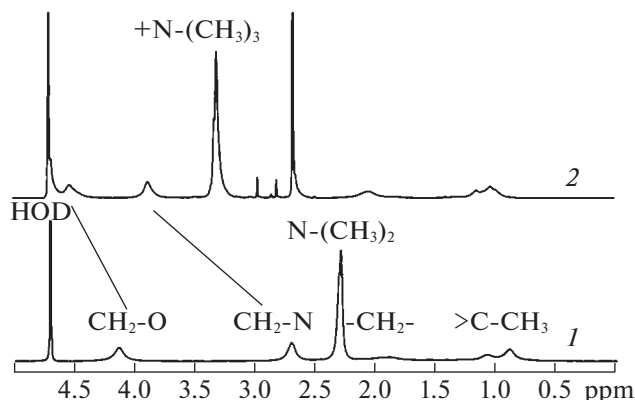
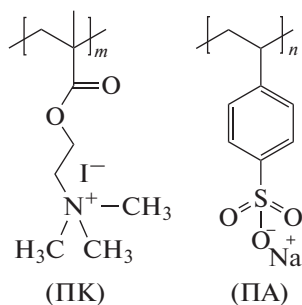


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектры ПДМАЭМ (1) и ПТМАЭМ (2).

он (ПА)). Структурные формулы ПК и ПА представлены ниже:



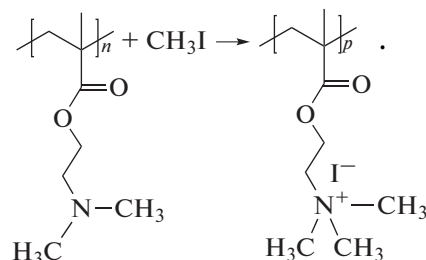
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Синтез поли-(*N,N,N*-триметиламмоний)этилметакрилата йодида (ПК)

Методом радикальной полимеризации ДМАЭМ был получен поли-(*N,N*-диметиламмоний)этилметакрилат (ПДМАЭМ). Полимеризация проходила при использовании в качестве инициатора 2,2'-азобис-изобутиронитрила (ДАК) в инертной атмосфере в течение 24 ч при 60°C в растворе диметилформамида (ДМФА). Для очистки от низкомолекулярных примесей полимеризационную смесь подвергали диализу против воды. Использовали диализную мембрану Spectra/Por 7 фирмы "Spectrum Lab. Inc." (США), позволяющую удалять соединения с молекулярной массой $M \leq 1000$. Полимер (ПДМАЭМ) из водного раствора выделяли лиофильной сушкой, выход составил 80% [16]. Молекулярная масса (M_{SD}) ПДМАЭМ, определенная методом седиментационно-диффузионного анализа, составила $M_{SD} = 85 \times 10^3$.

Далее проводили алкилирование полученного полимера иодистым метилом:



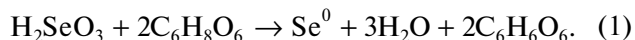
Реакцию проводили в растворе 2-диметилформамида при мольном соотношении [звено ДМАЭМ] : $[\text{CH}_3\text{I}] = 1 : 3$ при температуре 60°C в течение 10 ч. ПТМАЭМ (ПК) выделяли осаждением в серный эфир с повторным переосаждением. Выход ПК составил 88%. По данным ^1H ЯМР-спектроскопии алкилирование произошло полностью. Как видно из рис. 1, после обработки ICH_3 сигналы боковой цепи ПК сдвигаются в слабое поле, что свидетельствует о появлении положительного заряда на азоте. Пропорционально растет интенсивность сигнала присоединенных к азоту CH_3 -групп.

Синтез полистиролсульфоната натрия (ПА)

Полимеризацию стиролсульфоната натрия проводили в токе аргона при 70°C в смеси вода : ДМФА = 1 : 1 в течение 24 ч. Концентрация мономера составляла 17 мас. %, инициатора ДАК — 1 мас. %. Для очистки от низкомолекулярных примесей полимеризационную смесь подвергали диализу против воды с использованием диализной мембраны Spectra/Por. Полимер (полистиролсульфонат натрия) из водного раствора выделяли лиофильной сушкой, выход составил 97% [22].

Синтез НЧ нуль-валентного селена

Синтез НЧ нуль-валентного селена (Se^0) осуществлялся в результате реакции между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) кислотами:



В реакционную колбу помещали водный раствор ПС и селенистой кислоты (эту смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин), затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты согласно уравнению реакции (1) в мольном соотношении селенистой кислоты к аскорбиновой 1 : 2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. В водной нанодисперсии концентрации компонентов составляли: $C_{\text{Полим}} = C_{\text{ПК}} = C_{\text{ПА}} = 0.1$ мас. %, $C_{\text{H}_2\text{SeO}_3} = 0.1$ мас. %.

$C_{\text{Se}}^0 = 0.01$ мас. %, т.е. массовое соотношение v компонентов составляет $v = C_{\text{Se}}^0 / C_{\text{Полим}} = 0.1$. В отсутствие ПС в результате реакции селенистой и аскорбиновой кислот также происходило образование золя нуль-валентного красного аморфного селена, который выпадал в осадок через ~ 24 часа. Кроме того, через 7–10 суток селен из аморфной красной формы переходил в другую модификацию – серый кристаллический селен. Введение в реакционную среду ПК или ПА позволило получить стабильные дисперсии, с pH 3.4–3.6, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение 2–3 месяцев. Для синтеза НЧ селена использовались селенистая и аскорбиновая кислоты (“Вектон”, Санкт-Петербург).

Методы исследования

pH-метрия

Для измерения pH селенсодержащих дисперсий использовали милливольтметр И-160 МИ.

Регистрация спектров поглощения

Измерения оптической плотности (D) селенсодержащих нанодисперсий в УФ- и видимой областях спектра проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1180 (диапазон длин волн $\lambda = 190$ – 900 нм) в термостатируемом режиме при температуре 21°C , в кварцевых кюветах с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

Диффузия и скоростная седиментация

Для исследования молекулярно-конформационных характеристик ПК и ПА использовались гидродинамические методы – вискозиметрия, поступательная диффузия и скоростная седиментация. Гидродинамические характеристики определяли в водно-солевом растворителе (0.2 М NaCl). Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли по стандартной методике в капиллярном вискозиметре Оствальда при 21°C . Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{сп}}/c$ для исходных полимеров представлены на рис. 2. Коэффициент поступательной диффузии D^* был определен методом дисперсии границы раствор-растворитель на поляризационном диффузомере Цветкова [23] при температуре 24°C . Образование границы раствор-растворитель выполняли в подслаивающей оптической кювете длиной 3 см по ходу луча света. Фотографии интерференционных полос границы раствор-растворитель обрабатывали методом максимальной ординаты и площади под интерференционной полосой [23]. По измеренным коэффициентам диффузии D^*

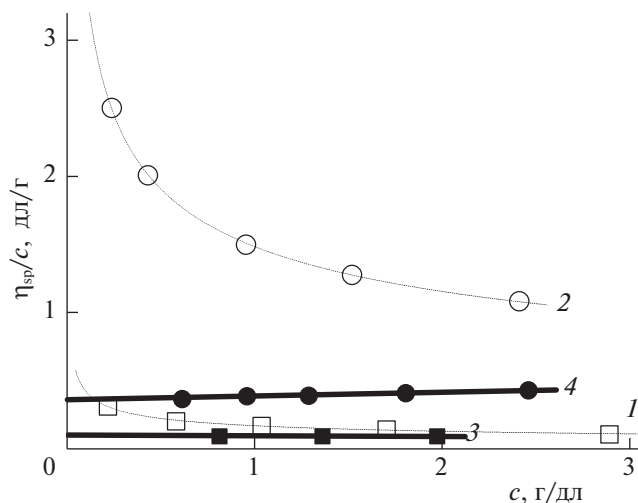


Рис. 2. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для ПС: кривые 1 и 2 – ПК и ПА в воде; прямые 3 и 4 – ПК и ПА в 0.2 М NaCl.

рассчитали гидродинамический радиус эквивалентной сферы R_h по уравнению Эйнштейна–Стокса: $R_h = kT/6\pi D^* \eta_0$, где k – константа Больцмана, η_0 – вязкость растворителя, T – температура. Коэффициенты седиментации s макромолекул в центробежном поле измерены на ультрацентрифуге фирмы MOM 3180 (Венгрия), оборудованной поляризационно-интерферометрической приставкой [23], при скорости вращения ротора 40×10^3 об/мин при температуре 24°C . Использовали двухсекторную кювету с образованием искусственной границы методом наслаивания. Толщина кюветы по ходу луча света 12 мм. Поляризационно-интерферометрическая оптика, установленная на ультрацентрифуге и диффузомере, позволила проводить измерения при концентрациях, не превышающих 0.10×10^{-2} г/см³, и не исследовать концентрационные зависимости. По данным седиментационно-диффузионного анализа определены абсолютные молекулярные массы M_{SD} исходных полимеров методом Сведберга: $M_{\text{SD}} = (s/D^*) N_A kT / (1 - v\rho_0)$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ρ_0 – плотность растворителя, v – парциальный удельный объем, измеренный пикнометрически для двух исходных образцов. Для фактора плавучести $(1 - v\rho_0)$ полимеров приняли значения 0.125 (ПК) и 0.345 (ПА). Значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина рассчитывали по формуле: $A_0 = (\eta_0 D^* / T) (M_{\text{SD}} [\eta] / 100)^{1/3}$ [24]. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Гидродинамические характеристики ПС в 0.2 М NaCl

ПС	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	R_h , нм	S , Св	M_{SD}	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
ПК	0.10	4.6	4.7	2.3	98000	3.2
ПА	0.36	3.8	5.6	3.8	80000	3.9

*Изучение морфологии селенсодержащих
наносистем методом атомно-силовой
микроскопии (АСМ)*

Исследование морфологии селенсодержащих наносистем ПК/Se⁰ и ПА/Se⁰ проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Нанодисперсии наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости $k = 3.0$ Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое (R_a) и среднеквадратичное (R_q) отклонение профиля для отображаемого участка поверхности¹.

*Исследования селенсодержащих нанодисперсий
методом просвечивающей электронной
микроскопии (ПЭМ)*

Исследования селенсодержащих нанодисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе BS-500 (“Tesla”, Чехия) при ускоряющем напряжении $U = 60$ кВ, в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием нанодисперсии наносили на медную сетку и сушили на воздухе.

*Определение гидродинамических размеров
и ζ -потенциала*

Определение гидродинамических размеров макромолекул/наноструктур и ζ -потенциала селенсодержащих нанодисперсий проводили иономером S220-Kit (Mettler Toledo; производитель — Malvern Instruments Ltd (Великобритания), модель — Zetasizer NanoZS).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены графические зависимости для определения характеристической вязкости ПС в водном и водно-солевом растворителях. Из их анализа следует, что в водных растворах для обоих полимеров наблюдаются полиэлектролитные эффекты, поскольку эти образцы имеют высокую плотность заряда — один заряд в каждом мономерном звене основной полимерной цепи (проекция мономерного звена на направление вытянутости основной цепи при сохранении валентных углов для ПК и ПА составляет 0.25 нм). Изученные полиэлектролиты имеют близкую по величине ММ (табл. 1), сопоставимую равновесную жесткость: $A = 3.5$ нм для ПК [25] и $A = 3.9$ нм для ПА [26], одинаковую плотность заряда, однако в воде значения приведенной вязкости η_{sp}/c , пропорциональные объему макромолекулы, для ПА существенно выше, чем для ПК. Это можно объяснить большей доступ-

ностью отрицательного заряда групп SO_3^- в молекулах ПА по сравнению с положительным зарядом на аминогруппах в макромолекулах ПК, экранированном тремя концевыми метильными группами. При добавлении в раствор низкомолекулярной соли для подавления полиэлектролитного эффекта размеры макромолекул обоих полимеров уменьшаются, но превышение размеров для ПА сохраняется, вероятно, из-за остаточного электростатического взаимодействия, что находит свое отражение в повышенном значении гидродинамического инварианта A_0 . Кроме того, при подавлении полиэлектролитного эффекта в макромолекулах ПК начинает сильнее сказываться гидрофобное взаимодействие трех концевых метильных групп, дополнительно уменьшающее размер клубка. Оба этих эффекта приводят к ощущаемому различию размеров молекул полимеров близкого молекулярного веса и сопоставимой равновесной жесткости. Сходная картина уменьшения гидродинамических размеров за счет внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий ранее наблюдалась на примере ПДЭАЭМ в неионизованном состоянии [27].

Представленные на рис. 3 спектры поглощения селенсодержащих нанодисперсий отличаются друг от друга в области длин волн $\lambda < 300$ нм: для нанодисперсии ПК/Se⁰ в этой области наблюдается слабо выраженное плечо (рис. 3, кривая 1), а для ПА/Se⁰ — ярко выраженный пик с максимумом при $\lambda = 265$ нм (рис. 3, кривая 2). Следует отметить, что ПК в исследуемом диапазоне длин волн не поглощает, а ПА согласно работе [22] имеет слабо выраженную полосу поглощения при $\lambda = 267$ нм. Кроме того, для свободных НЧ Se⁰ на спектрах поглощения наблюдается интенсивный пик при $\lambda = 256$ – 265 нм [28]. Если между компонентами дисперсии нет межмолеку-

¹ ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. (СТ СЭВ 1156-78). Дата введения 1983-01-01.

лярного взаимодействия, ее оптическая плотность ($D_{\text{ПС/НЧ}}$) должна быть аддитивной величиной спектров двух отдельных компонентов при тех же концентрациях [29]. Если же при соответствующей длине волны величина $\Delta D = D_{\text{ПС/НЧ}} - (D_{\text{ПС}} + D_{\text{НЧ}}) \neq 0$ (как это имеет место для нанодисперсии ПС/Se⁰), то это свидетельствует о взаимодействии между НЧ и ПС [30]. Учитывая тот факт, что в работе использовались ПС с близкими значениями молекулярной массы и жесткости, а концентрации селена и ПС не изменялись, то различия в спектральной картине для изученных нанодисперсий могут быть связаны с разным типом взаимодействий НЧ селена с ионогенными полимерами, содержащими заряды разного знака. Учитывая гидрофобную природу НЧ селена и наличие заряженных в кислой среде групп на ПК, можно предположить, что НЧ Se⁰ будут взаимодействовать по электростерическому механизму как с гидрофобными группами ПК (например, CH₃-группами), так и с заряженными в кислой среде группами ПК, например, $-N^+(CH_3)_3$. Сульфогруппы SO₃⁻ полистиролсульфоната натрия способны к ионизации в широком диапазоне pH: от 2 до 12 [31], а гидрофобных CH₃-групп здесь нет, поэтому в случае ПА стабилизация будет осуществляться по электростатическому механизму. Таким образом, стабилизация гидрофобных НЧ Se⁰ (селен в нулевой степени окисления представляет собой неорганический полимер) полиэлектролитами разного знака в водных растворах осуществляется по различным механизмам. Это может оказывать влияние на эффективность стабилизации.

На рис. 4 представлены АСМ-изображения поверхности пленок из селенсодержащих дисперсий ПК/Se⁰ и ПА/Se⁰, при массовом соотношении концентраций селена и ПС $v = 0.1$. Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от дисперсии ПК/Se⁰ к дисперсии ПА/Se⁰. Так, для водной нанодисперсии ПК/Se⁰ четко визуализируется большое количество дискретных наноструктур сферической формы диаметром 65–200 нм, равномерно распределенных по всей поверхности пленки (рис. 4а, табл. 2). Максимальная высота наноструктур над поверхностью составляет 40 нм. Значения среднеарифметического R_a и среднеквадратичного R_q отклонений профиля для данного участка поверхности составляют 3.8 нм и 6.0 нм соответственно. Для дисперсии ПА/Se⁰ наблюдается совершенно другая картина – на фоне практически гладкой поверхности видны очень крупные редкие сферические образования диаметром 500–700 нм, высота которых над уровнем поверхности достигает 50 нм (рис. 4б, табл. 2)). Величины отклонения

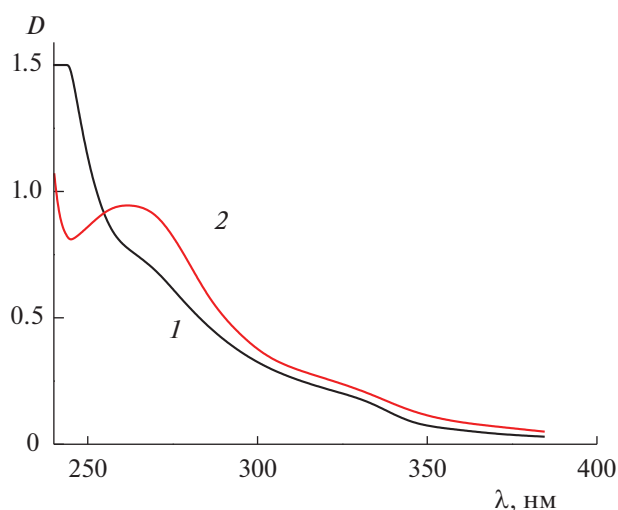


Рис. 3. Спектры поглощения селенсодержащих нанодисперсий: ПК/Se⁰ (1) и ПА/Se⁰ (2).

профиля также больше и составляют $R_a = 5.9$ нм и $R_q = 11.1$ нм. Таким образом, размеры наноструктур и параметры отклонений профиля для дисперсии ПА/Se⁰ превосходят аналогичные параметры для дисперсии ПК/Se⁰. По-видимому, в случае реализации электростерического механизма стабилизации НЧ селена поликатионом взаимодействия НЧ–ПК более сильные (кооперативный характер взаимодействий выражен ярче), чем в случае электростатического механизма стабилизации наночастиц Se⁰ полианионом.

При введении в полученные водные дисперсии соли (NaCl) наблюдается иная картина (рис. 5): пленки имели очень плотную текстуру, образованную исключительно сплошными сферическими мелкими наноструктурами диаметром 50–100 нм (ПК/Se⁰-NaCl) или более крупными структурами размером 150–300 нм (ПА/Se⁰-NaCl). В

Таблица 2. Размеры сферических наноструктур и параметры отклонений профиля, определенные методом АСМ для пленок, полученных из селенсодержащих водных и водно-солевых нанодисперсий на основе ПК и ПА

Нанодисперсия	$D_{\text{АСМ}}$, нм	R_a , нм	R_q , нм
ПК/Se ⁰	65–200	3.8	6.0
ПА/Se ⁰	500–700	5.9	11.1
ПК/Se ⁰ -NaCl	50–100	2.5	4.8
ПА/Se ⁰ -NaCl	150–300	5.3	6.6

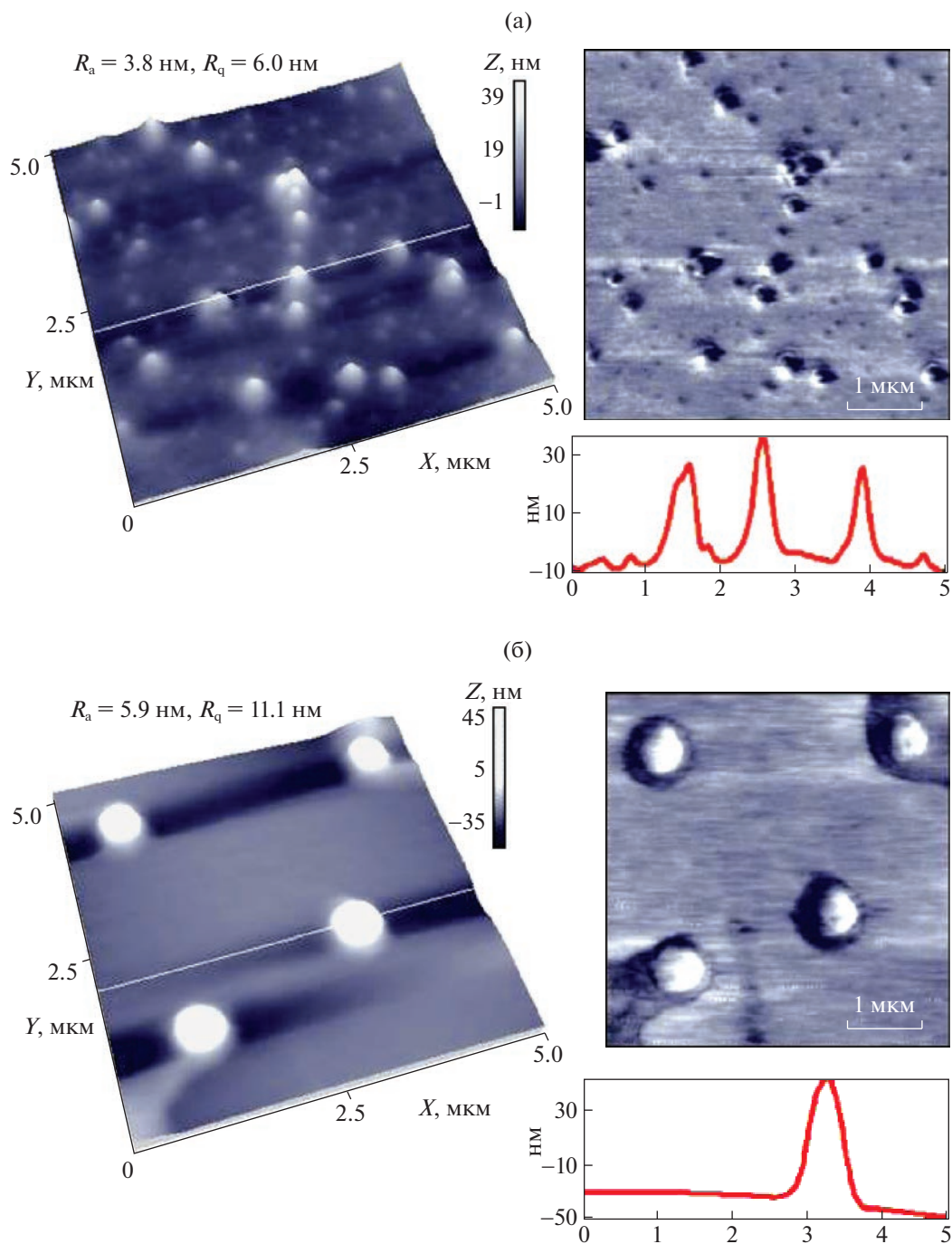


Рис. 4. АСМ-изображения (3D и torsion) поверхности пленок, полученных из нанодисперсий ПК/Se⁰ (а) и ПА/Se⁰ (б).

обоих случаях, по сравнению с бессолевой средой, наблюдались наноструктуры меньших размеров.

Для водной и водно-солевой дисперсий ПК/Se⁰ и ПК/Se⁰-NaCl методом ПЭМ (рис. 6) были проведены сравнительные исследования размеров наночастиц селена: размеры НЧ Se⁰ в воде и в соли оказались близки и составили 18–

36 нм. Однако тенденция к агрегации в водно-солевой среде выражена сильнее, чем в воде.

В дисперсных системах на поверхности частиц (на границе раздела частица–дисперсионная среда) возникает двойной электрический слой (ДЭС). Двойной электрический слой представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из рас-

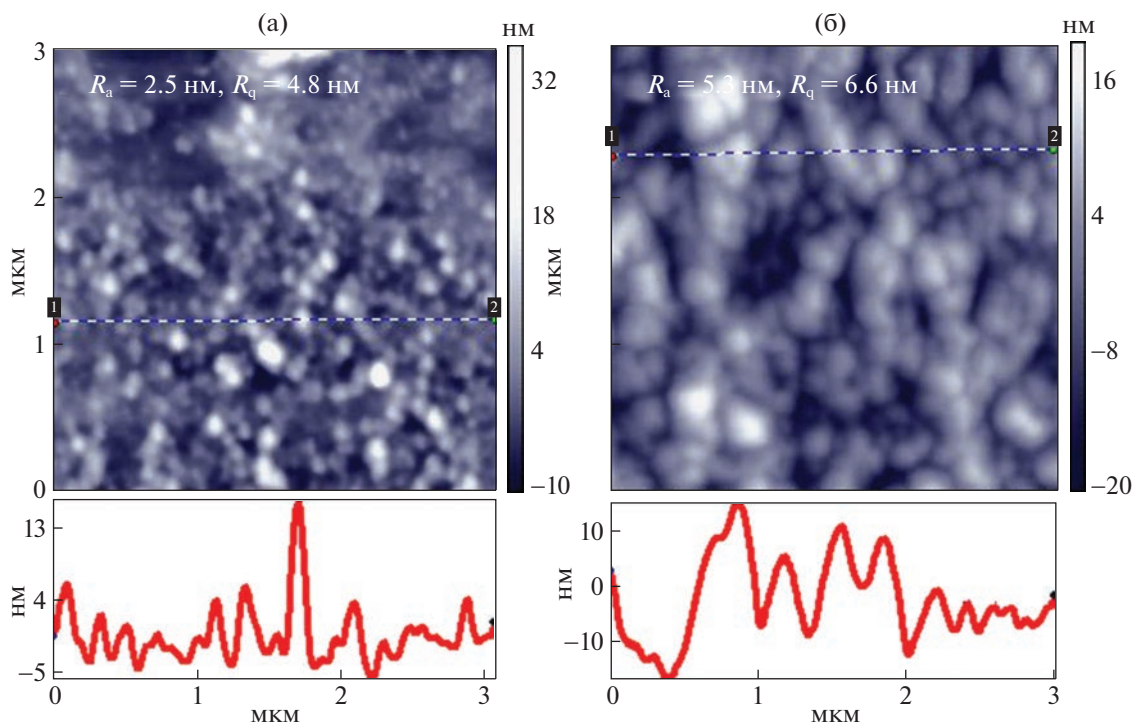


Рис. 5. АСМ-изображения топографии (высоты) поверхности пленок, полученных из селеносодержащих нанодисперсий ПК/Se⁰ (а) и ПА/Se⁰ (б) с добавлением соли.

творя или диссоциации поверхностных соединений. Поверхность частицы “покрыта” слоем ионов определенного знака, равномерно распределенным по поверхности и создающим на ней поверхностный заряд. Эти ионы называют потенциалопределяющими (ПОИ). К поверхности частицы из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противоионами (ПИ). Таким образом, ДЭС состоит из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. Слой противоионов состоит из двух слоев: 1) адсорбционный (плотный) слой, примыкающий непосредственно к межфазной поверхности, этот слой формируется в результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами и специфической адсорбции; 2) диффузный слой, в котором находятся противоионы, которые притягиваются к частице за счет электростатических сил [32–35]. При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо в диффузном слое вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ -потенциал),

т.е. дзета-потенциал — это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу. По величине ξ -потенциала удобно судить об устойчивости коллоидной системы. Коллоиды с высоким ξ -потенциалом являются электрически стабилизированными, в то время, как коллоиды с низким ξ -потенциалом склонны коагулировать или флокулировать. Этот параметр очень важен для медицинских применений. Он может быть использован для характеристики биомедицинских полимеров, эффективности мембран, микрофлюидов, а также электрокинетического транспорта частиц или клеток крови [36–39]. Как правило, более высокие (абсолютные) значения ζ -потенциала соответствуют большей стабильности для электростатически стабилизированных систем. Предполагается, что значение ζ -потенциала превышает ± 30 мВ для стабильных водных систем [32–35]. Для измерения ζ -потенциала в данной работе использовался метод электрофоретического рассеяния света [40]. Этот метод основан на методе динамического рассеяния света в конфигурации лазерного доплеровского анемометра (ЛДА), который используется для измерения скоростей потоков жидкости и газа. Для измерения заряда частиц в исследуемый образец помещается пара электродов, на которые подается постоянное напряжение. Частицы в образце

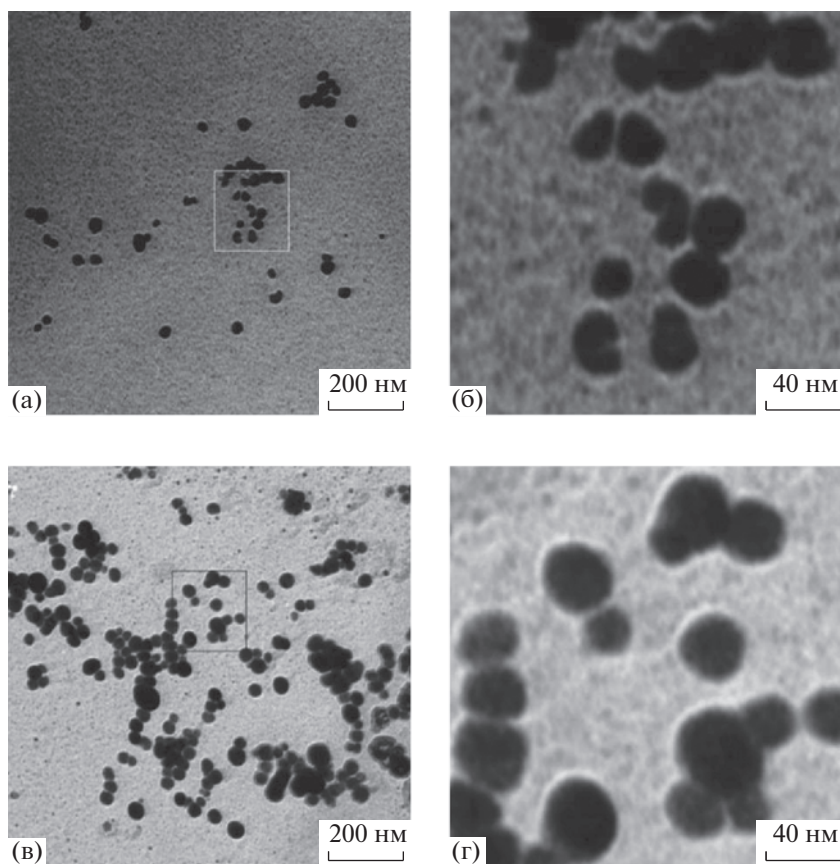


Рис. 6. Микрофотографии нанодисперсий ПК/Se⁰ в воде (а, б) и ПК/Se⁰ с добавлением соли (в, г).

будут двигаться к электроду противоположного заряда с определенной скоростью. Скорость движения частиц измеряется с помощью ЛДА. В режиме измерения скорости в спектре рассеянного света появляется компонента, смещенная относительно несущей частоты на величину доплеровской частоты, которая пропорциональна скорости движущихся частиц. В современных анализаторах электрофоретической подвижности для увеличения точности измерений используется специальный метод анализа доплеровского сигнала — PALS (Phase analysis light scattering). PALS процессор измеряет сдвиг фазы падающего лазерного луча при рассеянии света, вызванном движением частиц. Скорость движения частиц в поле, рассчитанная из фазовой функции, позволяет определить электрофоретическую подвижность частиц μ_E , которая пересчитывается в ζ -потенциал с использованием теории Смолуховского и применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя:

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta},$$

где ζ — дзета-потенциал, μ_E — электрофоретическая подвижность, ε — диэлектрическая проницаемость, η — вязкость.

На рис. 7 приведены диаграммы распределения рассеивающих частиц по гидродинамическим размерам D_h^* по данным ДРС для свободных молекул стабилизаторов и соответствующих селенсодержащих наноструктур. Так, для ПК наблюдается бимодальность (рис. 7а): в образце присутствуют две фракции со средними гидродинамическими размерами $D_h^* = 70$ и 344 нм; для ПА регистрируется один широкий пик, которому соответствует диаметр $D_h^* = 352$ нм (рис. 7б). Из рис. 7 видно, что самое узкое унимодальное распределение по размерам имеет нанодисперсия ПК/Se⁰ (рис. 7в). Среднее значение гидродинамического диаметра наноструктур в этом случае составляет $D_h^* = 44$ нм (рис. 7в); для нанодисперсии ПА/Se⁰ этот параметр существенно выше и составляет $D_h^* = 80$ нм (рис. 7г). Таким образом, переход от водных растворов полимеров к селенсодержащим нанодисперсиям приводит к уменьшению размеров исследуемых объектов, причем

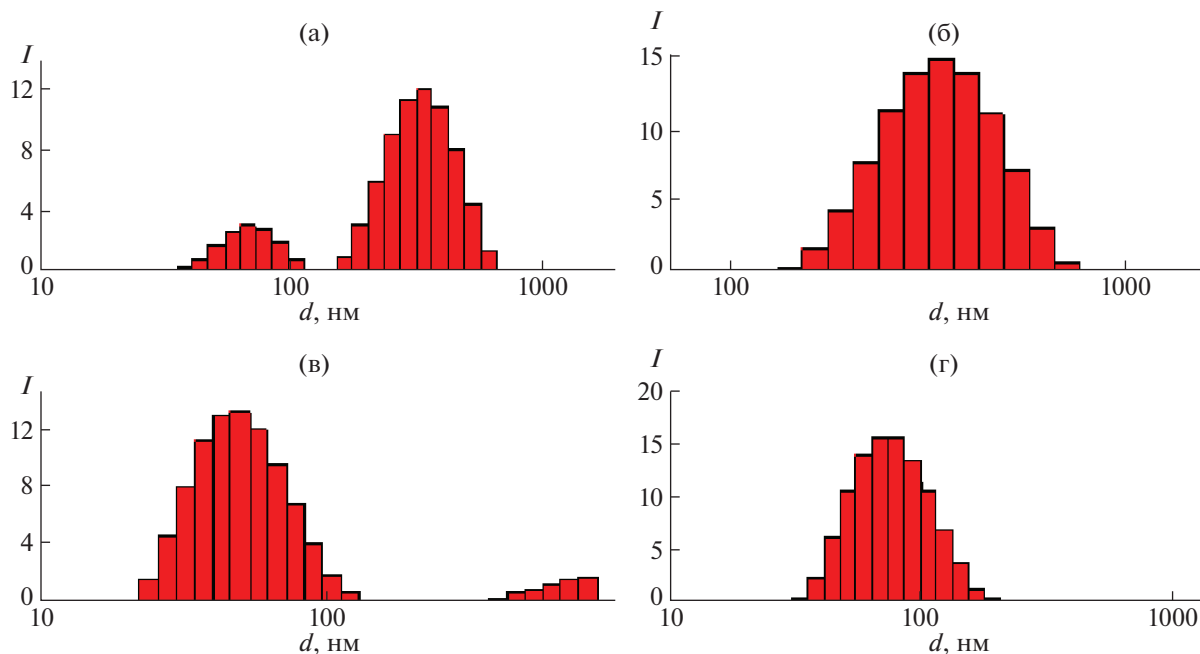


Рис. 7. Распределения рассеивающих объектов по гидродинамическим размерам (диаметр (D_h), нм), по данным динамического рассеяния света, для водных растворов полимеров: ПК (а) и ПА (б) и соответствующих нанодисперсий: ПК/Se⁰ (в) и ПА/Se⁰ (г).

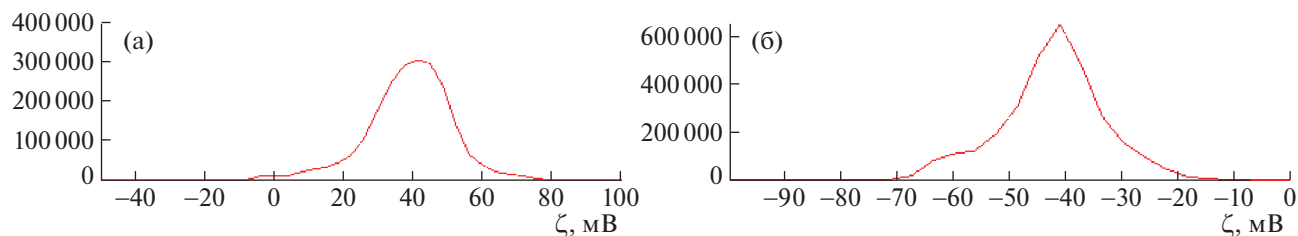


Рис. 8. Величины ζ -потенциала, полученные методом электрофоретического рассеяния света, для нанодисперсий ПК/Se⁰ (а) и ПА/Se⁰ (б).

более компактные наноструктуры образуются при стабилизации НЧ селена поликатионом.

Для селенсодержащих нанодисперсий были определены значения ζ -потенциала: в случае ПК величина ζ -потенциала составила +38,8, а в случае ПА $\zeta = -42,5$ (рис. 8а,б). Полученные значения ζ -потенциала превышают пороговую величину этого параметра $\zeta = \pm 30$ мВ, что указывает на высокую степень стабильности изученных селенсодержащих нанодисперсий [32–35]. Разница в абсолютном значении величины ζ -потенциала для селенсодержащих нанодисперсий может быть следствием различий в механизме стабилизации НЧ селена ПК и ПА.

Таким образом, методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, динамического и

электрофоретического рассеяния света проведено сравнительное исследование наночастиц селена, стабилизированных полиэлектролитами (ПК и ПА) разного знака, которые имеют близкую по величине ММ и сопоставимую равновесную жесткость. Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от дисперсии ПК/Se⁰ к дисперсии ПА/Se⁰, обусловленные различием в механизме стабилизации поликатионом и полианионом наночастиц селена. Методом динамического рассеяния света показано, что переход от водных растворов полимеров к селенсодержащим нанодисперсиям приводит к уменьшению размеров исследуемых объектов, причем более компактные наноструктуры образуются при стабилизации наночастиц селена поликатионом. Кроме того,

установлено, что селенсодержащие нанодисперсии характеризуются высокой степенью стабильности: значения ζ -потенциала превышают пороговую величину этого параметрам $\zeta = \pm 30$ мВ.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ИВС РАН, к.ф.-м.н. Добродумову А.В. за анализ ^1H ЯМР-спектров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329. <https://doi.org/10.31857/S0044453720080294>
2. Валуева С.В., Суханова Т.Е., Матвеева Н.А. и др. // Сб. статей Второй междунар. научно-практической конф. “Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине” (PhysioMedi). 26–28 октября 2011. Санкт-Петербург, Россия. С. 130.
3. Валуева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др. // Нанотехника. 2012. Т. 32. № 4. С. 53.
4. Valueva S.V. // Sciences of Europe. 2018. V. 1. № 32. P. 46.
5. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Вылегжанина М.Э. и др. // Матер. междунар. научно-практической конференции “Противоопухолевые препараты”. 17–19 мая 2012. Минск, Республика Беларусь, с. 14 / Онкологический журнал (Общественного объединения “Белорусское общество онкологов”). 2012. Т. 6. № 2. С. 25.
6. Wang Y., Hang H., Yan L. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016. V. 140. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.025>
7. Amit Khurana, Sravani Tekula, Mohd Aslam Saifi et al. // Biomedicine and Pharmacotherapy. 2019. V. 111. P. 802. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.146>
8. Nath Dipak, Kaur Loveleen, Sohal Harvinder Singh et al. // Anti-cancer agents in medicinal chemistry. 2022. V. 22. № 15. P. 2715. <https://doi.org/10.2174/1871520622666220215122756>
9. Валуева С.В., Боровикова Л.Н. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 113. <https://doi.org/10.1134/S0044453719010308>
10. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Кутин А.А., Плющенко А.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 269. <https://doi.org/10.1134/S0044453719020304>
11. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Боровикова Л.Н. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1248. <https://doi.org/10.31857/S004445372008029>
12. Valueva S.V. and Borovikova L.N. Self-Organization and Morphological Characteristics of the Selenium Containing Nanostructures on the Base of Strong Polyacids. In book: “The Delivery of Nanoparticles”. Chapter 16. In Tech. 2012. 540 pages P. 333. <http://www.intechopen.com/books/the-delivery-of-nanoparticles/self-organization-and-morphological-characteristics-of-the-selenium-containing-nanostructures-on-the>
13. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Алексеева П.Е., Суханова Т.Е. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1290. <https://doi.org/10.21883/JTF>
14. Sun H., Gao Z., Yang L., Gao L. // Colloid Polym Sci. 2010. V. 288. P. 1713. <https://doi.org/10.1007/s.00396-010-2290-y>
15. Ishii T., Otsuka H., Kataoka K., Nagasaki Y. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 561. <https://doi.org/10.1021/la.035653i>
16. Slita A.V., Kasyanenko N.A., Nazarova O.V. et al. // J. Biotechnology. 2007. V. 127. № 4. P. 679. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.07.016>
17. Lim D.W., Yeom Y.I., Park T.G. // Bioconjugate. Chem. 2000. V. 11. № 5. P. 688. <https://doi.org/10.1021/bc000014u>
18. Van de Wetering P., Cherrig J.Y., Talsma H. et al. // J. Control. Release. 1998. V. 53. № 1–3. P. 145. [https://doi.org/10.1016/s0168-3659\(97\)00248-4](https://doi.org/10.1016/s0168-3659(97)00248-4)
19. Nouri A., Castro R., Kairys V. et al. // J. Mater. Sci: Mater Med. 2012. V. 23. № 12. P. 2967. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4753-9>
20. Anderson R.A., Irvine D.S., Balfour C. et al. // Hum. Reprod. 1998. V. 13. № 4. P. 920.
21. Контаров Н.А., Ермакова А.А., Гребенкина Н.С. и др. // Вопр. вирусологии. 2015. Т. 60. № 4. С. 5. ISSN: 0507-4088 eISSN: 2411-2097.
22. Некрасова Т.Н., Нестерова Н.А., Фишер А.И. и др. // Докл. АН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 503. С. 16. <https://doi.org/10.31857/S2686953522020054>
23. Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. 1989. Consult. Bureau. Plenum. N.Y. London. 502 p.
24. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3447. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170221160>
25. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Безрукова М.А. и др. // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 3. С. 445.
26. Павлов Г.М., Зайцева И.И., Губарева А.С. и др. // Там же. 2006. Т. 79. № 9. С. 1506.
27. Nekrasova T.N., Andreeva L.N., Nazarova O.V. et al. // Polymer. 2015. V. 77. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.043>
28. Плющенко А.В. Супрамолекулярные комплексы химотрипсина с наночастицами биогенных элементов (селена и серебра). Дис.... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2021. 152 с.
29. Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л. и др. Оптика Наноструктур. СПб: Недра, 2005. 326 с.
30. Borovikova L.N., Titova A.V., Kipper A.I., Pisarev O.A. // Rus. J. of General Chemistry. 2017. V. 87. № 5. P. 1031. <https://doi.org/10.7868/S0044453717090006>
31. Валуева С.В., Куннер А.И., Любина С.Я. и др. // ВМС. 1992. Т. 34А. № 12. С. 35.
32. Sperling R.A., Parak W.J. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2010. V. 368. P. 1333. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>

33. *Akagi T., Watanabe K., Kim H., Akashi M.* // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 4. P. 2406.
<https://doi.org/10.1021/la902868g>
34. *Elsabahy M., Karen L.* // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. 020901.
<https://doi.org/10.1063/1.4990501>
35. *Elsabahy M., Karen L.* // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 7. P. 2545.
<https://doi.org/10.1039/c2cs15327k>
36. *Werner C., König U., Augsburg A. et al.* // *Colloids Surf. A*. 1999. V. 159. P. 519.
37. *Minerick A.R., Ostafin A.E., Chang H.C.* // *Electrophoresis*. 2002. V. 23. P. 2165.
[https://doi.org/10.1002/c1522-2683\(200207\)23:14<2165::AID-ELPS2165>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/c1522-2683(200207)23:14<2165::AID-ELPS2165>3.0.CO;2-#)
38. *Shim Y., Lee H.J., Lee S., Moon S.H., Cho J.* // *Env. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 3864.
<https://doi.org/10.1021/es015880b>
39. *Ross D., Johnson T., Locascio L.E.* // *Anal Chem.* 2001. V. 73. P. 2509.
<https://doi.org/10.1021/ec001509f>
40. *Werner C., König U., Augsburg A. et al.* // *Colloids Surf. A*. 1999. V. 159. P. 519.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00290-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00290-3)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.032

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ СЛОЖНЫХ ФОРМ ПРИ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИИ

© 2023 г. Ю. В. Самухина^{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

*e-mail: juliesam2008@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Одним из современных актуальных направлений физики конденсированного состояния вещества являются исследования в области структурируемых материалов, которые содержат структуры из микро- и наночастиц. Для получения микро- и наночастиц широко применяется метод электрораспыления. Известно, что с использованием этого метода могут быть получены частицы различных геометрических форм. В данной статье предложен аналитический метод, позволяющий получить новый класс нетривиальных аналитических решений задачи электростатики о распределении заряда по поверхности частиц, которые могут образовываться в процессе электрораспыления. Рассмотрены сложные нетривиальные формы поверхности данного класса. Получены точные аналитические формулы для плотности распределения заряда по поверхности частиц.

Ключевые слова: электрораспыление, морфология частиц, плотность заряда, распределение заряда по поверхности, аналитическое решение

DOI: 10.31857/S0044453723060249, **EDN:** KCVGRS

ВВЕДЕНИЕ

Ионизация электрораспылением с образованием аэрозоля, состоящего из мелких и сильно заряженных частиц (капель), склонных к дальнейшему распаду, вызванному сильным кулоновским отталкиванием, широко используется во многих областях науки и техники. Возможность анализа высокомолекулярных органических соединений, масс-спектрометрическое детектирование с применением ионизации электростатическим распылением, создают условия преимущественного использования такого способа как для количественного, так и для качественного анализа [1–3]. Другой важной предпосылкой применения метода электрораспыления является образование микро- и наноразмерных частиц, с различной структурой и различной морфологией поверхности. В настоящее время влияние параметров проведения электрораспыления на образование и структуру частиц активно изучается. К таким параметрам относятся, например, объемный расход раствора, электрическое напряжение, геометрия установки. В работах [4–7] проводились эксперименты по электрораспылению растворов полилактида и его сополимеров. В ре-

зультате экспериментов были получены несферические частицы размером 0.2–12.2 мкм.

В работе [8] при концентрации полимера ниже 4% частицы получались геометрически разнообразной формы. Строго сферические частицы являются недостижимыми для полимерных растворов с низкой концентрацией полимера, поскольку начало кулоновского деления всегда наступает раньше, чем развивается достаточно запутанная полимерная сетка [4]. Полученные таким образом частицы могут быть использованы для доставки лекарств [8]. Форма частиц имеет большое значение [9, 10] при доставке лекарств с помощью полимерных частиц.

Большой вклад в конечную морфологию частиц вносит процесс кулоновского деления. При электрораспылении внутри раствора происходит перераспределение зарядов, а при равенстве сил электростатического расталкивания и поверхностного натяжения возникает конус Тэйлора [11].

В случае, если кулоновская сила отталкивания превышает силу поверхностного натяжения, с поверхности капли происходит эмиссия вторичных капель меньшего размера. Такое явление происходит, когда заряд капли достигает Рэлеевского предела. В результате испарения раствори-

теля с поверхности капли плотность заряда на поверхности увеличится. В то же время, из-за действия на каплю поперечных сил со стороны плотного газа, через который она пролетает, капля будет деформироваться [12–14]. В зависимости от степени деформации, достигаемой каплей перед полным испарением, могут быть получены частицы сложных нетривиальных форм [4, 15].

Довольно интересной задачей, помимо исследования морфологии частиц, является изучение распределения заряда по поверхности заряженных частиц (капель) [16, 17]. Данное исследование представляет значительный интерес благодаря широкому применению в различных областях: в химической технологии при распылении жидкого топлива, горючего в реактивных двигателях в реактивной космической технике, в технологии электрокапельструйной печати [18–20].

Целью данной работы является аналитическое изучение новых сложных, нетривиальных форм заряженных частиц, а также исследование закономерности распределения заряда по поверхности частиц сложной формы.

Задача о распределении электрических зарядов по поверхностям проводящих частиц сложной формы

Рассмотрим задачу электростатики о распределении заряда по поверхности проводящего тела при заданном значении потенциала. Известны, например, решения задачи электростатики для заряженного проводящего эллипсоида и его вырожденных случаев (сферическая поверхность, цилиндрическая поверхность, эллипсоид вращения); существуют аналитические для заряженного эллиптического кольца, для поверхности в виде двух пересекающихся сфер [21–25]. В работе [26] были получены некоторые аналитические решения трехмерной задачи электростатики для проводящих частиц сложной формы. Данные аналитические решения играют довольно важную роль, т.к. они позволяют качественно анализировать эффективность различных численных методов решения задачи о распределении зарядов по проводящим поверхностям различной формы.

Рассмотрим заряженное проводящее тело произвольной формы. Потенциал ψ , создаваемый зарядами этого тела, может быть однозначно определен путем решения задачи Дирихле для уравнения Лапласа:

$$\Delta\psi = 0, \quad (1)$$

$$\psi|_{\Sigma} = \psi_{\Sigma}, \quad (2)$$

$$\psi|_{\infty} = 0, \quad (3)$$

где ψ_{Σ} — потенциал электростатического поля в точках проводящей поверхности Σ , определенная константа. Потенциал на бесконечности выбран равным нулю.

Хорошо известно, что решение уравнения Лапласа может быть представлено в виде разложения по сферическим функциям:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{k=-n}^n \frac{a_{nk}}{r^{n+1}} Y_n^k(\theta, \varphi), \quad (4)$$

где $Y_n^k(\theta, \varphi)$ — сферические функции, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Данное представление было использовано Рэлеем для исследования неустойчивости заряженной капли, где потенциал произвольно деформированной поверхности сферической капли был записан в указанном разложении по сферическим гармоникам [26].

Решением уравнения Лапласа также будет являться любая конечная сумма ряда (4):

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^N \sum_{k=-n}^n \frac{a_{nk}}{r^{n+1}} Y_n^k(\theta, \varphi). \quad (5)$$

Решение задачи Дирихле (1)–(3) будет получено, если подобрать такие коэффициенты a_{nk} , при которых потенциал (5) на замкнутой поверхности Σ будет равен заданной константе ψ_{Σ} в любой точке поверхности:

$$\psi_{\Sigma} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^N \sum_{k=-n}^n \frac{a_{nk}}{r^{n+1}} Y_n^k(\theta, \varphi). \quad (6)$$

Для того, чтобы найти форму возможной замкнутой эквипотенциальной поверхности, необходимо найти корни полинома (6), коэффициентами которого является линейная комбинация сферических функций $Y_n^k(\theta, \varphi)$. Каждый корень полинома определяет некоторую эквипотенциальную поверхность $r = r(\theta, \varphi)$.

Рассмотрим случай, когда исследуемая фигура является фигурой вращения. В этом случае потенциал на поверхности зависит только от полярного угла θ . Тогда единственное решение задачи Дирихле может быть представлено в виде следующей линейной комбинации функций [26]:

$$\psi_{\Sigma} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^N a_n \frac{P_n(\cos \theta)}{r^{n+1}}, \quad (7)$$

где $P_n(\cos \theta)$ — полиномы Лежандра порядка n .

При подстановке в формулу (7) конкретных значений N имеем четыре новых класса замкнутых аксиально симметричных поверхностей, описываемых точными аналитическими выражениями. В частности, при $N = 0$ имеем случай сферической поверхности.

В работе [26] были исследованы частные случаи при $N = 1$ и $N = 2$ при значении коэффициента $a_1 = 0$. В данной работе проведено развитие метода, использованного в [26], получен новый класс замкнутых поверхностей вращения, для которых аналитически решена задача электростатики. Также в данной работе исследовано распределение плотности заряда по поверхности.

Как известно, напряженность электрического поля вблизи поверхности проводящей фигуры зависит от поверхностной плотности зарядов и определяется выражением:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = |\vec{\nabla}\psi|, \quad (8)$$

где σ — плотность распределения зарядов по поверхности

$$\sigma = \epsilon_0 \sqrt{\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)^2}. \quad (9)$$

Аналитическое выражение для формы проводящей поверхности

Рассмотрим случай, когда в выражении (7) стоит полином 3-й степени и коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 не равны нулю. В таком случае уравнение для потенциала примет вид:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{a_0}{r} + \frac{a_1}{r^2} P_1(\cos\theta) + \frac{a_2}{r^3} P_2(\cos\theta) \right) = \psi_\Sigma. \quad (10)$$

Введем следующие обозначения:

$$\psi_0 = \frac{a_0}{4\pi\epsilon_0 r_0}, \quad \xi = \frac{r}{r_0}, \quad \Psi = \frac{\psi_\Sigma}{\psi_0} = \frac{\psi_\Sigma}{a_0/4\pi\epsilon_0 r_0}, \quad (11)$$

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma}{a_0/4\pi r_0^2}$$

— потенциал проводящей сферы с радиусом r_0 и зарядом $q = a_0$; безразмерный радиус-вектор, нормированный на радиус этой сферы; безразмерный потенциал проводящей поверхности и безразмерная поверхностная плотность заряда соответственно.

С учетом введенных обозначений (11) выражение (10) преобразуется к следующему виду:

$$\Psi \xi^3 - \xi^2 - k_1 P_1(\cos\theta) \xi - k_2 P_2(\cos\theta) = 0, \quad (12)$$

$$k_1 = a_1/(a_0 r_0) \quad \text{и} \quad k_2 = a_2/(a_0 r_0^2) \quad (13)$$

— безразмерные коэффициенты.

Поскольку $\xi(\theta)$ модуль безразмерного радиус-вектора, нормированный на r_0 , следовательно, физический смысл имеют только неотрицательные и действительные значения $\xi(\theta)$. Уравнение (12) имеет три корня, но физический смысл имеет только один:

$$\xi(\theta) = \frac{1}{3\Psi} \left(1 + \left(A(\theta) + \sqrt{A^2(\theta) - B^3(\theta)} \right)^{1/3} + \left(A(\theta) - \sqrt{A^2(\theta) - B^3(\theta)} \right)^{1/3} \right), \quad (14)$$

где введены обозначения:

$$A(\theta) = 1 + \frac{9}{2} \Psi k_1 \cos\theta + \frac{27}{4} \Psi^2 k_2 (3 \cos^2\theta - 1), \quad (15)$$

$$B(\theta) = 1 + 3\Psi k_1 \cos\theta.$$

Значение выражения (14) должно быть неотрицательным для любого значения θ , также функция $\xi(\theta)$ должна быть непрерывной.

Рассмотрим случай $A^2(\theta) - B^3(\theta) = 0$. Отсюда следует:

$$\text{а) } A(\theta) = B^{3/2}(\theta) = (1 + 3\Psi k_1 \cos\theta)^{3/2}.$$

$$\text{Тогда } \xi(\theta) = \frac{1}{3\Psi} (1 + 2\sqrt{1 + 3\Psi k_1 \cos\theta})$$

Если $-\frac{1}{3} \leq k_1 \Psi \leq \frac{1}{3}$, то $\xi(\theta) > 0$ при любом значении θ .

$$\text{б) } A(\theta) = -B^{3/2}(\theta) = -(1 + 3\Psi k_1 \cos\theta)^{3/2}.$$

$$\text{Тогда } \xi(\theta) = \frac{1}{3\Psi} (1 - 2\sqrt{1 + 3\Psi k_1 \cos\theta}).$$

В этом случае при $\theta = 0$, $\xi(\theta) < 0$ следовательно этот случай нас не удовлетворяет.

Таким образом, при $A^2(\theta) - B^3(\theta) = 0$ нас удовлетворяет случай а.

Второе условие, которое должно выполняться при любом значении θ :

$$B^3(\theta) - A^2(\theta) > 0.$$

В данной работе расчеты были проведены с применением компьютерных пакетов аналитических вычислений: ввиду большой громоздкости расчетов, уверенность в их справедливости позволила приобresti только проверка данных расчетов с помощью пакета компьютерных программ. В данной работе анализ был проведен при помощи численных методов в среде Wolfram Mathematica.

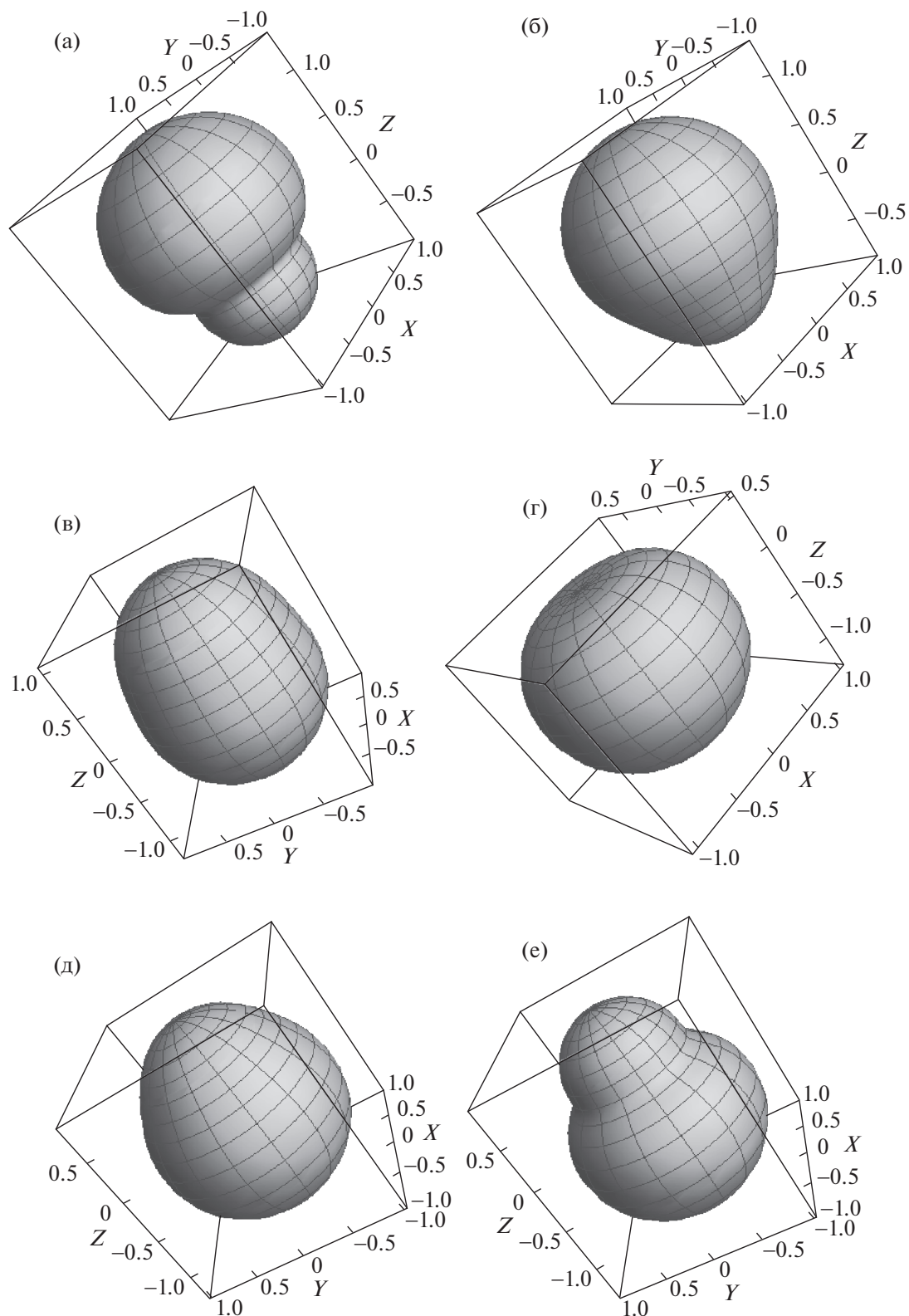


Рис. 1. 3D-графики форм частиц, образующихся в процессе электрораспыления при значениях параметров $\Psi = 1$, $k_1 = 0.33$, $k_2 = 0.23$ (а); $k_1 = 0.28$, $k_2 = 0.14$ (б); $k_1 = 0.3$, $k_2 = 0.1$ (в); $k_1 = 0.11$, $k_2 = 0.15$ (г); $k_1 = -0.25$, $k_2 = 0.11$ (д); $k_1 = -0.3$, $k_2 = 0.2$ (е).

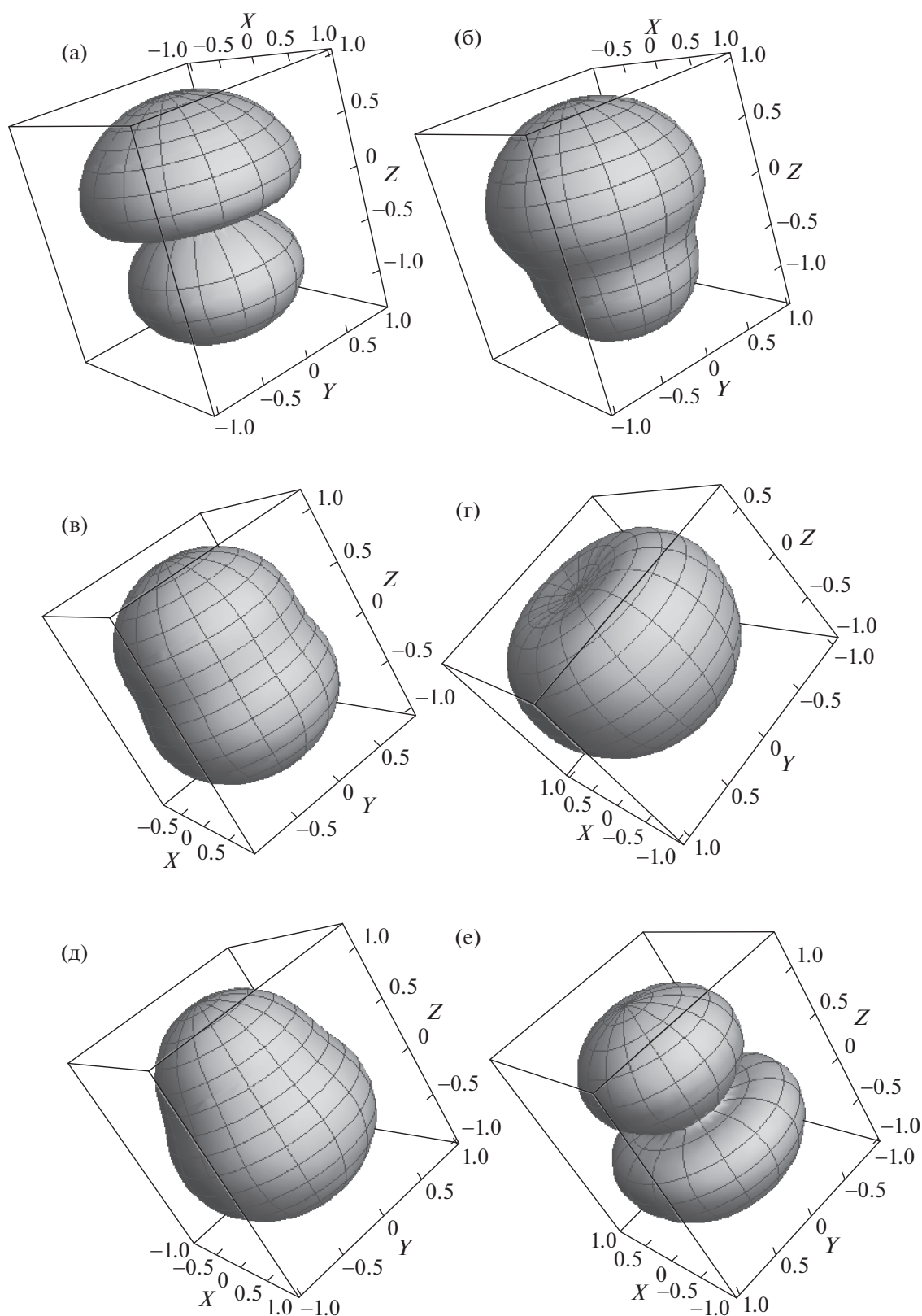


Рис. 2. 3D-графики плотности распределения заряда по поверхности частиц, образующихся в процессе электрораспыления при значениях параметров $\Psi = 1$, $k_1 = 0.33$, $k_2 = 0.23$ (а); $k_1 = 0.28$, $k_2 = 0.14$ (б); $k_1 = 0.3$, $k_2 = 0.1$ (в); $k_1 = 0.11$, $k_2 = 0.15$ (г); $k_1 = -0.25$, $k_2 = 0.11$ (д); $k_1 = -0.3$, $k_2 = 0.2$ (е).

В результате, были получены следующие ограничительные условия:

$$\begin{cases} k_1 \Psi \in \left[-\frac{1}{3}; \frac{1}{3}\right], \\ k_2 \Psi^2 \in [0.03704; 0.23048]. \end{cases} \quad (16)$$

Для графического представления формы поверхности зададим систему координат:

$$\begin{cases} X = \xi \sin \theta \sin \varphi, \\ Y = \xi \sin \theta \cos \varphi, \\ Z = \xi \cos \theta. \end{cases} \quad (17)$$

На рис. 1 показаны формы частиц, которые могут образовываться в процессе электрораспыления.

Аналитическое выражение для поверхностной плотности распределения заряда

С учетом ранее введенных обозначений (11) перепишем формулу (9) в следующем виде:

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}\right)^2 + \frac{1}{\xi^2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}\right)^2}, \quad (18)$$

где σ — плотность распределения зарядов по поверхности частицы.

Используя введенные выше обозначения, получим из (18) окончательную формулу для безразмерной поверхностной плотности распределения заряда:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} &= \sqrt{\left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{2k_1 \cos \theta}{\xi^3} + \frac{3k_2}{\xi^4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}\right)\right)^2 + \frac{1}{\xi^2} \left(\frac{k_1 \sin \theta}{\xi^2} + \frac{3k_2 \cos \theta \sin \theta}{\xi^3}\right)^2}, \\ \tilde{\sigma} &= \frac{1}{\xi^4} \sqrt{\left(\xi^2 + 2\xi k_1 \cos \theta + 3k_2 \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}\right)\right)^2 + (\xi k_1 \sin \theta + 3k_2 \cos \theta \sin \theta)^2}, \end{aligned} \quad (19)$$

где ξ определяется выражением (14).

На рис. 2 представлены графики плотности распределения заряда по поверхности частиц, которые могут образовываться в процессе электрораспыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена теоретическому исследованию закономерностей распределения электрических зарядов по поверхностям проводящих частиц сложных нетривиальных форм, которые могут образовываться в процессе электрораспыления. С помощью аналитического метода, рассмотренного в данной работе, получен новый класс нетривиальных аналитических решений задачи электростатики о распределении заряда по поверхности проводящих частиц. Рассмотрены поверхности сложной формы данного нового класса, для которых задача электростатики имеет аналитическое решение, и получены точные аналитические формулы для плотности распределения заряда по поверхности. Результаты исследования проиллюстрированы на трехмерных графиках.

Новизна работы состоит в детальном рассмотрении изучаемых объектов математическими методами и методами теоретической физики, а также в получении, на основе этого, аналитических выражений, позволяющих проводить необходимые расчеты для таких объектов. Полученные результаты могут быть использованы для решения актуальных задач физической химии, биологии, физики живых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lebedev A.T., Zaikin* // J. of Analytical Chemistry. 2008. V. 63. № 12. P. 1128.
2. *Kebarle P., Peschke M.* // Analytica Chimica Acta. 2000. V. 406. № 1. P. 11.
3. *Fenn J.B., Mann V.V., Meng C.K. et al.* // Science. 1989. № 246. P. 64.
4. *Almería B., Deng W., Fahmy T.M., Gomez A.* // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc. 2010. V. 343. № 1. P. 125.
5. *Grafahrend D., Jungbecker P., Seide G. et al.* // The Open Chemical and Biomedical Methods Journal. 2010. V. 3. P. 1.
6. *Hong Y., Li Y., Yin Y. et al.* // J. Aerosol Sci. 2008. V. 39. № 6. P. 525.
7. *Xie J., Lim L.K., Phua Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci., 2006. V. 302. № 1. P. 103.
8. *Xie J., Marijnissen J.C.M., Wang C.-H.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 17. P. 3321.
9. *Anil Jindal B.* // Int J. Pharm. 2017. V. 532 (1). P. 450.
10. *Champion J.A., Katare Y.K., Mitragotri S.* // J. Control Reliab. 2007. V. 121. P. 3.
11. *Taylor G.* // Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1964. № 1382. P. 383.
12. *Li K.-Y., Tu H., Asit K.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 3786.
13. *Tang K., Smith R.* // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2001. № 12 (3). P. 343.
14. *Shiryaeva S.O.* // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2006. V. 51. № 11. P. 1431.

15. *Gomez A., Tang K.* // *Phys. Fluids*. 1994. V. 6. P. 404.
16. *Allan R.S., Mason S.G.* // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1962. V. 267. № 1328. P. 45.
17. *Karyappa R.B., Deshmukh S.D., Thaokar R.M.* // *J. Fluid Mech.* 2014. № 754. P. 550.
18. *Du W., Chaudhuri S.* // *Intern. J. of Multiphase Flow*. 2017. V. 90. P. 46.
19. *Martin G.D., Hoath S.D., Hutchings I.M.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. V. 105. P. 1.
20. *Jain M., Rao A., Nandakumar K.* // *Microfluid. Nanofluid.* 2013. V. 15. № 5. P. 689.
21. *Asano K.* // *J. of Electrostatics*. 2010. V. 68. P. 132.
22. *Girardi M.* // *J. of Electrostatics*. 2010. V. 68. P. 409.
23. *Lekner J.* // *Ibid.* 2010. V. 68. P. 299.
24. *Zhu P., Zhu Yi J.* // *Ibid.* 2012. V. 70. P. 25.
25. *Kolikov K., Ivanov D., Krastev G., Epitropov Yo.* // *Ibid.* 2012. V. 70. P. 91.
26. *Polyakov P.A., Rusakova N.E., Samukhina Yu.V.* // *Ibid.* 2015. V. 77. P. 147.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.012

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНВЕРСИИ ФАЗ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СФЕР НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

© 2023 г. К. В. Отвагина^а, А. А. Маслов^б, Т. А. Шестоперова^а, С. А. Рябов^а, О. В. Казарина^{б,*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

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

*e-mail: olga_kazarina@list.ru

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 07.01.2023 г.

Разработана методика формирования пористых сфер на основе полисульфона с применением метода инверсии фаз из системы смешанного растворителя (хлороформ, *n*-метилпирролидон) и смешанного осадителя (вода, этанол).

Ключевые слова: инверсия фаз, полисульфон, полимерные сферы, несмешивающиеся жидкости

DOI: 10.31857/S0044453723060237, **EDN:** KCTXDN

Инверсия фаз — это процесс расслоения, в котором полимерная фаза переходит из раствора в твердое состояние в контролируемых условиях [1], что позволяет получать пористые полимерные материалы различной формы, среди которых наиболее распространены полые волокна и полотна, активно применяемые в мембранных технологиях [2]. Хотя инверсия фаз включает в себя широкий спектр методик [3], чаще всего, процесс фазового разделения инициируется путем погружения полимерного раствора в осадитель [4]. Подбор системы растворитель/осадитель имеет особое значение поскольку во многом определяет конечную морфологию материала, и как следствие, его дальнейшее применение. В стандартном подходе растворитель и осадитель выбираются из пар смешивающихся жидкостей с целью быстрого массопереноса и замены растворителя на осадитель в коагулирующей полимерной матрице [5]. Авторами этого сообщения рассмотрена принципиальная возможность использования в качестве осадителя системы двух жидкостей, одна из которых смешивается с растворителем, а другая нет. Такой подход расширяет возможности метода по управлению архитектурой материала и позволяет получать полимерные сферы различной пористости. Аналогичные материалы, полученные другими методами, находят широкое применение в химии и химической технологии, а некоторые виды пористых полимерных сфер успешно коммерциализированы крупнейшими химическими производителями, например, адсорбенты AmberLite®, наполнитель для синтак-

тических пен Dualite®, сенсibilизатор промышленных взрывчатых веществах Expancel®. Особый интерес вызывает возможность применения полимерных сфер в качестве сферических мембран и инертных носителей для катализаторов [6].

Целью публикуемого исследования является изучение возможности использования бинарных смесей растворителей и осадителей с различной индивидуальной взаимной смешиваемостью в процессе получения функциональных материалов методом инверсии фаз. Для этого, в качестве изучаемой, была выбрана система, состоящая из полисульфона — коммерчески доступного термопластичного полимера и распространенных растворителей: воды, хлороформа и *n*-метилпирролидона. Изучалось влияние состава осадительной системы и концентрации полимера в растворе на морфологию получаемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полисульфон (ПСФ), химически и термически стойкий полимер, легко поддающийся формованию методом инверсии фаз, был выбран в качестве сырья для получения пористых полимерных сфер. В работе использовался коммерческий полисульфон марки ПСК-1 (Институт пластмасс, Россия). Молекулярно-массовые характеристики — среднечисловая молекулярная масса (M_n), среднемассовая молекулярная масса (M_w), а также молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) полисульфона ПСК-1 были опреде-

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полисульфона марки ПСК-1

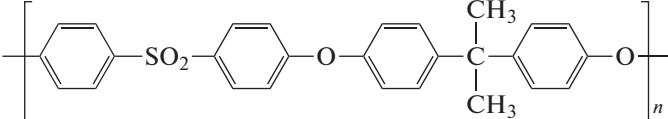
Структурная формула звена	M_n	M_w	M_w/M_n
	23452 ± 938	45332 ± 1813	1.93 ± 0.07

Таблица 2. Взаимная смешиваемость растворителей и осадителей при 25°C. Обозначения: “+” – смешивается, “–” – не смешивается, “–/+” – смешивается при определенном соотношении компонентов [7, 8]

Растворитель	Осадитель				
	Вода	Этанол	Водно-этанольная смесь (33 мас. % H ₂ O)	Водно-этанольная смесь (50 мас. % H ₂ O)	Водно-этанольная смесь (66 мас. % H ₂ O)
<i>n</i> -Метилпирролидон	+	+	+	+	+
Хлороформ	– 0.81 мас. % хлороформа*	+	– 9.35 мас. % хлороформа*	– 3.98 мас. % хлороформа*	– 0.84 мас. % хлороформа*

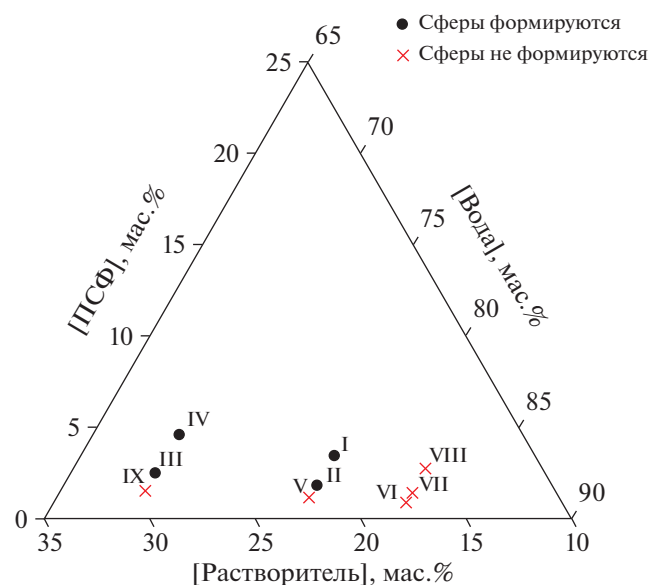
* Максимальная массовая доля хлороформа, при которой система остается гомогенной.

лены методом гель-проникающей хроматографии и представлены в табл. 1. Система растворитель/осадитель была подобрана таким образом, чтобы один из растворителей не смешивался с одним из осадителей. Информация о взаимной смешиваемости растворителей и осадителей, представлена в табл. 2. Перед использованием вода очищалась методом двойной дистилляции. Этанол (99.5%, Acros Organics), *n*-метилпирролидон (99.5%, Sigma-Aldrich), Хлороформ (99.9%, Химреактив) использовались без дополнительной очистки.

Полимерные сферы были получены методом инверсии фаз введением раствора ПСФ в смесь осадителей и эмульгатора с помощью фильеры с одним отверстием. В качестве эмульгатора использовался лаурилсульфат натрия в концентрации 2 мас. %. Таким образом, получение полимерных сфер происходило в псевдо-трехкомпонентных системах, где компонент 1 – полисульфон; компонент 2 – растворитель, состоящий из смеси *n*-метилпирролидон/хлороформ в соотношении 1/1 по массе; компонент 3 – осадитель, состоящий из смеси вода/этанол в соотношениях 1/3, 1/1, 2/3 по массе и эмульгатора (2 мас. %).

В изучаемой системе растворитель/осадитель, хлороформ не смешивается с водой, что позволяет получить временную эмульсию раствора полимера в осадителе с последующим отверждением границы капли в результате взаимной диффузии растворителя и осадителя и, как следствие, коагуляции полимера. Скорость формирования стенки полимерной сферы, а также ее пористость зави-

сят от температуры коагуляционной ванны и концентрации несмешивающихся компонентов в системе растворитель–осадитель. Экспериментальные точки, иллюстрирующие подтверждение гипотезы о возможности формирования полимерных сфер, были получены с использованием термостатируемой установки с применением водного циркуляционного термостата (WiseCircu WCB-6, Южная Корея) при температуре 298.15 К

**Рис. 1.** Схема, отражающая состав псевдо-трехкомпонентной системы. Растворитель/ПСФ/Вода при получении полимерных сфер, $T = 298.15$ К.

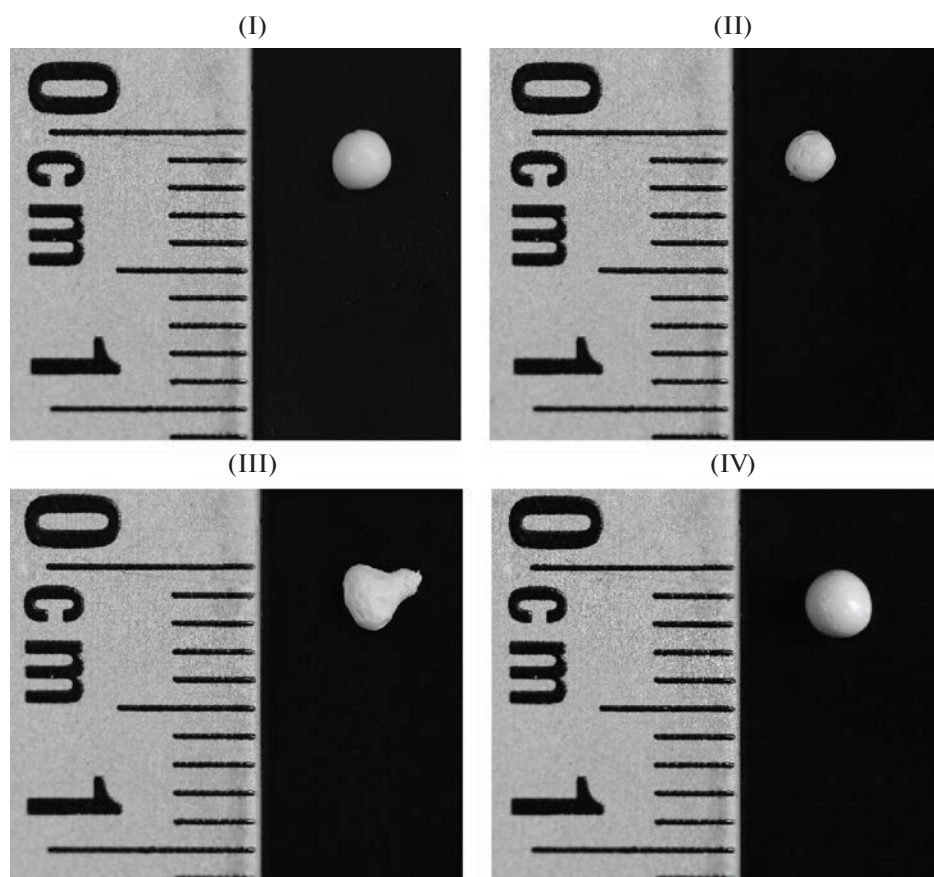


Рис. 2. Геометрия полимерных сфер, полученных из систем с различным содержанием ПСФ и соотношением компонентов осадительной смеси.

с погрешностью определения 0.1 К и давлении 99.5 кПа. В качестве изменяемых параметров системы были выбраны концентрация ПСФ в исходном полимерном растворе (5, 8, 15 мас. %) и воды в осадительной смеси (33, 50, 66 мас. %). Полученные экспериментальные точки нанесены на схематичную диаграмму, иллюстрирующую соотношение компонентов в псевдо-трехкомпонентной системе, представленную на рис. 1. Поскольку осадитель представляет собой смесь двух жидкостей — воды и этанола, соотношение которых изменяется, на схеме, представленной на рис. 1, указана концентрация только воды для наглядной иллюстрации влияния этого параметра на формирование полимерных сфер.

Формирование полимерных сфер в системе растворителей *n*-метилпирролидон/хлороформ и осадителей вода/этанол не происходит при концентрациях ПСФ в исходном растворе менее 8 мас. % (точки V, VI, IX). Кроме того, при повышении содержания воды в осадительной смеси (точки VI, VII, VIII) происходит агломерация эмульгированных капель в результате медленного образования границы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрия и морфология полученных полимерных сфер представлены на рис. 2 и 3. При концентрации ПСФ в исходном растворе 8 мас. % (точки II, III), формируются рыхлые объекты неправильной геометрии (рис. 2). Полимерные сферы размером от 2 до 2.5 мм были получены при концентрации ПСФ в исходном растворе 15 мас. % (точки I, IV). Образцы I и IV являются пористыми полимерными сферами, но различаются внутренней морфологией вследствие различного содержания воды в осадительной смеси (рис. 3).

Образец IV, полученный введением раствора полимера в осадительную ванну, содержащую 33 мас. % воды, обладает более плотной и гладкой границей по сравнению с образцом I. Оба образца обладают развитой внутренней поверхностью. Пористость полимерных сфер выше у границы, а внутренняя камера характеризуется рыхлой структурой. В литературе [9] известны примеры получения полимерных микросфер методом инверсии фаз, однако, использование системы смешивающихся жидкостей предложено впер-

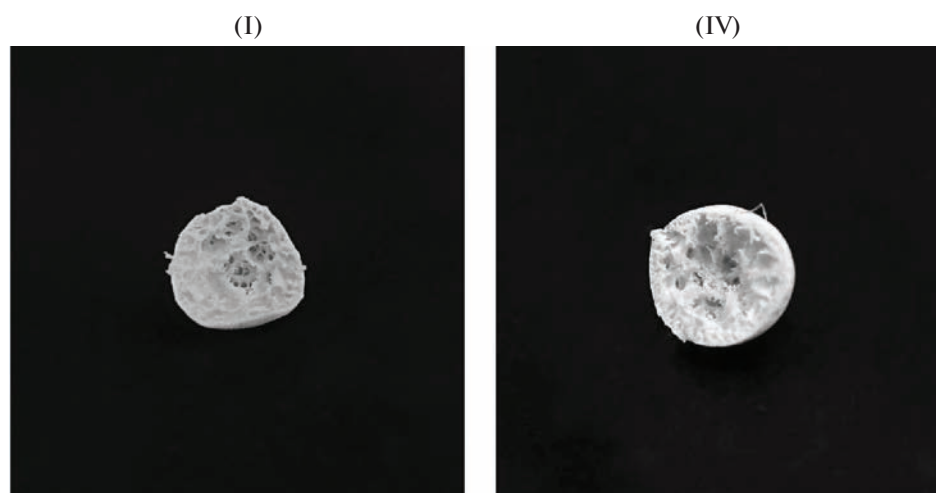


Рис. 3. Морфология полимерных сфер, полученных из систем с различным содержанием ПСФ и соотношением компонентов осадительной смеси.

вые. Основным недостатком методик, описанных в литературе, которые используют системы смешивающихся жидкостей, является нарушение сферической формы получаемых объектов за счет формирования на сфере “хвостика” — следа от введения раствора полимера в осадитель через фильеру. Предложенная методика при оптимизированных под конкретную систему условиях позволяет исключить этот негативный эффект и получать объекты правильной сферической формы.

Таким образом, был найден новый подход к получению пористых полимерных сфер с применением растворителей и осадителей с различной смешиваемостью. Однако, для более глубокого понимания физико-химических закономерностей, сопровождающих процесс формирования полимерных сфер, необходимо проведение дополнительных экспериментов, включающих построение фазовых диаграмм трехкомпонентных и псевдо-трехкомпонентных систем методом определения точки помутнения, а также изучение влияния температуры осадительной ванны на морфологию полимерных сфер на основе ПСФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации (Лаборатория ионных материалов, проект № FSSM-2021-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H., Kock K.* // Desalination. 1977. V. 21. P. 241.
2. *Vorotyntsev I.V., Drozdov P.N., Karyakin N.V.* // Inorganic Materials. 2006. V. 42. P. 231.
3. *Atlaskina M.E., Kazarina O.V., Mochalova A.E., Vorotyntsev I.V.* // Membranes and Membrane Technologies 2021. 2021. V. 3. P. 36.
4. *Burts K.S., Plisko T.V., Sjölin M. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 359.
5. *Blanco J.F., Sublet J., Nguyen Q.T., Schaetzel P.* // J. Memb. Sci. 2006. V. 283. P. 27.
6. *Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Makarov D.A. et al.* // Appl. Catal. B. 2018. V. 224. P. 621.
7. *Yalkowsky S.H., Samuel H.* // Solubility and Solubilization in Aqueous Media. American Chemical Society. 1999.
8. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* // Спр. по растворимости. Т. 2. Тройные, многокомпонентные системы. Кн. 1. М.-Л.: Наука, 1966.
9. *Duraikkannu S.L., Castro-Muñoz R., Figoli A.* // Colloids and Interface Science Communications. 2021. V. 40.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 621.762+54.03+54.057

СИНТЕЗ В СМЕСЯХ Nb + 2Si, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ДИСКРЕТНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

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

^аТомский научный центр СО РАН, 634055, Томск, Россия

*e-mail: ovlap@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Проведены экспериментальные исследования и на основе разработанной макрокинетической модели осуществлены теоретические оценки двухстадийного механохимического синтеза силицида ниобия. На первой стадии осуществляется механическая активация исходной смеси Nb + 2Si, а на второй синтезируется продукт NbSi₂. Изучено влияние времени механической обработки на морфологию, температуру и скорость горения активированной смеси, а также на фазовый состав конечного продукта реакции. Вычислены кинетические константы, описывающие динамику двухстадийного механохимического синтеза силицида ниобия.

Ключевые слова: порошковая смесь, механическая активация, механохимический синтез, силициды, волна горения

DOI: 10.31857/S0044453723060146, **EDN:** KCOMRK

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в предварительно механически активированных (МА) смесях в настоящее время получил широкое распространение [1–4]. Особый интерес представляет реализация двухстадийного механохимического синтеза. В этом случае на первой стадии происходит механическая обработка реагентов в энергонапряженной мельнице, а на второй осуществляется собственно синтез продукта из предварительно активированной смеси вне мельницы.

Предварительная МА позволяет расширить концентрационные пределы горения, смягчить требования к дисперсности реагентов, использовать менее калорийные составы, включать в них дополнительные компоненты, что позволяет синтезировать методом СВС более широкий спектр веществ. В частности, замечательным результатом исследования волнового распространения химического превращения в предварительно механоактивированной смеси является “истинно твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”, обнаруженный авторами [5, 6].

Считается, что в ходе нагрева и химического превращения реагирующего вещества проходит релаксация избыточной энергии по двум каналам [4]: путем нормализации структуры (возврата) и в результате химической реакции. В последнем случае образующийся продукт может наследовать структурные дефекты (а вместе с ними избы-

точную энергию) от реагентов. Кроме указанных путей релаксации избыточной энергии в процессах неизотермического синтеза возможен еще один, связанный с фазовыми превращениями в реагентах.

Применительно к системе Nb–Si известно, что синтез в ней затруднен, так как ниобий и кремний имеют низкую диффузионную активность и относительно небольшой тепловой эффект от химической реакции. В этой связи дополнительные возможности для активирования компонентов смеси предоставляет ее предварительная механическая обработка в энергонапряженной мельнице [7–26].

В процессе МА ниобия с кремнием, как указывается практически во всех исследованиях, наряду с измельчением компонентов наблюдается образование твердых растворов, химических соединений и аморфных фаз. При этом механизм получения механосинтезированного сплава в высокоэнергетической мельнице является преимущественно диффузионным [22], а большую деформацию в результате механообработки претерпевает кристаллическая структура ниобия [23]. В [7] отмечается важная роль повышения температуры в инициировании реакции синтеза силицидов при механоактивации. В [11] на основании проведенных экспериментов делается вывод, что механическая активация не изменяет механизм

реакции воспламенения в системе Nb–Si, но влияет на его характеристики.

Экспериментальное исследование влияния предварительной механоактивации на последующий синтез силицидов ниобия проведено в [8–10, 18, 26]. В частности, предварительная механоактивация позволила расширить пределы последующего горения в системе Nb–Si [8, 9], а также привела к смягчению условий для образования силицида ниобия в режиме теплового взрыва [18].

В [26] делается вывод, что получение силицида ниобия в послыйном режиме СВС с использованием отдельного предварительного МА возможно независимо от способа смешения. Однако при этом отдельное МА ниобия и кремния заметно изменяет характер и параметры синтеза. Если при отдельном МА устойчивый СВС был реализован в интервале 0.25–2 мин МА с ростом скорости горения до 2.7 мм/с, то в случае совместного МА данный интервал суживался до 0.5–2 мин МА, но при этом наблюдалось заметное увеличение скорости горения до 9 мм/с [17].

В [12, 14] была достигнута высокая прочность вместе с повышенной пластичностью в нанокompозитном соединении из механоактивированной смеси ниобия с кремнием.

В данной работе для теоретического анализа полученных результатов был использован макроскопический подход, позволяющий одновременно учесть основные параметры, меняющиеся в процессе механической активации и механохимического синтеза [2, 4, 27–31]: степень активации и измельчения исходных реагентов, а также температуру и глубину механохимического превращения. Ранее макроскопический подход применялся для описания механохимического синтеза в актуальных для практики системах: ниобий–алюминий [32], титан–азот [33, 34], ферросиликоалюминий–азот [35], никель–алюминий [36, 37].

Цель данной работы – экспериментальными методами и с помощью макрокинетической модели исследование процесса двухстадийного механохимического синтеза силицида ниобия NbSi₂ в режиме послыйного горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

Механическую активацию порошковой смеси массой 10 г и состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi₂) проводили в высоконапряженной мельнице АГО-3 мощностью 60 г с водяным охлаждением барабанов. Среда механоактивации – газ (аргон) чистотой 99.99%. Объем стального барабана мельницы 2000 см³. Соотношение массы измельчителей (шаров) к массе порошка 10 : 1. Стенки стальных барабанов и шары диаметром 5 мм предварительно, для уменьше-

ния натирания железа на частицы порошковой смеси, футеровали солью (100 г). Механообработку порошковой смеси осуществляли в двух режимах: 1 + 1 – 1 мин работы (собственно МА) и 1 мин остановки мельницы; 5 + 5 – 5 мин работы и 5 мин остановки мельницы. Суммарное время МА варьировали от 5 до 20 мин.

Морфологию, дисперсность и локальный микроанализ порошков изучали на системе с электронным и сфокусированным ионным пучком Quanta 200 3D. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометрах XRD-6000, ДРОН-2. Анализ фазового состава осуществлен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

После механической активации порошковую смесь прессовали в образец диаметром 30 мм. Далее образец помещали в установку постоянного давления объемом 3 л, на верхнем торце образца устанавливали вольфрамовую спираль (100–200 мкм) с небольшим количеством поджигающей смеси. Установку несколько раз продували, а затем заполняли аргоном при давлении 1 МПа. На спираль подавали ток 20 мА. Сигнал с термопары записывался в память компьютера. С помощью прикладных программ (Mathcad) сигнал переводился в графический вид, где по оси Х откладывали время, а по оси Y – температуру. Далее сгоревший образец выдерживали до полного остывания и после сброса аргона извлекали.

Механическая активация порошковой смеси Nb + 2Si

После 5 мин МА в режиме 1 + 1 некоторые частицы приобретают остроугольную форму, но в основной массе еще сохраняют исходный внешний вид (рис. 1а). Рентгенофазовый анализ показывает наличие линий исходных кремния и ниобия (рис. 2а).

При 20 мин МА наблюдается заметное измельчение частиц, они агломерируются, становясь округлыми и подобными друг другу (рис. 1б). На дифрактограмме фиксируется уширение пиков РФА (рис. 2б). При этом кроме линий, принадлежавших исходным компонентам, появляются линии механохимически синтезированного силицида ниобия NbSi₂.

Порошковая смесь после 10 мин МА в режиме 5 + 5 показана на рис. 3а. Видно, что частицы утратили свой исходный вид и представлены агломератами различных размеров и форм. Здесь наблюдается достаточно большое количество мелких частиц, которые накладываются друг на друга, формируя более крупные агломераты. Рентгенофазовый анализ фиксирует некоторое уширение линий, принадлежащих исходным компонентам Si и Nb,

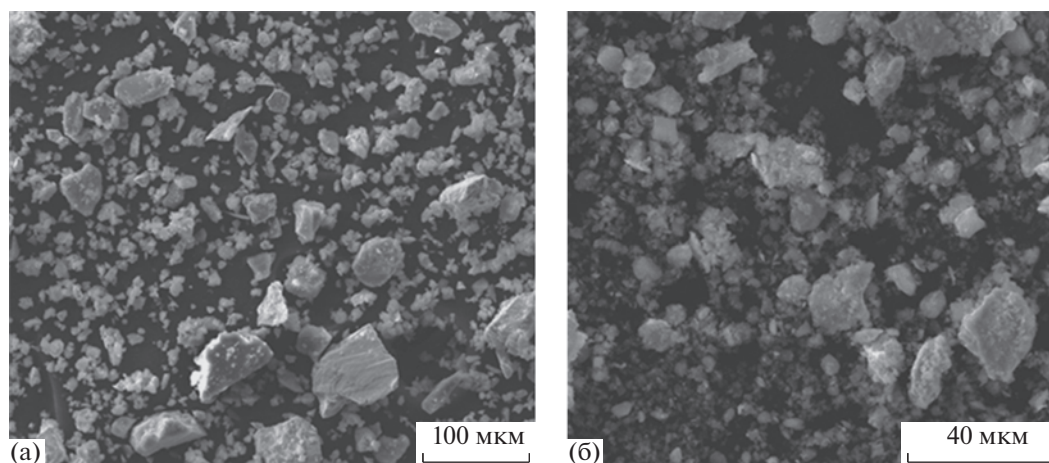


Рис. 1. Внешний вид порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi₂) после 5 (а, ×600) 20 (б, ×2500) мин МА (режим 1 + 1).

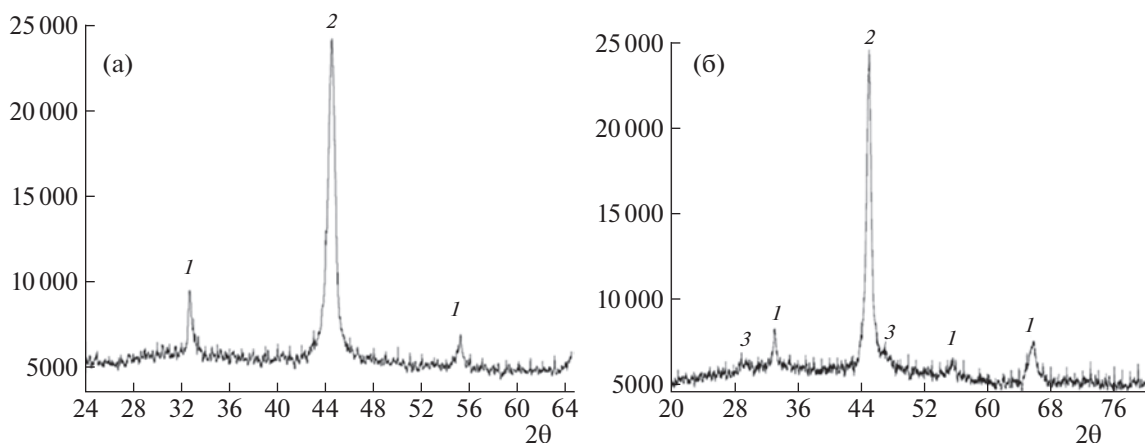


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi₂) после 5 (а) и 20 (б) мин МА (режим 1 + 1). Линии принадлежат исходным компонентам Si (1), Nb (2), NbSi₂ (3).

силициду ниобия NbSi₂, намототому Fe, а также NaCl, который использовали при футеровке (рис. 4а). Наличие соли и железа в механоактивированной смеси свидетельствует о том, что режим 5 + 5 является более интенсивным, так как при режиме 1 + 1 намототые соль и железо не фиксировались.

Ранее в [21] также было обнаружено значительное загрязнение порошковых смесей Nb–25Si, Nb–37.5Si и Nb–66Si железом в результате их механообработки в мельнице. При этом методом механического сплавления были получены соединения Nb₃Si, Nb₅Si₃ и NbSi₂.

Порошковая смесь после 20 мин МА для режима 5 + 5 выглядит иначе, чем для режима 1 + 1 (рис. 3б). Из-за более интенсивного процесса механоактивации в режиме 5 + 5 очертания частиц становятся рваными и рыхлыми. Рентгенофазовый анализ фиксирует линии, принадлежащие исходным компонентам Si и Nb, силициду нио-

бия NbSi₂, также имеются небольшие линии намототых NaCl и Fe (рис. 4б). Практически все линии выглядят уширенными. Данная картина незначительно отличается от РФА после 10 мин МА этого режима.

Зависимости среднего размера агломератов, образовавшихся в ходе механообработки порошковой смеси ниобия с кремнием, приведены в таблице 1 ниже. Видно, что основное измельчение компонентов осуществляется в первые 5 мин МА. Причем, измельчение в режиме 5 + 5 осуществляется намного быстрее, чем в режиме 1 + 1.

Запишем формулу, отражающую изменение удельной поверхности при измельчении порошковой смеси [38]

$$\ln\left(\frac{S_m}{S_m - S}\right) = k_m t_A, \quad (1)$$

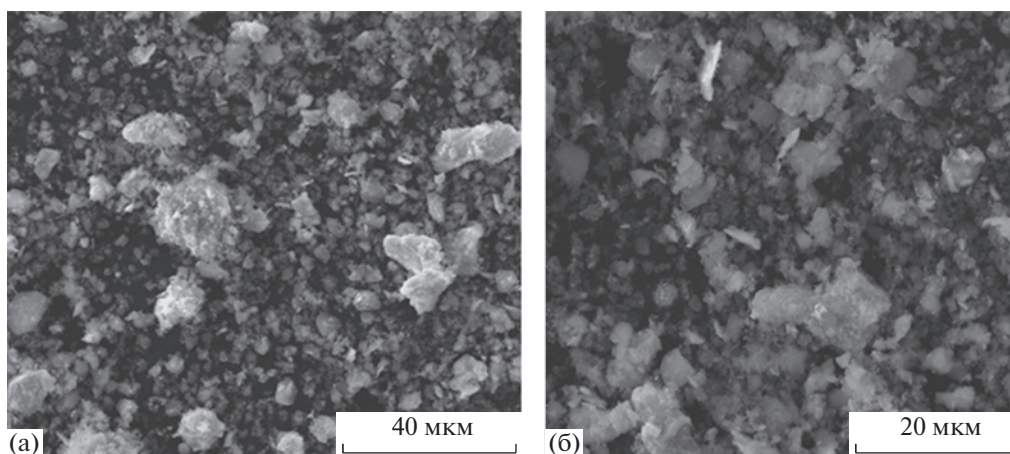


Рис. 3. Внешний вид порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi₂) после 10 (а, ×2500), 20 (б, ×5000) мин МА (режим 5 + 5).

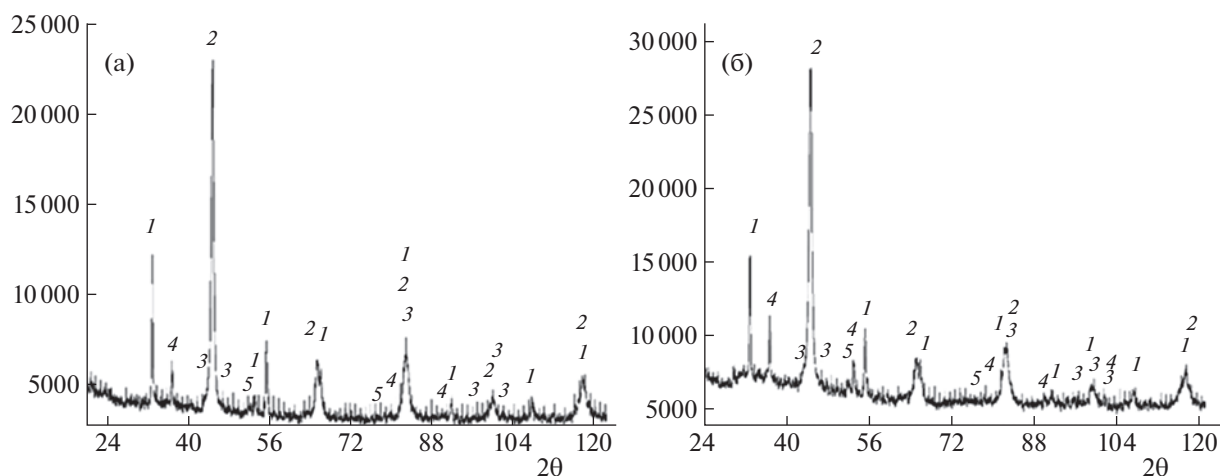


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi₂) после 10 (а) и 20 (б) мин МА (режим 5 + 5). Линии принадлежат исходным компонентам Si (1), Nb (2), NbSi₂ (3), NaCl (4), Fe (5).

$S = 3/r$ — величина удельной поверхности порошковой смеси, $S_m = 3/r_m$, r_m — предельно достижимые в результате измельчения удельная поверхность смеси и размер частиц; k_m — константа,

Таблица 1. Зависимость среднего размера частиц смеси Nb + 2Si от времени МА

t_A , мин	r , мкм	
	режим 1 + 1	режим 5 + 5
5	13.3 ± 1.1	2.23 ± 0.21
10	8.21 ± 0.44	1.77 ± 0.09
15	7.14 ± 0.44	1.9 ± 0.11
20	5.5 ± 0.3	2.04 ± 0.11

Обозначения: t_A — время механоактивации, r — размер частиц.

определяющая скорость роста удельной поверхности при измельчении смеси.

Так как в режиме 5 + 5 быстро достигается предел измельчения, и размер частиц в данном режиме практически не зависит от времени МА, то в этом случае можно положить: $r_m = 2 \pm 0.23$ мкм или $S_m = 1.5$ мкм⁻¹. С использованием представленных в таблице 1 экспериментальных данных методом наименьших квадратов была определена входящая в (1) константа измельчения $k_m = 0.018 \pm 0.0019$ мин⁻¹ (режим 1 + 1) и $k_m = 0.27$ мин⁻¹ (режим 5 + 5).

На рис. 5 приведена зависимость удельной поверхности S в смеси Nb + 2Si от времени механической активации. Видно, что в процессе измельчения величина S увеличивается. Причем, в менее интенсивном режиме 1 + 1 МА (кривая 1) наблюдается монотонный рост удельной поверх-

ности. В более интенсивном режиме МА (кривая 2) уже через 5 мин механоактивации достигается предел измельчения порошковой смеси, после которого величина S практически не меняется. Теоретические расчеты хорошо соответствуют данным экспериментов (квадраты для режима 1 + 1 и окружности для режима 5 + 5).

Синтез силицида ниобия из предварительно механоактивированной смеси Nb + 2Si

Инициирование СВС-процесса в режиме фронтального горения осуществлялось путем подведения теплового импульса к одному из торцов образца, сформованного из предварительно механоактивированной смеси Nb + 2Si. Выделенное в результате синтеза тепло прогревает соседние холодные слои, инспирируя в них химическую реакцию, которая в самоподдерживающемся режиме продвигается вдоль образца.

На рис. 6 представлены типичные экспериментальные термограммы синтеза силицида ниобия в волне горения (а), зависимости температуры горения T_m (б) и скорости горения V (в) от времени предварительной МА порошковой смеси. Видно, что сравнительно непродолжительное время образец ведет себя как химически инертное тело. По мере прогрева начинают проявляться эффекты тепловыделения, сопровождающиеся резким подъемом температуры.

Отметим, что характерной особенностью суммарного действия различных факторов механообработки является наличие точки максимума на зависимостях $T_m(t_A)$ и $V(t_A)$ для режимов 5 + 5 (кривая 1) и 1 + 1 (кривая 2). Таким образом, вначале предварительная механообработка смеси способствует интенсификации синтеза силицида ниобия за счет факторов, активирующих исходные компоненты (измельчение, дефекты), в конечном итоге увеличивающих температуру и скорость горения.

Причем дополнительное увеличение температуры горения происходит за счет выделения тепла как из-за отжига дефектов, так и вследствие их релаксации в ходе химического превращения, нормализующего нарушенную структуру вещества. В свою очередь, увеличение скорости горения будет осуществляться как за счет повышающих температуру синтеза релаксации запасенных дефектов, так и в силу создания через измельчение более развитой межфазной поверхности в механоактивированной смеси.

Затем, с продлением механообработки, начинают превалировать факторы механической пассивации (начальное механохимическое превращение и намотот), которые дезактивируют смесь и снижают температурные и кинетические параметры синтеза.

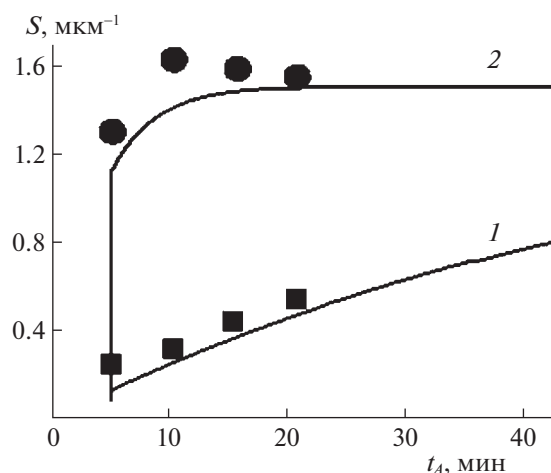


Рис. 5. Зависимости величины удельной поверхности порошковой смеси 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si от времени МА: для режима 1 + 1 теоретический расчет (1) и эксперимент (квадраты), для режима 5 + 5 теоретический расчет (2) и эксперимент (окружности).

Можно также констатировать, что синтез для режима механоактивации 5 + 5 протекает быстрее, имеет более высокие скорости горения, чем для режима 1 + 1. По-видимому, последнее связано с тем, что в режиме 5 + 5 смесь измельчалась эффективнее по сравнению с режимом 1 + 1. Вследствие этого на стадии механообработки формируется более развитая межфазная поверхность, которая в последующем увеличивает скорость химического взаимодействия.

Следует обратить внимание, что представленные в данной статье экспериментальные величины температуры и скорости горения сравнимы с их аналогами для смесей с раздельной МА [26], но они гораздо ниже, чем для смесей ниобия с кремнием, полученных при совместной МА без добавления соли [17].

Проведем теоретическую оценку полученных результатов с использованием приведенных в [35, 39, 40] соотношений, связывающих температуру и скорость горения от параметров механоактивации. Здесь будем полагать, что формирующаяся в процессе МА площадь реакционной поверхности между компонентами Nb и Si зависит от структуры измельченной смеси. Тогда для температуры и скорости горения механоактивированной смеси можно записать следующие зависимости

$$T_m(t_A) = T_0 + (1 - \alpha_0 - v_{HCl} - v_{Fe}) \left[\frac{Q}{c} + \frac{\Phi_0}{c} \right], \quad (2)$$

$$V(t_A) = [T_m + 273] \sqrt{\frac{\lambda R F^2 k_0}{2} \frac{\exp \left[-\frac{E}{R(T_m + 273)} \right]}{[T_m - T_0] E_{cp}}}. \quad (3)$$

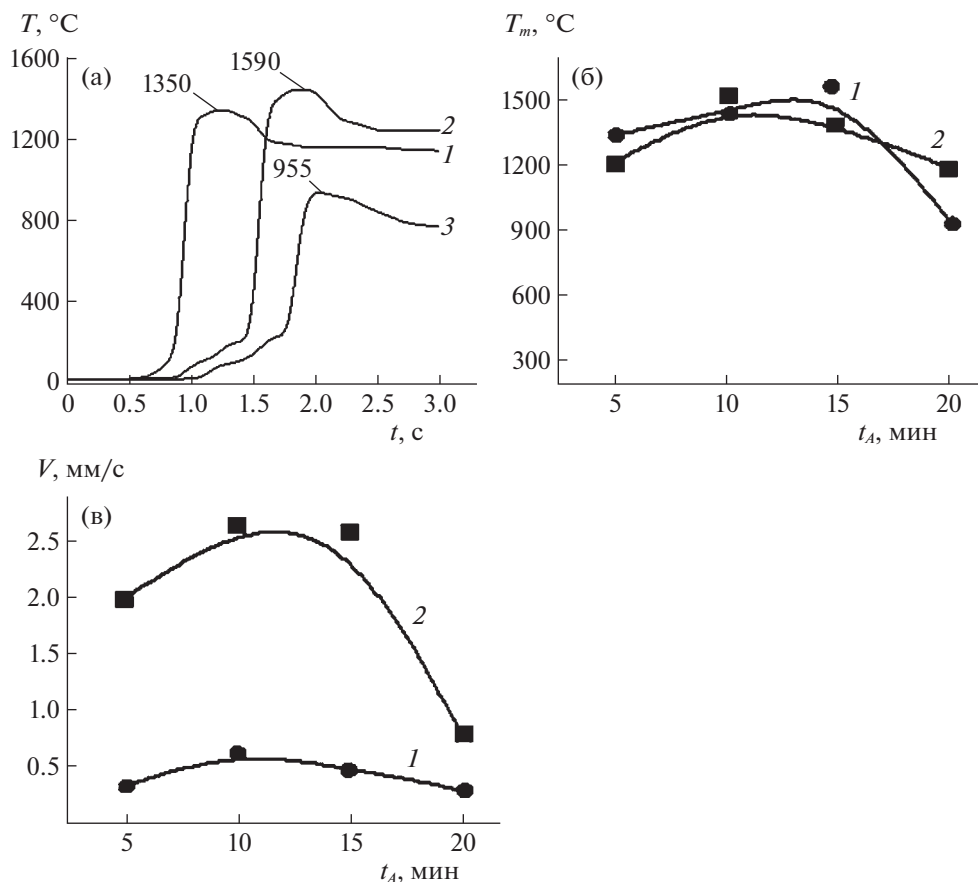


Рис. 6. Фрагменты профилей термограмм механически активированной порошковой смеси Nb + Si в режиме 1 + 1 в зависимости от времени МА (а): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15 мин; зависимость максимальной температуры горения механически активированной порошковой смеси Nb + Si от времени механической активации (б): 1 – режим 5 + 5, 2 – режим 1 + 1; зависимость средней скорости распространения фронта волны горения от времени механической активации (в): 1 – режим 5 + 5, 2 – режим 1 + 1.

В (2) и (3) введены обозначения: T_0 – начальная температура; Q – тепловой эффект реакции от образования силицида ниобия из неактивированной смеси; $c = c_{\text{Nb}}\mu + c_{\text{Si}}(1 - \mu)$, $\lambda = \lambda_{\text{Nb}}\mu + \lambda_{\text{Si}}(1 - \mu)$, $\rho = \rho_{\text{Nb}}\rho_{\text{Si}}/[\rho_{\text{Si}}\mu + \rho_{\text{Nb}}(1 - \mu)]$ – теплоемкость, теплопроводность и плотность смеси; c_i , λ_i , ρ_i – теплоемкость, теплопроводность и плотность i -го компонента ($i = \text{Nb}, \text{Si}$); $\mu = a_{\text{Nb}}/(2a_{\text{Si}} + a_{\text{Nb}})$ – массовая доля ниобия в смеси Nb + 2Si и продукте реакции NbSi₂; a_{Nb} , a_{Si} – атомные массы ниобия и кремния; E – энергия активации химической реакции в неактивированной смеси; R – универсальная газовая постоянная; k_0 – предэкспонент; α_0 – глубина механохимического превращения в смеси на стадии МА; v_{HCl} , v_{Fe} – относительное количество соли и железа, попавших при МА в реакционную смесь вследствие намолота; Φ_0 – суммарная (осредненная) избыточная энергия в реагентах. Используемый в (3) параметр F^2 характеризует величину относительной реакционной поверхности в механоактивированной смеси.

При этом $F = r_0/r = S/S_0$ (r_0 , r – масштаб гетерогенности (или диффузионный масштаб) в реакционной смеси начальный период и после механоактивации соответственно). Здесь параметры r_0 и S_0 соответствуют размеру частиц и величине удельной поверхности смеси в момент времени 5 мин МА. Формула (3) записана для диффузионного приближения, учитывающего торможение скорости реакции образующимся слоем продукта, величины S и S_0 находятся из уравнения (1).

Необходимо отметить, зависимости (2) и (3) записаны в предположении, что на этапе синтеза релаксация избыточной энергии происходит только путем химического превращения. Данное допущение основано на более медленной, по сравнению со скоростью химической реакции при СВС, скорости отжига дефектов, сопряженной с темпом нормализации активированных реагентов вследствие физической релаксации нарушенной структуры вещества. Экспериментально это допущение подтверждено для системы “титан – азот” [31].

Согласно [4, 32], для запасенной при МА суммарной избыточной энергии имеем

$$\Phi_0(t_A) = I_\Sigma t_A, \quad (4)$$

где I_Σ — константа скорости накопления избыточной энергии при механоактивации порошковой смеси ниобия с кремнием. Соотношение (4) в линейном приближении связывает величину запасенной избыточной энергии и время механической активации.

О содержащейся в активированной смеси суммарной избыточной энергии Φ_0 можно судить по степени дефектности компонентов δ_{0i} , возникшей в ходе механообработки (i — номер компонента). В этом случае можно положить, что величина Φ_0 пропорциональна δ_{0i} с коэффициентом пропорциональности $K_{\delta i}$ [4, 31]

$$\Phi_0 = \sum_i v_i K_{\delta i} \delta_{0i}, \quad (5)$$

где v_i — объемная доля i -го компонента в смеси.

В свою очередь, природа возникающих при МА структурных дефектов чрезвычайно разнообразна. В практическом эксперименте выбор параметра, по которому можно отслеживать степень дефектности активированного вещества, будет зависеть от множества причин, в том числе от возможностей задействованного в исследовании аналитического оборудования. Например, степень дефектности можно отождествлять с относительным уширением рентгеновских пиков [4, 31]

$$\delta_{0i} = \frac{H_i - H_{i0}}{H_{i0}},$$

где H_i , H_{i0} — выраженные в градусах уширения рентгеновских пиков для активированного и неактивированного компонентов одинакового химического состава.

Отметим, что в формализованной макрокинетической модели от природы дефектов должны зависеть входящие в (5) величины δ_{0i} и $K_{\delta i}$, но не макроскопический параметр Φ_0 и константа I_Σ .

Оценим входящие в (2) величины α_0 , v_{HCl} и v_{Fe} . Согласно [41–44], глубина механохимического превращения α_0 в реакционной смеси будет пропорциональна дозе механической энергии D , затраченной на механообработку. Поэтому можно записать

$$\alpha_0 = k_D D,$$

где k_D — коэффициент пропорциональности.

Так как дозу механической энергии можно представить в виде $D = W t_A (W$ — мощность мельницы), то (4) перепишем следующим образом

$$\alpha_0 = \Omega_\alpha t_A, \quad (6)$$

где $\Omega_\alpha = k_D W$ — константа скорости механохимического превращения.

Для вычисления степени намола можно использовать соотношение, полученное в [45], которое связывает в линейном приближении количество намолотого вещества с длительностью МА

$$v_{\text{HCl}} = \Omega_{\text{HCl}} t_A, \quad v_{\text{Fe}} = \Omega_{\text{Fe}} t_A, \quad (7)$$

$\Omega_{\text{HCl}} = k_{\text{HCl}} W$, $\Omega_{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}} W$ — константы скорости намола веществ HCl и Fe; k_{HCl} , k_{Fe} — коэффициенты.

Далее, с учетом (4), (6) и (7) в конечном итоге соотношение (2) можно переписать в виде

$$T_m(t_A) = T_0 + \frac{Q}{c} + \left(\frac{I_\Sigma}{c} - \frac{Q\Omega}{c} \right) t_A - \frac{\Omega I_\Sigma}{c} t_A^2, \quad (8)$$

$$\Omega = \Omega_\alpha + \Omega_{\text{HCl}} + \Omega_{\text{Fe}}.$$

Математическая обработка представленных на рис. 6 экспериментальных кривых с применением формулы (8), которая представляет собой квадратное уравнение относительно параметра t_A , установила следующий результат: $Q = (1.9 \pm 0.5) \times 10^5$ Дж/кг, $I_\Sigma = (77.6 \pm 3.3) \times 10^3$ Дж/(кг мин), $\Omega = 0.037$ мин^{−1}.

Отметим, что в математической модели для упрощения записей (2), (4), (6) и (7) не учитывалась разница в плотностях исходной смеси и образующегося продукта реакции, а также пренебрегалось возможным увеличением объема порошковой смеси вследствие попадания в нее веществ HCl и Fe. Значение входящей в (2) энергии активации образования продукта NbSi₂ было взято из работы [46] ($E = 132214.3$ Дж/моль), а величина предэкспонента k_0 дополнительно оценивалась путем сравнения теоретических расчетов для скорости горения с данными экспериментов. Выявлено, что k_0 имеет порядок 10^{10} с^{−1}. Для аналитических расчетов величины теплофизических параметров были взяты из работ [47, 48]: $c_{\text{Nb}} = 263$ Дж/(кг К), $c_{\text{Si}} = 717.9$ Дж/(кг К), $\lambda_{\text{Nb}} = 53.7$ Вт/(м К), $\lambda_{\text{Si}} = 149$ Вт/(м К), $\rho_{\text{Nb}} = 8570$ кг/м³, $\rho_{\text{Si}} = 2330$ кг/м³, $a_{\text{Nb}} = 92.9$, $a_{\text{Si}} = 28.06$.

Теоретические зависимости температуры и скорости горения от времени МА для режимов 1 + 1 и 5 + 5, полученные с использованием соотношений (3) и (8), отражены на рис. 7. Видно, что теоретические кривые подобны их экспериментальным аналогам, представленным на рис. 6 (б, в). Анализируя рисунок можно отметить, что температура горения, являясь термодинамическим параметром, не зависит от режима механоактивации. В то же время режим механоактивации оказывает существенное влияние на кинетический параметр, которым является скорость горения механоактивированной смеси.

Вклад факторов механоактивации на интенсивность синтеза демонстрирует рис. 8. Для этого

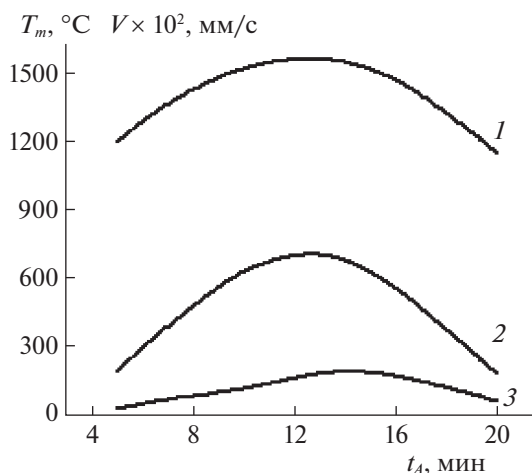


Рис. 7. Теоретические зависимости температуры (1) и скорости (2, 3) горения предварительно механоактивированной смеси Nb + Si; 2 – режим механоактивации 5 + 5, 3 – режим механоактивации 1 + 1.

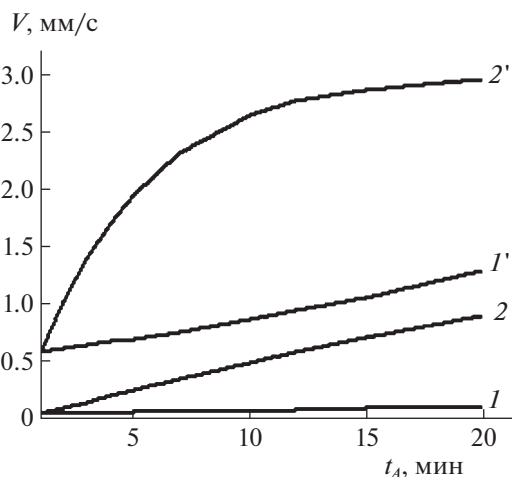


Рис. 8. Теоретические зависимости скорости горения в предварительно механоактивированной смеси Nb + Si без учета измельчения и с учетом дефектообразования (1, 1'), без учета дефектов и с учетом измельчения (2, 2'); 1, 2 – режим 1 + 1, 1', 2' – режим 5 + 5. В расчете пренебрегалось намолем и образованием механосинтезированных фаз на стадии МА.

были проведены специальные теоретические расчеты, разделяющие влияние дефектообразования и измельчения на скорость горения смеси. Линии 1 и 1' характеризуют зависимость скорости V от времени МА, способствующей накоплению структурных дефектов без измельчения компонентов смеси. Линиями 2 и 2' выражена зависимость скорости V от времени МА, определяющей степень измельчения компонентов без учета дефектообразования. На рисунке линии 1 и 2 соответствуют режиму 1 + 1, линии 1' и 2' – режиму 5 + 5. Анализируя рисунок можно констатировать, что диспергирование оказывает более значимый вклад в интенсификацию синтеза, чем накопление дефектов. В частности, если за 15 мин механоактивации в режиме 5 + 5 скорость горения за счет создания дефектов увеличивается примерно в 2 раза, то при учете диспергирования – в 6 раз.

Полученный теоретический результат подтверждает выводы экспериментальной работы [9] о главенствующей роли диспергирования исходных порошков в механохимическом синтезе силицидов ниобия. Во избежание искажающих эффектов в представленных на рис. 8 расчетах не учитывались факторы пассивации реакционной смеси: намол и образование промежуточных механосинтезированных фаз на стадии предварительной МА.

Дифрактограммы синтезированного продукта из предварительно механоактивированной смеси в режиме 5 + 5 приведены на рис. 9. Видно, что после 5 мин МА + СВС (а) основные фазы принадлежат стехиометрическому продукту гексагональному NbSi_2 (3). На уровне фона можно заметить незначительное количество исходных компонентов Nb, Si и промежуточной фазы,

соответствующей тетрагональному Nb_3Si (6). Также видны линии NaCl, который использовали для футеровки барабанов мельницы. Обнаруживаются слабые линии Fe, свидетельствующие о намол материала барабанов и мелющих тел на частицы измельчаемой смеси.

Дифрактограмма после 10 мин МА + СВС (б) незначительно отличается от предыдущей. Основная фаза синтезированного продукта – NbSi_2 , практически отсутствуют линии исходных компонентов, наблюдается небольшое увеличение интенсивности линий Nb_3Si . После 15 мин МА (в) линий исходных ниобия и кремния нет совсем, несколько увеличивается количество фазы Nb_3Si . После 20 мин МА картина рентгенофазового анализа относительно 15 мин МА изменяется незначительно.

Дифрактограммы после 5, 10, 15, 20 мин МА в режиме 1 + 1 и последующего СВС схожи между собой. Поэтому в качестве примера на рис. 10 приведена дифрактограмма, соответствующая 20 мин МА + СВС. Видно, что синтезированный продукт, в основном, состоит из фазы NbSi_2 , также присутствуют небольшие количества фазы Nb_3Si .

ВЫВОДЫ

1. В режиме 5 + 5 осуществляется более быстрая агломерация и измельчение частиц по сравнению с режимом 1 + 1. Также в режиме 5 + 5 происходит образование механохимически синтезированных силицидов ниобия, намолла железа и соли, которые в режиме 1 + 1 практически не

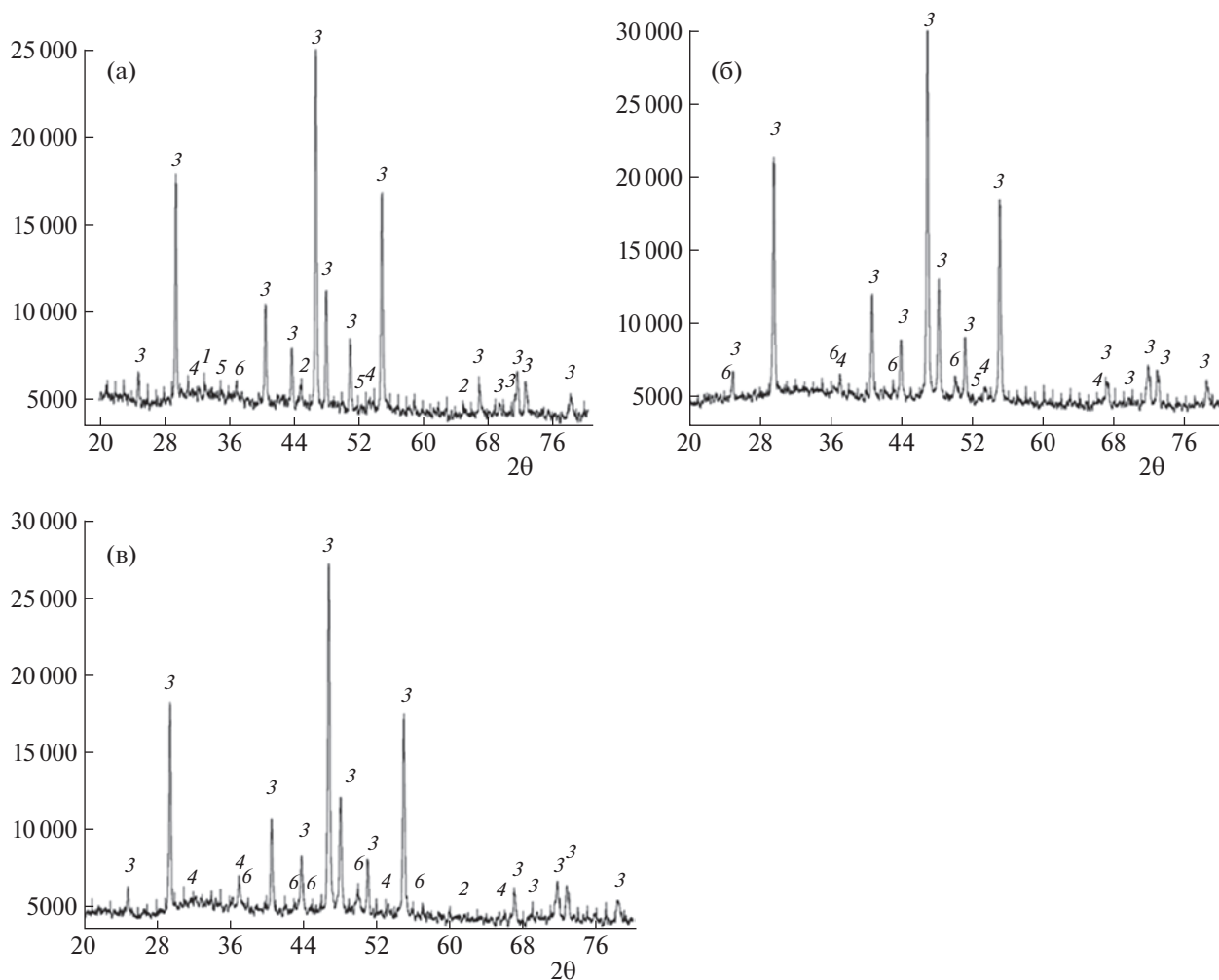


Рис. 9. Дифрактограммы синтезированного в волновом режиме СВС продукта после 5 (а), 10 (б) и 15 мин (в). МА (режим 5 + 5).

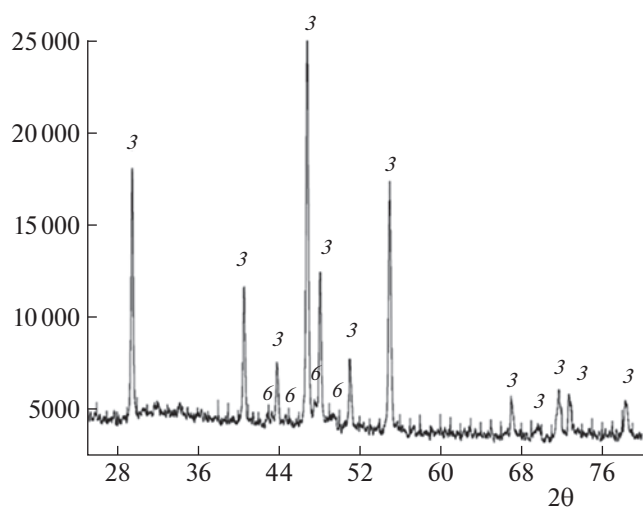


Рис. 10. Дифрактограмма порошковой смеси после 20 мин. МА (режим механоактивации 1 + 1).

фиксируются (силицид ниобия начинает появляться только после 20 мин МА).

2. Выявлено, что вначале предварительная механообработка смеси способствует интенсификации последующего синтеза силицида ниобия за счет факторов, активирующих исходные компоненты (измельчение, дефекты), увеличивающих температуру и скорость горения. С продлением времени механообработки начинают превалировать факторы механической пассивации (механохимическое превращение и намот), которые дезактивируют смесь и снижают температурные и кинетические параметры синтеза. Синтез для режима механоактивации 5 + 5 протекает с более высокой скоростью горения, чем для режима 1 + 1. На дифрактограмме синтезированного образца основные фазы принадлежат стехиометрическому продукту гексагональному NbSi_2 , видны линии тетрагонального Nb_3Si , NaCl и слабые линии Fe .

3. Теоретические расчеты показали, что основной вклад в ускорение химического превращения на стадии синтеза силицида ниобия вносит предварительное измельчение компонентов ниобия и кремния, способствующее созданию развитой межфазной поверхности на стадии механической активации исходной смеси. Дефектообразование оказывает менее значимое по сравнению с измельчением влияние на синтез силицида ниобия.

4. Определены кинетические параметры, характеризующие изменение удельной поверхности смеси на стадии механической активации, а также синтез силицида ниобия из предварительно активированной смеси.

Работа проведена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования (Work was conducted with the application of equipment of the Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Centre of National Research Tomsk State University).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 22-23-00106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy B.S.B., Das K., Das S. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 22. P. 9366. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1827-z>
2. Takacs L. // Prog. Mater. Sci. 2002. V. 47. № 4. P. 355. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0)
3. Рогачев А.С. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875.
4. Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 13. С. 402.
5. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // ФГВ. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
6. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // ФГВ. 2003. Т. 39. № 1. С. 60.
7. Lou T., Fan G., Ding B., Hu Z. // J. Mater. Res. 1997. V. 12. № 5. P. 1172. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0162>
8. Shkoda O.A., Terekhova O.G. // Int. J. SHS. 2016. V. 25. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.3103/S106138621601012X>
9. Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tanburini U. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. № 8. P. 1992. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0295>
10. Trevino R., Maguregui E., Perez F., Shafirovich E. // J. Alloys Compd. 2020. V. 826. 154228 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154228>
11. Anselmi-Tanburini U., Maglia F., Doppiu S., Monagheddu M. // J. Mater. Res. 2004. V. 5. № 8. P. 1558. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0209>
12. Yazdani Z., Karimzadeh F., Abbasi M.H. // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. № 4. P. 1357. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.03.019>
13. Wang X.L., Wang G.F., Zhang K.F. // Mater. Sci. Eng., A. 2010. V. 527. № 14. P. 3253. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.031>
14. Ma C.L., Kasama A., Tanaka H., Tan Y. et al. // Mater. Trans. JIM. 2000. V. 41. № 3. P. 444. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.444>
15. Svetlov I.L., Abuzin Yu.A., Babich B.N. et al. // J. Functional. Mater. 2007. V. 1. № 2. P. 48.
16. Abuzin Yu.A., Kulikova M.N., Levchenko V.S. et al. // Int. J. Nanomechanics Sci. Technol. 2014. V. 5. № 3. P. 213. <https://doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v5.i3.50>
17. Shkoda O.A., Terekhova O.G. // Int. J. SHS. 2017. V. 26. № 1. P. 83. <https://doi.org/10.3103/S1061386216040099>
18. Shkoda O.A. // Int. J. SHS. 2018. V. 27. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.3103/S1061386218010089>
19. Fernandes B.B., Rodrigues G., Silva G., Ramos E.C.T., Nunes C.A., Sandim H.R.Z., Ramos A.S. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434. P. 530. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.159>
20. Perdigão M.N.R., Jordão J.R., Kiminami C.S., Botta W.J. // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 219. P. 170. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00325-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00325-6)
21. Fernandes B.B., Ramos E.C.T., Silva G., Ramos A.S. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434. P. 509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.135>
22. Li B., Liu L., Ma X.M., Dong Y.D. // J. Alloys Compd. (Switzerland). 1993. V. 202. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90535-U](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90535-U)
23. Goncharov I.S., Razumov N., Shamshurin A.I., Wang Q.S. // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. 2019. V. 822. P. 617. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.822.617>
24. Bing L., Xueming M., Lin L. et al. // Chin. Phys. Lett. 1994. V. 11. № 11. P. 681. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/11/11/007>
25. Shkoda O.A. // In Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1709. № 1. P. 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1709/1/012005>
26. Shkoda O.A., Salamatov V.G. // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 12. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.076>
27. Лапшин О.В., Смоляков В.К., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 76. <https://doi.org/10.1134/S0036024417120159>
28. Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В. // Там же. 2018. Т. 92. № 12. С. 1963. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120373>
29. Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 8. С. 1.
30. Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В. // Там же. 2021. Т. 95. № 11. С. 1746.
31. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Том. науч. центр, Отд. структур. макрокинетики. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы, 2011. 191 с.
32. Lapshin O., Ivanova O. // Mater. Today Commun. 2021. V. 28. 102671. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102671>

33. *Lapshin O., Shkoda O., Ivanova O., Zelepugin S.* // *Metals*. 2021. V. 11: 1743.
<https://doi.org/10.3390/met11111743>
34. *Lapshin O., Ivanova O.* // *Adv. Powder Technol.* 2022. V. 33. 103852.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.103852>
35. *Bolgaru K., Lapshin O., Reger A., Akulinkin A.* // *Mater Today Commun.* 2022. V. 30: 103080.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.103080>
36. *Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // *ФГВ*. 2017. Т. 53. № 5. С. 64.
37. *Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // *ФГВ*. 2019. Т. 55. № 1. С. 120.
38. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
39. *Lapshin O., Ivanova O.* // *Powder Technol.* 2022. V. 404. 117419.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117419>
40. *Lapshin O.V.* // *Int. J. SHS*. 2021. V. 30. № 2. P. 61.
<https://doi.org/10.3103/S1061386221020084>
41. *Бутягин П.Ю., Юценко В.С.* // *Кинетика и катализ*. 1988. Т. 29. № 5. С. 1035.
42. *Butyagin P.Yu., Pavlichev I.K.* // *Reactivity of solids*. 1986. V. 1. № 4. P. 361–372.
[https://doi.org/10.1016/0168-7336\(86\)80027-4](https://doi.org/10.1016/0168-7336(86)80027-4)
43. *Delogu F., Monagheddu M., Mulas G., Schiffini L., Cocco G.* // *J. Non-cryst. Solids*. 1998. V. 232–234. P. 383.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00550-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00550-X)
44. *Лапшин О.В.* // *ТОХТ*. 2020. Т. 54. № 1. С. 236.
45. *Lapshin O.V., Ivanova O.V.* // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2020.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1459/1/012013>.
46. *Лапшин О.В., Шкода О.А.* // *Изв. вузов. Физика*. 2018. Т. 61. № 12. С. 57.
47. *Смитлз К.Дж.* *Металлы. Справочник*. М.: Металлургия, 1980. 446 с.
48. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* *Физические величины. Справочник / Под редакцией И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 548.33:548.71:548.75:632.958.31:632.95.024

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ РОДЕНТИЦИДНОЙ СУБСТАНЦИИ
“ХЛОРОФАЦИНОН”

© 2023 г. А. Н. Кочетов^{a,*}, Л. А. Носикова^a, З. А. Кудряшова^a, В. В. Чернышев^{a,b},
В. А. Тафеенко^b, А. Ю. Цивадзе^{a,c}

^aИнститут физической химии и электрохимии РАН, Москва 119991, Россия

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

^cРТУ-МИРЭА Российский технологический университет Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва 119571, Россия

*e-mail: kochchem@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 14.12.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Приведены результаты изучения полиморфизма родентицидной субстанции 2-[(4-хлорфенил)фенилацетил]-1Н-инден-1,3(2Н)-дион “хлорофацинон”, обладающей антикоагулянтным механизмом действия. Установлены способы получения двух новых полиморфных форм **III** и **IV**, для которых приведены данные физико-химических исследований (ИК, РФА, РСА) и сведения о биологической активности (токсичности) полиморфов. Обе формы кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$ и следующими значениями параметров кристаллографических ячеек – $a = 16.698(1) \text{ \AA}$, $b = 5.632(1) \text{ \AA}$, $c = 20.253(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.65(1)^\circ$ для **III** и $a = 9.853(1) \text{ \AA}$, $b = 9.041(1) \text{ \AA}$, $c = 20.474(1) \text{ \AA}$, $\beta = 97.322(3)^\circ$ для **IV**. Наибольшей биологической активностью обладает полиморфная форма **IV** с параметром токсичности DL_{50} (серые крысы) 0.47 мг/кг против 2.74 мг/кг для менее активной формы **III**. Предложен метод идентификации наиболее активной модификации (**IV**) методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: хлорофацинон, родентицид, РФА, РСА, ИК, полиморфизм, токсичность, DL_{50} , 2-[(4-хлорфенил)фенилацетил]-1Н-инден-1,3(2Н)-дион

DOI: 10.31857/S0044453723060109, **EDN:** JH2PAB

ВВЕДЕНИЕ

Антикоагулянтные родентициды прочно вошли в арсенал средств для борьбы с грызунами, имеющими сельскохозяйственное и медико-санитарное значения [1–3]. Различные виды отравленных приманок на основе производных индан-диона-1,3 используются в практике с начала пятидесятых годов прошлого века [4, 5]. За это время большое число представителей данной группы соединений были исследованы на предмет биологической активности и, в частности, антикоагулянтной активности [6–10]. Одной из таких субстанций является 2-[(4-хлорфенил)фенилацетил]-1Н-инден-1,3(2Н)-дион (хлорофацинон, хлорфацинон). Он изначально синтезировался в качестве родентицидной субстанции, в отличие от своего гомолога 2-(дифенилацетил)-1Н-инден-1,3(2Н)-диона (дифенацин) [11], который рассматривается и как лекарственное средство для профилактики и лечения тромбоэмбо-

лий, и как активная субстанция для борьбы с грызунами.

Как и большинство органических соединений хлорофацинон имеет склонность к полиморфизму. Однако, работ, исследующих полиморфизм и взаимосвязь структуры с биоактивностью крайне мало. За последние десятилетия в единственной работе была сделана попытка изучить полиморфизм двух модификаций хлорофацинона [12] с использованием современных методов, а результаты были использованы для моделирования биологической активности новых производных индан-диона-1,3. Стоит отметить, что при внимательном рассмотрении представленных авторами работы [12] данных и сопоставление их с полученными в настоящей работе, выявило несоответствие результатов.

В патентной литературе приведены способы получения модификаций хлорофацинона в виде маслянистого продукта [13], а также кристал-

Таблица 1. Кристаллографические данные для полиморфных форм хлорофацинона

Параметр	Растворитель(и)			
	1,4-D/(Me) ₂ CO/ C ₆ H ₁₂ /CH ₃ NO ₂	EtOH + CHCl ₃ * (III)	Et ₂ O* (IV)	CH ₃ CN** (I)
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4
<i>a</i> , Å	16.68–16.73	16.698(1)	9.8525(4)	9.874(4)
<i>b</i> , Å	5.62–5.65	5.632(1)	9.0413(4)	9.049(4)
<i>c</i> , Å	20.12–20.43	20.253(2)	20.474(1)	20.522(9)
β, град	109.14–110.24	109.65(1)	97.322(1)	97.35(3)
<i>V</i> , Å ³	1786–1810	1794	1809	1818

* Данные РСА для енольных форм III и IV.

** Данные РСА работы [12] для кето-конфигурации.

лов из уксусной кислоты ($T_{пл} = 139–140^{\circ}\text{C}$) [14], спирта или ацетона ($T_{пл} = 138^{\circ}\text{C}$) [15]. Значительно позже были описаны улучшенные способы синтеза хлорофацинона, в которых акцент смещен на осуществление технологического процесса и достижения высоких показателей выхода в промышленных масштабах, а не выделение чистого однофазного целевого компонента и описание его характеристик. Например, показан способ кристаллизации хлорофацинона упариванием из раствора хлороформа [16] или выделением из воды с последующей сушкой в вакууме [17].

Между тем, как описано в [12], кристаллизация коммерческих субстанций хлорофацинона в различных растворителях может приводить, как минимум, к двум полиморфным формам, но данные рентгеноструктурного анализа для одной из них, а также сравнительные характеристики их биологической активности не приводятся. Указывается, что в технических субстанциях фиксируется смесь полиморфных форм. Перекристаллизацией коммерческих продуктов из ацетонитрила и гексана возможно выделение полиморфной формы I, в то время, как выделение из этанола, бензола, и толуола приводит к форме II. Перекристаллизация из этилацетата приводит к смеси форм I и II, существующих в различных габитусах (призматический и игольчатый типы соответственно). Сведения относительно кристаллической структуры полиморфной формы I приведены в табл. 1. Полиморфная модификация I находится в кето-форме, что подтверждается данными структурного анализа монокристаллического образца [12], а кристаллографических параметров модификации II не представлено. Исходя из приведенных в работе результатов сложно рассматривать $T_{пл}$ как значимый фактор идентичности определенной полиморфной формы, поскольку было продемонстрировано наличие нескольких модификаций одновременно, а для индивидуальных форм методом

ДСК были показаны минимальные отличия в определяемом значении $T_{пл}$ (менее 0.5°C) [12]. Тем не менее данная работа была пионерской в попытке выделения отдельных модификаций хлорофацинона и описании его как темплата при поиске новых биологически активных производных.

Мы повторили попытку выделить и охарактеризовать полиморфные формы хлорофацинона из коммерческого продукта, а также установить их биологическую эффективность и предложить доступные методы идентификации активного полиморфа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования и материалы

В работе была использована техническая субстанция хлорофацинон (CAS Number [3691-35-8]) китайского производителя. Изопропанол (“х.ч.”, ГОСТ 18300-87), хлороформ (“х.ч.”, ТУ 6-09-06-4263), ацетон (“ос.ч.”, 9-5 ОП-2, ТУ 2633-039-44493179-00 с изм. 1, 2), хлористый метилен (“х.ч.”, ТУ 2631-019-44493179-98 с изм. 1, 2, 3), уксусная кислота (“х.ч.”, ГОСТ 61-75), ацетонитрил (для ВЭЖХ, “Panreac”, Испания), 1,4-диоксан (“ч.д.а.”, ГОСТ 10455-80), гексан (для ВЭЖХ, “Panreac”, Испания), этанол (для ВЭЖХ, “Panreac”, Испания), нитрометан (99% “Acros Organics”), диэтиловый эфир (“ч.д.а.”, ТУ 2600-001-43852015-10) использовались без предварительной очистки.

В процессе работы из технической субстанции, как методом изотермического выпаривания растворителя, так и перекристаллизацией были получены две кристаллические (III, IV) и медообразная (V) фазы, подвергавшиеся дальнейшим исследованиям физико-химическими методами (ИКС и РФА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance

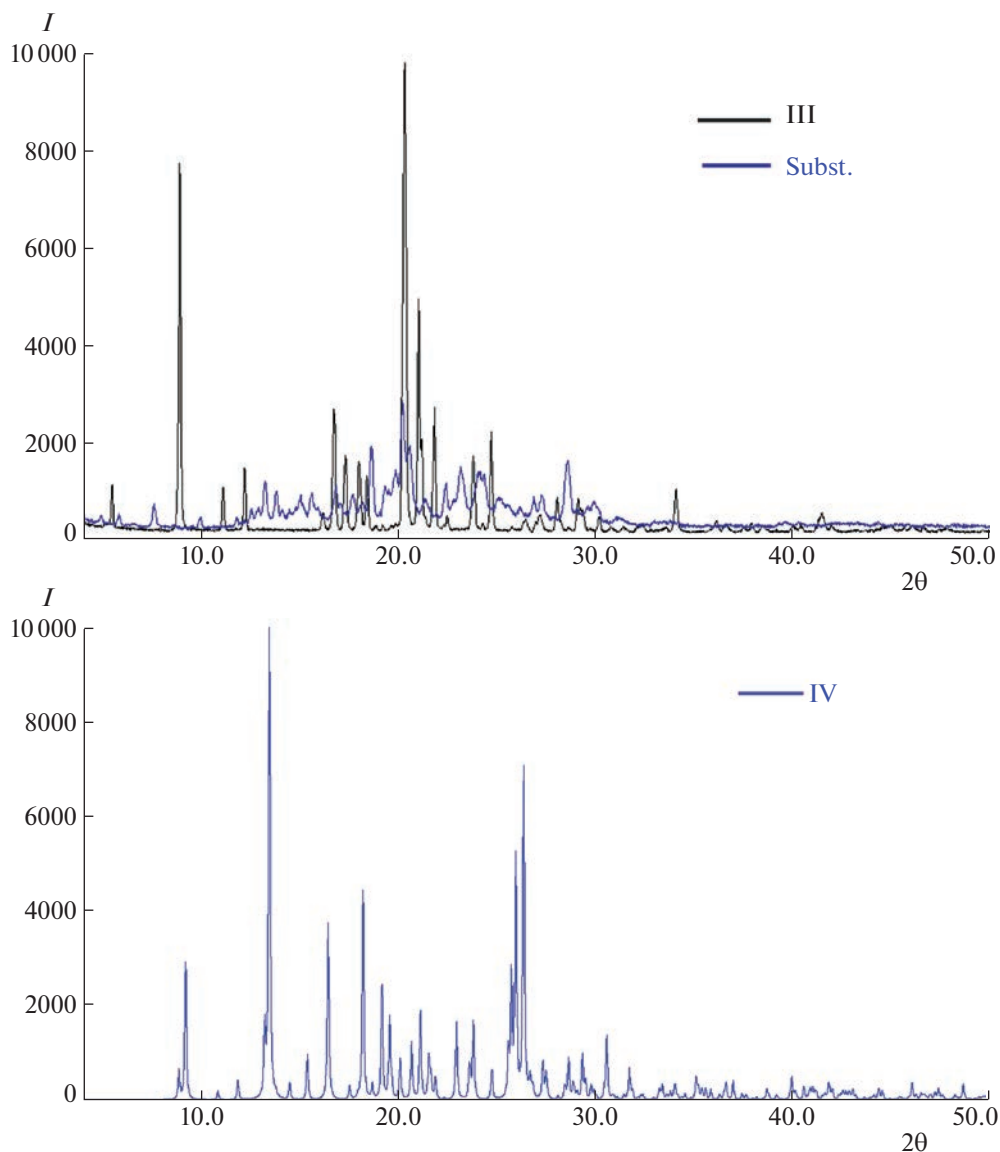


Рис. 1. Рентгенограммы технической субстанции (Subst.) и очищенных полиморфных форм **III** и **IV**, полученные методами РФА и РСА соответственно.

(CuK_α -излучение) в диапазоне углов 5–60 град. 2θ с шагом 0.020 2θ и выдержке не менее 0.3 с/шаг (рис. 1). Дифрактограммы индентировали с использованием базы данных PDF2 (2012).

Анализ дифрактограммы для поликристаллов моноклинной модификации **III**, эталонная фракция которой выделена из смеси этанола и хлороформа [18] показал, что модификация **III** имеет следующие параметры: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 16.70(2) \text{ \AA}$, $b = 5.62(3) \text{ \AA}$, $c = 20.2(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.4(8)^\circ$, $Z = 4$. При повторной кристаллизации из других сольвосистем были выделены кристаллические модификации с близкими к **III** параметрами (табл. 1).

ИК-спектры хлорофацинона для технического сырья и форм, полученных из разных рас-

творителей, в виде таблеток в KBr (табл. 2) были записаны при комнатной температуре с использованием ИК-фурье-спектрометра Bruker EQUINOX 55 в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} . При кристаллизации из смеси диэтилового эфира с этиловым спиртом получена модификация **IV** [19].

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов (**III** и **IV**) проведены на дифрактометре “StadiVari Pilatus 100K” фирмы “STOE”, CuK_α -излучение (**III**), от генератора $\text{GeniX}^{3D} \text{ Cu HF}$ с микрофокусной рентгеновской трубкой и многослойным тонкопленочным эллипсоидальным монохроматором FOX3D HF фирмы Xepocs (Франция), и MoK_α -излучение (**IV**), плоский гра-

Таблица 2. ИК(KBr)-спектры для выделенных форм хлорофацинона, см⁻¹

Технический продукт	1.4-D	(Me) ₂ CO	C ₆ H ₁₂	EtOH + CHCl ₃ (III)	CHCl ₃ (V)	Et ₂ O (IV)
1711	1711	1711	1711	1710	1709	1706
1646	1646	1647	1646	1647	1657	1653
1619	1619	1617	1618	1618	1610	1616
1592	1592	1593	1592	1592	1591	1590
		1574				1572
1490	1490	1490	1490	1490	1490	1490
1451	1451	1465	1465	1465	1466	1465
		1451	1451	1450	1451	1450
1407	1407	1408	1408	1407	1383	1410
1386	1386	1388	1388	1390		1384
		1352	1352			

фитовый монохроматор, монокапиллярный коллиматор.

Сбор данных, определение и уточнение параметров элементарных ячеек, обработка дифракционных данных проведены посредством пакета программ “STOE X-Area”. Для кристалла **III** интенсивности рефлексов на фреймах, полученных с двумерного детектора, масштабировались с помощью программы LANA, входящей в пакет X-Area. Алгоритм включенный в программу LANA минимизирует разности интенсивностей симметрически эквивалентных рефлексов (метод multi-scan). Для соединения **IV**, отснятого на более жестком излучении поправки на поглощение не вводились.

Структуры решены прямым методом, реализованным в комплексе программ SHELXS-97 [20]. Уточнение позиционных и тепловых параметров не водородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. Атомы водорода при окси-группах локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнялись свободно в изотропном приближении. Положения атомов водорода при атомах углерода — расчетные, уточненные по методу “наездника” или найдены из синтезов Фурье и уточнялись свободно. Основные кристаллографические параметры приведены в табл. 3. Более подробную информацию о геометрии молекул в кристалле можно получить, используя файлы, депонированные в Кембриджской базе структурных данных. CCDC номер 2211042 (**III**) и 2211043 (**IV**), www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Графика осуществлена с помощью программы DIAMOND [21].

Эффективность кристаллических модификаций хлорофацинона проверена в токсикологическом эксперименте на самцах лабораторной культуры крыс *Rattus norvegicus* (Berk.), после трех недель карантина при внутривенном введении полиморфов в виде суспензии в рафинированном подсолнечном масле. Расчет величины

среднесмертельной дозы производился методом пробит-анализа Litchfield-Wilcoxon в модификации Прозоровского [22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Скрининг условий выделения кристаллических форм хлорофацинона из органических растворителей привел к несколько отличным, от представленных в литературе [12], результатам (табл. 2). Так условия получения модификации **IV** с близкими к приведенным в литературе значениями параметров для **I** [12] не подтвердились, наоборот, модификация **IV** была наиболее трудозатратной, с более узким окном возможностей выделения. При скрининге условий кристаллизации как из индивидуальных растворителей, так и из различных смесей на основе нескольких сольвентов были выделены две кристаллические фазы **III** и **IV**, идентифицированные методами ИК-спектроскопии и РФА, а так же медообразная фракция **V**, устойчивая длительное время (несколько месяцев).

Данные ИКС для большинства образцов изменялись в узком диапазоне, тем не менее, сохраняя общую картину для всех полученных фаз (табл. 2). Последнее обстоятельство позволило рекомендовать к токсикологическому исследованию и медообразную фазу **V**, полученную из хлороформа.

Изначально предполагали, что фаза **V** является сольватированной формой, образование которой легко объяснялось бы в случае ее выделения из смеси ДМФА с хлороформом. Но варьирование условий кристаллизации и растворителя не изменило модификацию, и при выделении из чистого хлороформа был получен идентичный образец, что исключает образование межмолекулярных связей с ДМФА. Ранее отмечалось, что хлороформ способен за счет образования мостиковых парных контактов C—H...O менять более термо-

Таблица 3. Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения $C_{23}H_{15}ClO_3$

Эмпирическая формула	III	IV
T , К	296(2)	296(2)
Пр. гр., Z	$P 2_1/c$, 4	$P 2_1/c$, 4
a , Å	16.698(1)	9.8525(4)
b , Å	5.6325(4)	9.0413(4)
c , Å	20.253(2)	20.4737(8)
β , град	109.65(1)	97.322(1)
V , Å ³	1793.9(3)	1808.91(13)
ρ (выч), г/см ³	1.388	1.376
$F(000)$	776	776
$\mu(MoK_{\alpha})$, мм ⁻¹	2.058*	0.232
Тип/область сканирования по θ , град.	$\omega/4.18-63.41$	$\omega/2.46-30.50$
Интервалы индексов отражений	$-19 \leq h \leq 19, -2 \leq k \leq 6, -24 \leq l \leq 22$	$-13 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 12, -29 \leq l \leq 29$
Общее число отражений	11 676	21 402
Число независимых отражений	3112	5494
Число отражений, $I > 2\sigma(I)$	1055	3264
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0582, $wR_2 = 0.1900$	0.0522, $wR_2 = 0.1121$
wR_2 (по всем рефлексам)	0.1260, $wR_2 = 0.1893$	0.1003, $wR_2 = 0.1316$
GOOF	0.823	1.000
Остаточная электронная плотность min/max, e Å ⁻³ .	0.674/–0.304	0.286/–0.272

* $\mu(CuK_{\alpha})$, мм⁻¹.

динамически выгодную *транс*-конфигурацию на *цис*-ориентацию депротонированного лиганда в координационных соединениях металлов (2+) с ацилпроизводными индандиона-1.3 [23]. Возможно, последнее предположение находит в том или ином виде реализацию и при выделении хлорофацинона из смесей сольвентов на основе хлороформа.

Кристаллические фазы **III** и **IV** не содержат сольватированных молекул растворителей, но при этом тонкая структура их ИК-спектров различается (табл. 3), что отмечалось и для полиморфных форм родственного дифенацина [24].

Общий вид ИК-спектров **III** и **IV** в диапазоне 1750–1470 см⁻¹, где представлены максимально интенсивные полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп представлен на рис. 3. Полная идентификация всех полос в спектрах поглощения хлорофацинона не являлась основной задачей нашего исследования. Для максимально точной интерпретации полос поглощения необходимо дополнить имеющиеся данные, сведениями, полученными методом спектроскопии комбинационного рассеивания и проверить предположения моделированием при помощи расчетных программ на основе неэмпирических, полуэмпири-

ческих подходов или методов теории функционала плотности (DFT). Однако, перераспределение интенсивностей между сигналами в ИК-спектрах хлорофацинона и сдвиги частот поглощения в области валентных колебаний $\nu(C-O)$ могут являться индикаторами наборов межмолекулярных взаимодействий $D-H \cdots A$ (например, $C-H \cdots O$).

Ранее, несколькими группами авторов с помощью спектральных, рентгеновских и квантово-химических методов доказывалось преобладание для 2-ацилпроизводных индандиона-1,3 именно енольной формы [25–32]. В исключительных случаях кристаллизуются сразу обе формы в одной ячейке [33]. В связи с этим результат работы [12] выглядит парадоксально.

В свою очередь в работе [12] модификация **I** описывается именно в виде кето-форм. Мы выделили и охарактеризовали монокристаллы полиморфной формы **III**, которая имеет минимальные отличия кристаллографических параметров от формы **I**, рассмотренной в работе [12] и попытались разобраться есть ли отличия в жестком индандионатном остове, приводящем к реализации кето- или енольной формы. Приведенные в табл. 4 сведения по геометрическим параметрам (расстояниям и углам между атомами) фрагмента

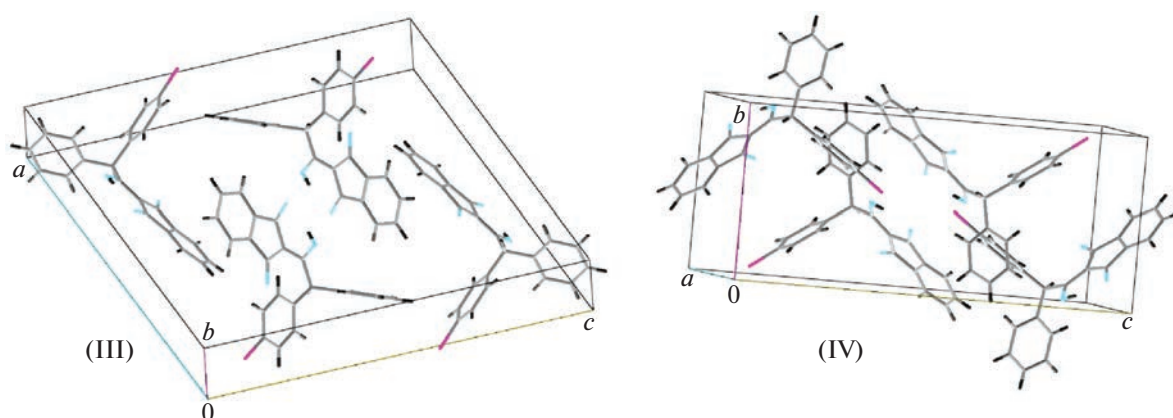


Рис. 2. Элементарные ячейки моноклинной модификации полиморфных форм хлорофацинона III и IV.

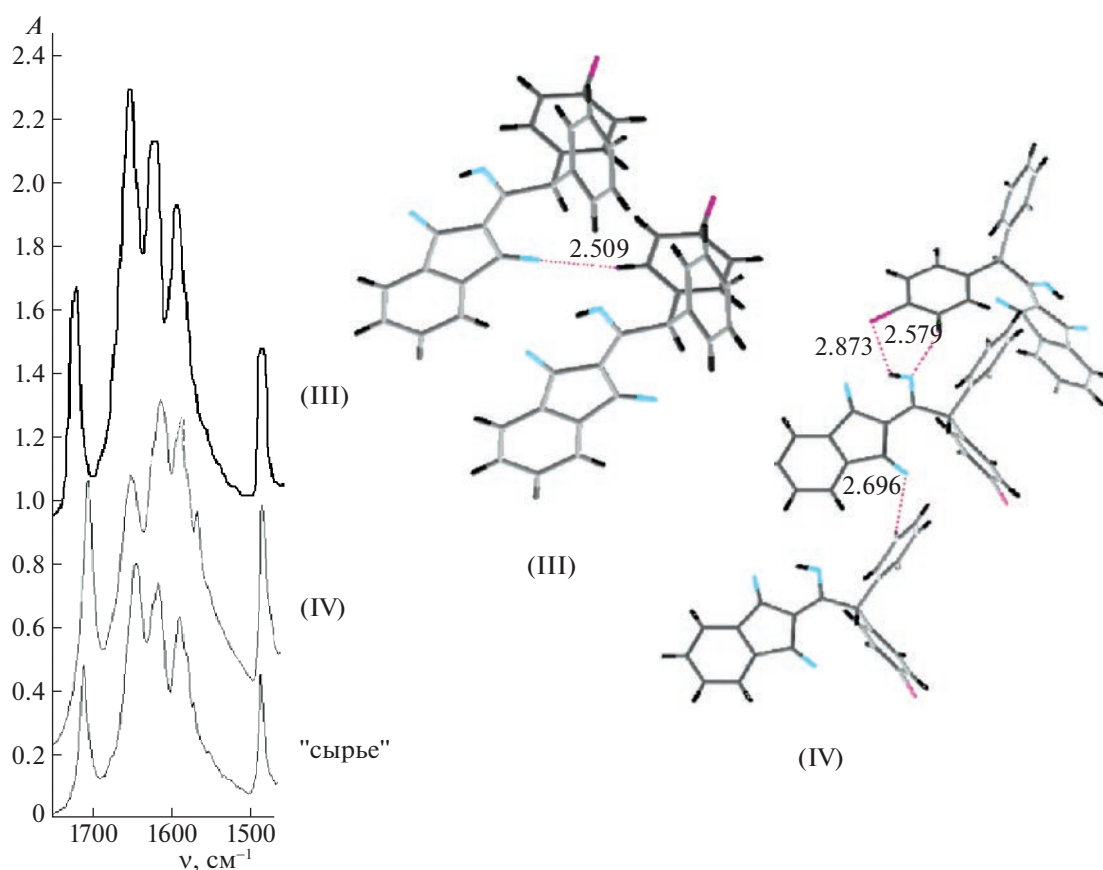
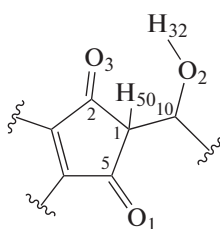


Рис. 3. Фрагмент ИК-спектров технической субстанции хлорофацинон и очищенных индивидуальных полиморфных форм III и IV. Дополнительные контакты атомов кислорода, влияющие на смещение полос валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$.

молекулы хлорофацинона



демонстрируют очень близкую геометрию расположения всех неводородных атомов. Разница в

значениях межатомных расстояний и углов не превышает $0.008 \text{ \AA}$ и 0.8° соответственно. Скорее всего в работе [12] атом водорода H(50) был “посажен” к атому C(1) в процессе уточнения структуры, на что указывают углы в 90° относительно плоскости всего индандионатного фрагмента (табл. 4), и дальнейшее уточнение структуры было проведено именно в такой конфигурации. К сожалению, авторы работы [12] в дальнейшем

Таблица 4. Геометрические параметры кето- и енольной форм по данным РСА для части плоского индандионатного фрагмента с ВМВС для полиморфных форм **I**, **III** и **IV**

Длина, Å	I [12]	III	IV	Угол, град	I [12]	III	IV
O(3)–C(2)	1.239	1.245	1.232	O(3)–C(2)–C(1)	125.1	124.9	125.6
C(2)–C(1)	1.461	1.462	1.459	C(2)–C(1)–C(10)	121.8	122.2	121.1
C(1)–C(5)	1.477	1.460	1.474	C(2)–C(1)–C(5)	108.5	107.7	108.8
O(2)–C(5)	1.214	1.223	1.216	C(1)–C(5)–O(2)	128.9	128.5	128.8
C(1)–C(10)	1.363	1.355	1.364	C(2)–C(1)–C(10)	121.8	122.2	121.2
O(1)–C(10)	1.328	1.331	1.321	C(1)–C(10)–O(1)	119.6	121.7	120.4
O(1)–H(32)	–	0.690	0.839	C(10)–O(1)–H(32)	–	102.0	108.1
O(3)–H(32)	–	2.007	1.853	O(1)–H(32)–O(3)	–	158.2	150.6
O(3)–O(1)	2.609	2.659	2.617	C(2)–C(1)–H(50)	90.1	–	–
C(1)–H(50)	0.980	–	–	H(50)–C(1)–C(10)	90.0	–	–

использовали эти не совсем корректные данные для моделирования родственных структур и предсказания их потенциальной биологической активности.

При изучении монокристалла **III** образование кето-формы не подтвердилось (табл. 4). Отсутствие в области 1750–1720 см^{–1} групп сигналов на спектрах для **III** (**IV**), характерной для $\nu(\text{C}=\text{O})$ индандионатного фрагмента [34], а также их низкочастотный сдвиг до значений 1710–1660 см^{–1} подтверждает реализацию внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) с реализацией “енольной” формы. Таким образом, предположение о проявлении полиморфизма за счет реализации либо кето-, либо енольного таутомеров в каждом конкретном случае оказалась несостоятельным. В случае **III** ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1711 и 1646 см^{–1}), различия в параметрах ВМВС относительно **IV** ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1706 и 1653 см^{–1}), что указывает на изменение характера межмолекулярных взаимодействий O–H $\cdots$ O в **IV**, однако это не приводит к минимизации объема ячейки (увеличению плотности **IV** по сравнению с **III**), в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа монокристаллов **III** и **IV**.

Разница между **III** и **IV** (рис. 2) заключается в образовании псевдоцепочечного (**III**) или псевдодимерного упаковочных (**IV**) мотивов, обусловленных реализацией индивидуального набора межмолекулярных контактов, которые образуют конечную упаковку. В случае **IV** соседние молекулы располагаются друг над другом по типу “голова к хвосту” со смещением плоскостей индандионатных фрагментов (стэкинг C–H $\cdots$ π PD-типа [35]) с кратчайшим расстоянием 3.38 Å между плоскостями. Пара “псевдодимеров” связывается между соседними за счет реализации набора нескольких стэкинг-взаимодействий C–H $\cdots$ π

T-типа между ароматическими системами 2-дифенилацильного заместителя с индандионатными фрагментами. Аналогичный тип упаковки ранее был обнаружен для родственного производного – дифенацина, однако кратчайшее расстояние между плоскостями индандионатных фрагментов (стэкинг C–H $\cdots$ π PD-типа) было несколько больше – 3.54 Å [36]. Упаковка в **IV** реализуется (табл. 5) за счет более разнообразной комбинации нескольких D–H $\cdots$ A контактов и стэкинг взаимодействия C–H $\cdots$ π (T-типа), однако это не приводит к более плотной упаковке по сравнению с **III**. Тем не менее, эти контакты, очевидно, приводят к усложнению спектра ИК (перераспределению интенсивностей между сигналами, добавлением плеча при 1602 см^{–1}, появление полосы при 1572 см^{–1}) и низкочастотному сдвигу полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 5 см^{–1} с 1711 (**III**) до 1706 см^{–1} (**IV**).

Нами были проведены серии экспериментов по установлению активности выделенных форм **III**, **IV** и **V** *in vivo* на лабораторных животных. Маслообразная фракция **V** – практически сразу продемонстрировала минимальные значения эффективности ($DL_{50} > 10.0$ мг/кг) и была исключена из скрининга, тогда как формы **III** и **IV** исследовались параллельно. В литературе приводится целый набор различных сведений относительно величины острой токсичности DL_{50} хлорофацинона: 3.15 мг/кг [37], 5.5–6.2 мг/кг [38], 6.3 мг/кг [39] и 2–15 мг/кг [40]. В некоторых случаях приводятся значения, которые не были получены авторами, а берутся или из литературных источников (2.10 мг/кг [12]) или вовсе носят декларативный характер (2.0 мг/кг [41]). Столь большой разброс в значениях (в том числе и у одних и тех же авторов [37, 38]), по-видимому, связан или с техникой эксперимента или ошибками разной природы (не

Таблица 5. Геометрические параметры контактов D—H $\cdots$ A в кристаллах полиморфных форм **III** и **IV** (d , Å) и валентные углы (ω , град)

Соединение	Контакт D—H $\cdots$ A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\omega(\text{D—H—A})$
IV	C(20)—H(20) $\cdots$ O(1)#1*	0.93	2.58	3.418(2)	150.2
	O(1)—H(32) $\cdots$ Cl(1)#2*	0.84(3)	2.87(2)	3.364(2)	119(2)
	O(1)—H(32) $\cdots$ O(3)	0.84(3)	1.86(3)	2.614(2)	148(2)
	C(11)—H(11) $\cdots$ O(2)	0.98(2)	2.42(2)	3.118(2)	127.3(2)
III	C(11)—H(11) $\cdots$ O(2)	0.88	2.53	3.112(7)	123.9
	O(1)—H(23) $\cdots$ O(3)	0.69(5)	2.00(5)	2.659(7)	158.(5)

* Для **IV** преобразования симметрии: #1 $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$, #2 $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$.

указывается пол, способ разведения дозы при пероральном введении, число шагов при пробит-анализе при построении “кривых летальности”). Разумеется, разброс значений DL_{50} при корректном токсикологическом эксперименте может быть обусловлен как примесями, так и различными полиморфными модификациями исследуемых субстанций. По этой причине опираться на источники, в которых или вовсе не приводятся данные физико-химического анализа или приводятся данные по одному методу (например, только $T_{пл}$, данные элементного анализа, данные ИКС) или малоинформативные данные по нескольким методам (например, $T_{пл}$ и ИКС) для биологически активных соединений достаточно рискованно. Вместе с тем, при построении любых корреляционных моделей учет возможной разности в биологической активности полиморфов игнорируется полностью, а некоторые модели не учитывают и фактор оптической изомерии. В нашем случае для получения кристаллических фаз хлорофацинона использовался рацемат. Однако, кристаллизация данного производного исключительно в centrosymmetric пространственной группе с большой степенью вероятности позволяет исключить разделение энантиомеров, тогда как разница в эффективности, скорее всего, обусловлена различием в растворимости полиморфных модификаций, наименее “рыхлая” из которых и оказалась значительно эффективнее в лабораторном эксперименте. Можно было бы предположить, что еще более активная “рыхлая” структура возможна при реализации псевдодимерной структуры по типу “голова к голове” со смещением плоскостей индандионатных фрагментов (стэкинг взаимодействие C—H $\cdots$ π T-типа), однако подобного рода образцы в ходе проведения многочисленных экспериментов получены не были.

Выделенные и охарактеризованные полиморфные формы **III** и **IV** в ходе токсикологических экспериментов осуществляемых параллельно и с постепенным снижением вводимой дозы

продемонстрировали достоверную и существенную разницу в расчетной величине DL_{50} (0.47 ± 0.06 мг/кг по 7 концентрациям (**IV**) и 2.74 ± 0.83 мг/кг по 5 концентрациям (**III**)). Таким образом, имеется возможность за счет использования более активной модификации **IV** существенно снизить дозировку хлорофацинона в отравленных приманках.

Помимо установления методом ВЭЖХ содержания хлорофацинона в техническом продукте, поступающем от производителя субстанции на предприятие, где осуществляется изготовление готовых приманок, в рамках процедуры оценки поставщиков [3, 42–45] может быть рассмотрена и возможность внедрения методов, направленных на идентификацию полиморфов в сырье. Данная процедура может быть осуществлена с использованием методов РФА и ИК-спектроскопии. В последнем случае мониторинг технического продукта хлорофацинона возможно осуществлять как по смещению полосы валентных колебаний $\nu(\text{C=O})$ (вплотную до значения 1706 см^{-1}), так и по характерному перераспределению интенсивностей между сигналами в области $1750\text{—}1470 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Таким образом, смещение полосы $\nu(\text{C=O})$ внутри диапазона $1711\text{—}1706 \text{ см}^{-1}$ в сторону 1706 см^{-1} будет маркером содержания **IV** в техническом продукте. Используемая нами в качестве стартовой техническая субстанция представляет собой фактически форму **III** как по величине $\nu(\text{C=O})$ равной 1711 см^{-1} , так и по перераспределению интенсивностей между полосами поглощения в спектре. Более дорогой альтернативой методу ИКС для мониторинга хлорофацинона, служит РФА, однако техника эксперимента и стоимость оборудования не позволяют рекомендовать данный подход для рутинных измерений, партий субстанции в условиях производственных лабораторий. В последнем случае, покупка ИК-спектрометра с разрешением не менее 1 см^{-1} реальна и может привести к получению испытателями быстрого метода мониторинга максимально эффективной полиморфной

формы **IV** без оглядки на возможную аморфность или консистентность технического продукта.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынок родентицидов в России. Книга 1. Сборник информационных, нормативных и методических материалов. Составители: Мелков В.К., Румянцев Л.Н., Колков В.Ф., Воронцова В.Л. М.: Проект, 2003. 328 с.
2. Рылъников В.А. // Дезинфекционное дело. 2008. № 2. С. 57.
3. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. // Пест-Менеджмент. 2015. № 4. С. 42.
4. Назаров В.Ю., Дацкевич А.М., Кабай Л.И. // Дезинфекционное дело. 2011. № 3. С. 26.
5. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г., Шестаков К.А. // Там же. 2009. № 2. С. 68.
6. Saunders J.P., Heisey S.R., Goldstone A.D., Bay E.C. // J. Agric. Food Chem. 1955. V. 3. P. 762.
7. Shapiro S.L., Geiger R., Freedman L. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1860–1865.
8. Lund M. // J. Hyg., Camb. 1971. V. 69. P. 69.
9. Каракотов С.Д., Шапилова В.В., Чимишкян А.Л., Козенашева Л.Я. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2004. Т. 47. № 8. С. 3.
10. Каракотов С.Д. // Агро XXI. 2006. № 1–3. С. 32.
11. Конюхов С.Т. // Вопросы мед. химии. 1964. Т. 10. № 2. С. 192.
12. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. // J. of Molecular Structure. 1999. V. 513. P. 177.
13. АС 180177 С07 С49/665, опубл. 21.03.1966.
14. АС 180178 С07 С49/665, опубл. 21.03.1966.
15. US Pat. 3153612 Cl. 514–681, опубл. 20.10.1964.
16. Патент RU 2218322 С07, опубл. 10.12.2003.
17. Патент RU 2224739 С07, опубл. 27.02.2004.
18. Патент RU 2748131 С07, опубл. 19.05.2021.
19. Патент RU 2748259 С07, опубл. 21.05.2021.
20. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. A64. P. 112.
21. Brandenburg K. DIAMOND, Release 2.1d; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2000.
22. Прозоровский В.Б. // Фармакология и токсикология. 1962. № 1. С. 115.
23. Палкина К.К., Кочетов А.Н. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 953.
24. Кочетов А.Н., Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В., Кравченко В.В. // Тонкие химические технологии. 2006. Т. 1. № 1. С. 60.
25. Paul B.K., Guchhait N. // Computational and Theoretical Chemistry. 2013. V. 1012. P. 20.
26. Ahmedova A., Pavlović G., Zhiryakova D. et al. // J. of Mol. Struct. 2010. V. 981. P. 10.
27. Ahmedova A., Marinova P., Ciattini S. et al. // Struct. Chem. 2009. V. 20. P. 101.
28. Angelova S., Enchev V., Kostova K. et al. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111 (A). P. 9901.
29. Chen Y.-S., Kuo P.-Y., Shie T.-L., Yang D.-Y. // Tetrahedron. 2006. V. 62. P. 9410.
30. Gromak V.V., Avakyan V.G., Pashkovskii F.S. et al. // J. Appl. Spectr. 2003. V. 70. № 1. P. 14.
31. Enchev V., Bakalova S., Ivanova G., Stoyanov N. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 314. P. 234.
32. Kurth M.J., Bruins P., Mount M.E. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. № 40. P. 4883.
33. Song J., Mishima M., Rappoport Z. // Org. Lett. 2007. V. 9. № 21. P. 4307.
34. Sigalov M., Lemcoff N.G., Shainyan B. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2010. V. 14. P. 2800.
35. Müller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. V. 100. P. 143.
36. Палкина К.К., Кочетов А.Н., Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю. // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 11. С. 1852.
37. Заева Г.Н., Мальцева М.М., Родионова Р.П. и др. // РЭТ-Инфо. 1998. № 4. С. 8.
38. Заева Г.Н., Мальцева М.М., Березовский О.И. и др. // Дезинфекционное дело. 2004. № 3. С. 58.
39. Rady G.H. // American-Eur. J. Toxicol. Sci. 2013. V. 5. № 1. P. 7.
40. Handbuch gerichtliche Medizin: Band 2, by B. Madea and B. Brinkmann (Editors). Springer-Verlag, 2019, 1749 pages, ISBN: 3642558666, 9783642558665.
41. Primus T.M., Goldade D.A., Petty E.E., Johnston J.J. // J. of Chromatogr. Science. 1996. V. 34. № 9. P. 389.
42. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 88.
43. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. // Пест-Менеджмент. 2018. № 4. С. 22.
44. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. // Там же. 2019. № 1. С. 36.
45. Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г. // Агрохимия. 2020. № 10. С. 89.